

N° d'ordre 2005-ISAL-0077

Année 2005

Thèse

# **Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants**

Présentée devant  
l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir  
Le grade de docteur

Spécialité  
Matériaux polymères et composites

École doctorale  
École doctorale matériaux de Lyon

Par  
**Maëlen AUFRAY**

Soutenue le 28 octobre 2005 devant la Commission d'examen

Jury :

Mme.	M.-G. Barthès-Labrousse	Directeur de Recherche (CNRS-CECM)	Rapporteur
Et MM.	C. Depecker	Chargé de recherches (UST Lille 1)	Rapporteur
	J. Schultz	Professeur (ICSI de Mulhouse)	Examineur
	A. A. Roche	Directeur de Recherche (CNRS-INSA de Lyon)	Directeur de thèse
	J.-P. Pascault	Professeur (INSA de Lyon)	Examineur



SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
	<b>CHIMIE DE LYON</b>  Responsable : M. Denis SINOÛ	<b>M. Denis SINOÛ</b> Université Claude Bernard Lyon 1 Lab Synthèse Asymétrique UMR UCB/CNRS 5622 Bât 308 2 <sup>ème</sup> étage 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.44.81.83 Fax : 04 78 89 89 14 <a href="mailto:sinou@univ-lyon1.fr">sinou@univ-lyon1.fr</a>
<b>E2MC</b>	<b>ECONOMIE, ESPACE ET MODELISATION DES COMPORTEMENTS</b>  Responsable : M. Alain BONNAFOUS	<b>M. Alain BONNAFOUS</b> Université Lyon 2 14 avenue Berthelot MRASH M. Alain BONNAFOUS Laboratoire d'Economie des Transports 69363 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 <a href="mailto:Alain.bonnafous@ish-lyon.cnrs.fr">Alain.bonnafous@ish-lyon.cnrs.fr</a>
<b>E.E.A.</b>	<b>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b>  M. Daniel BARBIER	<b>M. Daniel BARBIER</b> INSA DE LYON Laboratoire Physique de la Matière Bâtiment Blaise Pascal 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.64.43 Fax 04 72 43 60 82 <a href="mailto:Daniel.Barbier@insa-lyon.fr">Daniel.Barbier@insa-lyon.fr</a>
<b>E2M2</b>	<b>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b> <a href="http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2">http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2</a>  M. Jean-Pierre FLANDROIS	<b>M. Jean-Pierre FLANDROIS</b> UMR 5558 Biométrie et Biologie Evolutive Equipe Dynamique des Populations Bactériennes Faculté de Médecine Lyon-Sud Laboratoire de Bactériologie BP 1269600 OULLINS Tél : 04.78.86.31.50 Fax 04 72 43 13 88 <a href="mailto:E2m2@biomserv.univ-lyon1.fr">E2m2@biomserv.univ-lyon1.fr</a>
<b>EDIIS</b>	<b>INFORMATIQUE ET INFORMATION POUR LA SOCIETE</b> <a href="http://www.insa-lyon.fr/ediis">http://www.insa-lyon.fr/ediis</a>  M. Lionel BRUNIE	<b>M. Lionel BRUNIE</b> INSA DE LYON EDIIS Bâtiment Blaise Pascal 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.60.55 Fax 04 72 43 60 71 <a href="mailto:ediis@insa-lyon.fr">ediis@insa-lyon.fr</a>
<b>EDISS</b>	<b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</b> <a href="http://www.ibcp.fr/ediss">http://www.ibcp.fr/ediss</a>  M. Alain Jean COZZONE	<b>M. Alain Jean COZZONE</b> IBCP (UCBL1) 7 passage du Vercors 69367 LYON Cedex 07 Tél : 04.72.72.26.75 Fax : 04 72 72 26 01 <a href="mailto:cozzone@ibcp.fr">cozzone@ibcp.fr</a>
<b>EDML</b>	<b>MATERIAUX DE LYON</b> <a href="http://www.ec-lyon.fr/sites/edml">http://www.ec-lyon.fr/sites/edml</a>  M. Jacques JOSEPH	<b>M. Jacques JOSEPH</b> Ecole Centrale de Lyon Bât F7 Lab. Sciences et Techniques des Matériaux et des Surfaces 36 Avenue Guy de Collongue BP 163 69131 ECULLY Cedex Tél : 04.72.18.62.51 Fax 04 72 18 60 90 <a href="mailto:Jacques.Joseph@ec-lyon.fr">Jacques.Joseph@ec-lyon.fr</a>
<b>Math IF</b>	<b>MATHEMATIQUES ET INFORMATIQUE FONDAMENTALE</b> <a href="http://www.ens-lyon.fr/MathIS">http://www.ens-lyon.fr/MathIS</a>  M. Franck WAGNER	<b>M. Franck WAGNER</b> Université Claude Bernard Lyon1 Institut Girard Desargues UMR 5028 MATHEMATIQUES Bâtiment Doyen Jean Braconnier Bureau 101 Bis, 1 <sup>er</sup> étage 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.27.86 Fax : 04 72 43 16 87 <a href="mailto:wagner@desargues.univ-lyon1.fr">wagner@desargues.univ-lyon1.fr</a>
<b>MEGA</b>	<b>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b> <a href="http://www.lmfa.ec-lyon.fr/autres/MEGA/index.html">http://www.lmfa.ec-lyon.fr/autres/MEGA/index.html</a>  M. François SIDOROFF	<b>M. François SIDOROFF</b> Ecole Centrale de Lyon Lab. Tribologie et Dynamique des Systèmes Bât G8 36 avenue Guy de Collongue BP 163 69131 ECULLY Cedex Tél : 04.72.18.62.14 Fax: 04 72 18 65 37 <a href="mailto:Francois.Sidoroff@ec-lyon.fr">Francois.Sidoroff@ec-lyon.fr</a>



## Avant propos

*Le présent travail a été effectué au Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires de l'INSA de Lyon.*

*Je tiens d'abord à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Alain André Roche, Directeur de Recherche au CNRS, détaché au LMM de l'INSA de Lyon. Monsieur Roche a dirigé ma thèse, à la suite du DEA effectué dans le même laboratoire : sa disponibilité et son aide ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.*

*Je remercie vivement le Professeur Jean-François Gérard, Directeur du laboratoire, pour m'avoir accueillie et soutenue tout au long de ces quatre années, ainsi que le Professeur Jean-Pierre Pascault, pour sa participation au jury de thèse et le Professeur Henry Sautereau qui a été mon tuteur dans le cadre du monitorat. Le monitorat m'a permis de connaître le premier cycle de l'INSA dans lequel j'ai enseigné : que tous ses membres soient remerciés pour avoir fait de ces enseignements des instants de plaisir ! Jérôme Bouchet ne faisait plus partie du laboratoire durant ma thèse : il est pourtant revenu pour les premières expériences de ce travail et est resté présent, car souvent sollicité par e-mail. Je ne citerai pas tous les membres du Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, ils sont nombreux : qu'ils soient permanents ou doctorants, leur aide a pourtant été essentielle. En particulier, j'ai pu partager avec Nelly, Stéphane, et Lionel, mes compagnons de galère, des moments studieux comme des moments de détente, souvent accompagnés d'une pluie de pezz, réglisses, youpi matin, choco et pim's en tout genre.*

*J'adresse mes remerciements au Professeur Jacques Schultz qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Le professeur Schultz a aussi participé activement aux deuxièmes journées des Graines d'Adhésion, qui n'auraient pu avoir lieu sans son soutien.*

*Un grand merci à Marie-Geneviève Barthès-Labrousse et Christophe Depecker, qui ont accepté d'être rapporteurs, et qui m'ont surtout permis de faire des mesures de spectroscopie de flamme et de microscopie infra-rouge. Outre le prêt des appareillages, leur disponibilité a donné le jour à de longues discussions scientifiques essentielles dans ce travail.*

*Je voudrais aussi remercier les membres des laboratoires Australiens, dans lesquels j'ai été accueillie durant l'année 2004 : en particulier les Professeurs Andrew Whittaker et Graeme George qui m'ont beaucoup appris dans les domaines de la résonance magnétique nucléaire et émission infra-rouge.*

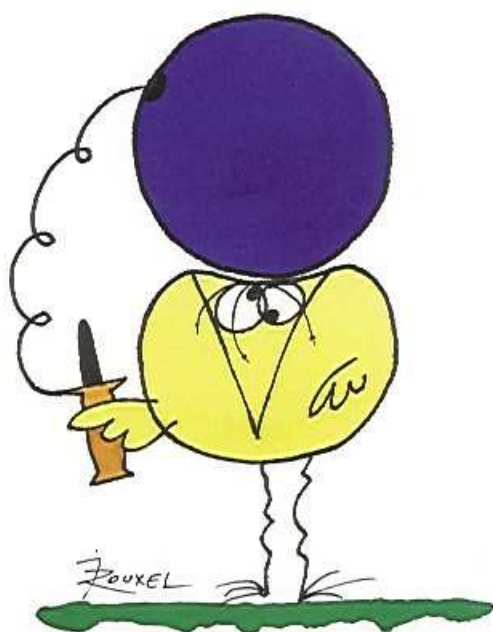
*Les Professeurs Wulff Possart, et Robert Adams ont aussi donné de leur temps pour discuter des travaux présentés ici, je les en remercie.*

*Merci encore au personnel du centre RMN de Solaize et du Centre de Diffractométrie Henri Lonchambon, et en particulier à Daphné Merle qui a cru aux résultats et persévéré durant de longs mois pour déterminer la structure des organo-métalliques.*

*Merci à l'Association des Doctorants de l'INSA de Lyon, et à ses membres pour les discussions sans fin sur le statut du doctorant, la charte des thèses...*

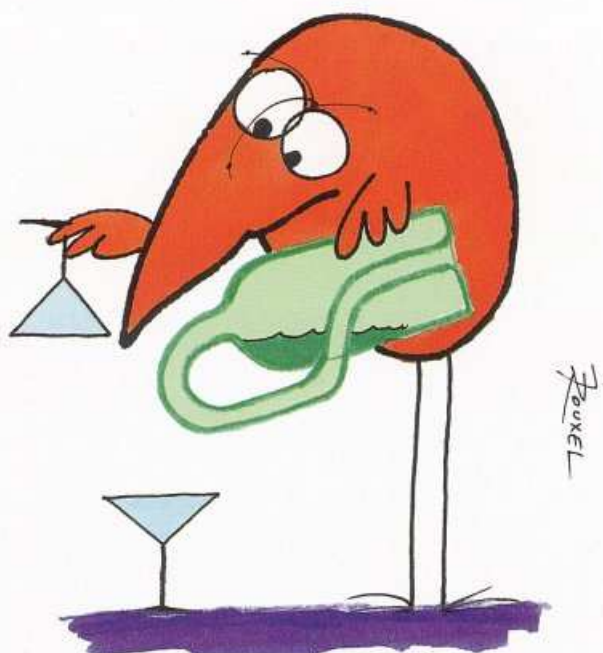
*Enfin, le plus grand merci à mes amis (entre autre Marc, Alex et surtout Adrien) : je ne peux pas tous les citer, mais ils ont été nombreux à se relayer pour me divertir et me soutenir pendant la thèse. Et pour terminer une pensée pour toute ma famille, au sens large, ils sont nombreux aussi et m'ont vraiment soutenue tout au long de cette thèse : en particulier, merci à Serge, Martine ,et Renan qui m'a toujours affirmé que motivée, c'était 30% en plus !*

Les devises Shadok



EN ESSAYANT CONTINUELLEMENT  
ON FINIT PAR RÉUSSIR. DONC:  
PLUS ÇA RATE, PLUS ON A  
DE CHANCES QUE ÇA MARCHE.

Les devises Shadok



S'IL N'Y A PAS DE SOLUTION  
C'EST QU'IL N'Y A PAS DE PROBLÈME.





# Table des matières



# Table des matières

## **INTRODUCTION GENERALE.....19**

## **CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE .....25**

<b>A.</b>	<b>Etat de l'art : interphases métal / polymère .....</b>	<b>25</b>
<b>B.</b>	<b>Liaisons polymère / métal mises en jeu dans les mécanismes d'adhésion.....</b>	<b>27</b>
<b>C.</b>	<b>Théories de l'adhésion .....</b>	<b>29</b>
	1. La théorie mécanique .....	29
	2. La théorie électrique .....	29
	3. La théorie de la diffusion.....	30
	4. La théorie thermodynamique.....	30
	5. La théorie des couches de faible cohésion (weak boundary layers).....	30
	6. La théorie chimique .....	31
<b>D.</b>	<b>Cas des interactions Acide – Base.....</b>	<b>32</b>
	1. L'échelle de Drago .....	33
	2. L'échelle de Gutmann .....	34
	3. Cas des oxydes .....	34

<b>E.</b>	<b>Application à l'interaction amine / métal.....</b>	<b>36</b>
1.	systèmes aqueux .....	36
2.	Systèmes organiques .....	37
3.	Rôle du dioxyde de carbone .....	39

## **CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE .....43**

<b>A.</b>	<b>Présentation des substrats et réactifs utilisés.....</b>	<b>43</b>
1.	Les métaux.....	43
2.	Le prépolymère époxyde : la DGEBA .....	45
3.	Les durcisseurs aminés .....	45
4.	Réactions époxyde-amine.....	48
<b>B.</b>	<b>Réalisation des échantillons.....</b>	<b>49</b>
1.	Les traitements de surface .....	50
	<i>a) Utilité des traitements de surface.....</i>	<i>50</i>
	<i>b) Dégraissage simple à l'acétone .....</i>	<i>51</i>
	<i>c) Traitement chimique usuel : le mélange sulfochromique.....</i>	<i>51</i>
	<i>d) Anodisation .....</i>	<i>51</i>
	<i>e) Boehmitage.....</i>	<i>52</i>
2.	Les préparations et applications des revêtements époxyde-amine .....	52
3.	Les cycles de polymérisation.....	54
<b>C.</b>	<b>Méthodes de caractérisation.....</b>	<b>57</b>
1.	Analyse thermique différentielle (ATD-DSC) .....	57
2.	Résonance Magnétique Nucléaire en phase liquide (RMN) .....	58
3.	Spectroscopie vibrationnelle infrarouge.....	59
4.	Microscopie Optique Polarisante (MOP) .....	63

5.	Diffraction des rayons X (DRX) .....	63
	<i>a) Diffraction de monocristaux</i> .....	63
	<i>b) Diffraction de poudre aux grands angles (WAXS)</i> .....	63
6.	pHmétrie .....	64
7.	Goutte sessile.....	64
8.	Spectroscopie de flamme (ICP).....	64
9.	Microscope électronique à balayages (MEB).....	65
10.	Microsonde électronique de Castaing .....	65
11.	Granulométrie (DLS ou Dynamic Light Scattering ).....	66
12.	Flexion trois points.....	66
	<i>a) Mesure de l'adhérence : la force maximale à la rupture</i> .....	66
	<i>b) Mesure des contraintes résiduelles</i> .....	68
	<i>c) Mesure du module d'Young</i> .....	72
13.	Rhéométrie .....	74

### **CHAPITRE III : ROLE DES INTERPHASES DANS LES SYSTEMES**

#### **EPOXYDE-AMINE / SURFACE METALLIQUE.....77**

<b>A.</b>	<b>Constatations de la présence de cristaux .....</b>	<b>77</b>
	1. Cas de deux amines distinctes : l'IPDA et la DETA.....	77
	2. Influence de la durée du contact amine liquide / surface métallique solide....	79
<b>B.</b>	<b>Variation de la température de transition vitreuse.....</b>	<b>80</b>
	1. Influence de l'épaisseur du revêtement .....	83
	2. Influence de la durée du contact mélange de monomère liquide / surface métallique solide.....	84
<b>C.</b>	<b>Variation du module d'Young .....</b>	<b>85</b>
	1. Influence de l'épaisseur du revêtement .....	85
	2. Influence de la durée du contact mélange de monomère liquide / surface métallique solide.....	87

<b>D.</b>	<b>Variation des contraintes résiduelles.....</b>	<b>89</b>
1.	Influence de l'épaisseur du revêtement .....	89
2.	Influence de la durée du contact mélange de monomère liquide / surface métallique solide.....	90
<b>E.</b>	<b>Variation de la force maximale à la rupture .....</b>	<b>91</b>
1.	Influence de la durée du contact mélange de monomère liquide / surface métallique solide.....	91
2.	Durabilité.....	93
<b>F.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>93</b>

**CHAPITRE IV : CARACTERISATION CHIMIQUE DES INTERPHASES  
ET DE LEURS CONSTITUANTS.....97**

<b>A.</b>	<b>Signature RMN de la modification des amines par l'aluminium .....</b>	<b>97</b>
<b>B.</b>	<b>Signature ICP de la modification des amines par l'aluminium.....</b>	<b>103</b>
<b>C.</b>	<b>Signature infra-rouge de la modification des amines par l'aluminium .....</b>	<b>104</b>
1.	Influence de l'épaisseur du revêtement .....	104
2.	Influence de la durée du contact mélange de monomère liquide / surface métallique solide.....	108
3.	Transmission, réflexion et émission IR .....	109
	<i>a) Comparaison des amines pures et modifiées en transmission FTIR.....</i>	<i>109</i>
	<i>b) Comparaison des techniques de transmission, réflexion et émission IR ...</i>	<i>111</i>
<b>D.</b>	<b>Influence de la stœchiométrie.....</b>	<b>116</b>

<b>E.</b>	<b>Etude des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium et le titane : comparaison avec les solides d'IPDA carbonatée .....</b>	<b>121</b>
1.	Analyse optique et cristallographique .....	121
	<i>a) observation visuelle, au microscope polarisant (POM), et au microscope électronique à balayage (MEB) .....</i>	<i>121</i>
	<i>b) Détection de l'aluminium par microsonde et ICP .....</i>	<i>124</i>
	<i>c) DRX et clichés de poudre .....</i>	<i>126</i>
	<i>d) Polymérisation de volumes d'IPDA modifiée recristallisée .....</i>	<i>131</i>
2.	Points de fusion, analyse mécanique et thermique .....	132
<b>F.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>136</b>

**CHAPITRE V : GENERALISATION DES MECANISMES DE  
FORMATION DE L'INTERPHASE .....141**

<b>A.</b>	<b>Extension des phénomènes aux autres métaux.....</b>	<b>141</b>
1.	Températures de transition vitreuse de nouveaux systèmes.....	141
2.	Cristallisation de l'IPDA modifiée .....	142
3.	Analyses complémentaires RMN et ICP .....	142
<b>B.</b>	<b>Etude de quatre amines aliphatiques .....</b>	<b>144</b>
1.	Caractérisation des amines : pKa, mouillage et courbe pHmétriques .....	144
2.	Force maximale à la rupture, avant et après vieillissement et transitions vitreuses .....	145
<b>C.</b>	<b>Influence du traitement de surface : .....</b>	<b>147</b>
	<b>peut-on se passer d'acide sulfo-chromique ? .....</b>	<b>147</b>
<b>D.</b>	<b>Influence de la viscosité .....</b>	<b>149</b>
<b>E.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>151</b>

**CONCLUSION GENERALE .....155**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....161**

**ANNEXE 1 : RECENSEMENT DES PICS RMN DU CARBONE, DE  
L'IPDA MODIFIEE PAR DIFFERENTS METAUX.....173**

**ANNEXE 2 : CALCULS DE CONCENTRATIONS POUR LA RMN...175**

**ANNEXE 3 : LISTE DES FIGURES .....176**

**ANNEXE 4 : LISTE DES TABLEAUX.....182**



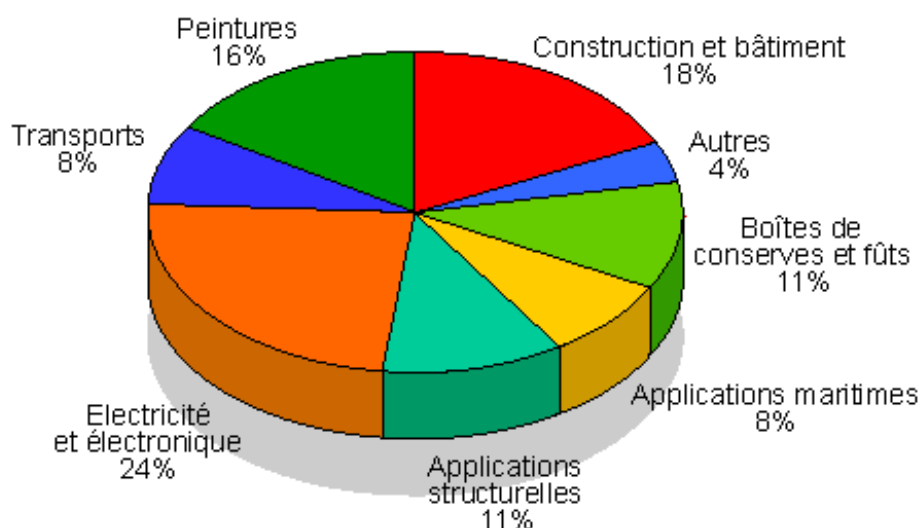
# **Introduction générale**



## Introduction générale

Les polymères époxyde (couramment nommés « époxydes ») peuvent être utilisés sous forme de vernis, mais aussi de peintures, en ajoutant des colorants ou des pigments. De plus, les propriétés physiques, mécaniques ou chimiques bien définies peuvent être obtenues par l'adjonction de charges, notamment de silice, de quartz, de graphite ou de poudre métallique. Enfin, les durcisseurs servant à la polymérisation des prépolymères époxyde sont d'une grande importance. Ce sont eux qui déterminent comment et dans quelle application le produit fini sera le mieux utilisé.

Les domaines d'application des époxydes sont nombreux (cf Figure intro-I-1).



**Figure intro-I-1** : Application des polymères époxyde

Depuis leur première synthèse, dans les années 50, les époxydes sont devenus l'un des grands succès de l'industrie des matières plastiques (Figure intro-I-2). Ils sont d'application universelle grâce à leur polyvalence et à leur facilité d'utilisation. Les époxydes sont adaptés tant aux articles ménagers qu'aux grands travaux de construction, tant aux ordinateurs qu'aux satellites, tant aux boîtes de boissons qu'aux cloisons des navires... Environ 830 000 tonnes d'époxydes sont chaque année produits dans le monde [1].

# LES RÉSINES ÉPOXYDES

1854 BERTHELOT ET LUCA DÉCOUVRENT À PARTIR DE LA GLYCÉRINE, UN LIQUIDE À ODEUR DE CALORIFORME.

CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> CL

HE, LUCA, FAIS PAS SEMBLANT DE DORMIR! TU SAIS TRÈS BIEN QUE CE QUE NOUS AVONS DÉCOUVERT, C'EST L'ÉPICHLORHYDRINE DU BLYCOL!

AU BOULOT, MON VIEUX!

1860 WURTZ ÉTUDE LE GROUPE ÉPOXYDE

-CH-CH<sub>2</sub>

\ /

O

1905 ÉCOUTONS LE SAVANT WEINSCHEK NOUS DIRE CE QUE, À SON AVIS, DONNERAIT LA RÉACTION ENTRE L'ÉPICHLORHYDRINE ET L'ANHYDRIDE PHTALIQUE :

UNE MASSE RÉSINEUSE!

1932 À ZURICH

QU'EST-CE QUE VOUS FAITES, MONSIEUR DETREY?

JE CHERCHE À REMPLACER LE CAOUTCHOUC VULCANISÉ DE VOS PROTHÈSES DENTAIRES PAR DES MATIÈRES SYNTHÉTIQUES.

1931 DIAMIN OBTIENT DU BISPHÉNOL À PARTIR DE PHÉNOL ET D'ACÉTONE

CH<sub>3</sub>

HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH

CH<sub>3</sub>

1934 FAIRBOURNE, BISSON ET STEPHEN, ÉTUDIANT LA RÉACTION DE L'ÉPICHLORHYDRINE AVEC LE PHÉNOL-SCHLACK, A T. G. FARREN, CHERCHANT À AMÉLIORER LA TENTURE DE LA SOIE, FAIT RÉAGIR DES DÉRIVÉS ÉPOXYDÉS AVEC DES POLYAMIDES.

JE VOUS SIGNALE EN PASSANT QUE LA RÉACTION PEUT CONDUIRE À DES COLLES ET À DES MASSES PLASTIQUES.

1938-43 LE SUISSE CASTAN, QUI TRAVAILLE POUR LES FRÈRES DE TREY, MET AU POINT ET BREVÈTE LES PREMIÈRES RÉSINES ÉPOXYDÉS OBTENUES PAR RÉACTION DU BISPHÉNOL ET DE L'ÉPICHLORHYDRINE. IL LES DURCIT AVEC DE L'ANHYDRIDE PHTALIQUE OU DES AMINES. APPLICATIONS EXCLUSIVEMENT LE MOULAGE DE PROTHÈSES DENTAIRES.

1941 LA SHELL PRODUIT INDUSTRIELLEMENT L'ÉPICHLORHYDRINE À PARTIR DU PROPYLENE. ELLE S'ASSOCIE À DEVOB ET REYNOLDS POUR LA MISE AU POINT DE PEINTURES TRÈS RÉSI- TANTES À LA CORROSION ET APPLICABLES SOUS L'EAU!

1946 LA SOCIÉTÉ SUISSE CIBA QUI A ACHETÉ LA LICENCE DES BREVETS CASTAN, PRÉSENTE À LA FOIRE DE BAËLE, LES PREMIERS ÉCHANTILLONS D'UN ADHÉSIF PUISSANT POUR TOUS MATÉRIEAUX, L'ARALDITE.

ARALDITE

1947 L'INGÉNIEUR SUISSE THOF UTILISE LA RÉSINE DE CIBA POUR L'ISOLATION D'UN TRANSFORMATEUR ÉLECTRIQUE.

1950 LES APPLICATIONS DES ÉPOXYDES SE DÉVELOPPENT DANS LES ADHÉSIFS, LES PEINTURES POUR BÂTIMENTS, INSTALLATIONS PORTUAIRES, PIPE-LINES, RAFFINERIES...

LE MOULAGE DE PLASTIQUES ARMÉS À TRÈS HAUTE RÉSI- STANCE MÉCANIQUE TELLES QUE LES PALES D'HELICOPTÈRES...

1968 MISE AU POINT DE LA GÉLIFICATION SOUS PRESSION AUTOMATISÉE.

MÊME QUE ÇA PERMET DE MOULER DES PIÈCES DE 3 g À 200 kg : ISOLATEURS, CORPS DE POMPES, DISJONCTEURS...

1972 PREMIERS MOULAGES PAR INJECTION DE RÉSINES ÉPOXYDES SOLIDES. AUJOURD'HUI, LES RÉSINES ÉPOXYDES SERVENT AUSSI BIEN AU BRICOLEUR QU'AU FABRICANT D'ENGINS SPACIAUX À LA PRÉSERVATION DES VIEUX MONUMENTS OU À LA COPIE DE PIÈCES DE MUSÉE. (MOULAGES)

MON CHER, C'EST UN "RÉSINE ÉPOXYDE" DE LA MEILLEURE VEINE!

RÉSINE ÉPOXYDE 1973

REMBRANDT PEUT ALLER SE RHAÏLLER!

1966 A CARLING, PREMIÈRE PRODUCTION FRANÇAISE DE RÉSINES ÉPOXYDES PAR LES ÉTABLISSEMENTS LOUIS. (Cf CHIMIE)

POURQUOI QUE LES LAGETS TIENNENT BON!

Figure intro-I-2 : Chronologie humoristique de l'histoire des époxydes

Voici quelques exemples d'utilisation des époxydes :

- **Navigation aérienne et spatiale**  
Les époxydes sont utilisés dans la fabrication d'éléments structurels pour les avions, les fusées et les satellites.
- **Construction**  
Les revêtements de sols en époxyde sont dits inusables, étanches, antidérapants et faciles d'entretien. Ces qualités sont surtout importantes pour les revêtements de garages, les douches et les entrepôts de produits dangereux. Les revêtements en époxyde protègent l'armature en acier des bâtiments et des ponts en béton contre la corrosion. Ils sont le liant par excellence, pour le mortier et pour le plâtre utilisés dans la restauration des monuments historiques et des oeuvres d'art, les travaux d'étanchéité pour les murs de tunnels, pour rendre les cheminées imperméables à la fumée, etc. Les combinaisons époxyde-bitume constituent des liants très utilisés dans la préparation de peintures antirouille pour les cloisons des navires, pour les conduites immergées et les plates-formes de forage.
- **Chimie**  
Les citernes de stockage, les tuyauteries et les pipe-lines ou leur revêtement intérieur et/ou extérieur sont fabriqués avec des polymères époxyde.
- **Electricité**  
Les époxydes sont beaucoup utilisés dans les installations électriques, telles que les transformateurs, les turbines et les interrupteurs. Ils sont également destinés aux couches de protection et de confort pour les appareils ménagers, comme les machines à laver et les lave-vaisselle.
- **Electronique**  
L'électronique fait un usage intensif de ces polymères pour la réalisation des circuits imprimés, de même que pour l'encapsulage et l'habillage de composants électroniques. Ils jouent un rôle important dans l'informatique : toutes les cartes pourvues de composants électroniques en sont formées. Quant aux composants électroniques mêmes (puces, mémoires, ...), ils sont recouverts d'époxydes adaptés à chaque application.
- **Transport**  
Diverses pièces de voitures, telles que les coiffes des distributeurs de courant et les ressorts à lames sont fabriqués à l'aide d'époxydes. Il en va de même pour des carrosseries entières de voitures de course ainsi que pour la coque de vedettes.

- Alimentation et boissons  
Les époxydes sont inertes chimiquement après polymérisation. Ils permettent alors, dans l'industrie de l'emballage alimentaire, une préservation de la qualité et du goût des aliments. Les cannettes pour boissons de même que les réservoirs de stockage et les fûts à vin, à bière ou destinés à d'autres denrées, sont pourvus, à l'intérieur, d'une couche d'époxyde.
- Sports et loisirs  
Les skis, les raquettes, les planches à voiles, les planeurs, les clubs de golf, les cannes à pêche et même les instruments de musique se sont fortement améliorés grâce aux matériaux composites. Ces derniers sont fabriqués avec des époxydes combinés à des fibres de verre ou de carbone.

Après une première partie bibliographique exposant l'état de l'art dans les domaines de l'adhésion époxyde-amine / métal, ainsi que la présentation des interactions physico-chimiques responsables de cette adhésion, nous présenterons les matériaux et techniques expérimentales dans le chapitre deux. Le troisième chapitre exposera le rôle des interphases dans les systèmes époxyde-amine / surface métallique : nous montrerons comment a été découverte la réaction des amines avec les surfaces métalliques, ainsi que l'influence de la formation des interphases époxyde-amine / surfaces métalliques, sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des systèmes formés. Nous chercherons, dans le chapitre quatre, à expliciter la formation de ces interphases. Une attention particulière sera portée sur les caractéristiques des cristaux formés après réaction de l'IPDA avec l'aluminium. Enfin, le chapitre cinq sera consacré à la généralisation du phénomène de formation des interphases époxyde-amine / surfaces métalliques, à plusieurs diamines aliphatiques, appliquées sur de nombreux métaux. Une discussion générale clôturera ce travail.

# **Bibliographie**





## Chapitre I : Bibliographie

Les substrats revêtus et les assemblages collés sont actuellement très utilisés dans des domaines aussi divers que l'aéronautique, l'automobile, le bâtiment, l'électronique, l'optique, et l'électroménager ; c'est pourquoi il paraît important de maîtriser ces types de matériaux ou de systèmes. Les caractéristiques du matériau final dépendent non seulement des caractéristiques de chacun des constituants mais aussi de leur " combinaison ". En particulier, l'interphase (zone d'épaisseur non nulle séparant le substrat du revêtement) possède des propriétés spécifiques. Dès lors, la connaissance de ces propriétés et des modes de formation de cette interphase paraît indispensable pour comprendre et prévoir les performances du système final, mais aussi sa durabilité. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement aux substrats métalliques (alliages d'aluminium) collés ou revêtus à l'aide de polymères époxyde-amine. Une caractéristique fondamentale d'un système époxyde-amine / substrat métallique sera alors la résistance de cet assemblage. Des tests tels que la flexion trois points (selon la norme ISO 14679-1997) permettront alors de mesurer l'adhérence du polymère époxyde-amine sur la surface métallique étudiée, avant et après vieillissement humidotherme.

### A. Etat de l'art : interphases métal / polymère

Dans le cas général, l'interphase polymère / métal a été étudiée en utilisant les simulations de diffusion et l'analyse des images par microscopie en transmission [2]. Il a ainsi été possible d'avoir accès par simulation à des paramètres comme la largeur, la longueur de l'interphase, ou encore la dimension fractale du front (dans un modèle bidimensionnel) qui sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de microscopie électronique en transmission. Ainsi, dans le cas de systèmes polyimide / argent, la dimension fractale de l'interface bidimensionnelle est 1,74 environ (au lieu de 1,75 en théorie, [3]).

Dans le cas de systèmes époxyde-amine / surface métallique, la présence d'une interphase entre un substrat métallique et un revêtement polymère a déjà largement été étudiée [4-17]. Nous allons donc rappeler brièvement les phénomènes responsables de la formation de cette interphase. Lors de l'application d'un mélange liquide époxyde-amine sur un substrat métallique, l'amine et le métal entrent en contact : ce contact est favorisé par un " bon mouillage " du substrat par le prépolymère et par la faible viscosité du

mélange de monomères. FAUQUET [18, 19] et BENTADJINE [5, 9, 10] ont montré respectivement sur la 2-aminoethylalcool et l'isophorone diamine que l'amine se chimisorbe sur le métal, et DEBONTRIDDER [20] suggère ensuite la création d'une liaison de coordinence entre le doublet non liant de l'amine et le métal. Ainsi se formerait une pince chélatée organométallique [20, 21], pouvant migrer sur plusieurs centaines de microns (au sein de l'interphase). BARTHES-LABROUSSE [22] précise que les mécanismes de réaction entre amine et métal sont multiples, et souligne que différents traitements de surface (et donc différentes surfaces, pour un même matériau initial) peuvent conduire à différentes réactions (ne serait-ce que par la variation de l'acidobasicité de surface, qui change avec le traitement, cf Chapitre I : D). Simultanément, la couche d'hydroxyde initialement présente à la surface du métal est dissoute compte tenu du caractère basique des amines. Un autre scénario est alors envisageable : l'amine peut dissoudre les couches d'hydroxyde, d'oxyde voire de métal. Dans ce cas, seuls l'ion métallique et son contre ion diffuseraient au sein de l'interphase. Dans l'interphase, une liaison de coordinence serait créée entre le doublet non liant de l'amine et le métal, formant la pince chélatée organométallique. Les hydroxydes métalliques ont la forme  $M_x(OH)_y$ , M étant un métal. Ils peuvent se dissocier selon :



Les ions  $OH^-$  ainsi créés peuvent :

- favoriser l'homopolymérisation des monomères époxyde (comme nous le verrons dans le Chapitre II : A.4)
- former des molécules d'eau avec l'hydrogène éventuellement partant des amines : la formation des organométalliques (qui seraient dans ce cas des complexes neutres) se ferait selon l'équation :  $M^+ + X-NH_2 \rightarrow H^+ + X-NH-M$
- jouer le rôle de contre ion du complexe organométallique si celui-ci est chargé : la formation des organométalliques (qui seraient dans ce cas des complexes chargés) se ferait alors selon l'équation :  $M^+ + X-NH_2 \rightarrow (X-NH^2-M)^+$

Dans tous les cas, le complexe organométallique, lorsqu'il est liquide, forme par réaction avec le monomère époxyde liquide, un réseau aux propriétés physico-chimiques différentes de celles du matériau en volume. Lorsque la configuration des complexes permet leur cristallisation, et que la concentration en organométalliques est grande, les complexes précipitent pour donner naissance à des cristaux de facteur de forme très important (aiguilles de 30  $\mu m$  à 50  $\mu m$  de long pour 1  $\mu m$  de diamètre ) dans le cas de l'IPDA sur le titane [5] ou l'aluminium [6]. D'après BENTADJINE, ces cristaux semblent stables jusqu'à des températures supérieures à 60°C, et seraient alors toujours présents lors de la gélification du système DGEBA - IPDA et par suite à la fin du cycle de polymérisation. Quand un polymère est réalisé avec ces complexes, les cristaux joueraient le rôle de charges, induisant de nouvelles propriétés mécaniques (variation du module

d'Young et de la force maximale à la rupture) [6]. Il est par ailleurs important de mentionner que, selon BENTADJINE, les monomères époxyde ne se chimisorbent pas sur le titane [5], alors que RANDALL [23] a proposé des mécanismes réactionnels entre les groupements époxyde et les surfaces métalliques oxydées.

De plus MONTOIS a étudié l'influence de la viscosité du mélange époxyde-amine, avant polymérisation, sur la formation de l'interphase. Une forte viscosité du mélange initial défavorise en effet la diffusion des ions métalliques et / ou des complexes organométalliques au sein de l'interphase, limitant ainsi la formation de celle-ci [24-28]. La viscosité du mélange initial est ainsi le paramètre prépondérant lors de la préparation de joints collés époxyde-amine / métal. La durée du contact liquide / solide, la nature du substrat et de son traitement de surface, et le cycle de polymérisation restent tout de même des paramètres déterminants. De plus, MONTOIS a montré que si la présence d'une interphase dans des joints DGEBA-IPDA / titane limitait leur résistance mécanique, elle favorisait par ailleurs leur résistance au vieillissement humidotherme. Cette conclusion ne s'applique qu'à ce système particulier. Comme nous le montrerons par la suite (Chapitre III), l'IPDA est la seule amine parmi toutes celles que nous avons étudiées, cristallisant après modification par un métal (cad. réaction avec des ions métalliques pour former des complexes organométalliques). POSSART et KANSOW ont confirmé, pour des systèmes DGEBA-DETA / surface métallique, la formation de ces interphases dans des films plus minces [29-34].

### **B. Liaisons polymère / métal mises en jeu dans les mécanismes d'adhésion**

L'adhérence est caractérisée par la force ou l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune (l'interface). C'est donc la tenue d'un assemblage (dans notre cas un polymère époxyde-amine sur une surface métallique) comportant une "interface fabriquée". L'interface est ici un plan. Cette première approche est une simplification de la réalité. En fait, nous verrons que les interactions entre le substrat et le revêtement n'ont pas lieu sur un plan mais dans un volume : l'interphase. Ainsi, des propriétés différentes du substrat et du revêtement ont-elles été observées [35] au sein de l'interphase (Figure I-1). Ces propriétés se retrouvent sur une épaisseur non nulle du matériau. L'adhésion est alors l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produit lorsque l'on met en contact intime deux matériaux. Les différentes théories de l'adhésion prévoient l'établissement de liaisons ou d'interactions spécifiques. Les différents types de liaisons sont rassemblés dans le Tableau I-1.

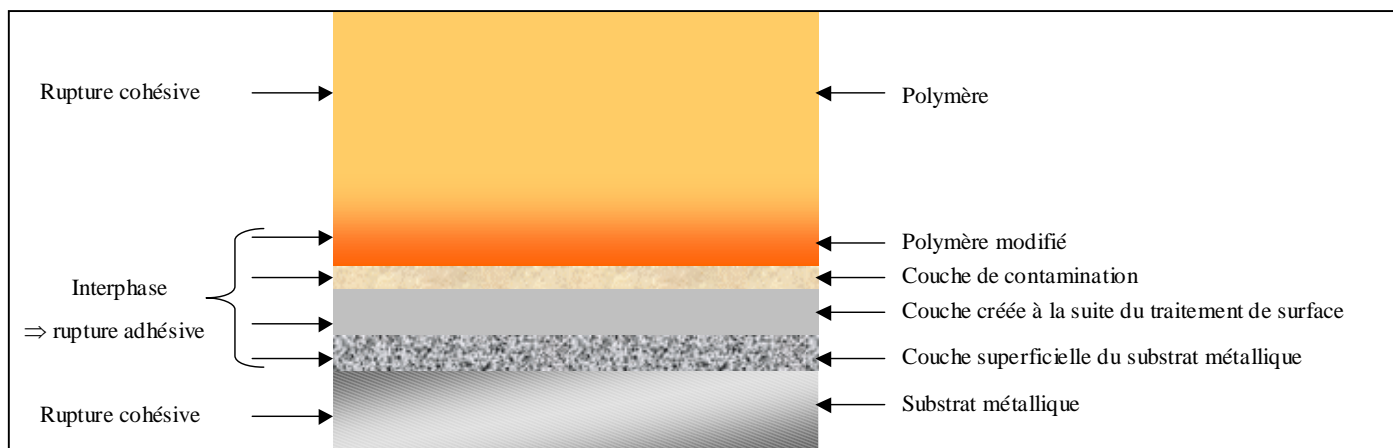


Figure I-1 : Schéma d'une interphase

Tableau I-1 : Les différents types de liaisons et leurs caractéristiques [36, 37]

type de liaison	nom des liaisons	descriptif de la liaison	énergie (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Distance d'interaction
Inter-atomiques	métallique	<i>Cette liaison résulte d'une mise en commun de tous les électrons de valence occupant des niveaux d'énergie délocalisés sur tout le volume du métal.</i>	110 à 350	0,1 à 0,3 nm
	covalente	<i>La liaison est assurée par 2 électrons qui attirent à la fois les 2 noyaux et les maintiennent unis. Cette liaison est très directionnelle.</i>	200 à 800	0,1 à 0,2 nm
	ionique	<i>Cette liaison est due à des forces électrostatiques entre ions positifs et négatifs ; elle est non directionnelle. La liaison ionique pure n'existe pas car il y a toujours une composante covalente.</i>	355 à 1050	0,1 à 0,2 nm
Inter-Moléculaires (ou de Van der Waals)	Liaison Hydrogène	<i>Cette liaison a lieu entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène ayant par ailleurs une liaison avec un autre atome. Cette liaison a lieu la plupart du temps entre deux molécules différentes, mais aussi parfois entre deux atomes d'une même molécule : elle peut être classée entre les liaisons inter atomiques et les liaisons inter moléculaires.</i>	10 à 40	0,25 à 0,5 nm
	Debye	<i>Ces interactions se produisent entre des molécules possédant un moment dipolaire permanent et des molécules non polaires. Le champ électrique produit par le dipôle permanent déforme le nuage électronique de la molécule non polaire et provoque chez celle-ci l'apparition d'un dipôle induit.</i>	~ 2	0,4 à 0,5 nm
	Keesom	<i>Ces interactions se produisent entre molécules possédant un moment dipolaire permanent. Elles sont électrostatiques et importantes en raison de la présence de charges électriques localisées. Les molécules présentant ce type d'interactions auront tendance à s'orienter les unes par rapport aux autres de façon à ce que leurs pôles respectifs s'attirent les uns les autres.</i>	4 à 21	~ 0,3 nm
	London	<i>Ces interactions se produisent entre molécules ne disposant pas de dipôle permanent. Des dipôles instantanés (déséquilibres momentanés de la distribution électronique) peuvent alors apparaître. Dans le modèle quantique de l'atome, on ne peut attribuer une position déterminée aux électrons, ceux-ci se déplaçant en permanence. Il y a apparition de dipôles si les barycentres des charges positives et négatives sont différents. Pour les molécules non polaires, ces barycentres sont confondus en moyenne et le moment dipolaire permanent est nul. Mais à un instant donné, à cause du caractère aléatoire du mouvement électronique, ces barycentres ne sont pas confondus et il existe donc un dipôle instantané pour chaque molécule. Ce dipôle instantané va d'ailleurs induire d'autres dipôles instantanés sur les molécules proches. Il existera donc des interactions électrostatiques instantanées qui vont donner une cohésion au liquide ou au solide.</i>	4 à 42	0,3 à 0,4 nm

## C. Théories de l'adhésion

L'adhésion intervient dans de multiples domaines, chacun d'entre eux ayant donné naissance à une théorie qui lui est propre. Il n'existe donc pas de théorie unique de l'adhésion mais un ensemble de modèles complémentaires et parfois contradictoires. Aussi allons-nous décrire succinctement chacune de ces théories [35, 38-40].

### 1. La théorie mécanique

La théorie de l'ancrage mécanique, initiée par Mac BAIN [41, 42] dès 1926, est la plus ancienne des théories de l'adhésion. Ce modèle considère que l'origine de l'adhésion provient d'un ancrage physique du polymère dans les aspérités présentes à la surface du substrat. Il en résulte un accrochage mécanique entre les deux surfaces. Ce mécanisme n'est donc applicable que lorsqu'il existe un contact intime entre les deux matériaux et que le polymère mouille bien la surface du substrat afin de pouvoir pénétrer les anfractuosités de sa surface. Dans ce travail, le métal est recouvert d'une couche d'oxyde formée lors des différents traitements de surface (traitement sulfochromique, anodisation phosphorique [43], ...). Par exemple le traitement sulfochromique possède la particularité de former une couche d'oxyde poreuse : ceci décuple l'aire de contact entre le polymère et le substrat métallique, favorisant ainsi l'ancrage mécanique. Cette explication est réaliste dans notre cas, comme l'a montré ARROWSMITH [44] en déposant un polymère époxyde sur une surface de cuivre plus ou moins rugueuse. Mais l'adhésion sur des surfaces parfaitement lisses suppose d'autres théories.

### 2. La théorie électrique

La théorie électrique a été développée par DERYAGIN et COLL [42]. A la surface de couches d'oxydes à caractère ionique, les hétérogénéités chimiques et les défauts de surface aboutissent à la formation de charges électrostatiques. Le système polymère / substrat métallique est alors assimilé à un condensateur plan dont les armatures seraient les deux couches électriques formées au contact des deux surfaces. Il convient cependant de remarquer que ces interactions électrostatiques ne peuvent jouer qu'un rôle mineur dans les forces globales d'adhésion, même si les travaux de BOIZIAU et LECAYON [45-50] ont décrit de manière suffisamment précise le processus de formation de l'interface polymère / métal, pour proposer une modélisation qualitative des mécanismes réactionnels, dans le cas notamment du polyacrylonitrile sur le nickel. Par contre, dans de nombreux cas où l'adhésion est très forte, l'électrisation des surfaces n'a pas pu être mise en évidence de prime abord [51].

### 3. La théorie de la diffusion

La théorie de la diffusion a été proposée par VOYUSKII [52]. Elle s'applique aux matériaux polymères compatibles (c'est à dire lorsque au moins un monomère est soluble dans l'autre monomère), en particulier à l'autoadhésion, lors du contact de deux matériaux de même nature, comme le caoutchouc. Dans cette théorie, l'adhésion résulte de l'interdiffusion des molécules ou des chaînes d'un des prépolymères dans l'autre. L'interface entre les deux matériaux disparaît au profit d'une interphase, dont les propriétés physico-chimiques varient continûment, depuis les propriétés du premier matériau jusqu'à celles du second. Cette adhésion est contrôlée par les phénomènes de diffusion, c'est pourquoi elle implique la compatibilité des matériaux. A priori, la théorie de la diffusion ne semble pas concerner l'adhésion polymère / métal. Mais BENTADJINE [5] a montré que lorsqu'un mélange liquide époxyde-amine était appliqué sur une couche d'oxyde métallique plus ou moins hydratée, la chimisorption de l'amine et la dissolution de la couche d'hydroxyde étaient observées simultanément. Les ions métalliques et leur contre ion et / ou les organométalliques formés diffusent alors au sein du mélange liquide de monomères. Dans ces cas, l'adhésion polymère / métal peut relever de cette théorie.

### 4. La théorie thermodynamique

Cette théorie, aussi appelée théorie du mouillage, a été initiée par SHARPE et SCHONHORN [53]. Selon cette théorie, l'adhésion est attribuée aux forces intermoléculaires (liaisons de type Van der Waals,) existant à l'interface. Ces liaisons intermoléculaires sont faibles et non dirigées. Elles ont un champ d'action de l'ordre des distances intermoléculaires. De ce fait, pour qu'elles s'établissent, il est nécessaire de créer un bon contact entre les deux surfaces, c'est à dire que le polymère doit parfaitement mouiller le substrat. L'apparition de cette théorie a entraîné de nombreuses modifications dans le milieu des adhésifs, car elle a mis en évidence l'importance de la structure et de la composition physico-chimique des surfaces des matériaux mis en contact. Parmi ces modifications, nous pouvons noter l'apparition des traitements de surface, des primaires d'adhésion et la modification chimique des adhésifs qui ont pour but d'augmenter le nombre de sites actifs par rapport au substrat.

### 5. La théorie des couches de faible cohésion (weak boundary layers)

BIKERMAN [54] a constaté la présence de couches de faible cohésion lors de l'analyse des zones de rupture des joints collés. Ses conclusions s'appliquent principalement dans le cas d'une adhésion polymère / métal, et sont souvent présentées

comme une théorie de l'adhésion par abus de langage. L'auteur considère que les forces interfaciales sont toujours plus fortes que la force de cohésion d'une des nombreuses couches composant l'assemblage. Il s'ensuit que la rupture aura toujours lieu dans la couche dont la force de cohésion est la plus faible, appelée couche de faible cohésion.

La composition de cette couche peut varier. Les causes de cette variation sont nombreuses. Citons :

- de l'air piégé à l'interface du fait d'un mauvais mouillage entre le polymère et le substrat lors de la mise en œuvre, ou du fait d'une trop grande rugosité du substrat.
- des substances contenues dans l'adhésif ou le substrat (additifs du polymère ou éléments alliés du métal, impuretés du métal ...) qui ont migré vers l'interface.
- des produits de réaction entre un ou plusieurs constituant(s) présent(s) à l'interface.

La présence de cette couche de faible cohésion dans un système permet à BIKERMAN d'expliquer la plupart des défauts d'adhérence.

Les surfaces métalliques oxydées voire hydroxydées possèdent des sites acides et / ou basiques. La liaison d'un site acide avec un site basique est alors l'une des principales causes des phénomènes d'adhésion entre polymères et substrats métalliques [55]. Nous allons développer dans ce qui suit les différentes relations existant entre les concepts acide / base dans le domaine de l'adhésion.

## 6. La théorie chimique

La théorie chimique a été proposée par BUCHAN et RAE [56]. Ce processus a plus particulièrement été mis en évidence dans le cas de l'adhésion du caoutchouc sur le laiton. En effet, il a été montré que le caoutchouc se lie au cuivre par l'intermédiaire de l'agent de vulcanisation (le soufre) en formant un pont sulfure. L'adhésion est basée ici sur la formation de liaisons chimiques iono-covalentes. Ces liaisons sont parmi les plus fortes (jusqu'à  $1000 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , selon le Tableau I-1) : elles assurent aux assemblages collés une résistance à la rupture importante et une meilleure durabilité, contrairement aux liaisons type Van der Waals. La distance d'interaction entre atomes (0,15 à 0,24 nm) impose ainsi un contact intime entre les deux matériaux et donc, là encore, un bon mouillage. De nombreuses études [4, 18, 57-61] montrent que l'adhésion entre deux matériaux est largement favorisée par l'absence d'impuretés à la surface des substrats pouvant bloquer l'action des espèces susceptibles d'établir des liaisons fortes. Par conséquent, il est intéressant de promouvoir, à la surface du substrat, la présence d'espèces réactives vis à

vis du polymère tout en empêchant la présence des espèces "indésirables". Ceci est couramment réalisé à l'aide de traitements thermiques, physiques, ou chimiques appropriés à la nature du subjectile. Cependant, bien que de nombreuses améliorations soient observées sur le fer, l'aluminium [18, 60, 61], le titane [4, 57-59] ou le cuivre [60], les mécanismes responsables de l'adhésion ne sont pas toujours clairement élucidés. La théorie de la liaison chimique est malgré tout considérée comme une justification majeure de l'adhésion, surtout dans le cas des systèmes polymère / métal ou oxyde métallique [5, 6, 62].

## D. Cas des interactions Acide – Base

Les interactions acide-base sont un cas particulier de la théorie chimique d'adhésion. Les notions telles que l'électronégativité ou la nucléophilicité permettent d'explicitier un grand nombre de phénomènes dans le domaine de la chimie des surfaces. Ces notions sont alors très utilisées et découlent toutes de la définition générale de l'acidobasicité [63, 64]

Les interactions acide-base sont expliquées par deux théories [65] :

- Pour Brönsted [66] et Lowry, un acide est un donneur de proton et une base un capteur de proton : une amine  $R-NH_2$  est donc une base de Brönsted, capable de capter un proton pour former l'ion  $R-NH_3^+$  (acide conjugué de  $R-NH_2$ ).
- Enfin pour Lewis, un acide est un accepteur de doublet d'électrons et une base un donneur de doublet d'électrons : l'aluminium dans le chlorure d'aluminium  $AlCl_3$  est alors un acide de Lewis. L'atome d'aluminium ne satisfait pas à la règle de l'octet car il n'y a que 6 électrons sur la couche externe : il possède alors une lacune électronique sur sa couche externe.

Cette dernière notion est la plus large et permet d'associer un caractère acide ou basique à des entités inclassables suivant les autres critères. Par exemple les sels des métaux de transition ont un caractère acide suivant Lewis grâce aux orbitales vacantes présentes sur l'atome métallique, ce qui leur permet d'accepter un doublet d'électrons. En chimie organique c'est la notion d'acide et base selon Lewis qui est retenue. Ainsi un acide selon Brönsted est aussi un acide selon Lewis (mais un acide de Lewis n'est pas forcément un acide de Brönsted).



- Par définition, un acide est donc une entité capable de capter un doublet d'électrons ; c'est un centre possédant une orbitale vacante : le proton H<sup>+</sup>, les métaux de transition et leurs sels, les cations...
- Une base est une entité qui peut céder un doublet d'électrons : les anions, les hétéroatomes portant des doublets non partagés, les doublets π...

La classification périodique permet d'identifier facilement les atomes à caractère acide ou basique suivant leur position dans le tableau périodique des éléments (Tableau de Mendeleïev) :

	<-----remplissage de la couche périphérique----->									
	0%				50%					100%
couche										
K	H <sup>+</sup>				H					He
L	He	Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
M	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
	acides<----- caractère neutre ----->bases									

De plus, la liaison hydrogène est une interaction acide-base de Lewis. Deux approches permettant d'évaluer les énergies des interactions par pont hydrogène ont alors été proposées :

- ✓ L'échelle de Drago (1971)
- ✓ L'échelle de Gutmann (1983)

## 1. L'échelle de Drago

DRAGO [67] a quantifié l'énergie des interactions de Lewis en attribuant à chaque partenaire (a et b) deux coefficients (C et E). C exprime la tendance à former une liaison covalente ( en [kJ.mol<sup>-1</sup>]<sup>1/2</sup> ) et E la tendance à former une liaison électrostatique (en [kJ.mol<sup>-1</sup>]<sup>1/2</sup> ). Les valeurs de chacun des paramètres sont déduites de l'énergie de réaction ( $\Delta H^{AB}$ ) entre des bases et des acides organiques en solution dans un solvant neutre. Ces coefficients sont reliés à l'énergie de réaction, par :

$$-\Delta H^{AB} = E_a \cdot E_b + C_a \cdot C_b \quad (I-2)$$

Les paramètres E et C sont obtenus empiriquement pour avoir la meilleure corrélation avec l'expérience. L'iode est choisi comme référence ( $E_a = C_a = 1$ ) [68]. FOWKES [55] a été le premier à appliquer ces théories aux propriétés de surface des matériaux. Il a

proposé de calculer le travail d'adhésion  $W_{AB}$  à partir de l'enthalpie d'interaction par l'équation suivante:

$$W_{AB} = - f \cdot n \cdot \Delta H_{AB} \quad (I-3)$$

Où,  $f$  est le facteur de conversion d'enthalpie en énergie libre de surface.

$n$  est le nombre de groupes fonctionnels acides ou basiques accessibles par unité d'aire à la surface du solide.

## 2. L'échelle de Gutmann

GUTMANN [69] définit la propriété "d'accepteur-donneur d'électrons" d'une entité par un nombre donneur  $DN$  et un nombre accepteur  $AN$  associés à l'enthalpie de réaction du composé étudié avec une base (oxyde de triéthylphosphine  $(Et)_3PO$ ) ou un acide (pentachlorure d'étain  $SbCl_5$ ) de référence. La valeur 100 est arbitrairement attribuée à l'enthalpie de réaction de  $SbCl_5$  avec  $(Et)_3PO$ . L'énergie de la liaison s'exprime alors par :

$$\Delta H^{AB} = \frac{AN_1 \cdot DN_2 + AN_2 \cdot DN_1}{100} \quad (I-4)$$

Cette approche considère qu'un composé peut être amphotère : il possède à la fois les propriétés des acides et des bases.

Notre étude se porte sur les interactions existant entre un polymère époxyde-amine et un substrat métallique oxydé (le plus souvent, l'aluminium). Comme la plupart des métaux, l'aluminium n'est généralement pas stable thermodynamiquement lorsqu'il est sous forme métallique. Il réagit alors avec le milieu ambiant et s'oxyde. Dès lors, l'aluminium que nous utiliserons sera toujours oxydé, naturellement ou à la suite de traitements de surface spécifiques. Il devient alors indispensable de traiter en particulier le cas des oxydes dans les réactions acido-basiques.

## 3. Cas des oxydes

Selon BOLGER [70], le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son point isoélectrique "  $I_s$  ou IEPS (Iso Electric point for the surface) " ou point de charge nulle " PCN ou PZC (Point of Zero Charge) ", défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide, et inversement. La différence entre le PZC et l'IEPS est basée sur le phénomène d'adsorption spécifique. On peut considérer que si la grandeur mesurée ne dépend pas de la solution utilisée pour la mesurer (pH, concentration,

nature des ions), alors on a affaire à un PZC. Dans le cas contraire, c'est un IEPS que l'on mesure. Par exemple, quand la mesure de goutte sessile à deux liquides est utilisée, on considère en général qu'il n'y a pas adsorption des ions de cette goutte et que la goutte déplace complètement l'alcane qui sert de deuxième liquide. Bien qu'il y ait encore des discussions à ce sujet, on est en présence d'un PZC. Au contraire, dans les mesures de potentiel d'écoulement (streaming potential), la solution joue un rôle important et c'est un IEPS que l'on mesure. Enfin, la charge nette ( $\sigma$ ) se définit grâce au pH de la solution aqueuse dans laquelle la surface métallique existe, dans un état électriquement neutre (c'est à dire  $[M-OH_2^+ \text{ surf}] = [M-O^- \text{ surf}]$ ) et au PZC.

*Si  $pH < PZC$  alors la charge nette  $\sigma$  est positive*

*Si  $pH > PZC$  alors la charge nette  $\sigma$  est négative*

Il existe plusieurs méthodes expérimentales permettant de décrire l'état acido-basique de la surface : la mesure du potentiel d'écoulement [71], la photoélectrochimie [72], la mesure de l'angle de contact [73], et la spectroscopie XPS [74]. Typiquement, l'aluminium possède une zone acide et une zone basique [75-77], bien que son point de charge nulle varie avec la composition (chimique et cristallographique) de son oxyde (cf. Tableau I-2).

**Tableau I-2** : Valeurs des points de charge nulle de différents oxydes d'aluminium [64]

Oxyde / hydroxyde d'aluminium		PZC
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> amorphe		7,5 – 8,0
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	alumine alpha (corindon)	6,6 – 9,2
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	alumine gamma	7,4 – 8,6
$\alpha$ -AlOOH	diaspore	5 – 9,1
$\gamma$ -AlOOH	boehmite	6,5 – 8,8
Al(OH) <sub>3</sub>	bayerite	5,4 – 9,3

De plus, BOLGER utilise le point isoélectrique (dont quelques exemples sont donnés Tableau I-3) et la constante d'acidité (pKa) du polymère, pour classer qualitativement les interactions acide-base en définissant un paramètre " $\Delta$ ". Ce paramètre représente la probabilité d'avoir une réaction ionique ou non ionique, associée à la formation d'une liaison hydrogène. Il s'écrit :

$\Delta A = I_s - pK_a(A) \rightarrow$  pour une surface basique et un polymère "acide"

$\Delta B = pK_a(B) - I_s$  pour une surface acide et un polymère "basique"

Les pKa des amines sont supérieurs à 7 (ce sont des bases) [78, 79], les valeurs tabulées de la DAE (éthylène diamine, que nous étudierons) sont 7,3 et 10,11 [79, 80].

Des valeurs positives de  $\Delta A$  et  $\Delta B$  signifient que l'interaction est de type ionique, tandis que de grandes valeurs négatives de  $\Delta A$  et  $\Delta B$  signifient que les forces ioniques sont

négligeables, et que les forces de dispersion (interactions faibles) dominent. BOLGER souligne cependant que de grandes valeurs positives de  $\Delta A$  et  $\Delta B$  peuvent avoir des conséquences catastrophiques sur l'adhésion, car elles mènent souvent à une attaque chimique (corrosion) de la surface. Il est malheureusement impossible de calculer les  $\Delta A$  et  $\Delta B$  des systèmes amine / surface métallique, car le seul point isoélectrique donné (Tableau I-3) concernant l'aluminium est celui d' $Al_2O_3$  (surface basique). Les amines étant aussi basiques, il faudrait prendre en compte le caractère amphotère de la surface métallique.

**Tableau I-3** : Valeurs des points isoélectriques de différents types de surfaces [68]

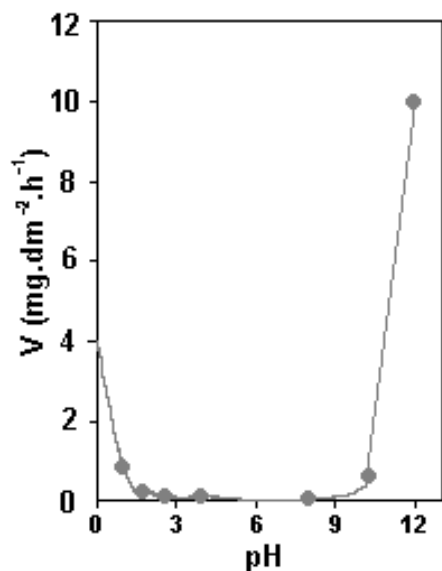
Surface	$SiO_2$	$Al_2O_3$	MgO
Is	2	8	12

Du fait de l'hydroxylation naturelle des oxydes, la théorie de BOLGER permet de regrouper les concepts d'acido-basicité de Lewis (interactions des électrons) et de Brønsted (interaction de protons). Il est enfin possible de déterminer l'acido-basicité locale, par dénombrement et caractérisation des sites réactifs (acide ou base, de Brønsted et/ou de Lewis). Cette description peut se faire à l'aide de diverses méthodes : spectroscopies microscopiques  $\mu XPS$  et  $\mu FTIR$  [81], microscopie de force atomique [82].

## E. Application à l'interaction amine / métal

### 1. systèmes aqueux

Quelques auteurs ont étudié les interactions amine / métal. Ces auteurs, travaillant en majorité dans le domaine de la corrosion, ont surtout analysé les systèmes amine / métal en milieu aqueux. VARGEL a montré que la vitesse de dissolution dépendait de la nature et de la concentration en amine [83]. DUPRAT et AGRAWAL ont montré le pouvoir inhibiteur de corrosion par adsorption et formation de complexes chélatés stables en surface [21, 84], en étudiant les interactions amino-alcool / acier et des composés à base d'éthylènediamine sur du zinc respectivement. A l'inverse, AKSU a montré l'augmentation de la dissolution du cuivre par formation de complexes chélatés solubles [85].

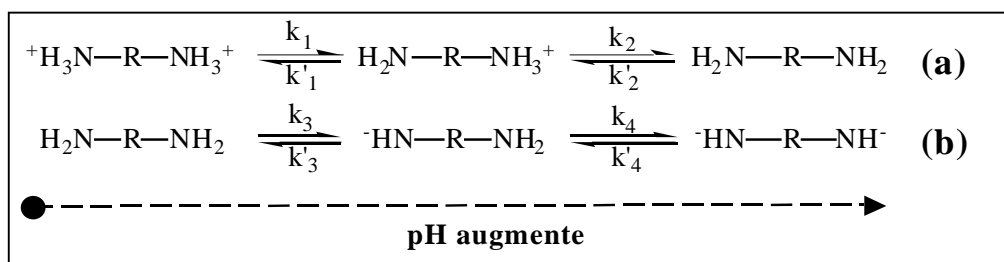


**Figure I-2 :** Influence du pH sur la vitesse de dissolution de l'oxyde d'aluminium (d'après [86] )

Enfin, il est possible de classer le comportement des métaux vis-à-vis de l'eau, en caractérisant ceux-ci à l'aide de solutions aqueuses de différents pH [68]. Il existe ainsi un domaine de pH pour lequel la réaction entre le substrat et la solution ne concerne que la première couche atomique : c'est le cas des oxydes métalliques stables dans un certain domaine de pH, estimé à partir des diagrammes de Pourbaix du métal [86] (Figure I-2, dans le cas de l'aluminium oxydé).

## 2. Systèmes organiques

Malheureusement, la dissolution des amines dans l'eau modifie considérablement le comportement de celles-ci vis à vis des surfaces métalliques : la forme des diamines varie alors suivant le pH (Figure I-3, a). En milieu organique aussi, la forme des diamines varie suivant leur concentration dans le solvant organique (Figure I-3, b). Il est donc préférable d'étudier directement le comportement d'amines pures lors de l'application sur les métaux.



**Figure I-3 :** Equations de dissociation des diamines en milieux aqueux (a) et organique (b)

Nous allons décrire ci-dessous le cas d'une amine aliphatique simple : la DAE. Cette molécule a été choisie par DEBONTRIDDER [20] comme "molécule sonde" afin d'étudier l'influence de l'acido-basicité des surfaces d'aluminium sur la chimisorption des amines. La DAE est, en effet, une des diamines les plus simples. Le comportement de cette amine vis à vis de l'aluminium pourra ensuite être étendu à l'ensemble des amines.

Selon DEBONTRIDDER, la DAE peut avoir des comportements acides ou basiques. Sur aluminium métallique en ultra-vide, la DAE a un comportement amphotère : elle peut agir à la fois comme base de Lewis en transférant son doublet électronique au métal ou comme acide de Lewis en acceptant les électrons du métal. Dans le second cas, la liaison créée déprotonne alors le pôle amine, donnant à la DAE le rôle d'acide de Brønsted en même temps qu'acide de Lewis.

Sur l'aluminium oxydé, la DAE se protone, agissant comme base de Brønsted, à l'inverse de son comportement sur aluminium métallique. Une interaction acido-basique au sens de Lewis par transfert du doublet électronique de l'azote sur un cation  $Al^{3+}$  a également lieu, mais en proportion plus faible. Nous pouvons enfin noter que les surfaces oxydées à l'atmosphère ambiante sont toujours en partie hydroxydées, ce qui modifie le modèle expérimental pré-cité.

Afin de simuler l'hydratation partielle des surfaces oxydées, le traitement de surface de l'aluminium peut être suivi de boehmitage (les plaques d'aluminium sont immergées 10 minutes dans l'eau bouillante) pour former des sites hydroxydes. Les fonctions hydroxydes, plus instables, sont alors consommées en priorité [18], entraînant la désorption de la DAE protonée (Figure I-4).

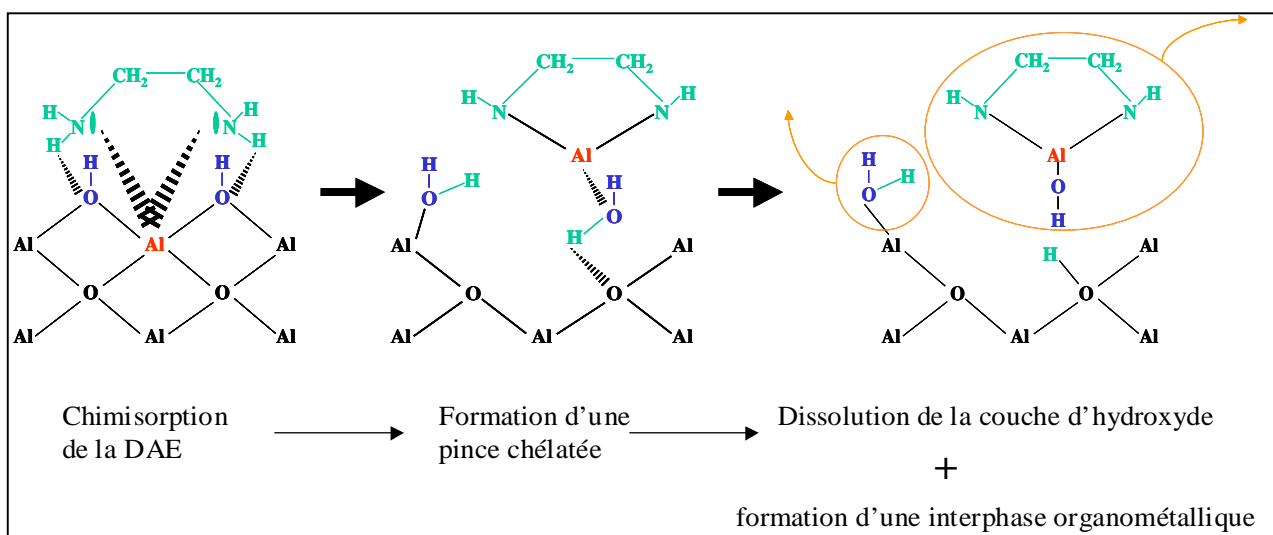


Figure I-4 : Schéma de la formation d'une interphase organométallique [5, 20]

La DAE peut donc avoir un rôle aussi bien acide que basique. Il est alors important de constater que le mécanisme global d'adsorption de la DAE ne dépend pas seulement du PZC (point de charge nulle), mais aussi de la nature et du nombre relatif des sites acides et basiques de la surface du substrat. De plus, il paraît important de distinguer les acidités et basicités de Lewis de celles de Brønsted. L'adsorption de molécules sondes acides ou basiques est alors un moyen d'identifier la nature et le nombre des sites réactifs de surface ( en supposant que la surface soit homogène c'est à dire que la densité de sites de même nature soit homogène sur toute la surface ). La surface décrite ci-dessus est une surface modèle, formée uniquement d'hydroxydes ou d'oxydes métalliques. Par contre, le dioxyde de carbone de l'air peut modifier les prévisions ci-dessus. Le modèle théorique pré-cité n'est jamais retrouvé (sauf préparation sous ultra vide ou gaz inerte). Le contact avec le dioxyde de carbone de l'air, lors de la préparation des échantillons, peut alors durer plusieurs minutes voire plusieurs dizaines de minutes, malgré les précautions prises pour limiter toute interaction indésirable. Dès lors, il paraît nécessaire d'aborder les réactions possibles entre le dioxyde de carbone et nos échantillons, afin de contrôler au mieux nos systèmes.

### 3. Rôle du dioxyde de carbone

La contamination carbonée peut toucher aussi bien les surfaces métalliques fraîchement traitées que les amines déposées seules ou mélangées au prépolymère époxyde [20] : les amines sont en effet réputées pour leur carbonatation rapide au moindre contact avec le dioxyde de carbone de l'air. Cette contamination peut alors bloquer l'effet d'attaque chimique de l'oxyde par l'amine.

De plus, lorsqu'elles sont carbonatées, la fonctionnalité des amines diminue (elles ne possèdent plus qu'un atome d'hydrogène pouvant être substitué, au lieu des deux atomes initialement présents, caractéristiques des amines primaires que nous utiliserons). Ce changement de fonctionnalité peut alors fausser le calcul du rapport stœchiométrique a/e (rapport des nombres de fonctions amine et époxyde).

De plus, la décomposition de ces produits de réaction peut "relarguer" du dioxyde de carbone. Dans le cas de joints collés, l'agglomération de dioxyde de carbone, affaiblit considérablement le système. Ainsi, la rupture aura lieu dans cette couche dont la force de cohésion est la plus faible, appelée couche de faible cohésion (cf : Chapitre I : C.5, page 30). En conséquence, le travail d'adhésion nécessaire à la séparation des deux matériaux diminue [54], car la surface de contact entre les matériaux décroît (en accord avec la théorie de l'ancrage mécanique, Chapitre I : C.1, page 29). En effet, les défauts induits par le dioxyde de carbone se trouvent majoritairement au niveau de l'interface interphase / métal, où se produit la réaction de décomposition [68].

Le dioxyde de carbone de l'air peut enfin se chimisorber à la surface de nos échantillons fraîchement traités, changeant l'acido-basicité des surfaces. Dès lors, des précautions sont à prendre lors de la préparation des échantillons :

- La carbonatation de l'amine sera limitée, grâce à un dispositif de flux constant de gaz inerte (dans notre cas l'argon). Les substrats revêtus seront donc placés, lorsqu'ils sont à température ambiante, sous une cloche alimentée en permanence par un tuyau relié à une bouteille d'argon U sous pression. De plus, pour éviter toute carbonatation des amines dans leurs bouteilles (ouvertes de nombreuses fois), celles-ci seront re-conditionnées en flacons unidoses, dans un sac à gants rempli de gaz inerte.
- La pollution de la surface sera, quant à elle, minimisée en appliquant le prépolymère au plus tard 2 heures après la préparation des substrats. Nous espérons ainsi réduire l'adsorption du dioxyde de carbone à la surface de nos substrats. Nous sommes conscients que l'exposition au dioxyde de carbone de l'air est ainsi réduite mais non complètement évitée.



# **Matériaux et méthodes d'analyse**



## Chapitre II : Matériaux et méthodes d'analyse

Nous présenterons dans ce chapitre l'ensemble des matériaux utilisés, leur mise en œuvre, ainsi que les techniques permettant leur caractérisation.

### A. Présentation des substrats et réactifs utilisés

#### 1. Les métaux

De l'aluminium 1050 (ou A 5) a été utilisé en majorité : cet alliage correspond à de l'aluminium pur, technique. Les alliages 5052 et 5754 ont aussi été utilisés, principalement pour les essais préliminaires, et pour les essais nécessitant de faibles épaisseurs de substrat. La composition de ces alliages d'aluminium est donnée ci-dessous (Tableau II-1).

**Tableau II-1** : Composition des alliages d'aluminium [87]

Nomenclature	Autres métaux (% maximum)									% minimum d'Al
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	V	
1050	0,25	0,4	0,05	0,05	0,05	*	0,05	0,03	0,05	99,5
5052	0,25	0,4	0,1	0,1	2,2-2,8	0,15-0,35	0,1	*	*	reste
5754	0,4	0,4	0,1	0,5	2,6-3,6	0,3	0,2	0,15	*	reste

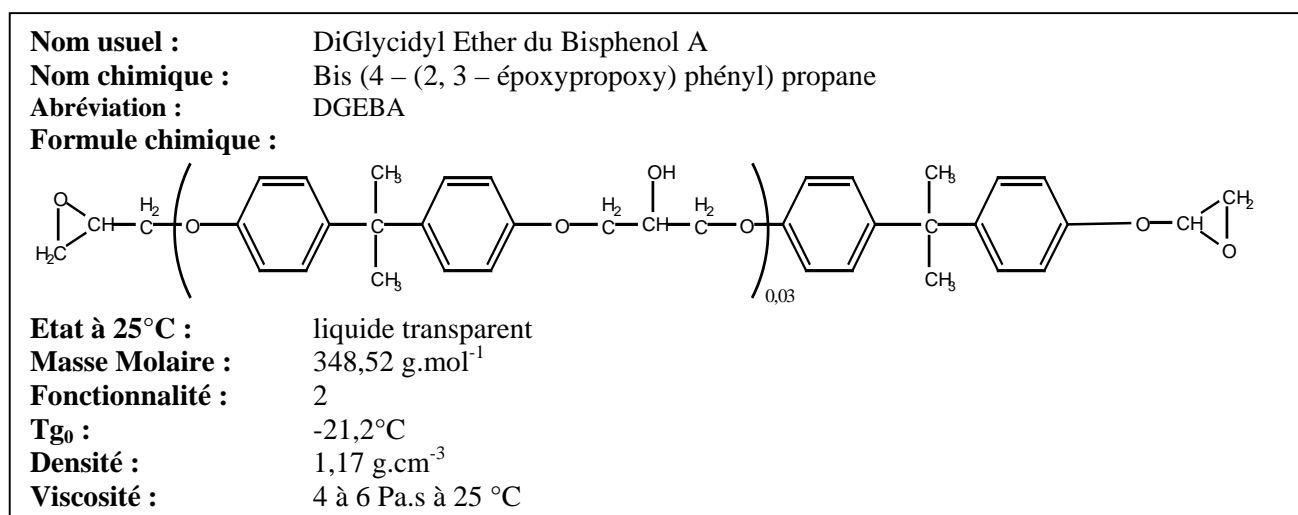
Les différents alliages ont été fournis par PECHINEY, l'aluminium 5052 se trouvant sous forme de plaques de 190  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, l'aluminium 5754 sous forme de plaques de 230  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et l'aluminium 1050 sous forme de plaques de 0,5 mm à 2 mm d'épaisseur, selon la nature des essais à réaliser. Ces plaques ont ensuite été matricées par la société SOUFFRAY en plaquettes de diverses dimensions : 10 mm x 50 mm, 10 mm x 100 mm, et 90 mm x 90 mm. De plus, nous avons aussi utilisé des plaques d'étain, de chrome, de fer, de nickel, de titane, de zinc, de magnésium, de verre, de cuivre, d'argent et d'or afin d'étudier les mécanismes de formation des interphases et ainsi de les généraliser à la plupart des métaux. Ces matériaux (exceptés le verre et le magnésium, dont la composition exacte n'est pas connue) ont été fournis par Goodfellow. Leur composition est donnée dans le Tableau II-2.

**Tableau II-2 :** Composition des métaux fournis par Goodfellow

Métal	% minimum	Autres éléments présents (analyse en ppm)																													
		Ag	Al	As	Au	Bi	C	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	H	In	Mg	Mn	N	Na	Ni	O	P	Pb	Pd	S	Sb	Si	Sn	Ti	Zn	autre	
<b>Ag</b>	99,87		4		8	3		40	2	20	20	60			3	5		10	5			40				20	1				
<b>Au</b>	99,99	3						<1	<1		1	<1			<1								1			1					
<b>Cr</b>	99,99	25	5					8			15	3			1	1			8			5				1					
<b>Cu</b>	99,9	500				<10														400		<50								<300	
<b>Fe</b>	99,5						<800									3000						<400		<500		1000					
<b>Ni</b>	99,0						<1500				<2500	<4000			<2000	<3500								<100		<1500		<1000			
<b>Sn</b>	98,8	10		20		10			10		100	10							10			600			1,1%				10		
<b>Ti</b>	99,6		300				300	20		50	5	1500	60			100	150		50	2000						300	200				
<b>Zn</b>	99,95							1	20		15	10		10	<1			2	1			100				2	8				

## 2. Le prépolymère époxyde : la DGEBA

Le prépolymère utilisé est une DGEBA liquide ou Diglycidyl Ether du Bisphénol A fournie gracieusement par DOW CHEMICAL sous la référence DGEBA D.E.R. 332 ( $\bar{n} = 0,03$ ). La DGEBA est synthétisée à partir de Bisphénol A (lui-même obtenu par réaction du phénol et de l'acétone) et d'Epichlorhydrine : en présence de soude, le phénol donne facilement l'anion phénolate. Il y a ensuite substitution nucléophile de l'atome de chlore de l'épichlorhydrine. Ses caractéristiques sont résumées dans la Figure II-1. La DGEBA peut parfois cristalliser (lorsque  $\bar{n} = 0$ ) : dans ce cas, elle est placée dans une étuve à 80 °C jusqu'à l'obtention d'un liquide transparent, puis elle est refroidie lentement jusqu'à température ambiante.



**Figure II-1 :** Nomenclature et caractéristiques de la DGEBA

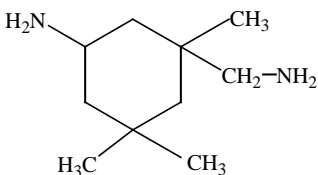
## 3. Les durcisseurs aminés

Le monomère époxyde est polymérisé avec un agent de réticulation qui peut être un anhydride d'acide, un phénol, ou le plus souvent une amine. La DETA (Figure II-2) a été utilisée dans de précédents travaux (comme ceux de POSSART [29, 30]) et est très utilisée industriellement (durcisseur de colles Araldite® par exemple). Quant à l'IPDA (Figure II-3), elle a permis de vérifier les mécanismes observés par BOUCHET [6] et BENTADJINE [5]. De plus, nous verrons par la suite que l'IPDA est la seule amine à cristalliser après réaction avec les métaux ou leur oxyde. La DAE (Figure II-4) a été choisie comme molécule sonde par François DEBONTRIDDER [20] pour sa simplicité : c'est une diamine aliphatique de masse molaire faible. Enfin, les propanediamine (Figure

II-5), butane diamine (Figure II-6) et pentadiamine (Figure II-7) ont été utilisées, avec la DAE (ou éthanediamine), pour étudier l'influence de la longueur de la chaîne carbonée entre les fonctions amine, sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases formées.

<b>Nom usuel :</b>	Diethylenetriamine
<b>Nom chimique :</b>	Diethylenetriamine
<b>Abréviation :</b>	DETA
<b>Formule chimique :</b>	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
<b>Etat à 25°C :</b>	liquide transparent
<b>Masse Molaire :</b>	103,17 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Fonctionnalité :</b>	5
<b>Densité :</b>	0,955 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Température de fusion:</b>	-35 °C
<b>Température d'évaporation :</b>	199 °C à 209 °C
<b>Viscosité :</b>	0,071 Pa.s à 25 °C

**Figure II-2 :** Nomenclature et caractéristiques de la DETA

<b>Nom usuel :</b>	Isophorone Diamine
<b>Nom chimique :</b>	3-aminométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexylamine
<b>Abréviation :</b>	IPDA
<b>Formule chimique :</b>	
	
<b>Etat à 25°C :</b>	liquide transparent
<b>Isomères :</b>	mélange de 25% cis et 75% trans environ
<b>Masse Molaire :</b>	170,3 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Fonctionnalité :</b>	4
<b>Densité :</b>	0,92 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Température de fusion:</b>	10 °C
<b>Température d'évaporation :</b>	275 °C
<b>Viscosité :</b>	0,028 Pa.s à 25 °C

**Figure II-3 :** Nomenclature et caractéristiques de l' IPDA

<b>Nom usuel :</b>	Ethylene diamine
<b>Nom chimique :</b>	1,2-diaminoethane
<b>Abréviation :</b>	DAE
<b>Formule chimique :</b>	
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	
<b>Etat à 25°C :</b>	liquide transparent
<b>Masse Molaire :</b>	60,10 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Fonctionnalité :</b>	4
<b>Densité :</b>	0,897 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Température de fusion :</b>	10 °C à 12°C
<b>Température d'évaporation :</b>	117 °C à 118 °C
<b>Viscosité :</b>	0,014 Pa.s à 25 °C

**Figure II-4 :** Nomenclature et caractéristiques de la DAE

<b>Nom usuel :</b>	Propane diamine
<b>Nom chimique :</b>	1,3-diaminopropane
<b>Formule chimique :</b>	
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	
<b>Etat à 25°C :</b>	liquide transparent
<b>Masse Molaire :</b>	74,13 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Fonctionnalité :</b>	4
<b>Densité :</b>	0,887 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Température de fusion:</b>	-12 °C
<b>Température d'évaporation :</b>	134 °C à 138 °C

**Figure II-5 :** Nomenclature et caractéristiques de la propanediamine

<b>Nom usuel :</b>	Butane diamine
<b>Nom chimique :</b>	1,4-diaminobutane
<b>Formule chimique :</b>	
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	
<b>Etat à 25°C :</b>	liquide transparent
<b>Masse Molaire :</b>	88,15 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Fonctionnalité :</b>	4
<b>Densité :</b>	0,88 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Température de fusion:</b>	25°C à 28°C
<b>Température d'évaporation :</b>	60 °C, à 11mm Hg

**Figure II-6 :** Nomenclature et caractéristiques de la butanediamine

<b>Nom usuel :</b>	Pentane diamine
<b>Nom chimique :</b>	1,5-diaminopentane
<b>Formule chimique :</b>	
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	
<b>Etat à 25°C :</b>	liquide transparent
<b>Masse Molaire :</b>	102,18 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Fonctionnalité :</b>	4
<b>Densité :</b>	0,869 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Température de fusion:</b>	14°C à 16°C
<b>Température d'évaporation :</b>	78°C à 80°C (12 Torr)

**Figure II-7 :** Nomenclature et caractéristiques de la pentanediamine

#### 4. Réactions époxyde-amine

Plusieurs auteurs ont décrit les réactions époxyde-amine [88-90] : la polymérisation engendrée est une polyaddition. Le doublet de l'azote de l'amine primaire attaque le carbone le moins encombré de l'époxyde. Il y a formation d'un amino-alcool (réaction (a) de la Figure II-8). L'amine secondaire peut réagir à son tour sur une autre fonction époxyde, pour donner une amine tertiaire (réaction (b) de la Figure II-8). Les deux réactions, (a) et (b), ont des constantes de vitesse ( $k_5$  et  $k_6$ ) différentes. Habituellement, elles sont complètes dans le sens  $k$  (pas de réaction inverse  $k'$ ), lorsque le nombre de fonctions époxyde est égal ou inférieur au nombre d'hydrogènes des fonctions amine. De plus, si dans le cas des amines aromatiques, la réactivité de l'amine secondaire est inférieure à celle de l'amine primaire, dans le cas des amines aliphatiques (notre cas), les réactivités des deux hydrogènes se trouvant sur l'azote sont équivalentes. Quant à la réaction (c) entre un alcool et une fonction époxyde, elle n'a lieu qu'en cas d'excès d'époxyde ou de catalyse par des groupes hydroxyles (présents dans l'eau, les alcools, les acides...). Dans le cas général, cette réaction n'a donc pas lieu. Mais nous verrons que les amines, lorsqu'elles sont appliquées sur un substrat métallique, dissolvent la couche d'hydroxyde métallique [5]. Par suite, des groupements hydroxyles peuvent diffuser au sein du mélange de monomères liquides, favorisant l'éthérification ou homopolymérisation des époxydes.





## 1. Les traitements de surface

### a) Utilité des traitements de surface

La plupart des métaux se recouvrent, au contact de l'air, d'une couche d'oxyde plus ou moins hydratée par la vapeur d'eau contenue dans l'air. La porosité de cette couche d'oxyde peut être variable : dans la plupart des cas, la couche superficielle recouvrant le métal est alors inhomogène. Dans le cas de l'aluminium, une couche de 2 nm à 4 nm d'épaisseur d'alumine amorphe se forme [92]. A cela s'ajoute une couche de contamination, due aux molécules volatiles présentes dans l'air (huiles, silicones...), ainsi qu'aux encres de marquage, aux huiles de protection utilisées pour l'usinage et aux restes de colle du film de protection. Le Tableau II-3 présente les mesures d'énergie de surface (selon le modèle de Wu) des substrats en aluminium traités différemment, en utilisant l'eau et le diiodométhane (d'après [6]). Nous pouvons observer d'après le Tableau II-3 que l'énergie de surface ( $\gamma_s$ ) des substrats augmente de façon considérable dès le dégraissage (c'est à dire lorsqu'ils sont débarrassés de la couche de contamination). L'énergie de surface des substrats augmente encore s'ils subissent un autre traitement (chimique ou électrochimique) par la suite. Dès lors, un nettoyage de nos surfaces métalliques se révèle indispensable pour favoriser l'adhésion des polymères époxyde-amine sur les substrats métalliques. Il existe un grand nombre de traitements de surface, classés en 6 catégories par COGNARD [93] : le lavage, les traitements mécaniques, thermiques, électriques, chimiques, et les revêtements (ou application de primaires ou promoteur d'adhérence). Les traitements de surface de l'aluminium sont nombreux [94-96] et souvent spécifiques [97].

**Tableau II-3 :** Mesure des énergies de surface ( $\gamma_s$ ) des substrats en aluminium pour l'eau et le diiodométhane (d'après [6])

Traitement de surface	$\gamma_s^d$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s^p$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
Non traité	32 ± 2	5 ± 3	36 ± 3
Dégraissage simple	36 ± 2	19 ± 4	54 ± 6
Décapage sulfochromique	45 ± 2	44 ± 5	89 ± 7
Oxydation anodique phosphorique	45 ± 1	49 ± 5	94 ± 6

### b) Dégraissage simple à l'acétone

Avant toute utilisation, les substrats d'aluminium sont dégraissés par immersion dans une cuve contenant de l'acétone pure (dix minutes sous ultrasons, à température ambiante) puis séchés à l'aide de papier absorbant. Ce dégraissage simple est le plus souvent suivi d'un décapage chimique, permettant de dissoudre la couche d'oxyde naturel inhomogène, et de reformer une couche d'oxyde dont la porosité et l'épaisseur seront reproductibles. En effet la composition, la température et la durée du bain seront identiques et parfaitement contrôlées.

### c) Traitement chimique usuel : le mélange sulfochromique

Les échantillons d'aluminium sont immergés dans une solution sulfochromique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $250 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\text{CrO}_3$  à  $50 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\text{Al}$  à  $7 \text{ g.L}^{-1}$ ) à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes, conformément aux travaux de CUNTZ [43]. Les échantillons sont alors rincés à l'eau courante pendant 2 minutes, puis plongés dans l'eau distillée pendant 5 minutes. Enfin, tous les échantillons sont séchés avec du papier absorbant. Les substrats d'aluminium ainsi préparés possèdent une structure d'oxyde amorphe, d'épaisseur inférieure à 10 nm [43]. Les substrats métalliques sont enfin stockés dans une pièce dont la température ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) et l'hygrométrie ( $55 \pm 5\%$ ) sont contrôlées pendant un délai ne dépassant pas deux heures avant l'application du système réactif (mélange de monomères).

La ridoline a aussi été utilisée ponctuellement : ce traitement de surface, fourni par Henkel et de composition confidentielle est couramment utilisé pour traiter les surfaces d'aluminium.

### d) Anodisation

Après le dégraissage, les échantillons sont placés dans un bain d'acide phosphorique (1 M) à température ambiante. Ils sont alors reliés au pôle + (l'anode) d'un potentiostat Tacussel type PRT 20-2. La cathode est en acier inox 316 ; une différence de potentiel de 10 V est imposée durant 20 minutes à température ambiante. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau courante pendant 2 minutes, puis plongés dans l'eau distillée pendant 5 minutes. Enfin, tous les échantillons sont séchés avec du papier absorbant. Les substrats d'aluminium anodisés selon les conditions décrites ci-dessus possèdent une structure d'oxyde très poreuse  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [61, 98], de 700 nm d'épaisseur environ [61]. Cet oxyde cristallise dans le réseau hexagonal.

### e) Boehmitage

Le traitement à l'acide sulfochromique et l'anodisation peuvent être suivis d'un boehmitage (ou hydrolyse) visant à favoriser la formation d'hydroxydes métalliques. Les échantillons sont alors placés pendant dix minutes dans un bain d'eau distillée bouillante. Ils sont enfin séchés avant l'application des monomères. L'hydroxyde d'aluminium ainsi formé est la boehmite ( $\gamma$ -AlOOH). Ce traitement est aussi appelé colmatage, car il transforme l'oxyde d'aluminium en hydroxyde d'aluminium, dont la maille cristallographique est plus large que celle de l'oxyde d'aluminium, bouchant ainsi l'orifice des pores créés lors des anodisations ou traitements chimiques.

## 2. Les préparations et applications des revêtements époxyde-amine

Le mélange réactif destiné à revêtir nos substrats a été détaillé dans le Chapitre II : A.4. Les monomères époxyde et amine sont homogénéisés sous vide primaire (dans une cloche à vide), afin d'éviter la formation de bulles dans les revêtements et les volumes. Deux méthodes d'application ont alors été utilisées :

- L'application du mélange réactif peut être réalisée par l'intermédiaire de tiges de verre et de cales appropriées, ou de barres filetées, qui permettent d'obtenir les épaisseurs désirées (Les épaisseurs des revêtements ainsi obtenues varient de 20  $\mu\text{m}$  à 2000  $\mu\text{m}$ ). Les cales d'épaisseur (ou substrats sacrificiels) servent aussi, lors du cycle de polymérisation, à minimiser le fluage du polymère de part et d'autre des substrats d'aluminium (Figure II-9).
- Lorsque des revêtements particulièrement épais doivent être réalisés, l'utilisation de moules en silicone fabriqués à cet effet est préconisée (Figure II-10). Les substrats sont alors placés dans des empreintes (d'épaisseur égale à l'épaisseur du substrat ajoutée à l'épaisseur visée du revêtement) puis recouverts de mélange de monomères.
- Il est enfin possible de " modifier " l'amine en l'appliquant sur une plaque métallique sous atmosphère inerte (Figure II-11). Après trois heures à température ambiante, nous récupérons l'amine avec une spatule en téflon. Cette amine modifiée peut alors être analysée et comparée à l'amine pure ou mélangée au prépolymère époxyde pour former un volume modifié.

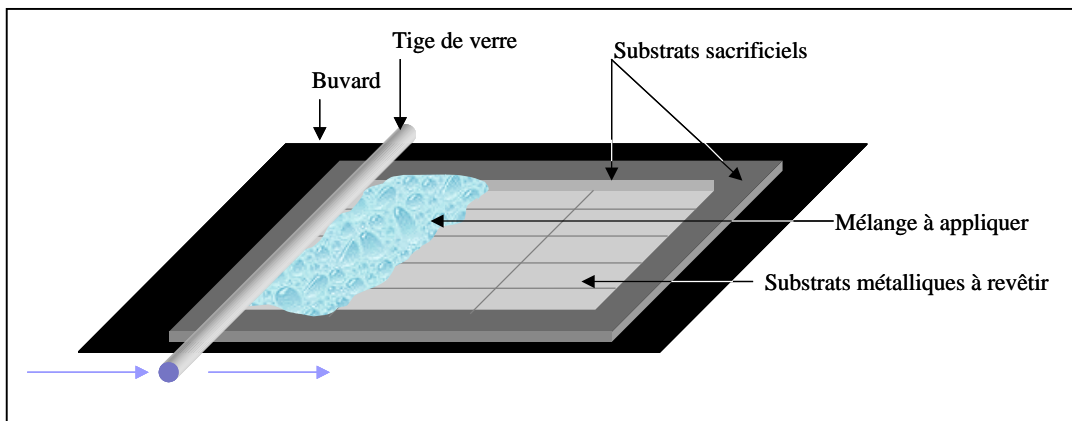


Figure II-9 : Méthode utilisée pour les revêtements fins des surfaces d'aluminium

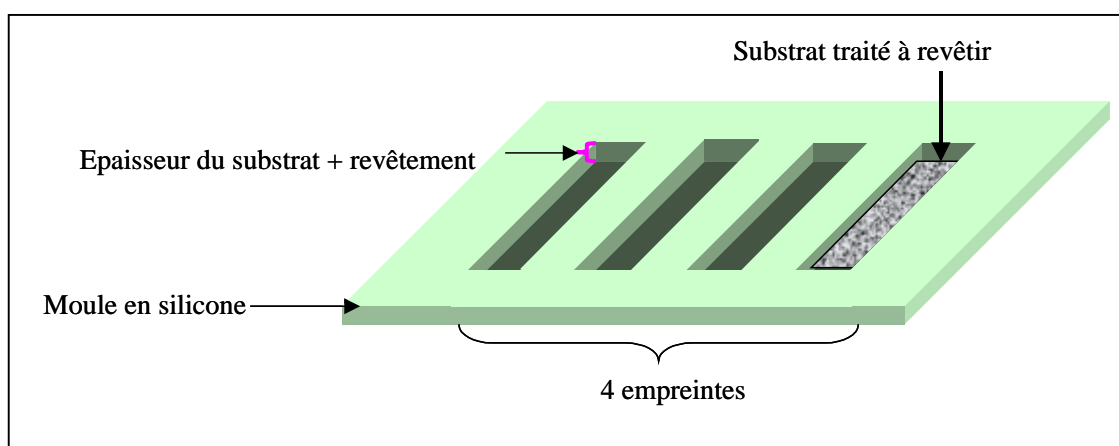


Figure II-10 : Méthode utilisée pour les revêtements épais des surfaces d'aluminium

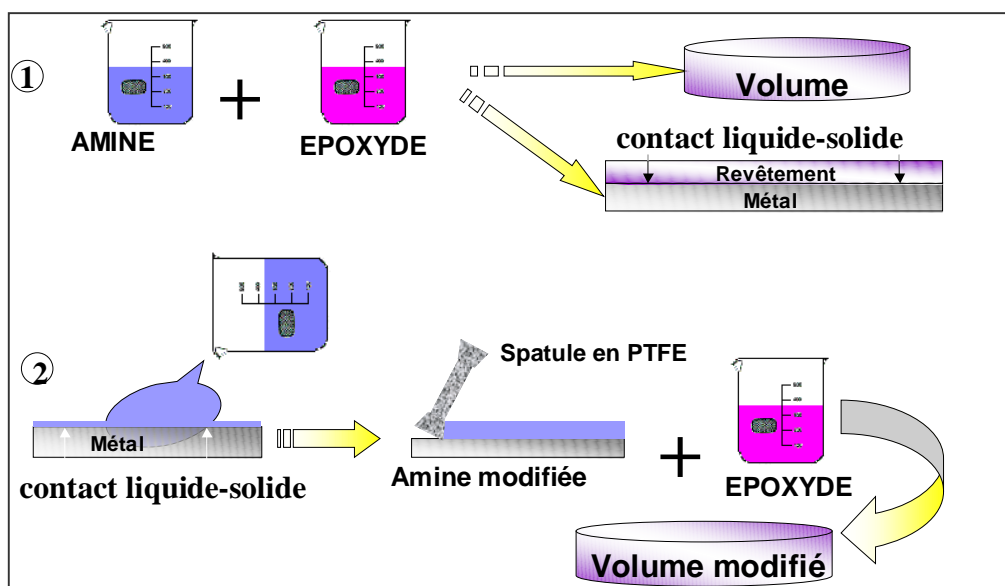


Figure II-11 : Méthode générale de préparation des différents types d'échantillons

### 3. Les cycles de polymérisation

Le cycle de polymérisation de l'IPDA a été optimisé par de précédents auteurs [5, 99, 100]. La Figure II-12 présente les thermogrammes (obtenus lors d'analyses thermiques) des premier et second passages durant la polymérisation du système DGEBA / IPDA dans une capsule recouverte d'or pur. Lors du premier passage, la transition vitreuse (ou  $T_g$ ) du prépolymère époxyde puis le pic de polymérisation sont observés. Lors du second passage, la température de transition vitreuse est bien la  $T_{g\infty}$  (retrouvée lorsqu'un mélange DGEBA-IPDA est polymérisé en étuve suivant son cycle de polymérisation puis analysé en DSC), et aucun pic de polymérisation n'est retrouvé (la polymérisation est bien complète dès la fin du premier passage). Nous pouvons par ailleurs observer que le pic de polymérisation du système DGEBA / IPDA est " double " au premier passage (Figure II-12), comparé aux pics de polymérisation des autres systèmes époxyde-amine étudiés. Deux hypothèses peuvent alors être évoquées : les réactivités des deux amines de l'IPDA peuvent être différentes (alors que celles des autres diamines, symétriques, seraient égales), ou bien le système DGEBA-IPDA subit, pendant la montée en température une série de vitrification-dévitrication. L'analyse DSC est en fait une montée en température de  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Nous pouvons observer sur la Figure II-12, la  $T_g$  du système avant polymérisation (autour de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Dès le début de la réaction, la  $T_g$  augmente, pouvant devenir supérieure à la température du four. Dès lors, lorsque la température du four augmente, une transition vitreuse peut être observée, faisant un épaulement sur le thermogramme. Pour vérifier cette hypothèse, des analyses DSC ont été effectuées à différentes vitesses (Figure II-13). L'épaulement est alors présent à  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , mais pas à  $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'hypothèse de vitrification-dévitrication est alors confirmée, car à grande vitesse de chauffe, les courbes de transition vitreuse du système et de température du four ne se croisent pas : la  $T_g$  n'est jamais supérieure à la température du four, et le pic exothermique de polymérisation n'a pas d'épaulement.

Par analogie au cycle de l'IPDA, les cycles de polymérisation des autres systèmes époxyde-amine ont pu être choisis (Figure II-14) afin qu'après ces cycles, la valeur de la  $T_g$  soit maximum (comme dans le cas de l'IPDA, la  $T_g$  après le cycle de polymérisation choisi, et la  $T_g$  en second passage ou troisième passage en DSC doivent être identiques). De plus, le pic exothermique associé à la chaleur de réaction lors d'une polymérisation ne doit plus être détectable : cette méthode permet de vérifier que les cycles choisis sont appropriés.

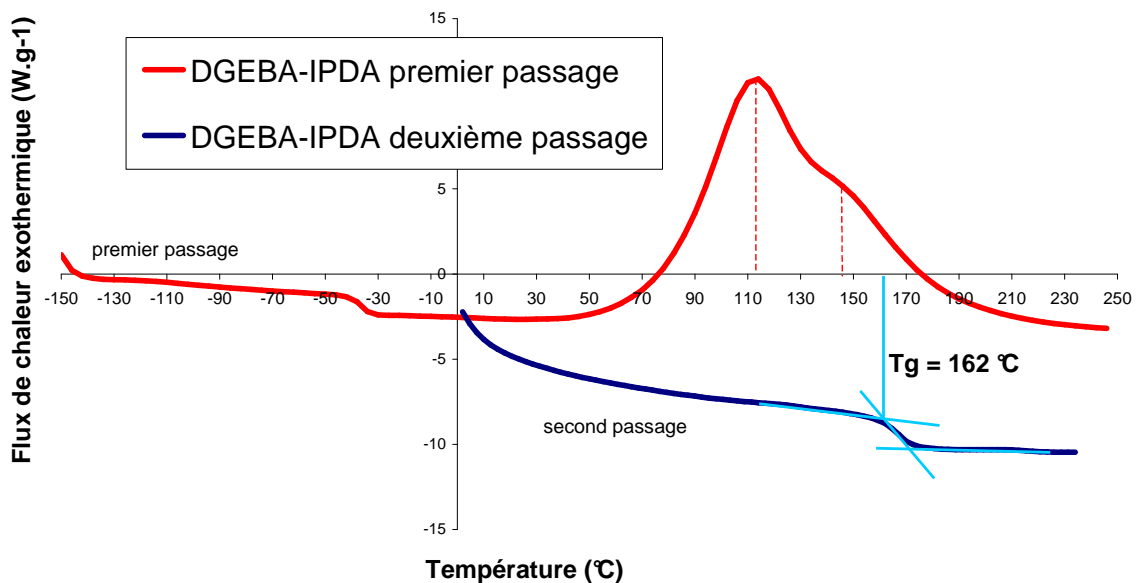


Figure II-12 : Polymérisation du système DGEBA / IPDA dans une capsule d'or, premier et second passage

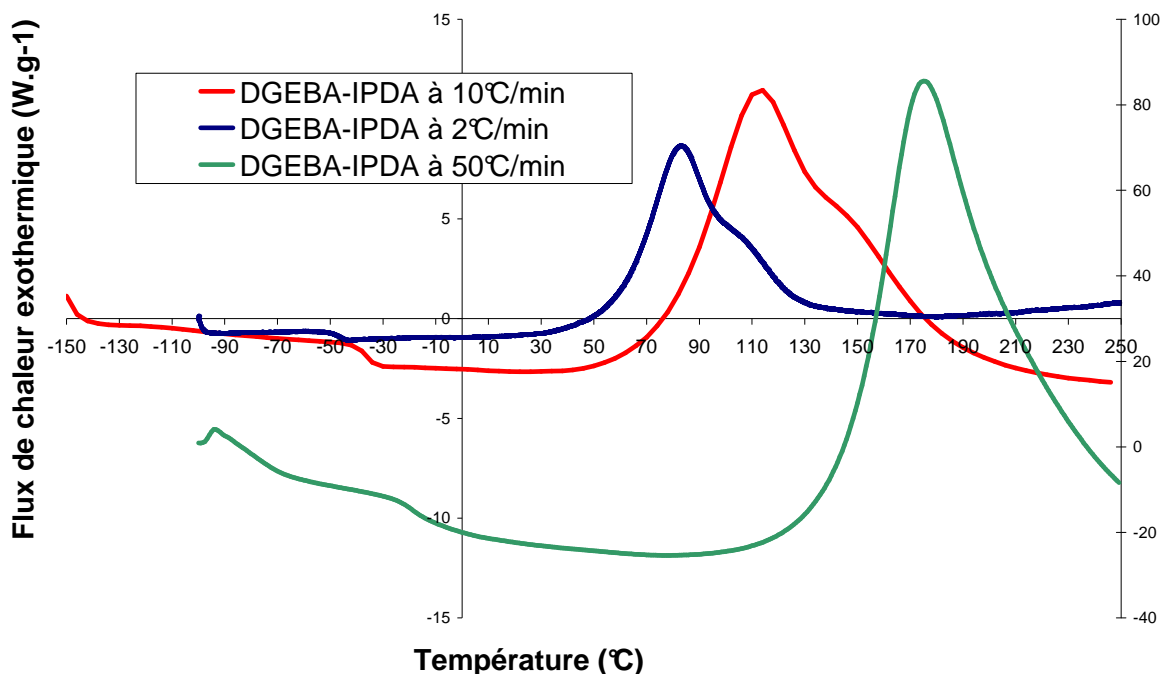


Figure II-13 : Polymérisation du système DGEBA / IPDA à trois vitesses

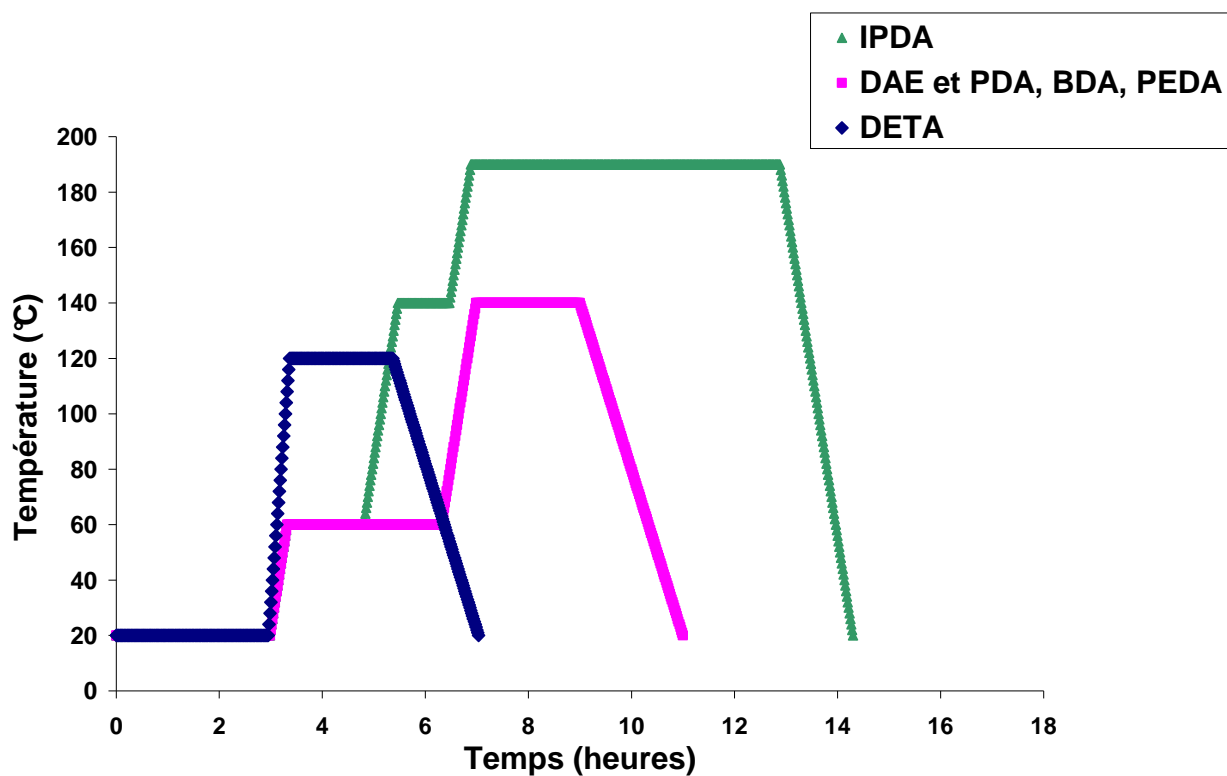


Figure II-14 : Cycles thermiques choisis pour la polymérisation des revêtements

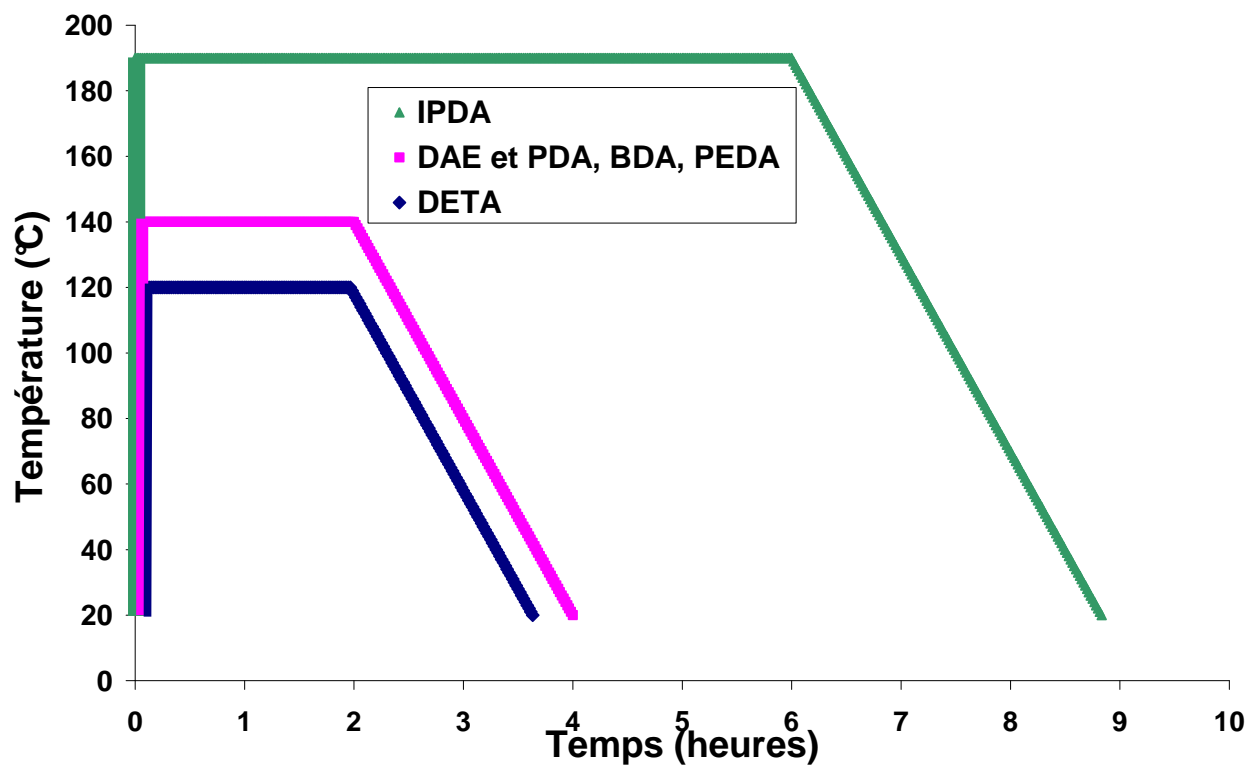


Figure II-15 : Cycles de polymérisation flash



Ainsi, dès la fin de la préparation de nos échantillons, ceux-ci sont placés dans une étuve programmable pour réaliser le cycle thermique approprié (Figure II-14), afin de s'assurer de la polymérisation complète de chacun des systèmes. Avant la montée en température de l'étuve, une étape de trois heures à température ambiante est observée, quel que soit le système utilisé ; à température ambiante, le système le plus réactif (DGEBA-DETA) gélifie en une heure environ. La réaction des amines avec les surfaces métalliques est alors prépondérante, car le mélange de monomères reste peu visqueux avant la gélification. A haute température, la polymérisation prédomine. La gélification des systèmes époxyde-amine est alors très rapide, et empêche toute diffusion d'ions métalliques ou de complexes organométalliques. La polymérisation des systèmes époxyde-amine est donc en compétition avec la dissolution du métal par le monomère amine. C'est pourquoi il existe pour chaque amine une polymérisation " flash ", visant à limiter la formation de l'interphase en introduisant directement nos échantillons dans une étuve préchauffée, après application du mélange de monomères (Figure II-15). Après refroidissement ( $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  dans l'étuve), nous mesurons l'épaisseur ( $h_t$ ) des substrats revêtus à l'aide d'un micromètre (Digital Linear Gauge, modèle EG-100) ayant une précision de  $\pm 4\text{ }\mu\text{m}$  et nous en déduisons l'épaisseur totale des revêtements ( $h_f = h_t - h_s$ ).

### C. Méthodes de caractérisation

Différents appareillages ont permis la caractérisation des systèmes époxyde-amine / surface métallique. En voici une liste exhaustive.

#### 1. Analyse thermique différentielle (ATD-DSC)

Nous déterminerons les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et l'enthalpie de réaction ( $\Delta H$ ) éventuelle pour des films ou des polymères en volume grâce à l'analyse thermique différentielle. La température de l'échantillon est comparée en permanence à la température d'une référence. L'échantillon et la référence sont placés dans le même four, dont la température varie linéairement avec le temps. La différence de température entre l'échantillon et la référence ( $\Delta T$ ) est alors mesurée, en fonction de la température de programmation. La référence est une capsule vide. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. Nous avons effectué, à l'aide d'un système DSC 30 de Mettler-Toledo SA, des balayages en température allant de  $-100^{\circ}\text{C}$  à  $250^{\circ}\text{C}$  à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'appareillage est calibré avec de l'indium, du zinc et du plomb ; la vérification du calibrage se fait avec l'indium ( $T_f = 156,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\Delta H = 28,45\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Des morceaux de

polymère sont prélevés (environ 20 mg de produit), et sont introduits dans une capsule en aluminium de 40  $\mu\text{L}$  munie d'un couvercle percé, puis pesés avec une balance Mettler–Toléro ayant une précision de  $\pm 1 \mu\text{g}$ . La chaleur de réaction ( $\Delta H$ ) est directement reliée au  $\Delta T$  par la formule :  $\Delta H = C_p \cdot \Delta T$  où  $C_p$  est la capacité calorifique de l'appareillage (four et capsule de référence). Ainsi est-il possible de tracer les courbes de variation de l'enthalpie en fonction du temps, ou de la température de l'échantillon.

Différentes déterminations de la  $T_g$  existent ; nous avons choisi de prendre la valeur "onset" comme température de transition vitreuse : elle correspond à l'intersection de la ligne de base et de la tangente passant par le point d'inflexion c'est à dire au " commencement de la transformation " (Figure II-16). La détermination de la température de transition vitreuse est ainsi réalisée à  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

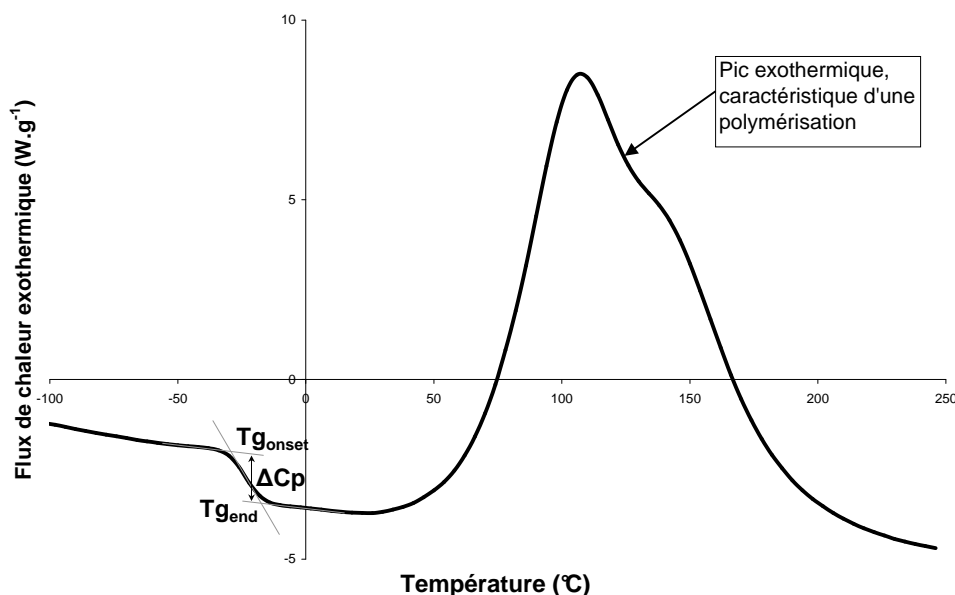


Figure II-16 : Exemple de thermogramme

## 2. Résonance Magnétique Nucléaire en phase liquide (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est une méthode d'analyse mettant en jeu les propriétés magnétiques des noyaux, principalement celles du proton ou du carbone (mais nous verrons que l'analyse de l'aluminium, entre autres, est possible). Un fort champ magnétique est appliqué au matériau. Les moments magnétiques nucléaires des noyaux vont s'aligner dans ce champ. Un deuxième champ, alternatif et faible, est appliqué perpendiculairement au premier. Le moment nucléaire du noyau va alors être déstabilisé et son retour à l'équilibre va conduire à l'absorption d'énergie [101]. Les noyaux vont résonner à des fréquences légèrement distinctes dépendant de

l'environnement chimique de chacun des atomes, donnant lieu au phénomène de déplacement chimique  $\delta$ . Selon ce principe, nous pouvons nous attendre à ce que les amines libres et complexées présentent des déplacements chimiques différents. Nous pourrions ainsi calculer la variation de déplacement chimique  $\Delta\delta$  induite par les différents métaux complexant nos amines.

Pour mettre en évidence le phénomène de complexation, nous avons étudié les spectres de  $^{13}\text{C}$  de nos amines (DAE, DETA, IPDA) et de leurs complexes métalliques en solution dans l'eau deutérée, à 20 °C ou 30 °C à des concentrations de 2,5 % et 10 % massiques. L'eau deutérée a été dégazée avec  $\text{N}_2$  et les tubes RMN ont été conditionnés sous  $\text{N}_2$  (pour éviter toute carbonatation de nos amines). Les déplacements sont donnés par rapport à une référence standard qui est le TSPd4 pour nos solutions aqueuses. Les analyses ont été effectuées avec un appareil Bruker DRX 400, au centre RMN de la Fédération des Polyméristes Lyonnais (USR-59 / CNRS).

Nous avons enfin réalisé quelques essais de RMN de l'aluminium ( $^{27}\text{Al}$ ) à l'Université du Queensland (UQ – Brisbane - Australie). Deux appareils Bruker ont été utilisés : DRX 500 et DMX 750 haute résolution. Les échantillons placés dans le DMX 750 n'ont pas été dilués pour augmenter la sensibilité de l'appareillage.

### 3. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge

La spectrométrie vibrationnelle infrarouge à transformée de Fourier permet un accès direct aux informations moléculaires, en particulier à la nature chimique, des matériaux analysés. Sous l'effet d'un rayonnement exciteur, les molécules de l'échantillon vont subir des changements d'état vibrationnel à des fréquences de vibration caractéristiques à chaque groupement moléculaire. Cette technique présente l'avantage d'être non destructrice et relativement simple à mettre en oeuvre. La spectrométrie infrarouge est aujourd'hui très répandue dans le domaine des polymères et des composites, grâce aux immenses progrès réalisés au niveau de l'instrumentation et à la diversité des montages expérimentaux disponibles, qui permettent d'analyser nos produits sous les formes les plus variées ( liquides, films, poudres, substrats revêtus).

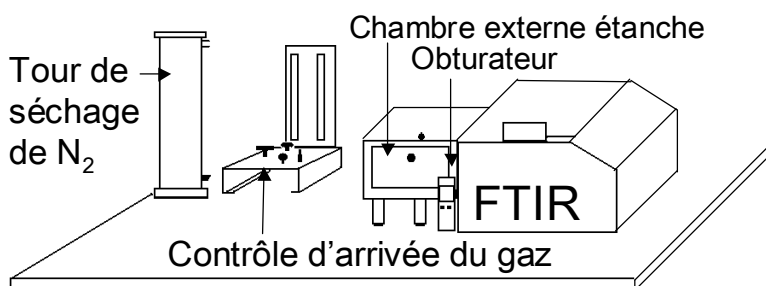
Quatre techniques ont été employées :

- Les mesures en **transmission** ont été réalisées à l'aide d'un système Magna-IR<sup>TM</sup> de Nicolet, modèle 550. Le détecteur DGTS a été utilisé. Le traitement informatique se fait à l'aide du logiciel OMNIC<sup>TM</sup> de Nicolet. Les spectres sont enregistrés entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Pour augmenter le rapport signal / bruit tout en gardant un temps d'acquisition du spectre raisonnable (de l'ordre de trois à quatre minutes par échantillon), 256 balayages ont été effectués. Pour les

solutions (liquides), la transmission se fait au moyen de deux pastilles de KBr, transparentes aux rayons moyens infrarouges (le spectre de référence est celui des pastilles de KBr seules, sans échantillon), tandis que pour les échantillons solides, une pastille a été préparée à partir d'un mélange de poudre de KBr additionnée de 1% en masse de poudre du produit à analyser (le spectre de référence est une pastille préparée à cet effet, sans échantillon). Le moyen infra-rouge a surtout été utilisé pour étudier la variation d'intensité de bande des éthers, alors que les bandes des fonctions amine et époxyde sont plus facilement identifiables en proche infra-rouge.

- Les mesures proche infra-rouge (**P-IRTF**, ou **NIR-TF**) ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre EQUINOX 55 (Bruker) avec le logiciel OPUS. Les spectres sont enregistrés sur la plage  $4000 - 8000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Pour augmenter le rapport signal / bruit, 128 balayages ont été effectués. Les mesures en transmission sont réalisées sur des liquides contenus dans des cuves en quartz de 2 mm d'épaisseur ou sur des films polymérisés de  $50 \mu\text{m}$  à 2 mm d'épaisseur. Les films sont directement analysés après décolllement du substrat métallique par simple pliage du métal revêtu. Le spectre de référence est celui d'une cuve vide (pour les liquides) ou du faisceau direct (pour les films).
- Pour analyser les films minces sur leur support métallique nous avons utilisé la spectroscopie de réflexion infra-rouge à incidence rasante, à transformée de Fourier (**FT-IRRAS**) : le faisceau incident est réfléchi sur la surface métallique (jouant le rôle de miroir), recouverte de matériau absorbant (pollution, film organique ou minéral, revêtement ...). Au cours de la traversée de ce dernier, une partie de rayonnement infra-rouge est absorbée, ce qui conduit à son spectre d'absorption caractéristique. Elle renseigne sur l'orientation spatiale des molécules chimisorbées [102]. L'IRRAS, de par sa sensibilité et son absence d'effet destructeur, est bien adaptée à l'étude des couches minces de polymères adsorbées. L'appareillage est le même que celui utilisé pour l'étude d'échantillons en transmission en moyen infra-rouge (système Magna-IR<sup>TM</sup> de Nicolet, modèle 550), avec le détecteur MCT (A). Un jeu de quatre miroirs, fourni par SPECAC (ref 501-0891), est utilisé ici afin de fixer l'angle d'incidence à  $84^\circ$ . Le spectre de référence est celui du substrat nu.
- Les expériences d'**émission FTIR** ont été effectuées à l'Université Technologique du Queensland (QUT – Brisbane – Australie). L'appareil utilisé est un Bio Rad FTS 7 équipé d'un détecteur MCT, converti en appareil d'émission FTIR par addition d'une chambre externe étanche en plexiglas. Cette chambre externe abrite un four en graphite, dans lequel un

plot en aluminium ou en titane est placé. Notre échantillon d'amine liquide est ensuite déposé sous forme de goutte sur le plot choisi. L'enceinte comprend aussi un thermocouple, un miroir collimateur et une arrivée de gaz (l'enceinte se trouve sous atmosphère inerte d'azote). Le dispositif général est présenté Figure II-17. Les expériences ont été effectuées à 80°C (température minimale admise en émission infra-rouge, pour limiter l'évaporation de nos amines).



**Figure II-17** : Dispositif expérimental de l'émission infra-rouge

- Des cartographies infra-rouge ( $\mu$ FTIR) en transmission ont été réalisées à l'aide d'un microscope FTIR Imaging Spotlight 300 (Perkin Elmer<sup>TM</sup>). Un plot d'époxyde-amine, polymérisé sur un substrat d'aluminium forme nos échantillons de flexion trois points (cf. Chapitre II : C.12.a). Dès lors, il est possible, après le test, de couper une tranche de 200  $\mu$ m à 500  $\mu$ m d'épaisseur, au moyen d'une scie diamantée, perpendiculairement à la surface métallique (Figure II-18). Cette tranche est ensuite analysée en transmission par microscopie infra-rouge. Les spectres infra-rouges sont collectés le long d'une ligne perpendiculaire à la surface métallique. Sur la Figure II-19, un spectre FTIR est enregistré en chaque point traversé par le faisceau infra-rouge : il est alors possible d'exposer les résultats sous forme de cartographie. Sur la Figure II-19, les variations de couleur sur la cartographie centrale représentent les variations du rapport des pics époxyde sur référence.

D'après la notice du microscope infra-rouge D66545 Perkin Elmer utilisé, la résolution nominale en mode image est de 6,25  $\mu$ m par pixel. Les spectres sont enregistrés sur la plage 3000-7800  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 16  $\text{cm}^{-1}$ . Pour augmenter le rapport signal / bruit, 16 balayages ont été effectués.

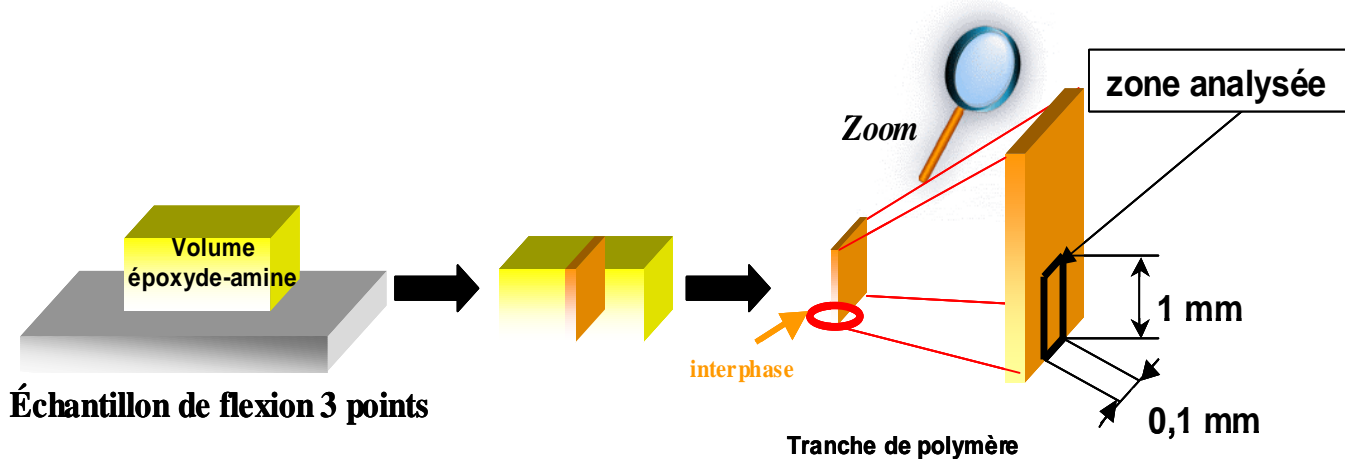


Figure II-18 : Préparation des échantillons de microscopie infra-rouge

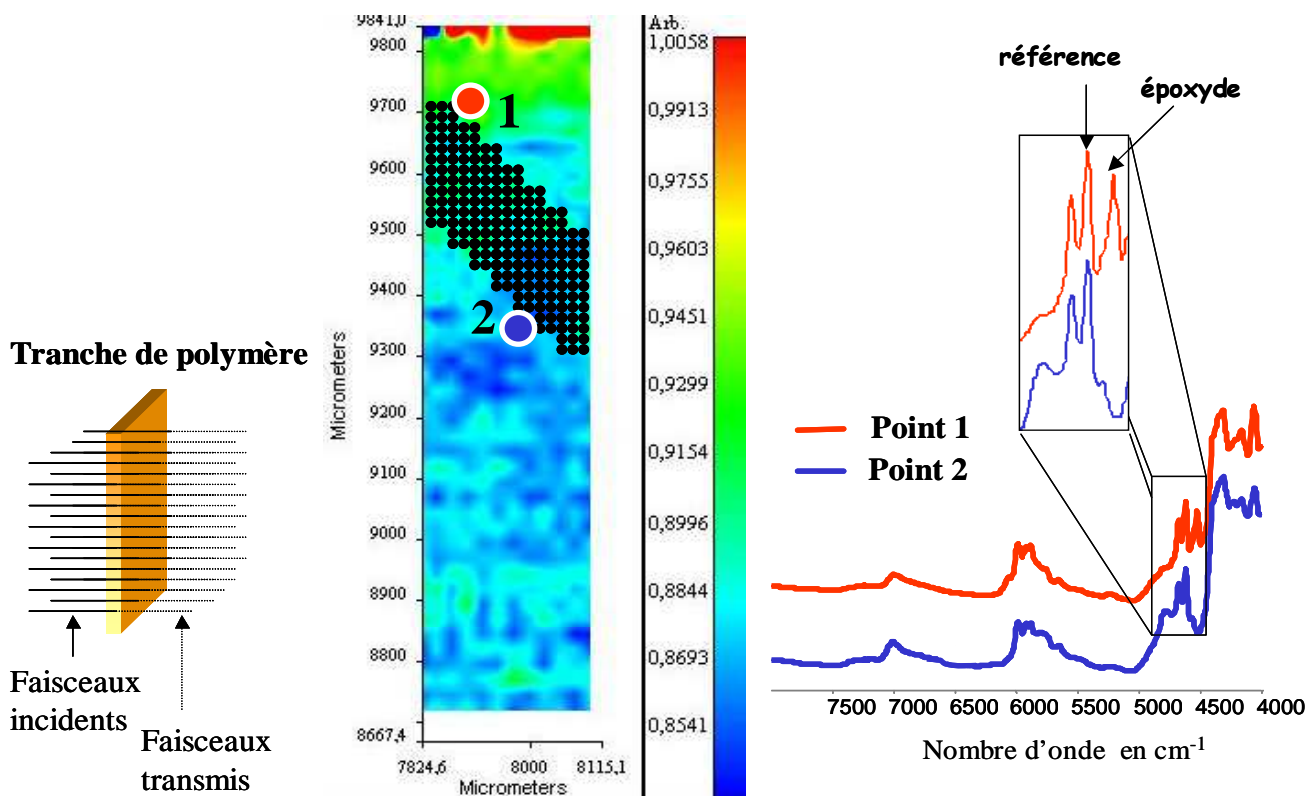


Figure II-19 : Principe du microscope infra-rouge

#### 4. Microscopie Optique Polarisante (MOP)

La fusion des cristaux d'IPDA modifiée ou de l'IPDA carbonatée solide a été observée entre deux plaques de verre, en utilisant une platine chauffante Mettler FP 82, couplée avec une unité FP 90, sous microscope optique polarisant (Laborlux 12 POLS de Leica équipé d'une caméra vidéo CCD-IRIS de Sony). Les cristaux ont été chauffés de 25 °C à 100 °C à la vitesse 10 °C.min<sup>-1</sup>. Des polymérisations ont aussi été réalisées sous microscope de 20 °C à 250 °C, afin d'observer la fusion éventuelle des cristaux au sein du réseau gélifié.

#### 5. Diffraction des rayons X (DRX)

##### a) Diffraction de monocristaux

La diffraction des rayons X (DRX) nous a permis d'étudier les structures cristallographiques de nos composés organométalliques. Leur taille initiale (1 µm de diamètre et 50 µm de long, sous forme de fines aiguilles) ne nous permettant pas d'analyser nos cristaux, nous avons dû procéder à une recristallisation. Les cristaux d'IPDA modifiée ont été dissous dans de l'eau distillée puis recristallisés par évaporation très lente (cf Figure IV-29, Chapitre IV : E.1.a), page 122) de cette eau à température ambiante pour obtenir des cristaux d'un millimètre de long environ. Ces gros cristaux ont été examinés au microscope optique polarisant (MOP) : une extinction a pu être mise en évidence, ce qui signifie que ces cristaux sont des monocristaux. Dès lors, ils ont été analysés par diffraction des rayons X. Le diffractomètre utilisé est un Nonius Kappa CCD : les analyses ont été réalisées à basse température, pour limiter la carbonatation des cristaux par le CO<sub>2</sub> de l'air (cf Chapitre I : E.3) d'une part, et leur fusion d'autre part.

##### b) Diffraction de poudre aux grands angles (WAXS)

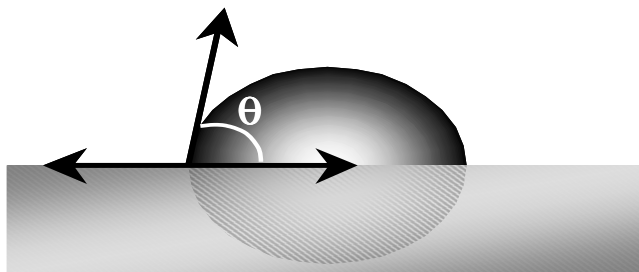
Les solides d'IPDA carbonatée ne s'éteignent jamais sous MOP : la diffraction de poudre aux grands angles (WAXS) a alors été utilisée pour caractériser ces solides, et les comparer aux cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium, avant recristallisation. Les mesures ont été réalisées au centre de diffractométrie Henri Longchambon de l'Université Claude Bernard Lyon I, sur un diffractomètre Siemens® D500, équipé d'un goniomètre à géométrie Bragg-Brentano. Une cathode de cuivre est utilisée comme source des rayons X ( $\lambda = 15,4 \text{ nm}$ ). D'après la loi de Bragg ( $\lambda = 2d \cdot \sin \theta$ ), l'ensemble des distances réticulaires de l'échantillon est accessible en faisant varier l'angle d'incidence  $\theta$ . Le logiciel XRD Eval permet de comparer les spectres obtenus.

## 6. pHmétrie

Le pKa des amines utilisées a été déterminé lors de dosages pHmétriques (par de l'acide chlorhydrique molaire), par la méthode des tangentes. Le pHmètre employé est le PHM210 de Radiometer Analytical ; il fait partie de la gamme MeterLab®. L'électrode combinée est une PHC 3005.9 de Meterlab. L'étalonnage se fait à l'aide de solutions étalons tamponnées à pH 7 et 10. Toutes les mesures et étalonnages sont réalisés à température ambiante (25°C environ).

## 7. Goutte sessile

Nous déterminerons la mouillabilité de nos substrats par différentes amines grâce au test de la goutte sessile (ou test de la goutte posée). L'expérience consiste à déposer délicatement une goutte d'amine sur l'un de nos substrats et à mesurer l'angle de contact que forme la goutte avec le substrat (Figure II-20) et ce, dès les premières secondes (pour s'affranchir des problèmes de cinétique et de dissolution éventuelle). Toutes les mesures sont réalisées à température ambiante. L'appareil utilisé pour effectuer cet essai est un DIGIDROP, Contact Angle Meter, de GBX, muni d'une caméra CDD 2/3". Le traitement informatique se fait à l'aide du logiciel WINDROP++.



**Figure II-20** : Schéma de mesure de l'angle de contact ( $\theta$ ) entre un liquide et un substrat rigide

## 8. Spectroscopie de flamme (ICP)

Pour déterminer la concentration en ions métalliques dans les différentes amines modifiées, la spectroscopie de flamme (ou Inductively Coupled Plasma spectroscopy) a été utilisée. L'appareil ICP simultané VISTA de chez VARIAN est doté d'un détecteur CCD nouvelle génération et d'un générateur de 40 MHz SES 70908 pixels. Le domaine de longueur d'onde est de 167 à 785 nm. Les éléments traces et les majeurs peuvent être déterminés simultanément grâce à la technologie AIT ; il est alors possible de doser 60 éléments en moins d'une minute. L'eau distillée a été utilisée comme solvant (chaque échantillon (de 1 à 100 mg) a été dilué dans 50 mL d'eau distillée). Les mesures ont été effectuées au CECM (Centre d'Etude de Chimie Métallurgique) de Vitry.



## 9. Microscope électronique à balayages (MEB)

Dans le microscope électronique à balayage, un faisceau très focalisé d'électrons monochromatiques, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions. Ces dernières sont détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. Pour observer nos cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium, nous avons utilisé un microscope PHILIPS XL 20, avec une tension d'accélération des électrons de 20 keV, sous un angle d'incidence (tilt) de 15°, et sous un vide de l'ordre de  $10^{-5}$  Pa. Les cristaux ont été collés sur un socle d'observation au moyen d'une pastille de carbone autocollante. Afin de minimiser les effets de charge éventuels, une couche très mince de carbone est évaporée sur nos échantillons. Les échantillons sont alors rendus conducteurs par le carbone, plutôt que par l'or (la métallisation à l'or peut paraître plus habituelle). En effet, ces mêmes échantillons sont analysés par microsonde électronique de Castaing dont le principe (explicité ci-après) est la détection des radiations X. Le carbone absorbe moins les radiations X que l'or, rendant les analyses par microsonde électronique de Castaing plus précises.

## 10. Microsonde électronique de Castaing

La microsonde de Castaing (en anglais Electron Probe MicroAnalysis, EPMA) est une méthode d'analyse élémentaire inventée en 1951 par Raymond Castaing. Elle consiste à bombarder un échantillon avec des électrons, et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation. En effet, certains électrons cèdent une partie de leur énergie cinétique à l'atome, provoquant l'éjection d'un électron de l'atome ; l'atome est dit " excité ". Si l'électron éjecté est proche du noyau de l'atome, un électron périphérique va le remplacer (l'atome se désexcite), et ce faisant, il va émettre un photon. Du fait de l'énergie de transition, ce photon va appartenir au domaine X.

L'analyse du rayonnement X peut se faire :

- par dispersion de longueur d'onde (ou WDS pour wavelength dispersive spectroscopy), c'est-à-dire que les photons X sont séparés par diffraction sur un cristal monochromateur.
- ou bien par dispersion de l'énergie (ou EDS pour energy dispersive spectroscopy). Le détecteur est alors un semi-conducteur (SiLi) qui produit des pics de tension dont les intensités seront proportionnelles aux nombres de photons émis.

Nous avons utilisé une microsonde Camebax (de marque Cameca). Le détecteur EDS est un KeveX super Quantum Mark 5, dont la surface active est  $10 \text{ mm}^2$ , la résolution

garantie est 138 eV sur MnKa, et la détection est possible à partir du bore. L'analyseur EDS est un Noran, Voyageur III. Les cristaux analysés ont été collés sur un socle d'observation au moyen d'une pastille de carbone autocollante, puis ils ont été recouverts d'une couche conductrice de carbone, de quelques nanomètres d'épaisseur.

## 11. Granulométrie (DLS ou Dynamic Light Scattering )

Les rayons de giration de la DETA et de la DETA modifiée par l'aluminium ont été mesurés par un instrument à diffusion dynamique de la lumière (DLS) Zêtasizer Nano de Malvern. Ces analyses ont été effectuées à l'Université du Queensland (Brisbane, Australie).

## 12. Flexion trois points

### a) Mesure de l'adhérence : la force maximale à la rupture

Cette méthode de caractérisation permet de quantifier l'adhérence des vernis sur les substrats : le test utilisé est conforme à la norme ISO 14679-1997. Parmi les tests d'adhérence couramment utilisés [35, 60], le test flexion trois points a été choisi, alors que MONTOIS a exclusivement utilisé le clivage en coin [24], que MEILLER [103] a utilisé le test TDCB (en anglais, Tapered Double Cantilever Beam), et que BOUCHET a utilisé en parallèle le test de flexion trois points et le test TDCB [6, 15].

En effet, le test de flexion trois points, de par la géométrie appropriée de l'échantillon, est sensible aux variations des propriétés physico-chimiques de l'interphase présente dans les systèmes collés ou peints [104-106]. Lors de la mise en flexion, le plot de polymère (de dimensions constantes : 25 mm de long, 5 mm de large, et un volume de 0,5 mL) moulé au centre du substrat préalablement ébavuré (Figure II-21), induit une discontinuité de rigidité au droit de ce dernier. L'amorçage de la rupture se produit à cet endroit exactement, car le taux de contraintes y est maximal. Le dépôt du mélange de prépolymère est réalisé à l'aide d'une seringue. Sa forme parallélépipédique est obtenue à l'aide d'un moule en silicone, réalisé à cet effet à partir de silicone visqueux rhodorsil® RTV 3240 PC de Rhodia. Le moule en silicone ainsi réalisé est pressé sur les substrats par serrage de deux plaquettes métalliques (Figure II-22). Le mélange époxyde-amine est déposé dans chaque cavité à l'aide d'une seringue.

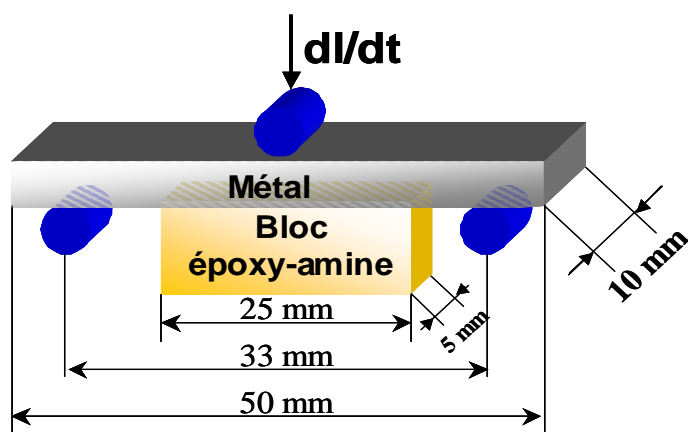


Figure II-21 : Géométrie des échantillons

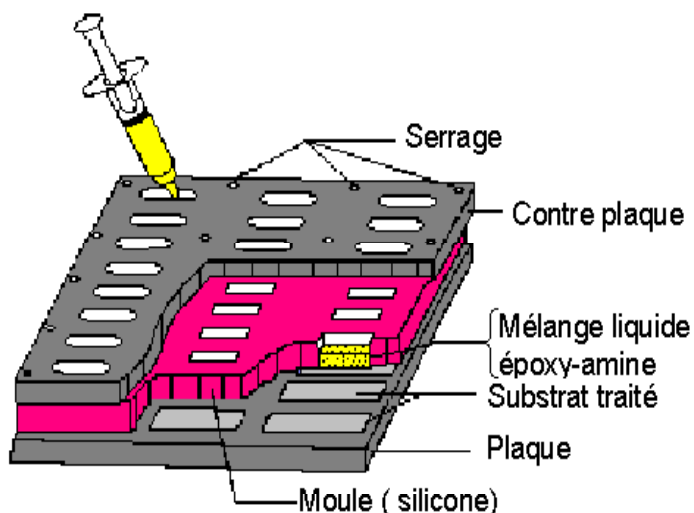
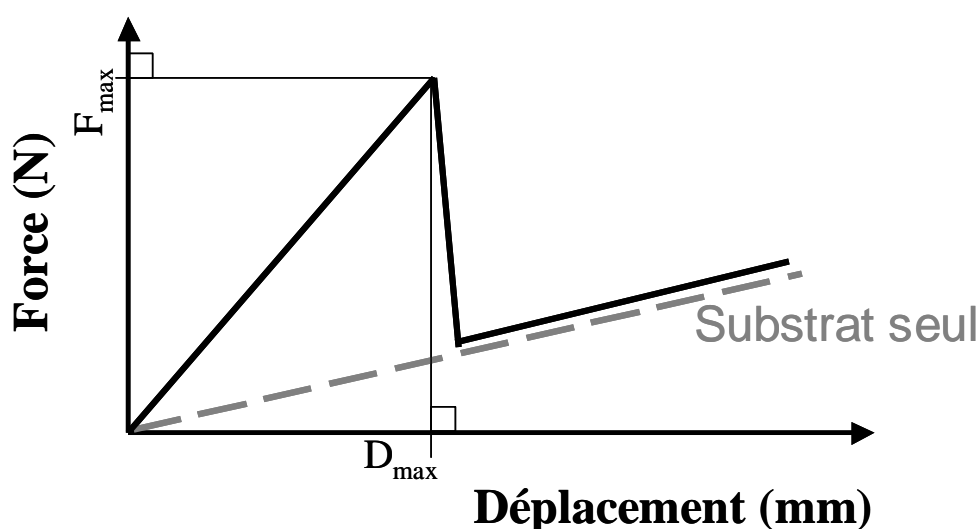


Figure II-22 : Moule en silicone et plaques d'aluminium utilisés pour la fabrication des échantillons de flexion 3 points

La polymérisation est effectuée dans une étuve selon le cycle thermique approprié au système (Figure II-14 et Figure II-15). Le démoulage demande alors un soin particulier, pour n'amorcer aucune fissure, qui fausserait l'essai. Les échantillons sont donc démoulés en appuyant sur le plot et non en tirant sur le substrat. Entre la sortie de l'étuve et le test de flexion trois points, les échantillons sont stockés dans une pièce à température contrôlée (23 °C), dans un dessiccateur, où ils sont protégés de l'humidité par des sachets déshydratants de silica gel.

L'essai consiste à appliquer, via un poinçon de 12mm de diamètre, une sollicitation à vitesse constante, au centre de l'éprouvette reposant sur deux points d'appuis de 6mm de

diamètre, distants de 33 mm. La réaction à la déformation de l'éprouvette est alors mesurée par l'intermédiaire d'un capteur de force (1000 N, de sensibilité  $\pm 0,1$  N et de raideur  $1,1 \cdot 10^7$  N.m<sup>-1</sup>) associé à une chaîne de mesures et d'acquisitions des données. La courbe force / déplacement est enregistrée et visualisée en temps réel. La vitesse de déplacement de la traverse mobile est de 0,5 mm.min<sup>-1</sup>. L'essai est réalisé dans une pièce dont la température et l'humidité relative sont contrôlées ( $23 \pm 2$  °C, HR  $55 \pm 5$  %). Nous obtenons alors une courbe force / déplacement ( $D=f(F)$ ). Parmi l'ensemble des paramètres accessibles, nous ne nous intéresserons qu'à la force maximale à la rupture ( $F_{\max}$ , Figure II-23) pour caractériser l'adhérence, à condition, bien entendu, que la rupture s'amorce à l'interface polymère / substrat. La force maximale à la rupture est en effet le paramètre le plus représentatif de l'initiation de la rupture, car elle reste quasiment constante, même si les plots de polymère d'une même série d'échantillons ont des largeurs et des volumes légèrement différents [104].

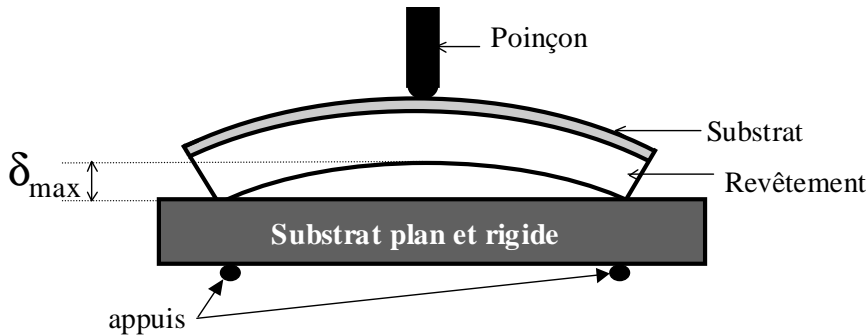


**Figure II-23** : Courbe force / déplacement

### b) Mesure des contraintes résiduelles

Après la sortie de l'étuve, les échantillons d'aluminium revêtus présentent une courbure concave ou convexe du côté du revêtement. La nature des contraintes résiduelles est déterminée par le sens de la courbure des échantillons revêtus [107, 108]. La détermination du taux de contraintes résiduelles (modèle bicouche ou tricouche) nécessite l'évaluation du rayon de courbure initiale ( $R_1$ ) par la mesure de la flèche ( $\delta$ ) des systèmes revêtus. Uniquement des contraintes de compression sont obtenues pour l'ensemble de nos systèmes.

Pour mesurer la déflexion ( $\delta_{\max}$ ) présentée par les substrats revêtus, nous avons utilisé une machine de traction (Figure II-24). Le test est réalisé dans un local où la température et l'humidité relative sont contrôlées ( $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , HR  $55 \pm 5 \%$ ).



**Figure II-24** : Schéma illustrant le substrat revêtu, placé sur un substrat plan et rigide, destiné à la mesure de déflexion maximale ( $\delta_{\max}$ ).

Notre dispositif expérimental est constitué d'une machine de flexion trois points (FLEX3 de Techlab, Metz, France) équipée d'un capteur de force de 50 N (pleine échelle), de raideur  $2,2 \cdot 10^5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ , et de sensibilité 0,005 N. Pour ce faire, le substrat revêtu est placé sur un matériau ayant une géométrie plane (pour déterminer exactement  $\delta_{\max}$ , lorsque la surface inférieure du substrat revêtu entre en contact, pendant la sollicitation, avec la surface supérieure du matériau) et une rigidité infinie (la déformation du capteur doit être supérieure à celle du substrat plan : la raideur du capteur doit donc être inférieure à celle du substrat plan). Nous obtenons alors une courbe force/déplacement ( $F=f(D)$ ). La déflexion maximale ( $\delta_{\max}$ ) est obtenue lorsque la surface inférieure du substrat revêtu entre en contact, pendant la sollicitation, avec la surface supérieure du substrat plan et rigide : à cet instant, une bifurcation de la courbe se produit (Figure II-25). Au-delà de ce point, c'est la rigidité du capteur qui est mesurée.

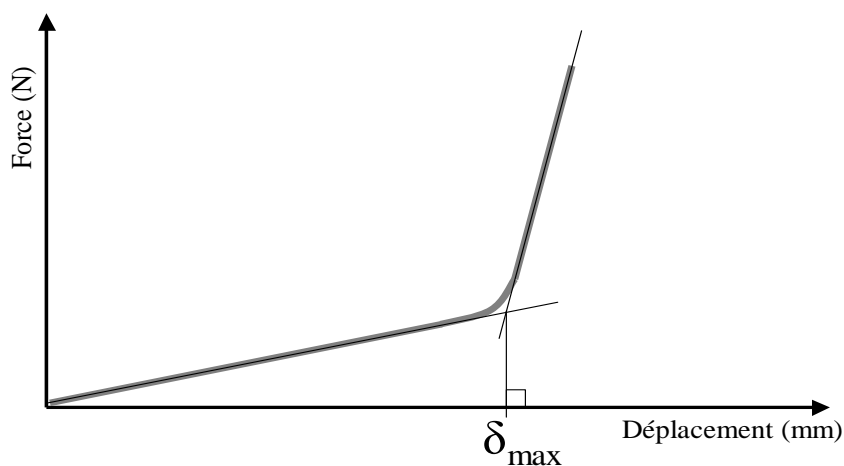
L'expression du rayon de courbure initial du système est alors donnée par :

$$R_1 = \frac{L^2}{8 \delta_{\max}} \quad (\text{II-2})$$

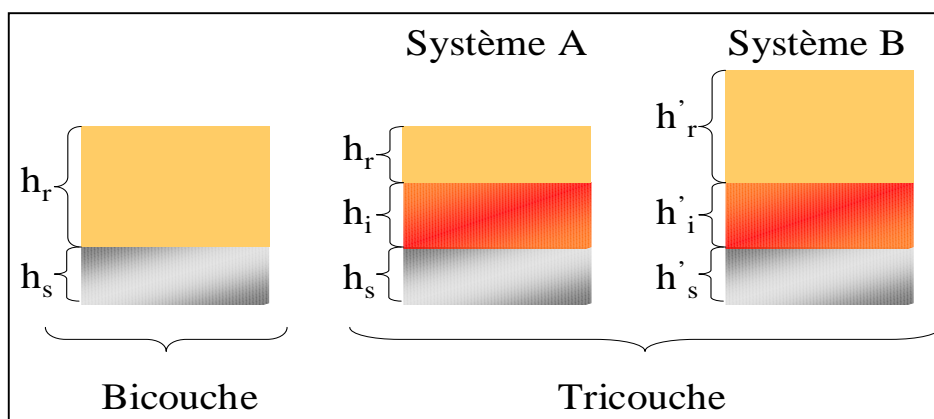
avec  $L$  : longueur de l'échantillon

et l'hypothèse  $L \gg \delta_{\max}$

L'utilisation de cette expression, nous permet d'évaluer le rayon de courbure initiale ( $R_1$ ) du système revêtement / substrat (dans le cas d'un bicouche) ou revêtement-interphase / substrat (dans le cas d'un tricouche), à partir de la mesure de la déflexion maximale ( $\delta_{max}$ ) présentée par l'échantillon à sa mi-portée ( $L/2$ ). On obtient alors les contraintes résiduelles à l'interface revêtement / substrat en appliquant les équations de BENABDI [109, 110]. Dans le cas d'un tricouche, la détermination des contraintes résiduelles à l'interface interphase / métal passe par la résolution d'équations à deux inconnues. Dès lors, deux équations sont nécessaires : il faut considérer 2 systèmes A et B (Figure II-26), dont les épaisseurs totales des revêtements (interphase + revêtement) sont différentes.  $R_1$  et  $R'_1$  sont alors mesurés pour les systèmes A et B respectivement. Les contraintes résiduelles à l'interface interphase / métal sont calculées grâce aux équations II-3 dans le cas d'un bicouche et II-4 dans le cas d'un tricouche.



**Figure II-25 :** Courbe force-déplacement du système revêtement/substrat placé sur un substrat plan et rigide



**Figure II-26 :** Représentation des systèmes bicouches et des systèmes tricouches

$$\sigma^{**} = -\frac{E_s h_s^2}{6 h_r R_1} \times \frac{1}{1+\alpha \beta} \times \left\{ 1+\beta (4 \alpha - 1)+\beta^2 \left[ \alpha^2 (\beta - 1)+4 \alpha +\frac{(1-\alpha)^2}{\beta+1} \right] \right\} \quad (\text{II-3})$$

$$\sigma^{**} = \frac{E_i}{6 R_1 R_1' (d_{ir}' d_{is}' - d_{ir}' d_{is}')} \times \frac{A_{sir}' R_1 (E_s h_s d_{is}' + E_r h_r d_{ir}') - A_{sir}' R_1' (E_s h_s d_{is}' + E_r h_r d_{ir}')}{E_s h_s + E_i h_i + E_r h_r} \quad (\text{II-4})$$

avec :

$E_{s,i,r}$  : module d'Young du substrat, de l'interphase et du revêtement, respectivement

$h_{s,i,r}$  : épaisseur du substrat, de l'interphase et du revêtement, respectivement

$h$  : épaisseur totale du système ( $h = h_s + h_i + h_r$ )

$R_1$  : rayon de courbure

$$\alpha = E_r/E_s$$

$$\beta = h_r/h_s$$

$$K_{is}' = \frac{h_s^2}{3} + \frac{h_s h_i'}{2} + \frac{h_i'^2}{3}$$

$$K_{ir}' = \frac{h_i'^2}{3} + \frac{h_i' h_r'}{2} + \frac{h_r'^2}{3}$$

$$K_{sr}' = \frac{h_s^2}{3} + \frac{h_s h_r'}{2} + \frac{h_r'^2}{3} + h_i' h_r'$$

$$d_{ir}' = E_s h_s \left[ E_i h_i' (h_s + h_i') + E_r h_r' (h_i' + h_i') \right]$$

$$d_{is}' = E_r h_r' \left[ E_i h_i' (h_i' + h_r') + E_s h_s (h_i' + h_i') \right]$$

$$d_{ir} = E_s h_s \left[ E_i h_i (h_s + h_i) + E_r h_r (h_i + h_i) \right]$$

$$d_{is} = E_r h_r \left[ E_i h_i (h_i + h_r) + E_s h_s (h_i + h_i) \right]$$

$$A_{sir}' = E_s^2 h_s^4 + E_i^2 h_i'^4 + E_r^2 h_r'^4 + 12 E_s h_s E_i h_i' K_{is}' + 12 E_i h_i' E_r h_r' K_{ir}' + 12 E_s h_s E_r h_r' K_{sr}'$$

$$A_{sir} = E_s^2 h_s^4 + E_i^2 h_i^4 + E_r^2 h_r^4 + 12 E_s h_s E_i h_i K_{is} + 12 E_i h_i E_r h_r K_{ir} + 12 E_s h_s E_r h_r K_{sr}$$

c) Mesure du module d'Young

Le module d'Young du revêtement (dans le cas du système bicouche) ou de l'interphase (dans le cas du système tricouche) est évalué à partir de la pente des courbes force-déplacement ( $F=f(d)$ ) dans la région de déformation linéaire des systèmes polymère /aluminium sollicités en flexion trois points [4, 111-113]. Une machine de flexion trois points (FLEX3 de Techlab, Metz, France) est utilisée. L'essai est illustré sur la Figure II-27 : il consiste à solliciter à vitesse constante l'éprouvette à mi-portée ( $L_j/2$ ) à l'aide d'un poinçon de 12 mm de diamètre. L'éprouvette destinée à la caractérisation est placée sur deux points d'appui (de diamètre 6 mm). La distance entre appuis est réglable dans la gamme de 4 à 150 mm. Le déplacement du poinçon est obtenu par un moteur pas à pas, commandé par un micro-ordinateur. Par ailleurs, la déflexion ( $\delta$ ) de l'éprouvette à mi-portée est calculée à partir du déplacement de la traverse ( $d$ ) en tenant compte de la raideur ( $k$ ) du capteur.



**Figure II-27** : Test de flexion trois points pour la mesure de modules d'Young

La déflexion ( $\delta$ ) est alors exprimée par :

$$\delta = d - F/k \quad (\text{II-5})$$

avec  $F$  : réaction à la déformation de l'éprouvette (en N)

$k$  : raideur du ressort (en  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$ )

Ainsi, il est possible de calculer la pente corrigée  $(P/\delta)_j$  pour une distance entre appuis ( $j$ ) par :

$$(F/\delta)_j = \frac{(F/d)_{\text{exp}}}{1 - \frac{(F/d)_{\text{exp}}}{k}} \quad (\text{II-6})$$

avec  $(F/d)_{\text{exp}}$  : pente mesurée à partir de la courbe force-déplacement enregistrée au cours de l'essai.



Lors de l'essai, nous enregistrons la réaction à la déformation de l'éprouvette, notée (F), par l'intermédiaire d'un capteur de force (solidaire du poinçon) de 50 N pleine échelle ayant une sensibilité de 0,005 N et une raideur de  $2,2 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$ , associé à une chaîne de mesures et d'acquisitions des données. L'enregistrement et la visualisation de la courbe force-déplacement sont réalisés en temps réel. La vitesse de déplacement de la traverse mobile (poinçon) est de  $0,1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . La pente des courbes force-déplacement en région de déformation linéaire est calculée à l'aide d'un programme de régression linéaire. Par ailleurs, le test est réalisé dans un local où la température et l'humidité relative sont contrôlées ( $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , HR  $55 \pm 5 \%$ ).

Pour chaque distance entre appuis ( $L_j$ ), la pente  $(F/\delta)_j$  des courbes force / déplacement est déterminée. Pour une section transversale rectangulaire ( $I=bh^3/12$ ), le module apparent  $(E_{\text{app}})_j$ , exprimé en MPa, est alors calculé à l'aide de :

$$(E_{\text{app}})_j I = \frac{L_j^3}{48} \left( \frac{F}{\delta} \right)_j \Rightarrow (E_{\text{app}})_j = \frac{L_j^3}{4bh^3} \left( \frac{F}{\delta} \right)_j \quad (\text{II-7})$$

avec  $L_j$  : distance entre appuis (en mm)

$b$  : largeur de l'échantillon (en m)

$h$  : épaisseur de l'échantillon (en mm)

Le module d'Young ( $E_0$ ) du composite (revêtement + substrat) est enfin déterminé à partir des courbes  $E_{\text{app}} = f(L_j/h)^{-1}$  lorsque  $(L_j/h)^{-1}$  tend vers zéro comme l'a suggéré RIPLING [114].

Le module d'élasticité longitudinal (module d'Young) du revêtement sans contrainte résiduelle (système bicouche plan) est obtenu à partir de la solution de l'équation du second ordre suivante [4, 113]:

$$E_r^2 (I_r S_r) + E_r (I_r E_s S_s + S_r E_s S_s H - X S_r) - X E_s S_s = 0 \quad (\text{II-8})$$

avec  $\mathbf{X} = (\mathbf{EI})_{\text{éq}}^* - \mathbf{E}_s \mathbf{I}_s$  et  $\mathbf{H} = (\mathbf{h}_r/2 + \mathbf{h}_s/2)^2$

Par ailleurs, BENABDI [109] a montré que les contraintes résiduelles pouvaient être négligées dans le calcul du module d'Young, ce qui justifie l'emploi de l'équation ci-dessus.

### 13. Rhéométrie

Nous avons voulu faire varier la viscosité de nos mélanges époxyde-amine. Pour cela, deux DGEBA (DER 332 et DER 330) de viscosités très différentes ont été mélangées (mélange effectué dans une étuve chauffée à 100 °C) dans diverses proportions. La viscosité du mélange a ensuite été mesurée dans un rhéomètre AR 1000 de TA instruments. Les analyses ont été réalisées avec une géométrie cône plan, à vitesse variable (entre 0,03 rad.s<sup>-1</sup> et 3000 rad.s<sup>-1</sup>) et à température ambiante.

**Rôle des interphases  
dans les systèmes  
époxyde-  
amine / surface  
métallique**



## Chapitre III : Rôle des interphases dans les systèmes époxyde-amine / surface métallique

Les systèmes époxyde sont actuellement très utilisés en tant que revêtements, primaires d'adhérence ou adhésifs dans des domaines aussi divers que l'aéronautique, l'automobile, le bâtiment, l'électronique, l'optique, et l'électroménager. Les propriétés et la durabilité du matériau final dépendent non seulement des caractéristiques de chacun des constituants mais aussi de leur zone interfaciale. Dès lors, la connaissance de ces propriétés et des modes de formation de cette interphase paraît indispensable pour comprendre et prévoir les performances du système final. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement aux substrats d'alliages d'aluminium revêtus à l'aide de polymères époxyde-amine.

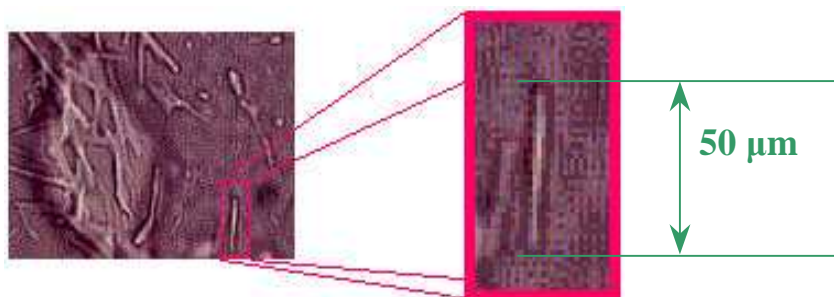
### A. Constatations de la présence de cristaux

#### 1. Cas de deux amines distinctes : l'IPDA et la DETA

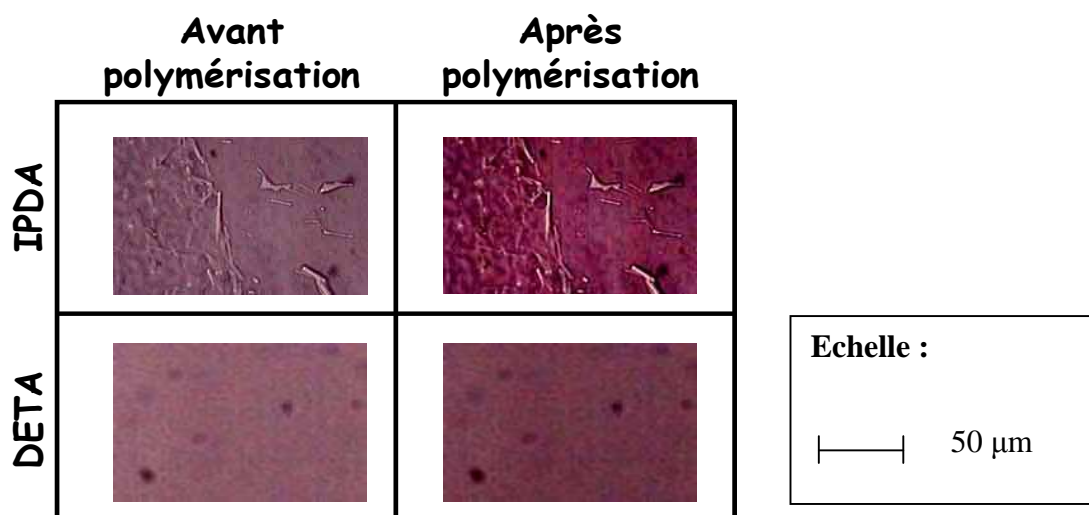
Quand l'IPDA est appliquée sur de l'aluminium [6] ou du titane [5], des complexes organométalliques sont formés. L'IPDA est alors "modifiée". La Figure III-1 montre des tubes de DETA (1 à 3) et d'IPDA (4 à 6) avant modification (DETA et IPDA pures, tubes 1 et 4 respectivement) et après modification (DETA et IPDA tubes 2 et 5 respectivement pour l'aluminium, 3 et 6 respectivement pour le titane). Nous pouvons observer que les deux amines étudiées sont limpides lorsqu'elles sont pures. Alors que la DETA reste transparente après trois heures de contact avec l'aluminium ou le titane, l'IPDA devient blanchâtre et biphasée. Le surnageant, limpide, est de l'IPDA pure, comme nous l'a révélée l'analyse infrarouge, alors que la phase la plus dense est laiteuse, et contient des cristaux ayant la forme de fines aiguilles (Figure III-2). Dans le cas de l'IPDA, le produit de solubilité des chélates semble donc dépassé, et les organométalliques précipitent. Par contre, la seconde amine utilisée (la DETA), ne cristallise jamais dans nos conditions opératoires : aucun cristal n'a pu être observé au microscope optique même après trois heures d'application sur de l'aluminium ou du titane traité chimiquement. Nous avons alors observé ces amines modifiées par l'aluminium ou le titane, puis mélangées à un prépolymère époxyde : la DGEBA. La Figure III-3 montre des gouttes de mélanges DGEBA-IPDA modifiée par l'aluminium et DGEBA-DETA modifiée par l'aluminium, avant et après polymérisation.



**Figure III-1 :** Comparaison d'amines pures et modifiées. DETA et IPDA pures (tube 1 et 4 respectivement) et modifiées par l'aluminium et le titane (tubes 2 et 3 pour la DETA, 5 et 6 pour l'IPDA)



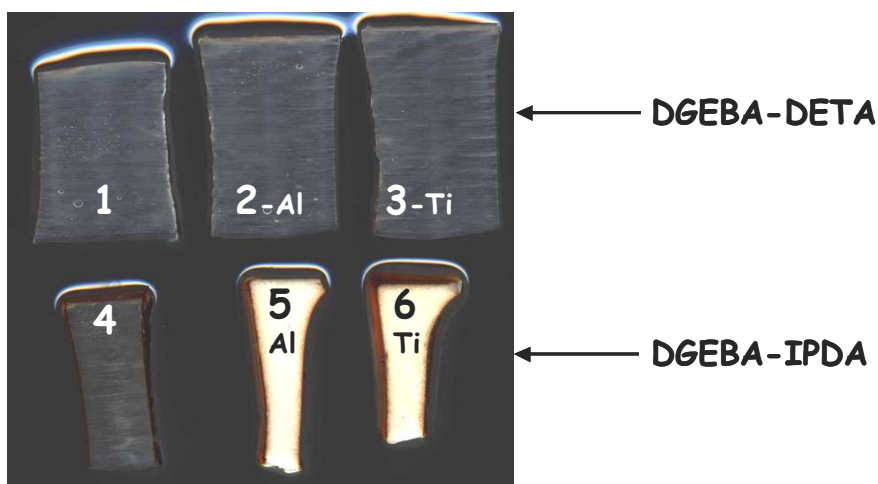
**Figure III-2 :** Cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium, vus au microscope optique



**Figure III-3 :** Comparaison au microscope optique de volumes modifiés par l'aluminium avant et après polymérisation

Si le mélange DGEBA-DETA modifiée par l'aluminium reste homogène avant et après polymérisation, les cristaux observés précédemment dans l'IPDA modifiée semblent persister après polymérisation du mélange DGEBA-IPDA modifiée par l'aluminium.

La Figure III-4 montre des volumes d'époxyde-amine, modifiés ou non. Les volumes 1 à 3 sont des DGEBA-DETA, et les volumes 4 à 6 DGEBA-IPDA. Les volumes 1 et 4 sont purs (époxyde pure-amine pure), les volumes 2 et 5 ont été faits à partir d'amine modifiée par l'aluminium et les volumes 3 et 6 à partir d'amine modifiée par le titane : ces volumes ont en fait été polymérisés à partir de DGEBA pure mélangée aux amines présentées dans la Figure III-1 (les numéros attribués aux tubes de la Figure III-1 et volumes de la Figure III-4 correspondent). Comme nous l'avons remarqué sur la Figure III-1, il n'y a pas de différence visible entre les volumes de DGEBA-DETA purs et modifiés par l'aluminium ou le titane : les trois volumes sont identiques et transparents. Par contre, dans le cas de l'IPDA, seul le volume polymérisé à partir d'IPDA pure (volume 4) est transparent. Les volumes 5 et 6 sont blancs et opaques. Cette opacité a déjà été mentionnée sur le titane [5] et l'aluminium [6].

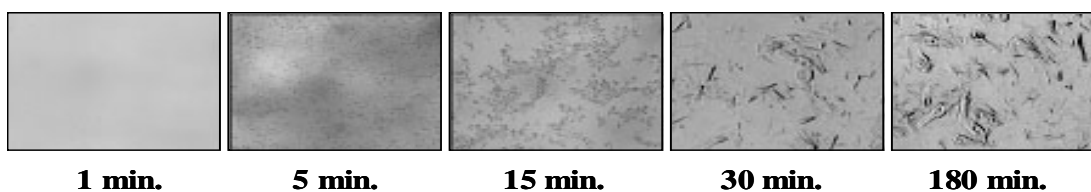


**Figure III-4 :** Comparaison de volumes purs et modifiés. Volumes de DGEBA pure mélangée à la DETA et l'IPDA pures (volumes 1 et 4 respectivement) ou modifiées par l'aluminium et le titane (volumes 2 et 3 pour la DETA, 5 et 6 pour l'IPDA)

## 2. Influence de la durée du contact amine liquide / surface métallique solide

Nous avons constaté, dans le paragraphe précédent, que l'IPDA formait des complexes organométalliques, au contact du titane ou de l'aluminium, et que ces chélates cristallisaient sous forme de fines aiguilles. Nous avons observé ce phénomène directement sur l'IPDA modifiée par l'aluminium ou le titane ainsi que sur des volumes polymérisés à partir de cette IPDA modifiée. La Figure III-5 représente l'évolution des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium en fonction de la durée du contact entre la

surface d'aluminium et l'IPDA. Lorsque la configuration des complexes leur permet de cristalliser, et si leur produit de solubilité est dépassé, les chélates cristallisent sous forme de fines aiguilles. Par exemple, dès cinq minutes de contact avec la surface métallique, une cristallisation est observée avec l'IPDA. Nous observons alors que les cristaux augmentent en nombre et en taille pour atteindre un maximum au bout de 30 minutes de contact amine / métal. Par contre, lorsque nous utilisons la DETA, aucun cristal n'a pu être observé au microscope optique même après trois heures d'application sur de l'aluminium traité chimiquement (comme l'aluminium utilisé lors de l'application d'IPDA).



**Figure III-5 :** Photographies au microscope optique d'IPDA modifiée sur de l'aluminium traité en fonction de la durée de contact amine / métal

## B. Variation de la température de transition vitreuse

Comme nous l'avons observé dans la Figure III-2, l'IPDA devient biphasée après trois heures de contact avec une surface d'aluminium : l'une des phases est de l'IPDA pure, alors que l'autre phase est plus visqueuse, et contient des cristaux. Après polymérisation avec de l'époxyde, l'IPDA modifiée forme un volume opaque (Figure III-4). Ce volume analysé en DSC a deux transitions vitreuses, comme le montre le thermogramme suivant (Figure III-6) : deux réseaux époxyde-amine coexistent donc. Dans le cas général, nous n'observons qu'une transition vitreuse, très large. Mais si les deux réseaux sont en proportions à peu près équivalentes, les deux transitions sont discernables. BENTADJINE a par ailleurs confirmé la présence de ces deux réseaux (Figure III-7), lors d'analyses viscoélastiques dynamiques [5] : la courbe du volume d'IPDA modifiée par le titane présente deux pics, révélant encore la présence des deux réseaux. Par contre, la DETA reste transparente après trois heures de contact avec l'aluminium ou le titane, et les volumes de DETA modifiée, après polymérisation avec de l'époxyde, restent semblables aux volumes purs. A priori, la DETA ne réagissait donc pas avec les métaux. Mais le thermogramme (Figure III-8) montre deux transitions vitreuses, comme dans le cas de l'IPDA. Le Tableau III-1 présente les températures de transition vitreuse des volumes d'époxyde-amine, et des films minces polymérisés sur aluminium après trois heures de contact avec la surface métallique à température ambiante.



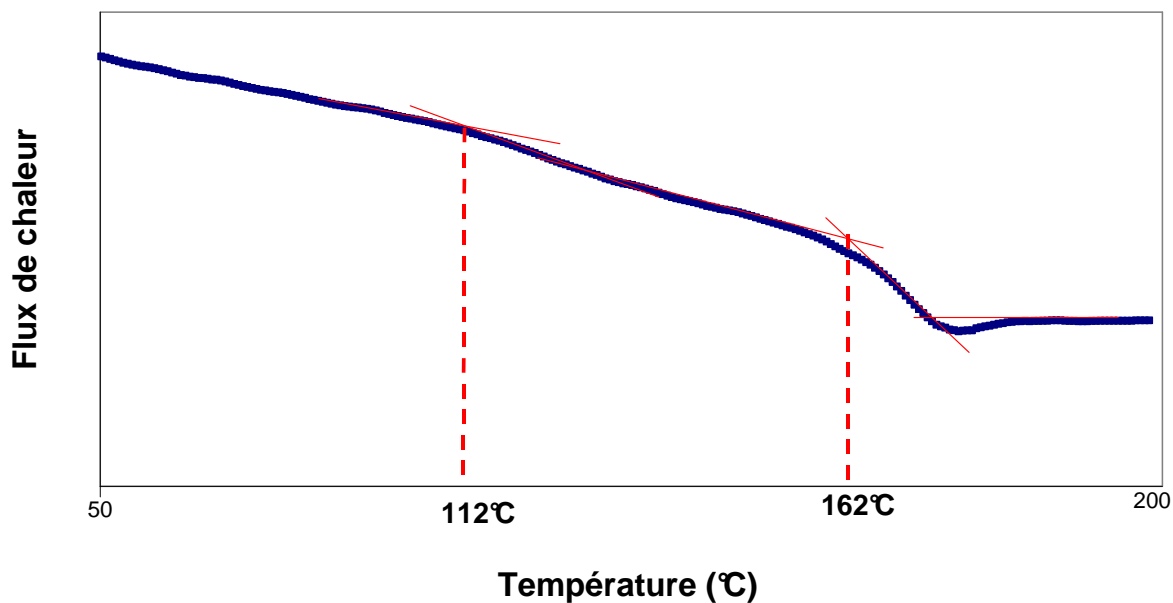


Figure III-6 : Thermogramme DSC d'un volume de DGEBA-IPDA modifiée par Al

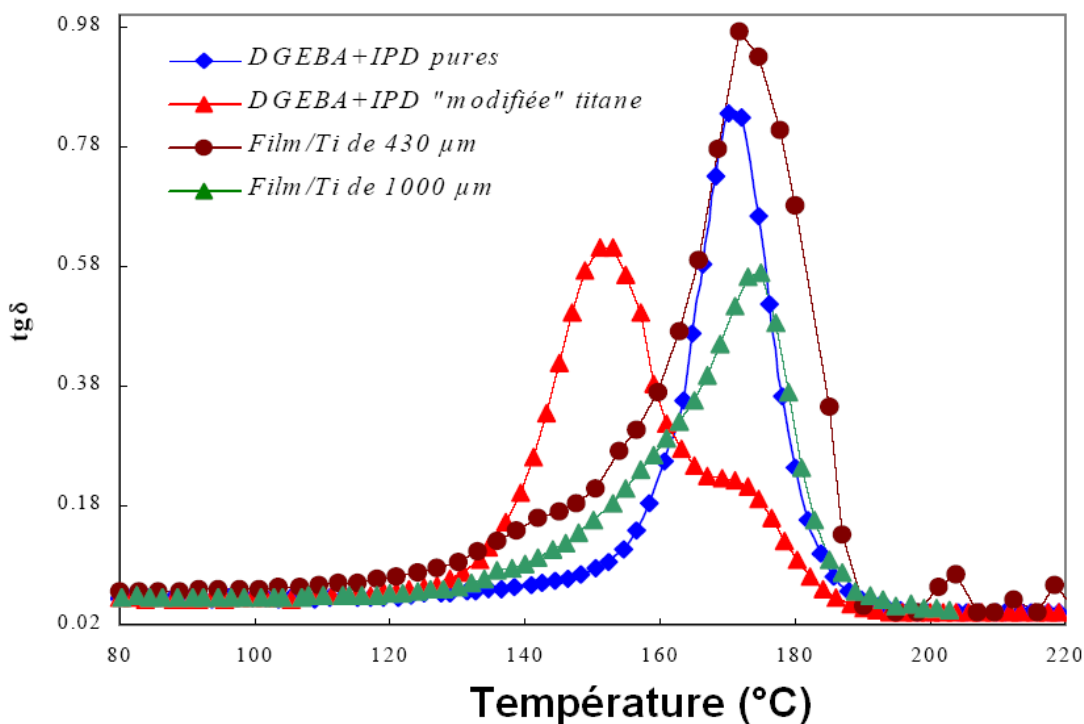
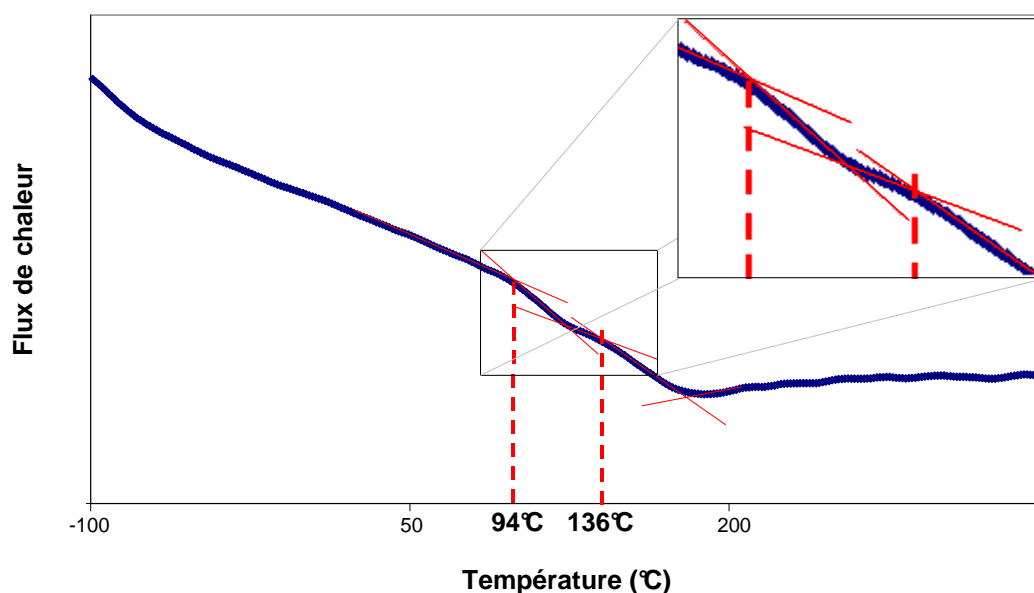


Figure III-7 : Thermogrammes DMA de volumes de DGEBA-IPDA pures et modifiées [5]



**Figure III-8 :** Thermogramme DSC d'un volume de DGEBA-DETA modifiée par Al

Nous remarquons alors que les deux températures de transition vitreuse du volume DGEBA-IPDA modifiée par l'aluminium (Figure III-6) sont égales à celles du volume DGEBA-IPDA pure et du film mince DGEBA-IPDA sur aluminium (Tableau III-1). Nous pouvons ainsi conclure, comme le supposait la Figure III-1, que l'IPDA modifiée est en fait un mélange d'IPDA pure et de complexes organométalliques, cristallisés ou non. Rappelons que seuls les organométalliques non cristallisés peuvent réagir avec le monomère époxyde pour former un nouveau réseau amorphe, dont la température de transition vitreuse peut être détectée par DSC.

Par contre, dans le cas de la DETA, les deux températures de transition vitreuse, révélant la présence de deux réseaux (Figure III-8) ne correspondent pas à celles du Tableau III-1 (la température de transition vitreuse la plus élevée, 136 °C, correspond bien à celle du matériau en volume DGEBA-DETA pure mais la seconde température de transition vitreuse ne correspond pas à celle du système DGEBA-DETA appliqué sur l'aluminium en film mince). Comme dans le cas de l'IPDA, la DETA modifiée est donc un mélange de DETA pure et d'organométalliques. La DETA pure peut alors réagir avec la DGEBA pour former le réseau de plus haute température de transition vitreuse (136 °C, comme le volume pur). Par contre, il est possible que la DETA puisse réagir de plusieurs manières avec l'aluminium, pour former différents organométalliques. La DETA étant une triamine, trois doublets non liants sont disponibles pour former un complexe avec les ions métalliques. Dès lors, la température de transition vitreuse la plus basse détectée dans le volume modifié (Figure III-8) peut être elle-même la  $T_g$  globale de deux réseaux différents, provenant de la polymérisation de la DGEBA avec deux sortes d'organométalliques. Les films minces de DGEBA-DETA polymérisés sur substrats

d'aluminium seraient alors constitués uniquement des organométalliques DETA-Al les moins réactifs (c'est à dire, par exemple, les organométalliques possédant le plus d'ions métalliques).

**Tableau III-1 :** Températures de transition vitreuse de films minces et volumes époxyde-amine

	IPDA	DETA
Volume	162°C	136°C
Film mince (150 µm) sur aluminium	112°C	60°C

### 1. Influence de l'épaisseur du revêtement

Nous avons observé dans le paragraphe précédent que les volumes modifiés pouvaient avoir deux transitions vitreuses, correspondant à deux réseaux amorphes distincts : le réseau époxyde-amine pure, et le réseau époxyde-organométalliques non cristallisés, que ce soit dans le cas de l'IPDA, ou dans celui de la DETA. Ces deux transitions vitreuses sont rarement différenciables. Dans le cas général, une seule transition est observable, barycentre des deux températures de transition vitreuse.

La Figure III-9 présente la variation de la température de transition vitreuse équivalente, détectée dans des films de différentes épaisseurs. Afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de BOUCHET [6], nous avons calculé une valeur de  $T_g$  équivalente notée  $T_{g\ eq}$  pour une épaisseur  $i$  en utilisant :

$$T_{g\ eq} = \frac{h_i \cdot T_{g\ i} - h_{i-1} \cdot T_{g\ i-1}}{h_i - h_{i-1}} \quad (III-1)$$

$T_{g\ i}$  correspond à la température de transition vitreuse d'une épaisseur totale de revêtement  $h_i$  et  $T_{g\ i-1}$  correspond à la température de transition vitreuse pour une épaisseur totale  $h_{i-1}$  du revêtement. La  $T_g$  équivalente est alors la température de transition vitreuse à "l'altitude"  $h_i$ . Nous pouvons observer que la température de transition vitreuse des films augmente, lorsque leur épaisseur augmente. Les films minces ont une température de transition vitreuse constante (de l'ordre de 110 °C pour l'IPDA et 90 °C pour la DETA), et les films plus épais ( $e > 300\ \mu\text{m}$ ) possèdent la même température de transition vitreuse que les volumes purs correspondants. Entre ces deux épaisseurs, un gradient de température peut être observé dans le cas des deux amines utilisées.

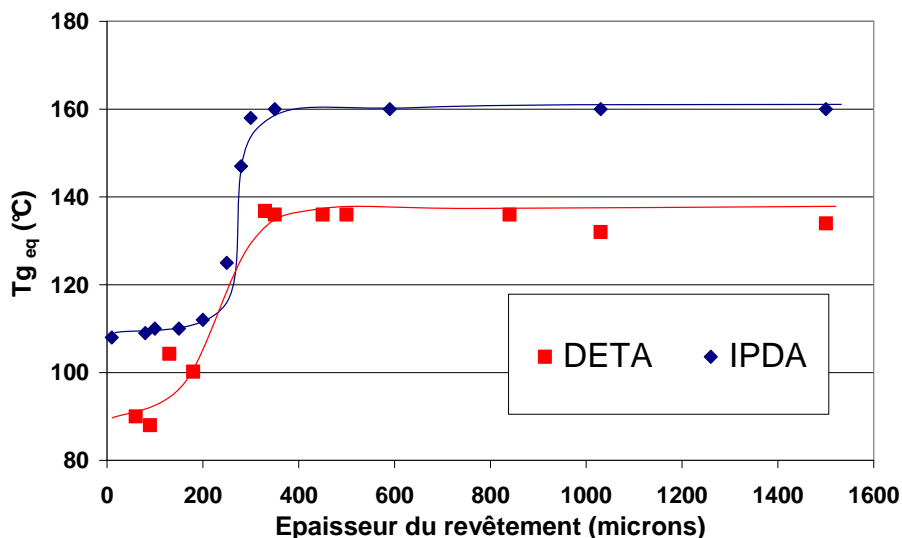


Figure III-9 : Variation des températures de transition vitreuse en fonction de l'épaisseur des revêtements

## 2. Influence de la durée du contact mélange de monomère liquide / surface métallique solide

Si l'épaisseur des films polymérisés sur des substrats d'aluminium influe sur leur température de transition vitreuse, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation (dans une étuve préchauffée) est un deuxième facteur déterminant.

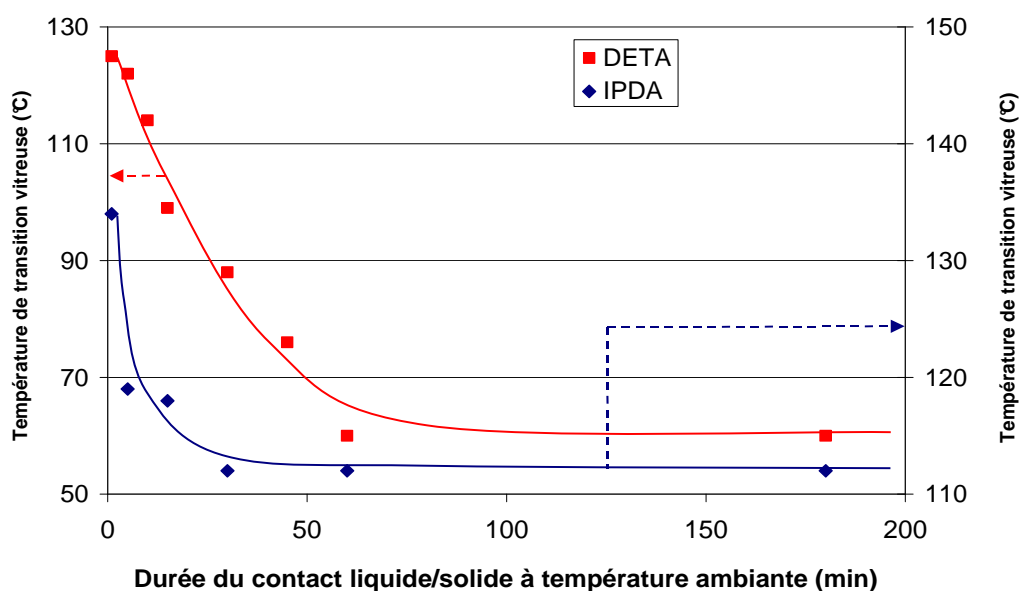


Figure III-10 : Variation des températures de transition vitreuse en fonction de la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation

La Figure III-10 présente les variations de températures de transition vitreuse de films de 200  $\mu\text{m}$  (en supposant que les films formés ne possèdent qu'une transition vitreuse, comme nous l'avons explicité au début du paragraphe III-B), en fonction de cette durée du contact liquide / solide. La température de transition vitreuse diminue lorsque la durée du contact liquide / solide, à température ambiante augmente, quelle que soit l'amine utilisée : même lorsque ce contact est très court (inférieur à deux minutes), la température de transition vitreuse des films ainsi réalisés (Figure III-10) est inférieure à celle de volumes (Tableau III-1). Ceci ne provient pas du cycle flash utilisé (cf : Chapitre II : B.3), car un volume polymérisé en cycle flash possède la même température de transition vitreuse que le même volume polymérisé selon le cycle long, à paliers. La dissolution de l'aluminium par les amines et la formation des chélates sont donc très rapides. Ces réactions atteignent un palier dès trente minutes : la température de transition vitreuse reste alors à peu près stable. Dans le cas des deux amines, nous retrouvons sur ce palier, la température de transition vitreuse des films minces présentée dans le Tableau III-1.

## C. Variation du module d'Young

### 1. Influence de l'épaisseur du revêtement

BOUCHET [6] a montré que le module d'Young longitudinal de films DGEBA-IPDA appliqués sur de l'aluminium 5754 diminuait, lorsque l'épaisseur des revêtements augmentait, quel que soit le traitement de surface utilisé (Figure III-11).

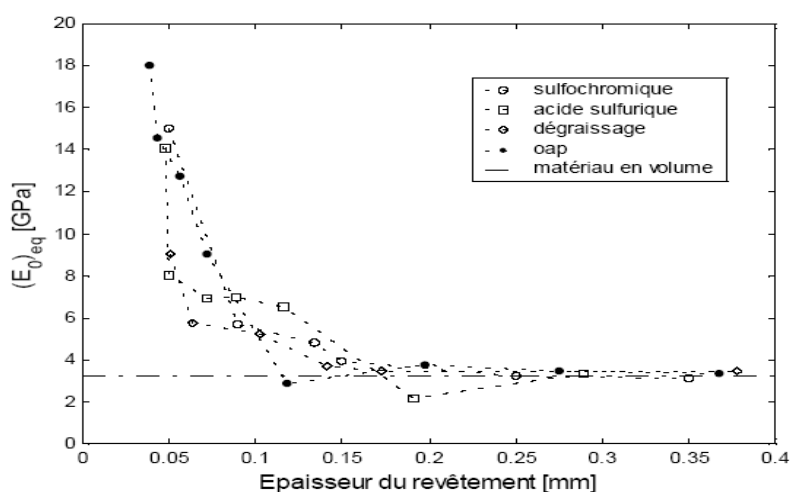


Figure III-11 : Variation du module d'Young de films DGEBA-IPDA en fonction de l'épaisseur des revêtements [6]

Les cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium joueraient alors le rôle de charges, agissant comme des fibres courtes faisant augmenter le module d'Young. Nous avons réitéré l'expérience avec le système DGEBA-DETA, appliqué sur de l'aluminium 1050 traité chimiquement dans un bain sulfo-chromique (Figure III-12). Dans le cas de la DETA, le module d'Young semble constant (légèrement décroissant) quelle que soit l'épaisseur du revêtement utilisé, aux incertitudes de mesure près. Nous avons en effet observé (Chapitre III : A.1) que la DETA modifiée ne cristallisait jamais, même après trois heures de contact avec l'aluminium à température ambiante, ne faisant pas varier le module. Une comparaison avec des volumes purs et modifiés a enfin été effectuée (Figure III-13).

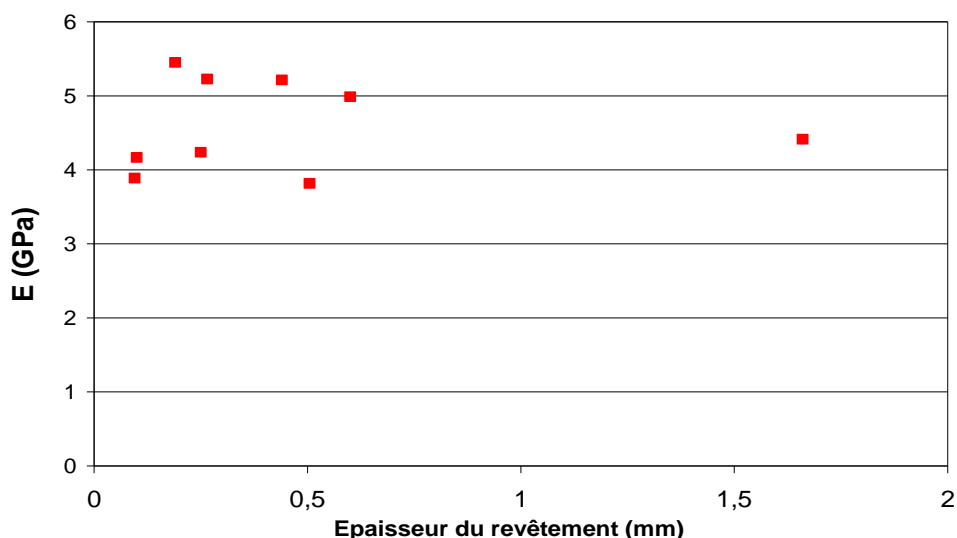


Figure III-12 : Variation du module d'Young de films DGEBA-DETA en fonction de l'épaisseur des revêtements

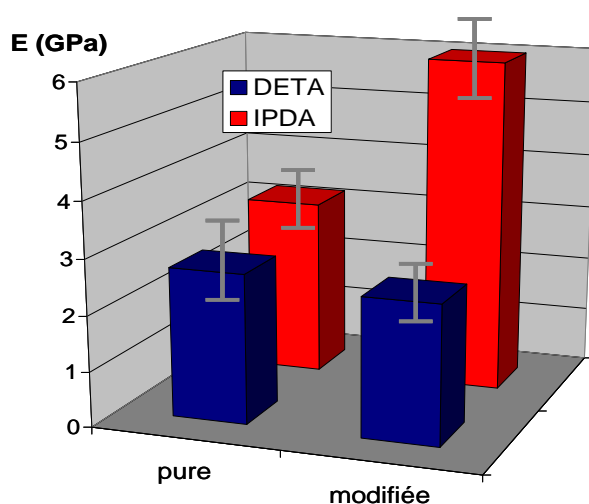


Figure III-13 : Modules d'Young de volumes DGEBA - IPDA ou DETA purs et modifiés

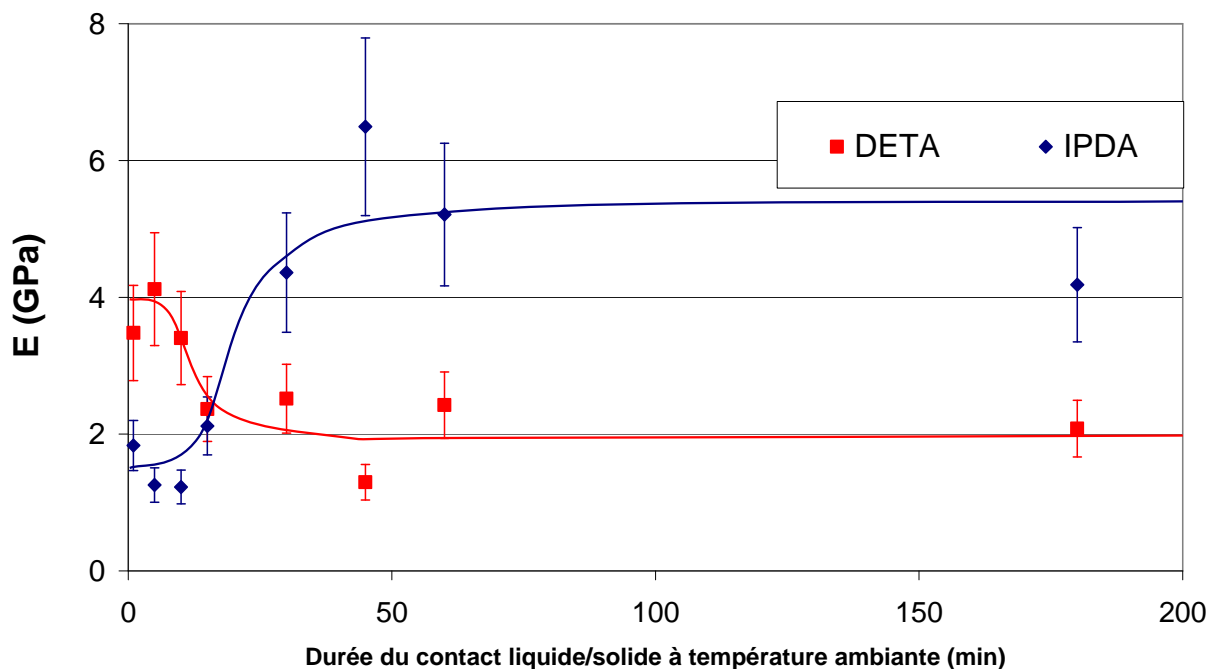
Une augmentation du module d'Young est observée après modification pour le système DGEBA-IPDA, alors qu'une légère diminution du module d'Young est observée après modification pour le système DGEBA-DETA. Ces résultats sont en accord avec ceux des Figure III-11 et Figure III-12 et les précédents travaux de BOUCHET [6, 14]. En effet, si les modules d'Young des systèmes DGEBA-IPDA sont inférieurs dans le cas de volumes modifiés à ceux mesurés sur des films très minces, les cristaux sont orientés parallèlement à la surface dans le cas des films alors qu'ils sont orientés aléatoirement dans le cas des volumes modifiés. Le module d'Young mesuré est longitudinal : lorsque les cristaux sont orientés, le module d'Young mesuré parallèlement à eux augmente beaucoup plus que celui mesuré sur un matériau isotrope tel que le volume modifié DGEBA-IPDA.

Enfin, dans le cas de volumes modifiés, le module d'Young du système DGEBA-DETA diminue après modification. Nous verrons en effet que la modification de la DETA par l'aluminium diminue sa fonctionnalité. Le rapport stœchiométrique mesuré (supposé égal à un) est différent de l'unité : le défaut d'amine mène alors à une polymérisation incomplète, induisant une diminution du module d'Young. De plus, nous avons vu dans le Chapitre III : B, que dans le cas de systèmes DGEBA-IPDA ou DGEBA-DETA, deux réseaux époxyde-amine coexistaient après modification. Le module d'Young du nouveau réseau DGEBA-DETA modifiée par l'aluminium peut aussi être inférieur à celui du réseau initial.

## 2. Influence de la durée du contact mélange de monomère liquide / surface métallique solide

Comme pour la variation de température de transition vitreuse, le module d'Young varie non seulement avec l'épaisseur des films formés, mais aussi avec la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation. La Figure III-14 présente les variations de modules d'Young de films de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (sur aluminium 2024), en fonction de la durée du contact liquide / solide. Pour les systèmes DGEBA-IPDA, le module d'Young augmente lorsque la durée du contact liquide / solide augmente, alors qu'il diminue pour les systèmes DGEBA-DETA. Nous pouvons par ailleurs observer que comme pour la variation de la température de transition vitreuse, la formation de l'interphase commence dès les premières minutes. Afin de déterminer l'influence du vieillissement humidotherme sur le module d'Young de films DGEBA-IPDA polymérisés sur des substrats d'aluminium, des échantillons de différentes épaisseurs ont été plongés durant 3 jours à 40 °C dans de l'eau distillée. Le Tableau III-2 recense les modules de films DGEBA-IPDA avant et après vieillissement. Nous constatons une faible décroissance du module après vieillissement. En effet comme nous le verrons dans le Chapitre III : E.2, le vieillissement que nous faisons subir à nos échantillons induit une plastification (réversible dans nos conditions opératoires) de ceux-

ci et par conséquent une diminution de leur module (la diminution du module est faible, mais significative lorsque nous la comparons à la fourchette d'erreur donnée pour chaque mesure). L'examen du Tableau III-2 montre par ailleurs, que le module d'Young augmente lorsque l'épaisseur du revêtement diminue, comme nous l'avons vu précédemment sur la Figure III-11.



**Figure III-14 :** Variation des modules d'Young en fonction de la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation

**Tableau III-2 :** Influence du vieillissement sur les films DGEBA-IPDA de différentes épaisseurs polymérisés sur des substrats d'aluminium

Epaisseur	Module avant vieillissement	Module après vieillissement
35 $\mu\text{m}$	27,0 ( $\pm 0,05$ ) GPa	25,0 ( $\pm 0,05$ ) GPa
105 $\mu\text{m}$	11,3 ( $\pm 0,05$ ) GPa	11,0 ( $\pm 0,05$ ) GPa
190 $\mu\text{m}$	3,4 ( $\pm 0,05$ ) GPa	3,0 ( $\pm 0,05$ ) GPa



## D. Variation des contraintes résiduelles

### 1. Influence de l'épaisseur du revêtement

Les contraintes résiduelles sont des contraintes internes, développées dans notre cas à l'interface interphase / métal du fait des réactions chimiques se produisant à cette interface, et éventuellement des irrégularités de retrait subies par ses diverses parties au cours du refroidissement. La seconde hypothèse est peu probable du fait du refroidissement lent à  $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  (voir les cycles de polymérisation, Figure II-14 et Figure II-15). Les contraintes sont mises en évidence par des déformations des systèmes revêtement / substrat (nous mesurons alors par flexion trois points le rayon de courbure des échantillons, et en déduisons les contraintes résiduelles présentes à l'interface interphase / métal). La Figure III-15 présente la variation des contraintes résiduelles à l'interface interphase / métal en fonction de l'épaisseur des revêtements. Les contraintes résiduelles diminuent lorsque l'épaisseur des revêtements augmente, quelle que soit l'amine utilisée. Un plateau de contraintes résiduelles est obtenu dès  $400\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ces résultats sont en accord avec BOUCHET [6].

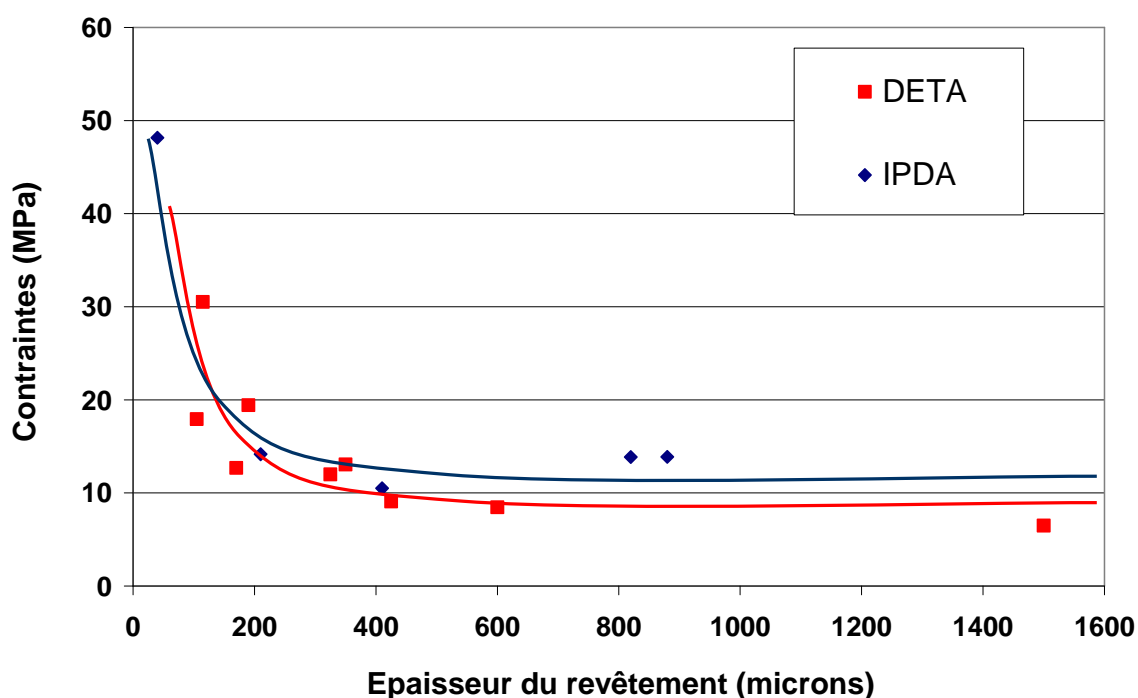
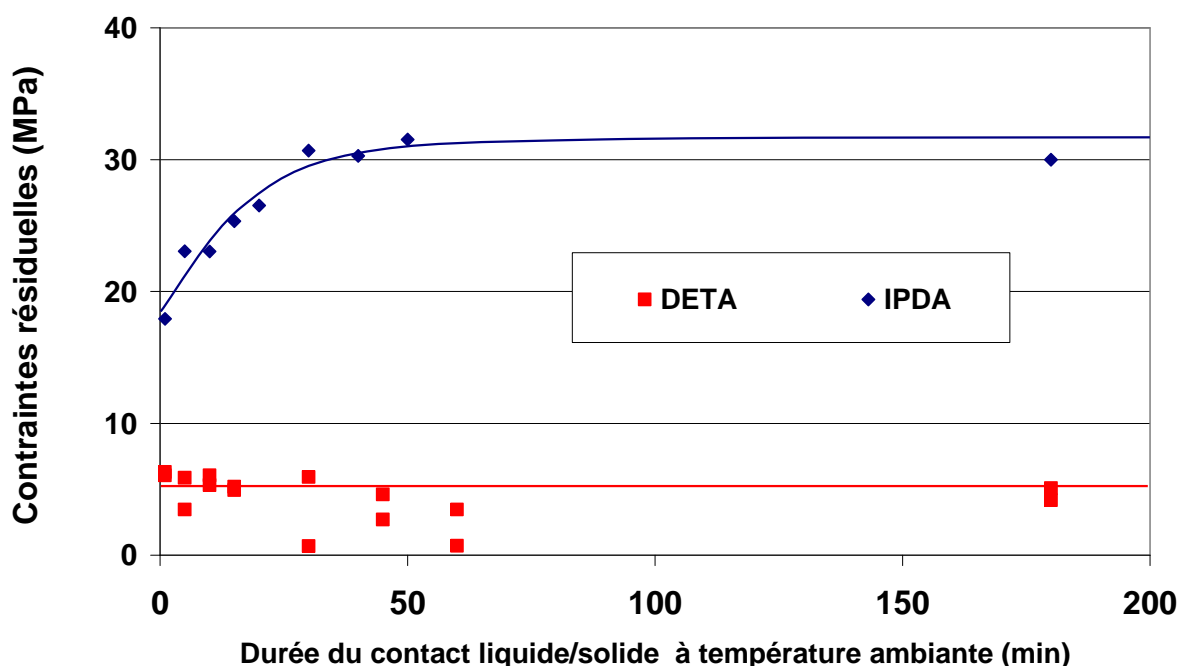


Figure III-15 : Variation des contraintes résiduelles à l'interface métal / interphase en fonction de l'épaisseur des revêtements

## 2. Influence de la durée du contact mélange de monomère liquide / surface métallique solide

Les contraintes résiduelles à l'interface interphase / métal varient aussi en fonction de la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation (Figure III-16), dans le cas de l'IPDA. En effet, au fur et à mesure de la formation de l'interphase, les contraintes résiduelles augmentent pour le système DGEBA-IPDA et sont maximales dès trente minutes de contact à température ambiante avant le cycle de polymérisation, alors qu'elles restent presque constantes pour le système DGEBA-DETA. Comme nous l'avons mentionné précédemment, seuls les organométalliques IPDA-métal précipitent (cristallisent). Nous attribuerions alors les contraintes à l'interface interphase / métal à la présence des cristaux. En effet, nous avons explicité dans le Chapitre III : C.1 que sur des films très minces, les cristaux étaient orientés parallèlement à la surface. L'amas de charges (les cristaux) au sein de l'interphase et l'orientation de celles-ci peuvent alors conduire à l'augmentation des contraintes à l'interface métal / interface, le matériau ainsi formé étant anisotrope et inhomogène.



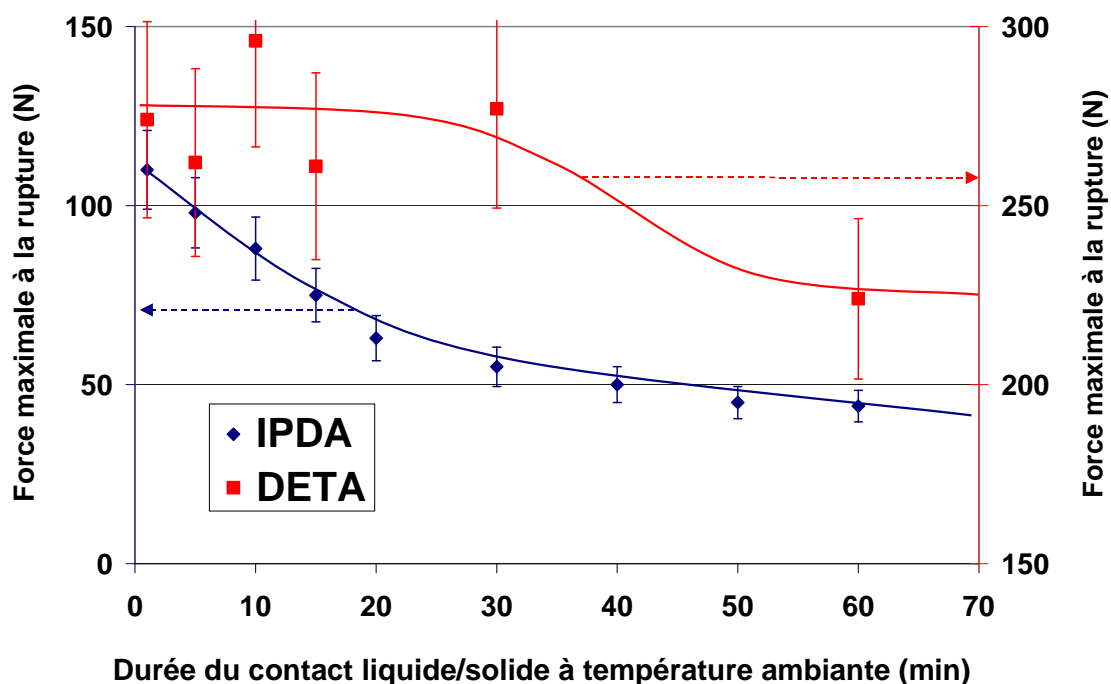
**Figure III-16 :** Variation des contraintes résiduelles à l'interface métal / interphase en fonction de la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation

## E. Variation de la force maximale à la rupture

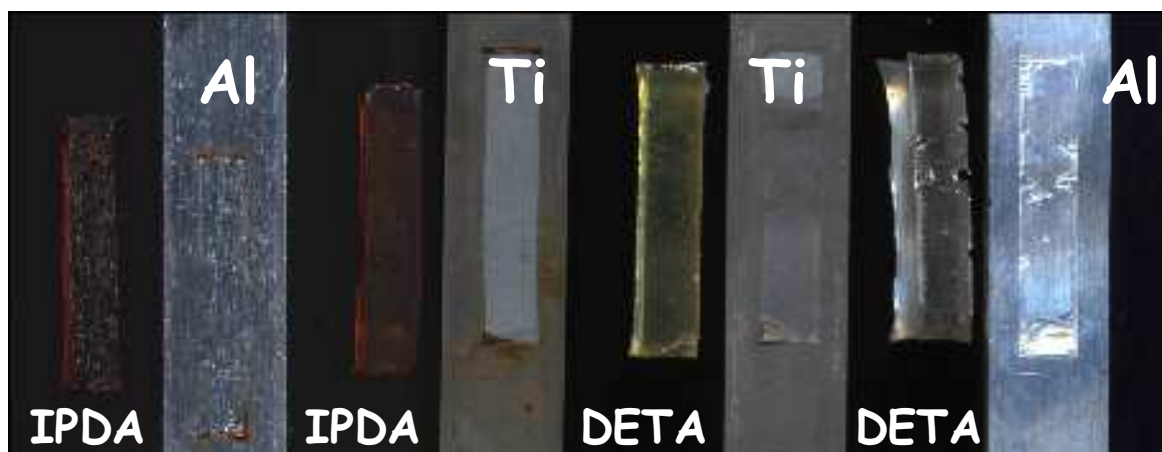
### 1. Influence de la durée du contact mélange de monomère liquide / surface métallique solide

Enfin, la formation de l'interphase époxyde-amine / surface métallique a été corrélée à l'adhérence polymère / métal. La Figure III-17 présente la variation de la force maximale à la rupture, caractérisant l'adhérence polymère / métal, en fonction de la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation. En mettant en parallèle les Figure III-16 et Figure III-17, concernant le système DGEBA-IPDA, nous pouvons remarquer que l'adhérence diminue lorsque les contraintes résiduelles à l'interface interphase / métal augmentent. Ces résultats sont en accord avec ceux de BOUCHET [6]. Quant au système DGEBA-DETA, les contraintes résiduelles à l'interface interphase / métal restent à peu près constantes, quelle que soit la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation. La force maximale à la rupture diminue faiblement : elle peut presque être considérée comme constante (et égale à 250 N), car la fourchette d'erreur est relativement grande (10 %). Pourtant, un soin particulier a été apporté à la préparation des échantillons, et six éprouvettes ont été testées pour chaque série d'échantillons. Malgré cela, le test de flexion trois points se révèle peu reproductible dans notre cas. En règle générale, seul le substrat est observé après le test pour vérifier si la rupture est bien adhésive, c'est à dire si l'amorçage de la rupture a bien eu lieu à l'interface interphase/métal. Nous l'avons vérifié sur nos échantillons.

La Figure III-18 représente les substrats métalliques et plots de polymère après le test de flexion trois points. Un dépôt métallique est visible sur le plot d'IPDA appliqué sur l'aluminium. Il semblerait alors que le délaminage du métal puisse influencer sur la reproductibilité du test : les traitements thermiques (tels que les recuits) subits par les plaquettes d'aluminium peuvent en effet induire de nouvelles contraintes au sein du matériau, rendant les premières couches métalliques fragiles. Il semble en effet peu probable que l'adhérence polymère / métal soit supérieure aux liaisons métalliques de l'aluminium, sauf s'il existe une couche de faible cohésion dans le métal.



**Figure III-17 :** Variation de la force maximale à la rupture, caractérisant l'adhérence polymère/métal, en fonction de la durée du contact liquide/solide à température ambiante avant polymérisation



**Figure III-18 :** Substrats métalliques et plots de polymère après le test de flexion trois points

## 2. Durabilité

Nous avons finalement voulu connaître l'influence d'un vieillissement humide sur l'adhérence de systèmes époxyde-amine sur substrat d'aluminium. Le Tableau III-3 synthétise l'influence du vieillissement humide (3 jours en immersion dans de l'eau déminéralisée à 40°C) sur la variation de la force maximale à la rupture, caractérisant l'adhérence polymère / métal. Les systèmes utilisés sont des films de 300 µm d'épaisseur. Nous pouvons observer une diminution de l'adhérence après vieillissement pour les systèmes DGEBA-DETA, alors que la force maximale à la rupture augmente après vieillissement pour le système DGEBA-IPDA. MONTAIS [24, 26, 27] a travaillé avec les systèmes DGEBA-IPDA appliqués sur du titane : il a montré par différents tests mécaniques, tel que le clivage en coin, que l'adhérence DGEBA-IPDA / substrat métallique augmentait lors d'un vieillissement humidotherme. Les organo-métalliques semblent donc limiter la pénétration de l'eau à l'interface métal / interphase. Ce phénomène limitant la pénétration de l'eau peut être lié aux propriétés anticorrosion de ces complexes, décrites par DUPRAT [21]. Quant au système DGEBA-DETA, même si une interphase contenant des espèces organométalliques est formée, elle ne semble pas protéger le système final contre le vieillissement humide. Les chélates formés ont en effet réagi avec les monomères époxyde, et ne sont plus libres pour éviter la diminution de l'adhérence au cours du vieillissement.

**Tableau III-4 :** Influence du vieillissement humide (3 jours en immersion dans de l'eau déminéralisée à 40°C) sur la variation de la force maximale à la rupture, caractérisant l'adhérence polymère / métal

	DETA	DETA vieillie	IPDA	IPDA vieillie
<b>F<sub>max</sub> (N)</b>	189 ± 20	142 ± 15	154 ± 16	197 ± 21

## F. Conclusion

Lorsque le mélange liquide époxyde-amine est appliqué sur une couche d'oxyde métallique plus ou moins hydratée, sont observées simultanément la chimisorption de l'amine, et la dissolution de la couche d'hydroxyde et / ou d'oxyde, menant à la formation d'un complexe organométallique ou chélate. Lorsque la configuration des complexes leur permet de cristalliser, et si leur produit de solubilité est dépassé, les chélates cristallisent sous forme de fines aiguilles. Au cours du cycle de polymérisation, les organométalliques

n'ayant pas précipité, réagissent avec les monomères époxyde pour former un réseau différent du réseau initial. Lorsque de l'IPDA ou de la DETA, mélangée en proportions stœchiométriques au monomère époxyde, est appliquée puis polymérisée sur un substrat d'aluminium, une variation de  $T_g$  en fonction de l'épaisseur de revêtement et de la durée du contact liquide-solide a été observée. Par contre, le module d'Young, les contraintes résiduelles et l'adhérence ne varient que lorsque les complexes organométalliques cristallisent. En effet, la force maximale à la rupture diminue lorsque la durée de contact prépolymère / métal augmente, alors que la taille et le nombre des cristaux de chélates augmentent avec la durée de contact prépolymère / métal ainsi que l'intensité des contraintes résiduelles à l'interface interphase/métal ( $\sigma^{**}$ ). Cette observation est en accord avec différents travaux effectués dans le domaine des matériaux composites, où il a été rapporté que l'intensité des contraintes résiduelles augmente avec le taux de cristaux [17, 115-118].

Enfin, si la formation de cristaux induit une plus forte diminution de l'adhérence polymère / métal (comme nous l'avons observé dans le paragraphe Chapitre III : E.1) alors que les espèces organométalliques sont parfois des inhibiteurs de corrosion [21], les meilleurs systèmes seraient donc ceux pour lesquels la formation de chélates est observée sans que ceux-ci ne cristallisent : il peut s'agir par exemple de systèmes DGEBA-DETA / métal dans la mesure où les complexes alors formés seront des inhibiteurs de corrosion. Mais l'étude de ces mêmes systèmes après vieillissement humidotherme (Chapitre III : E.2) a montré que l'adhérence des systèmes DGEBA-IPDA augmentait après vieillissement alors qu'elle diminuait lorsque l'amine utilisée était la DETA. Il n'y a donc pas de "système idéal" mais un système adapté à chaque application (revêtement destiné à subir un vieillissement humide ou non, polymérisation immédiate après application des monomères liquides ou attente de formation d'une interphase).

**Caractérisation  
chimique des  
interphases et de  
leurs constituants**





## Chapitre IV : Caractérisation chimique des interphases et de leurs constituants

### A. Signature RMN de la modification des amines par l'aluminium

Les complexations correspondant à des équilibres du type : **Amine libre**  $\rightleftharpoons$  **Amine complexée**, les échantillons recueillis pourront correspondre à des mélanges des formes libres et complexées, dont les compositions vont dépendre des constantes d'équilibre. Si les deux formes, amine libre et complexée coexistent (comme nous l'avons montré précédemment), et que l'équilibre est rapide, il est possible que l'on n'observe qu'un seul pic situé au barycentre des  $\delta$  des deux formes (Figure IV-1). C'est le cas de l'IPDA où nous n'observerons qu'un seul pic pour chacun des carbones (Figure IV-2). En effet, en comparant le nombre de pics de l'IPDA pure et modifiée sur la Figure IV-2, nous n'observons bien qu'un seul pic pour chacun des carbones.

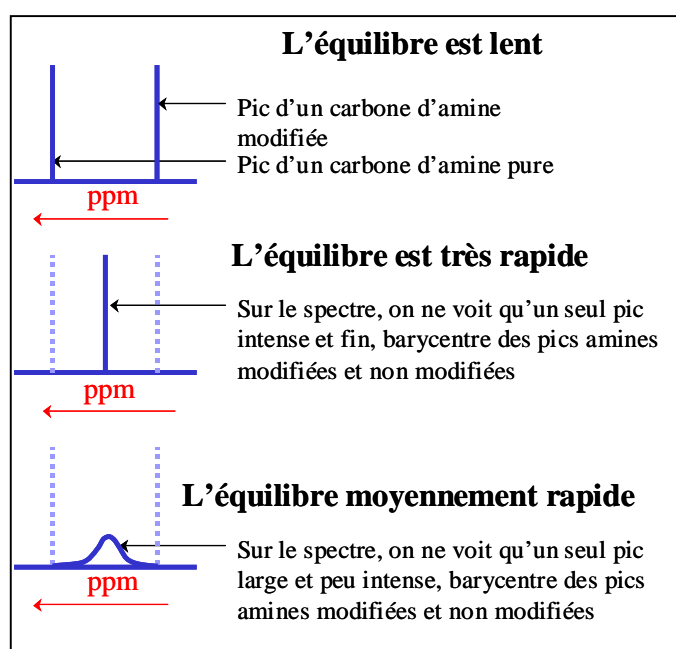


Figure IV-1 : Schématisation d'un spectre d'amine modifiée

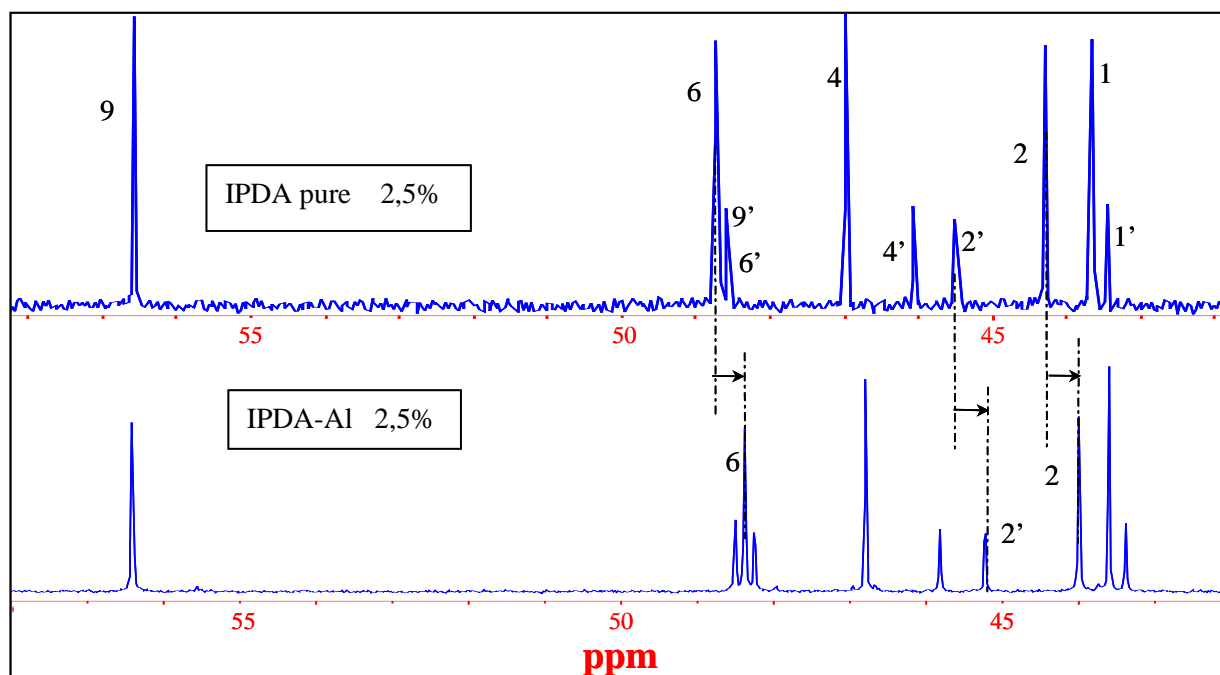


Figure IV-2 : Partie des spectres du  $^{13}\text{C}$  de l'IPDA pure et modifiée par l'aluminium

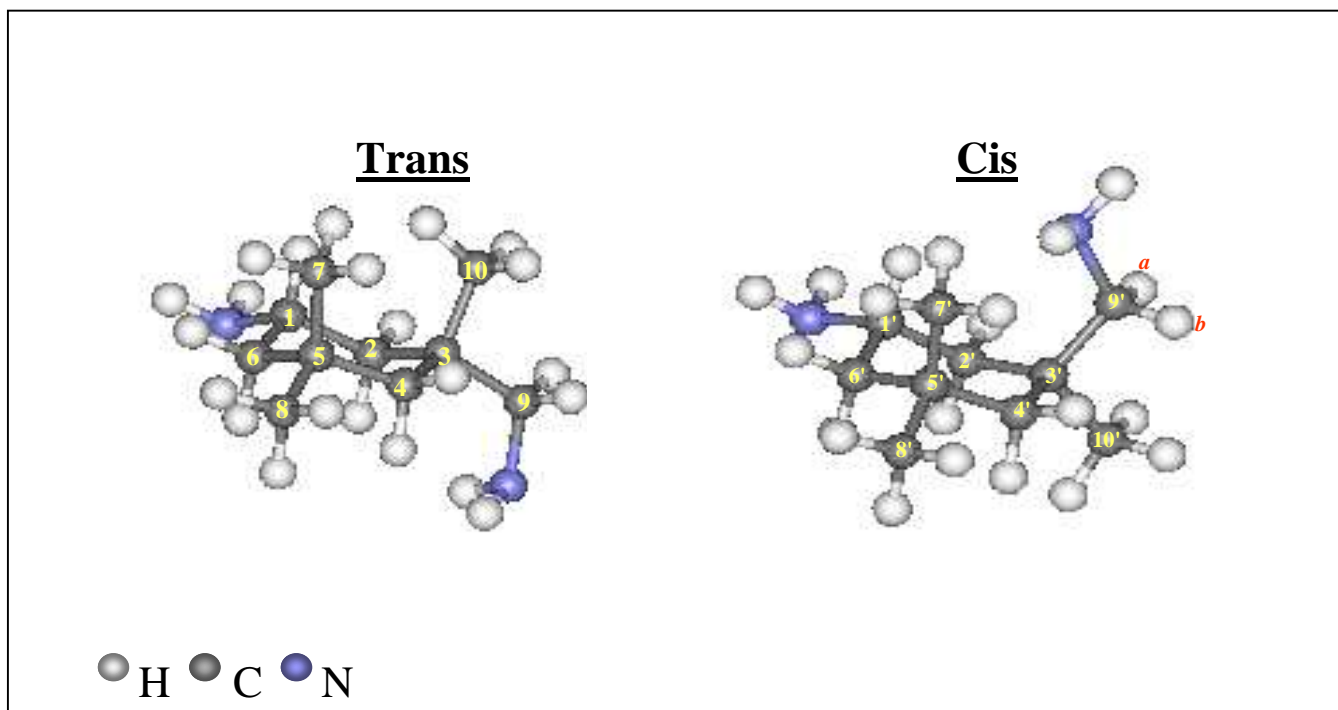


Figure IV-3 : Représentation dans l'espace des stéréoisomères cis et trans de l'IPDA

Les numéros affectés aux carbones correspondent à ceux de la représentation en trois dimensions des IPDA cis et trans, Figure IV-3. Les amines pouvant conduire à des associations dues à des liaisons hydrogène, les déplacements chimiques des carbones pourront évoluer avec la concentration d'amine dans l'eau (Tableau IV-1). L'intégralité des pics recensés se trouve en annexe 1.  $\Delta(\delta)$  c'est alors la différence des déplacements chimiques entre 2 solutions de même nature mais de concentration différente, ou entre deux solutions de même concentration, mais de nature différente.

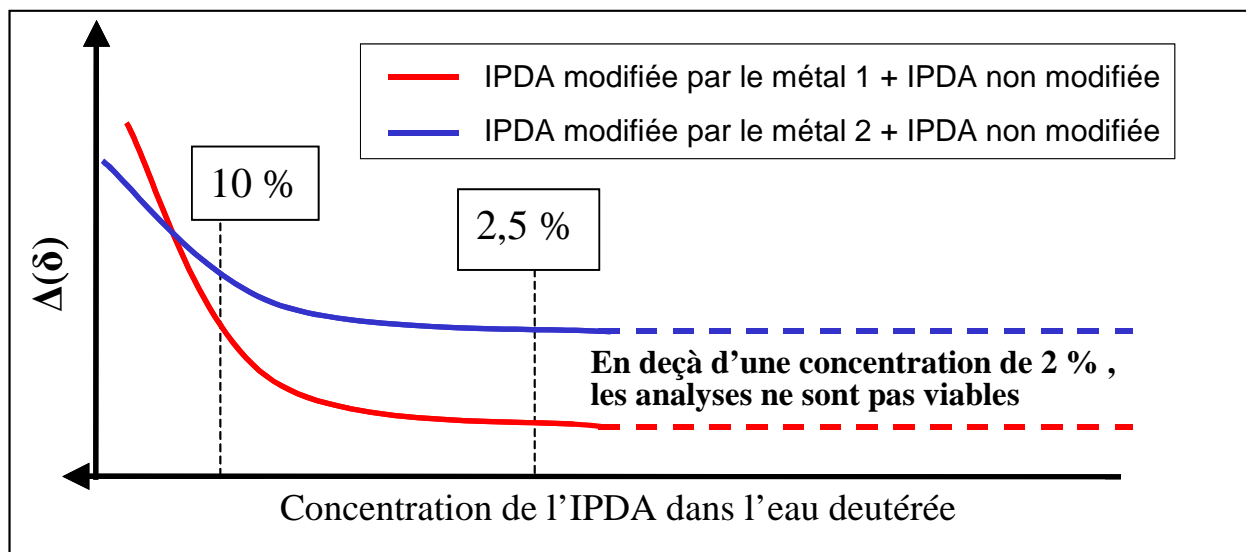
**Tableau IV-1 :** Comparaison des  $\Delta(\delta)$  des IPDA pures et modifiées à différentes concentrations d'amine pure ou modifiée dans l'eau (utilisée comme solvant)

	Numéro du carbone								
IPDA pure	9'	6	6'	4	4'	2'	2	1	1'
2,50 %	48,64	48,7	48,56	46,95	46,04	45,48	44,28	43,64	43,43
10 %	48,51	48,54	48,12	46,83	46,47	44,74	43,57	43,06	42,82
$\Delta(\delta)$	-0,13	-0,16	-0,44	-0,12	0,43	-0,74	-0,71	-0,58	-0,61

IPDA sur Al	9'	6	6'	4	4'	2'	2	1	1'
2,50 %	48,5	48,37	48,25	46,79	45,81	45,22	43,99	43,6	43,38
10 %	48,19	48,14	48	46,62	46,08	44,57	43,37	43,04	42,79
$\Delta(\delta)$	-0,31	-0,23	-0,25	-0,17	0,27	-0,65	-0,62	-0,56	-0,59

Des expériences préliminaires effectuées par BENTADJINE [9] ont montré que le  $\Delta(\delta)$  semble atteindre un palier pour une concentration de 2,5 %. Nous supposons qu'à cette concentration, les liaisons hydrogène sont négligeables. Nous avons donc travaillé à cette concentration, mais aussi à 10% pour vérifier la stabilité des complexes organométalliques en milieu dilué, car il est possible qu'à faible concentration (2,5 %), les liaisons organométalliques que nous cherchons à mettre en évidence soient aussi détruites. Le Tableau IV-1 fait clairement apparaître que les déplacements chimiques des carbones évoluent en fonction de la concentration. Il est alors possible de représenter de manière qualitative la variation des différences de déplacements chimiques en fonction de la concentration (Figure IV-4). Rien n'indique que ces variations soient une simple transposition de l'ordonnée d'un métal à l'autre. Des inversions peuvent même se produire aux concentrations élevées. Sur la schématisation des comportements d'organométalliques formés avec 2 métaux quelconques (Figure IV-4), les deux courbes ont une allure similaire mais ne sont pas de simples translations de l'une vers l'autre. Enfin, il faut bien préciser que la concentration massique de l'IPDA modifiée n'est pas connue. Seule la concentration TOTALE de l'IPDA non modifiée avec l'IPDA modifiée peut être calculée.



**Figure IV-4 :** Schématisation de la variation des différences de déplacements chimiques en fonction de la concentration

La DETA réagit avec l'aluminium tout comme l'IPDA (cf Chapitre III : A.1). La Figure IV-5 représente le spectre RMN de la DETA. Nous pouvons observer sur le spectre deux pics. A 51 ppm le pic est celui des carbones voisins de l'amine secondaire (carbones 2 de la Figure IV-6) alors qu'à 40 ppm se trouvent les pics des carbones voisins des amines primaires (carbones 1 de la Figure IV-6). Ces carbones sont en effet beaucoup plus déblindés. De plus, le tableau de recensement des pics (Figure IV-5) montre clairement que les déplacements chimiques de la DETA pure sont identiques quelle que soit la concentration massique (2,5 % et 10 %) de l'amine pure ou modifiée dans l'eau. Ces observations montreraient, que la concentration n'a pas d'effet sur les déplacements chimiques, et donc que les liaisons hydrogène ne semblent pas affecter le déplacement chimique. De plus, nous constatons, comme dans le cas de l'IPDA, que la DETA modifiée a ses pics plus déblindés que la DETA pure. Pour compléter l'étude de la DETA modifiée, quelques expériences de RMN de l'aluminium ont été menées à l'Université du Queensland (Brisbane, Australie). La DETA modifiée (qui reste liquide) a été analysée pure pour obtenir un signal suffisamment important. Trois jours d'accumulation ont été nécessaires à l'obtention du signal de la Figure IV-7. La référence utilisée est du sulfate d'aluminium hydraté ( $\text{AlSO}_4(\text{aq})$ ). Le pic centré vers 0 ppm montre la présence d'aluminium. Lorsque l'échantillon contient beaucoup d'aluminium, le pic présente deux raies : l'une correspondant à l'aluminium de valence six et l'autre à l'aluminium de valence quatre. La position du pic laisse supposer une valence six pour l'aluminium contenu dans les organométalliques. De plus, la bande très large signifie que la structure analysée est particulièrement volumineuse. Cette hypothèse a été vérifiée par granulométrie (Figure IV-8).

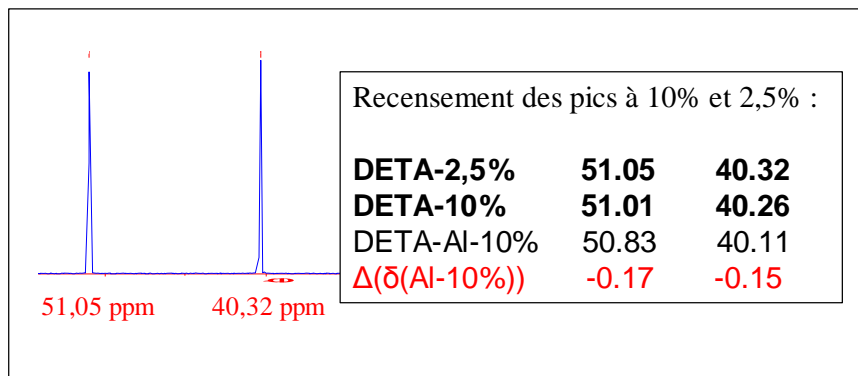


Figure IV-5 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de la DETA

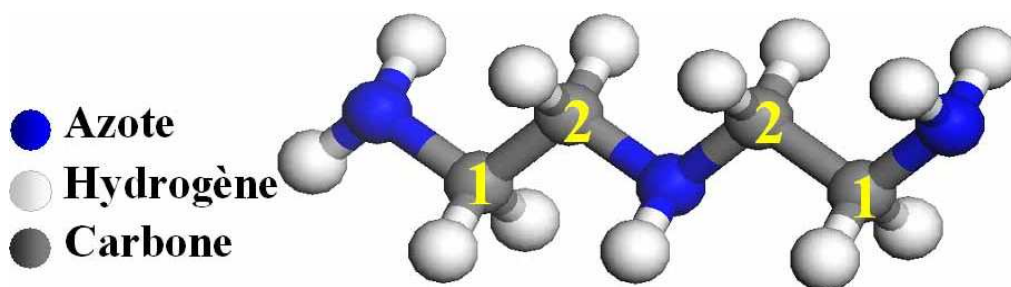


Figure IV-6 : Représentation dans l'espace de la DETA

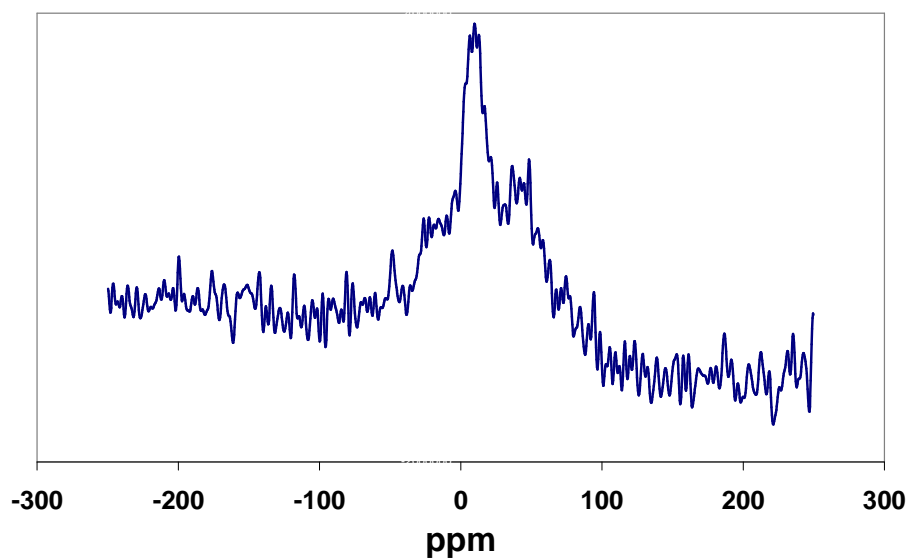
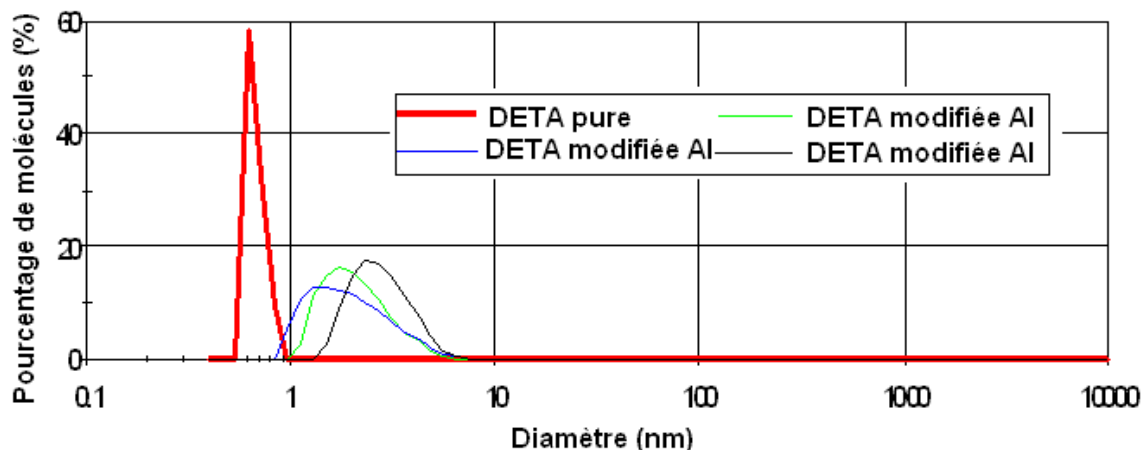
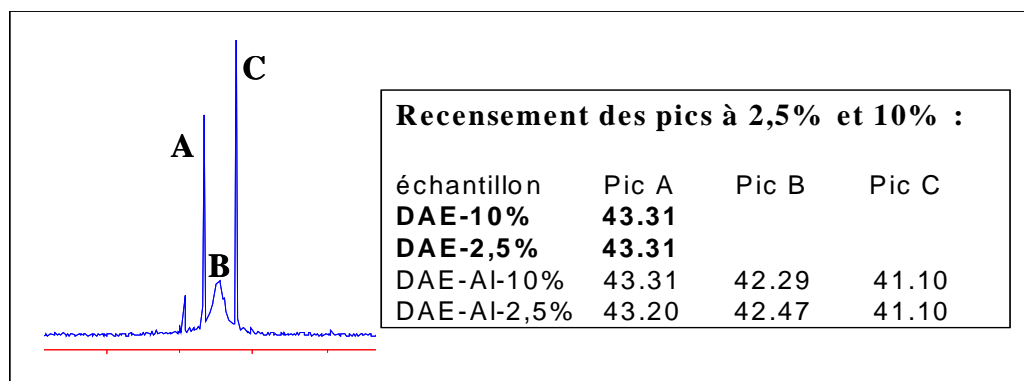


Figure IV-7 : Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  de la DETA modifiée par l'aluminium



**Figure IV-8 :** Spectre DLS de la DETA modifiée par l'aluminium

Le spectre DLS (Dynamic Light Scattering soit granulométrie) montre que le rayon de giration de la DETA pure est de 0,67 nm environ alors que celui de trois échantillons de DETA modifiée par l'aluminium est de 2,11 nm environ. Cette analyse confirme le caractère volumineux de l'organométallique DETA-Al : si le rayon de giration de la DETA modifiée est trois fois supérieur à celui de la DETA pure, le volume de la DETA modifiée doit être environ vingt sept fois supérieur à celui de la DETA pure. Ce volume sera confirmé par la suite (Chapitre IV : E.1.b)) pour les complexes IPDA-Al, lors d'analyse ICP de cristaux après recristallisation. Par ailleurs, les résultats DLS montrent qu'il ne reste plus de DETA pure après modification, contrairement à l'IPDA après modification qui contient encore de l'IPDA pure comme nous l'avons observé dans le Chapitre III : . Alors que, plusieurs mois après la préparation de DETA modifiée, aucun cristal n'a pu être observé, malgré les "signes" de formation de chélates, que nous avons observés tout au long du chapitre III, les résultats DLS montrent que la DETA ne cristallise jamais après modification car la configuration des complexes ne permet pas leur cristallisation. L'absence de cristaux dans le cas de la DETA n'est alors pas liée au produit de solubilité des complexes DETA-métal car il ne reste plus de DETA pure après modification.



**Figure IV-9 :** Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de la DAE

Nous avons enfin pu faire une analyse RMN de la DAE modifiée et non modifiée. Comme nous l'avons vu avec la DETA, il a été nécessaire de préparer deux solutions de concentration différente de DAE pure et modifiée. En ce qui concerne la DAE pure, les liaisons hydrogène ne semblent pas affecter le déplacement chimique du pic unique. Nous observons en effet deux spectres identiques pour la DAE pure à 2,5% et 10%. Par contre, la DAE modifiée présente trois pics comme nous pouvons le voir sur la Figure IV-9. Il nous est actuellement impossible d'attribuer ces trois pics. Suivant les résultats obtenus avec l'IPDA, nous nous attendions à n'avoir qu'un pic unique, comme pour la DAE pure. Un équilibre lent des formes de la DAE pure et de la DAE modifiée peut expliquer la présence d'un deuxième pic. Le pic A serait alors le pic des carbones de la DAE pure et le pic C, celui des carbones de la DAE modifiée.

Quant au troisième pic, sa forme large et sa faible intensité semblent montrer (comme nous l'avons vu sur la Figure IV-1) un équilibre moyennement rapide entre deux espèces : l'amine libre et une deuxième forme d'amine complexée. En effet, le pic C correspondant déjà à la DAE modifiée, le pic B semblerait indiquer que deux formes de DAE complexées coexistent : l'une en équilibre lent avec la DAE pure et l'autre en équilibre moyennement rapide. La DAE pure comporte deux fonctions amine primaire : quatre atomes d'hydrogène supportés par des atomes d'azote peuvent alors être substitués par des ions métalliques. La première espèce " modifiée " serait alors substituée une fois, alors que la deuxième espèce modifiée le serait deux fois (par l'aluminium ou par l'aluminium et le verre, car l'amine a été conservée dans un flacon en verre, avec lequel elle peut réagir, comme nous le verrons par la suite) sur le même atome d'azote. Une seconde hypothèse attribuerait ce troisième pic à la carbonatation de l'amine que nous avons décrite dans la partie bibliographique (§ Chapitre I : E.3), mais ceci reste peu probable car l'IPDA carbonatée a été analysée, donnant un massif de pics entre 47 ppm et 48 ppm non différenciables. La signature des carbonates serait alors un massif de pics minces, et non un pic unique large. L'hypothèse attribuant le pic B à la carbonatation n'est donc pas la bonne.

## **B. Signature ICP de la modification des amines par l'aluminium**

Pour quantifier la réaction amine-métal, des analyses par ICP ont été conduites, permettant de doser les ions métalliques dans les amines modifiées. Ces dosages nous ont permis de détecter, dès cinq minutes de contact entre l'amine et l'aluminium, des ions aluminium dans les amines modifiées, que ce soit de l'IPDA ou de la DETA. Le Tableau

IV-2 présente le pourcentage molaire d'ions métalliques, dosé dans les solutions d'amine pure et modifiée (après trois heures de contact avec le métal).

**Tableau IV-2 :** Pourcentage molaire d'ions métalliques dosé dans les solutions d'amine pure et modifiée

Métal	Amine	Pourcentage molaire de métal
aucun	DETA	0
Al	DETA	0,735
aucun	IPDA	0
Al	IPDA	1,31

La présence d'aluminium est bien vérifiée dans les amines modifiées, alors qu'aucun ion aluminium n'est présent dans les amines pures (non modifiées). Nous avons en effet voulu vérifier l'absence d'ions métalliques dans les amines pures (ce qui paraît à priori évident), car les amines sont conservées dans des flacons en verre, pouvant contenir des oxydes d'aluminium [119, 120]. Malgré le conditionnement des amines dans des flacons de verre, le Tableau IV-2 montre que l'intégralité des ions aluminium détectés dans les amines modifiées provient uniquement du contact avec nos plaques d'aluminium, les amines pures ne contenant aucun ion métallique.

## C. Signature infra-rouge de la modification des amines par l'aluminium

### 1. Influence de l'épaisseur du revêtement

Le but de ces analyses était la caractérisation des matériaux purs et modifiés par spectroscopie infra-rouge (et plus particulièrement proche infra-rouge). POISSON [121] a déjà étudié de tels systèmes en prenant comme bande de référence la bande de combinaison à  $4623\text{ cm}^{-1}$  de C=C ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ) avec -CH aromatique ( $3050\text{ cm}^{-1}$ ). La bande des fonctions époxyde est la bande de combinaison à  $4530\text{ cm}^{-1}$  de -CH<sub>2</sub> du groupement époxyde ( $1460\text{ cm}^{-1}$ ) avec -CH aromatique ( $3050\text{ cm}^{-1}$ ) et la bande des fonctions amine est la bande harmonique à  $6500\text{ cm}^{-1}$  de -NH.



Nous pouvons ensuite déterminer le taux de conversion des fonctions amine et époxyde selon les formules :

$$Xe_{NIR} = 1 - \frac{\left( \frac{A_{\text{époxyde}}}{A_{\text{référence}}} \right)_t}{\left( \frac{A_{\text{époxyde}}}{A_{\text{référence}}} \right)_{t=0}} \quad (\text{IV-1})$$

$$Xa_{NIR} = 1 - \frac{\left( \frac{A_{\text{amine}}}{A_{\text{référence}}} \right)_t}{\left( \frac{A_{\text{amine}}}{A_{\text{référence}}} \right)_{t=0}} \quad (\text{IV-2})$$

Avec  $A_{\text{époxyde}}$  : aire du pic des fonctions époxyde

$A_{\text{amine}}$  : aire du pic des fonctions amine

$A_{\text{référence}}$  : aire du pic de référence

La Figure IV-10 présente deux exemples de spectres proche infra-rouge. Nous pouvons distinguer le pic des fonctions amine à  $6500 \text{ cm}^{-1}$ , celui des fonctions époxyde à  $4530 \text{ cm}^{-1}$  et enfin la bande de référence à  $4623 \text{ cm}^{-1}$ . La Figure IV-11 présente la variation des taux de conversion en fonctions amine ( $\chi_a$ ) et époxyde ( $\chi_e$ ), en fonction de l'épaisseur des revêtements. Nous pouvons observer deux comportements très différents de l'IPDA et de la DETA. Les taux de conversion en fonctions époxyde pour l'IPDA et en fonctions amine pour la DETA restent constants et égaux à 1 quelle que soit l'épaisseur du revêtement. En revanche, les taux de conversion en fonctions époxyde pour la DETA et en fonctions amine pour l'IPDA diminuent au voisinage de la surface métallique (pour des épaisseurs de films inférieures à  $400 \mu\text{m}$  environ). En effet, nous supposons que la fonctionnalité des amines diminue lorsque celles-ci réagissent avec les ions aluminium : nous avons vu dans la partie bibliographique (Figure I-4) que l'amine pouvait se lier à l'aluminium en perdant un atome d'hydrogène. Dans le cas où l'amine se lierait à un seul atome d'aluminium, sa fonctionnalité passerait alors de 4 à 3. Les mélanges initialement liquides époxyde-amine ont été préparés en proportions stœchiométriques. Mais la baisse de fonctionnalité des amines au voisinage de la surface métallique fausse le calcul de stœchiométrie (cf équation II-1). Ainsi, dans le cas de la DETA, toutes les fonctions amine réagissent avec des fonctions époxyde et les fonctions époxyde, en excès sont détectées au voisinage de la surface métallique. Ces mêmes fonctions ne sont pas détectées dans le cas de l'IPDA, alors que les mêmes réactions chimiques ont lieu entre amines et aluminium dans le cas des deux amines. Nous avons en effet mentionné une réaction possible entre groupements époxyde : l'éthérification (Figure II-8 c).

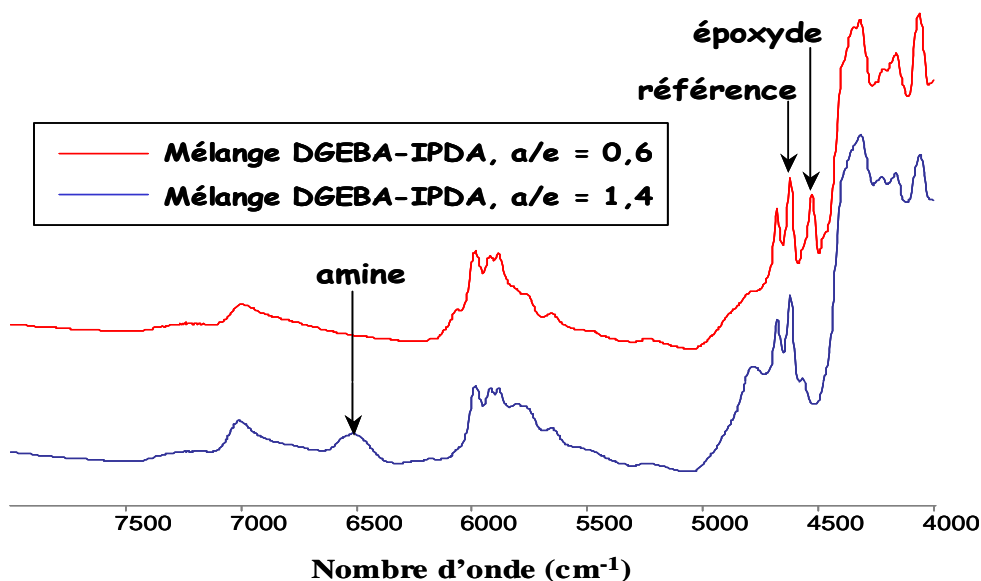


Figure IV-10 : Exemples de spectres proche infra-rouge

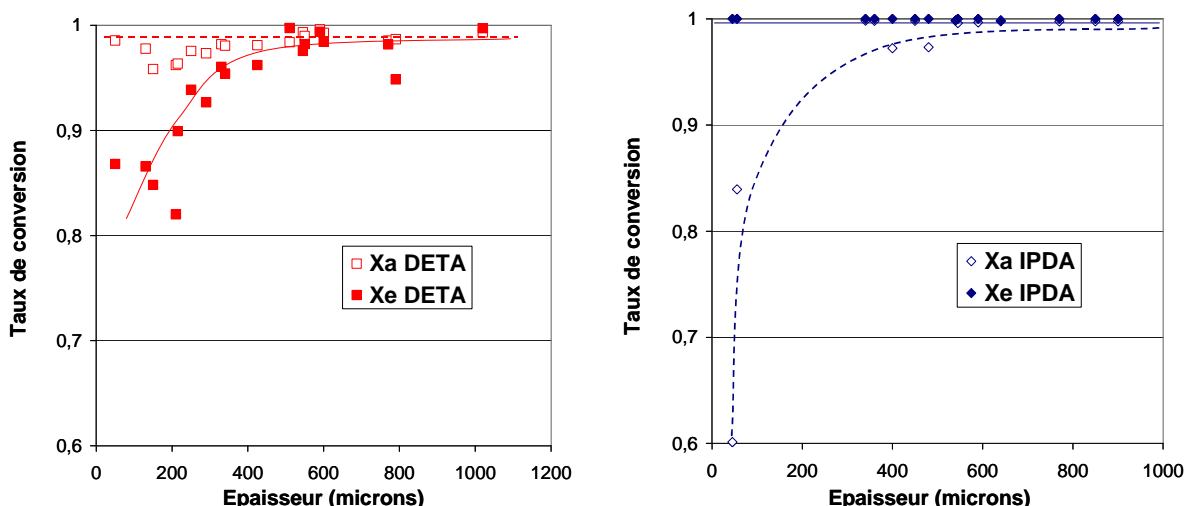
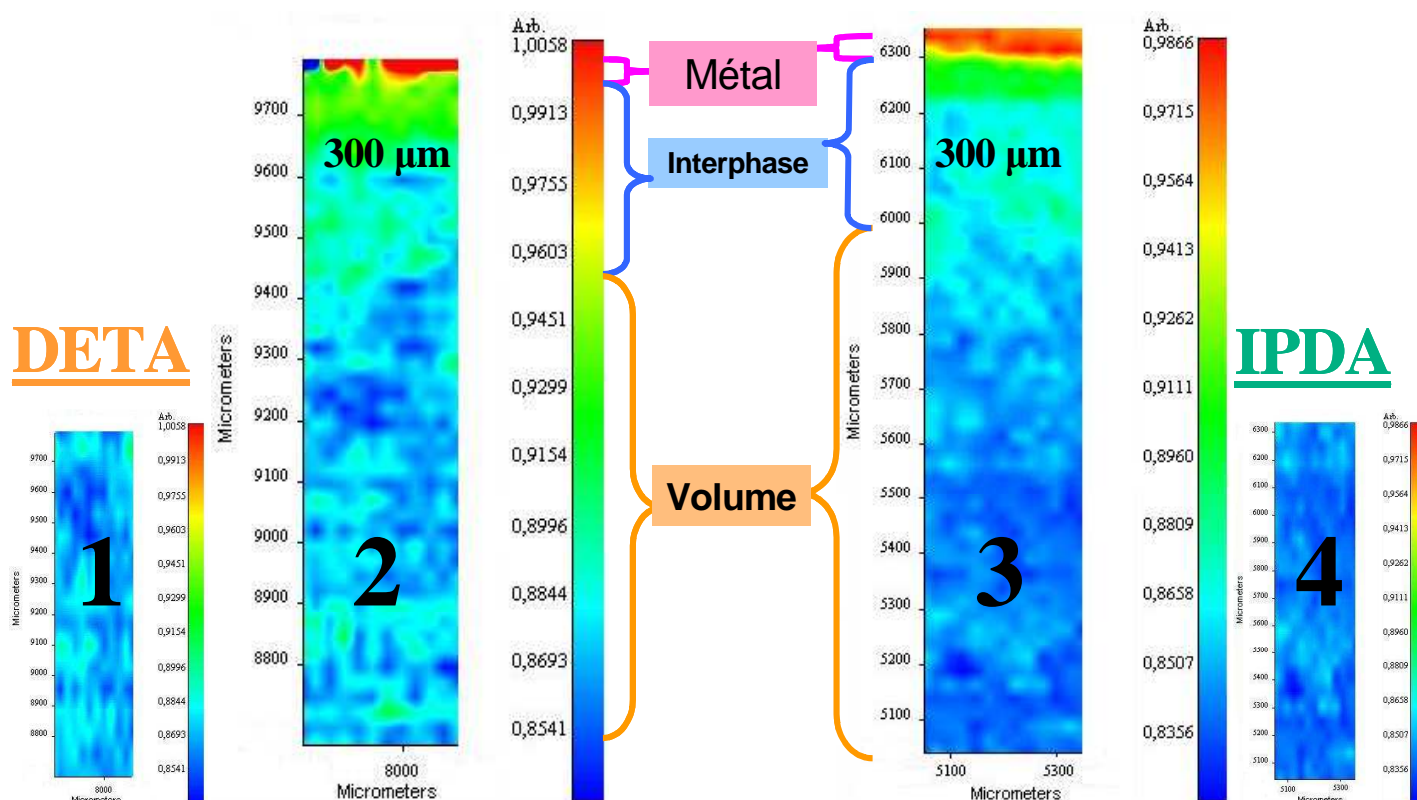


Figure IV-11 : Variation en fonction de l'épaisseur des revêtements, des taux de conversion en fonctions amine et époxyde

Mais le système DGEBA-DETA gélifie à température ambiante en une heure environ, contrairement au système DGEBA-IPDA qui gélifie à 60 °C. Lorsque les systèmes DGEBA-DETA sont mis à l'étuve (après trois heures à température ambiante), ils sont déjà gélifiés, évitant toute réaction d'éthérification. La réaction d'éthérification ne pouvant se dérouler à température ambiante, elle n'aurait éventuellement pu se faire que lors de la mise à l'étuve, alors que les systèmes DGEBA-DETA sont déjà gélifiés. Par contre, les systèmes DGEBA-IPDA ne sont pas encore gélifiés lors de la mise à l'étuve, et les fonctions époxyde en excès peuvent alors réagir. Une analyse infra-rouge du pic des éthers pourrait confirmer ou infirmer cette hypothèse. Malheureusement, le pic des éthers se

trouve à  $1120\text{ cm}^{-1}$  [122], dans la région du moyen infra-rouge. Les films pouvant être analysés en moyen infra-rouge doivent être minces (épaisseur inférieure à  $100\text{ }\mu\text{m}$ , ce qui n'est pas le cas de ces échantillons), ou préparés sous forme de pastilles (comme nous l'avons présenté dans le Chapitre II : C.3). Mais ceci est impossible car les films possèdent une interphase ; ils ne sont pas homogènes, ce qui empêche toute préparation de pastille homogène.

Afin de comparer les mécanismes décrits lors de la polymérisation de films de différentes épaisseurs aux systèmes en volume, des cartographies micro-FTIR de volumes époxyde-amine, polymérisés sur des substrats d'aluminium ont été effectuées (Figure IV-12).



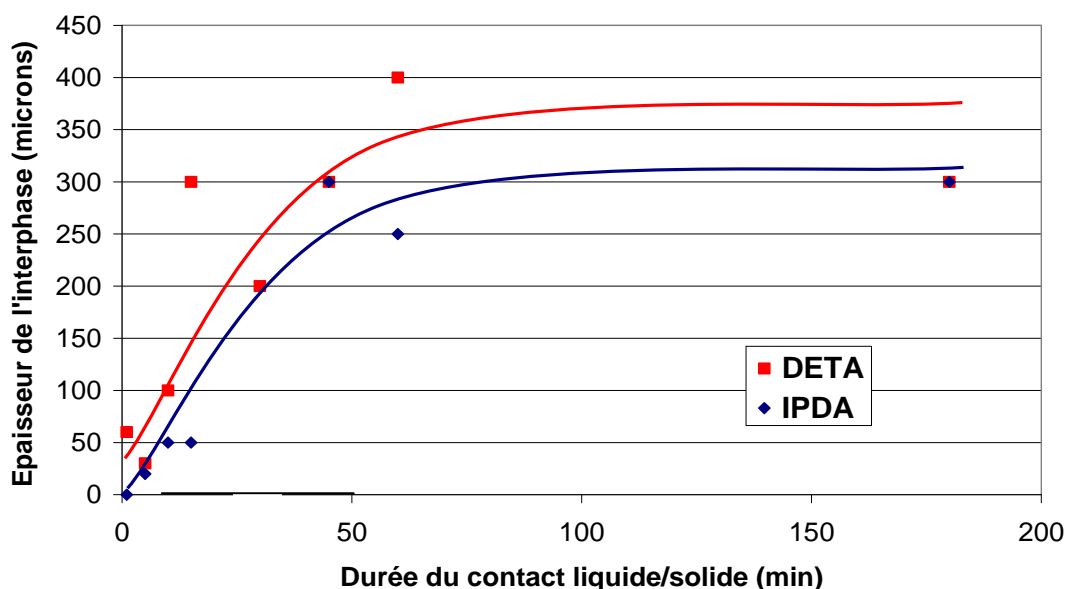
	Système	Rapport des bandes
1	DGEBA / DETA sur Al	Amine / Référence
2	DGEBA / DETA sur Al	Époxyde / Référence
3	DGEBA / IPDA sur Al	Amine / Référence
4	DGEBA / IPDA sur Al	Époxyde / Référence

Figure IV-12 : Images chimiques des concentrations en amine et époxyde (normalisées par des pics de référence) dans des volumes d'IPDA et de DETA polymérisés avec de la DGEBA sur de l'aluminium

Les cartographies des fonctions époxyde pour l'IPDA (carte 4, Figure IV-12) et amine pour la DETA (carte 1, Figure IV-12) ont des couleurs homogènes, ce qui signifie que les rapports des pics amine ou époxyde sur référence sont les mêmes dans tout l'échantillon, que ce soit au voisinage du métal (dans l'interphase), ou dans le volume. En revanche, un dégradé de couleur est visible sur les cartographies des fonctions amine pour l'IPDA (carte 3, Figure IV-12) et époxyde pour la DETA (carte 2, Figure IV-12). Ceci signifie que, comme dans le cas des films minces, des fonctions époxyde pour la DETA et amine pour l'IPDA sont observées (malgré un très fort bruit de fond à  $6500\text{ cm}^{-1}$ , une cartographie est possible, en choisissant une large zone pour caractériser les fonctions amine). Il est alors possible de mesurer l'épaisseur de l'interphase (possédant un gradient de fonctions amine ou époxyde, alors que le volume est homogène) :  $300\text{ }\mu\text{m}$  pour les systèmes DGEBA-IPDA ou DGEBA-DETA. Ces valeurs sont conformes à celles trouvées lors des analyses de films par DSC (Chapitre III : B.1).

## 2. Influence de la durée du contact mélange de monomère liquide / surface métallique solide

La cartographie infra-rouge nous a permis de mesurer l'épaisseur des interphases de différents systèmes de manière relativement aisée. Nous avons ainsi pu évaluer l'influence de la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation (Figure IV-13).



**Figure IV-13 :** Variation de l'épaisseur de l'interphase en fonction de la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation

Quelques précautions doivent néanmoins être prises : malgré l'utilisation de rapports de pics (permettant théoriquement de s'affranchir de la morphologie de nos échantillons), nous avons remarqué que les cartes pouvaient faire apparaître des défauts de découpe. Nous avons donc évalué l'épaisseur de l'interphase en visionnant point par point les spectres IR, observant la limite de l'interphase lorsque qu'aucun des pics des fonctions amine ou époxyde n'était détectable. Nous pouvons alors observer que l'épaisseur de l'interphase augmente avec la durée du contact liquide / solide à température ambiante, pour atteindre un palier en moins d'une heure (ceci étant en accord avec les expériences menées dans le chapitre III). De plus l'interphase commence à se former dès les premières minutes, comme cela a déjà été observé précédemment. Enfin, aux incertitudes de mesure près, l'épaisseur des interphases formées en trois heures, correspond à celles observées dans les paragraphes précédents.

### 3. Transmission, réflexion et émission IR

#### a) Comparaison des amines pures et modifiées en transmission FTIR

BENTADJINE [5] a montré que la modification de l'IPDA par le titane ou l'aluminium entraînait l'apparition de nouveaux pics en spectroscopie infra-rouge. Nous avons vérifié ce phénomène avec l'IPDA (Figure IV-14), mais aussi avec la DETA (Figure IV-15) et la DAE (Figure IV-16). En comparant les spectres de la DETA pure et de la DETA modifiée, nous ne constatons pas d'apparition de pic aussi évidente qu'avec la DAE ou l'IPDA. Toutefois, nous constatons que de nombreux pics sont déplacés, comme le constate FAUQUET [18]. En particulier le pic repéré par la lettre A est décalé de  $25 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est bien supérieur à la limite de résolution de l'appareil ( $4 \text{ cm}^{-1}$ ). Ceci peut alors s'expliquer par le changement de conformation de la molécule. Nous pouvons en effet supposer que la Figure IV-6, page 101, représente la conformation la plus stable de la DETA selon le logiciel de modélisation moléculaire MATERIALS STUDIO. Nous avons pour cela minimisé l'énergie de la molécule. Nous avons alors noté la distance entre atomes de carbone et d'azote ( $0,1468 \text{ nm}$  pour les liaisons amine primaire-carbone 1 et  $0,1465 \text{ nm}$  pour les liaisons amine secondaire-carbone 2). Il paraît évident que la formation d'un complexe organométallique à partir de cette amine, bouleversera les distances inter-atomiques, les angles, et donc l'énergie globale de la molécule. Cela entraînera aussi un changement d'énergie des liaisons et en particulier les liaisons azote-carbone se trouvant en spectroscopie infra-rouge vers  $950 \text{ cm}^{-1}$ , position des pics A où le décalage est le plus grand.

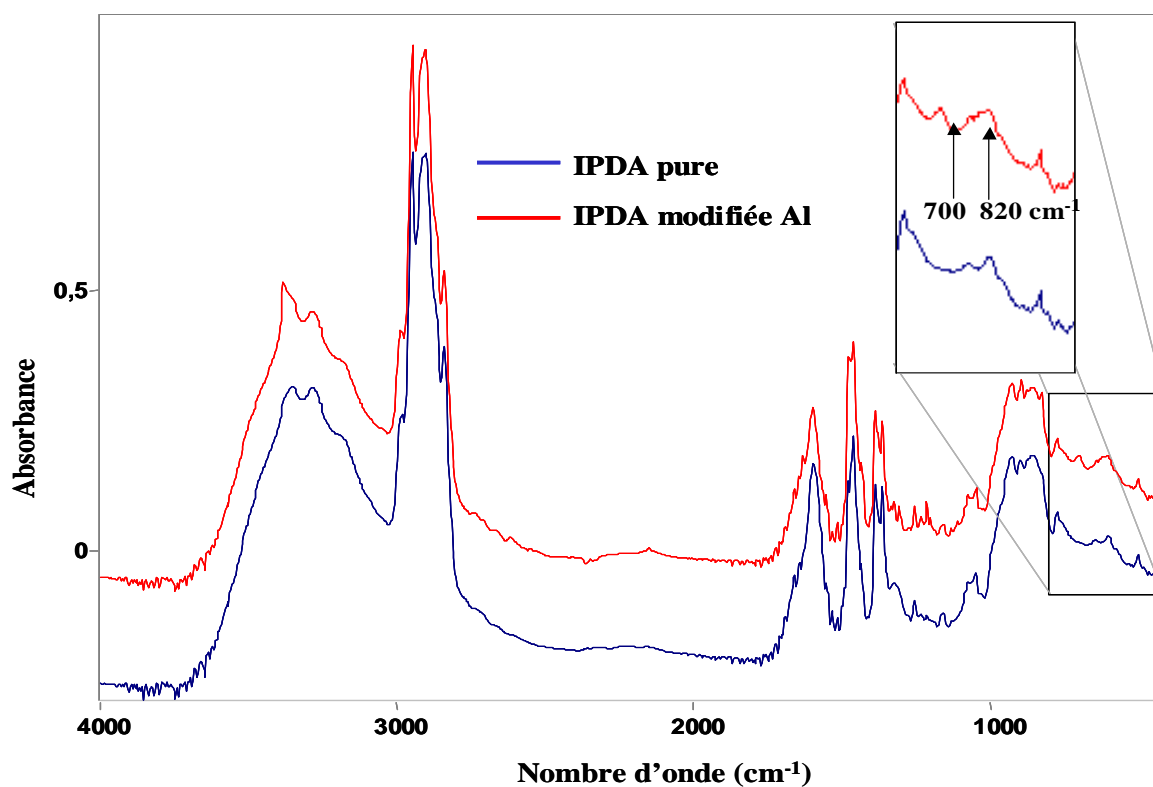


Figure IV-14 : Spectres FTIR en transmission de l'IPDA pure et modifiée par l'aluminium

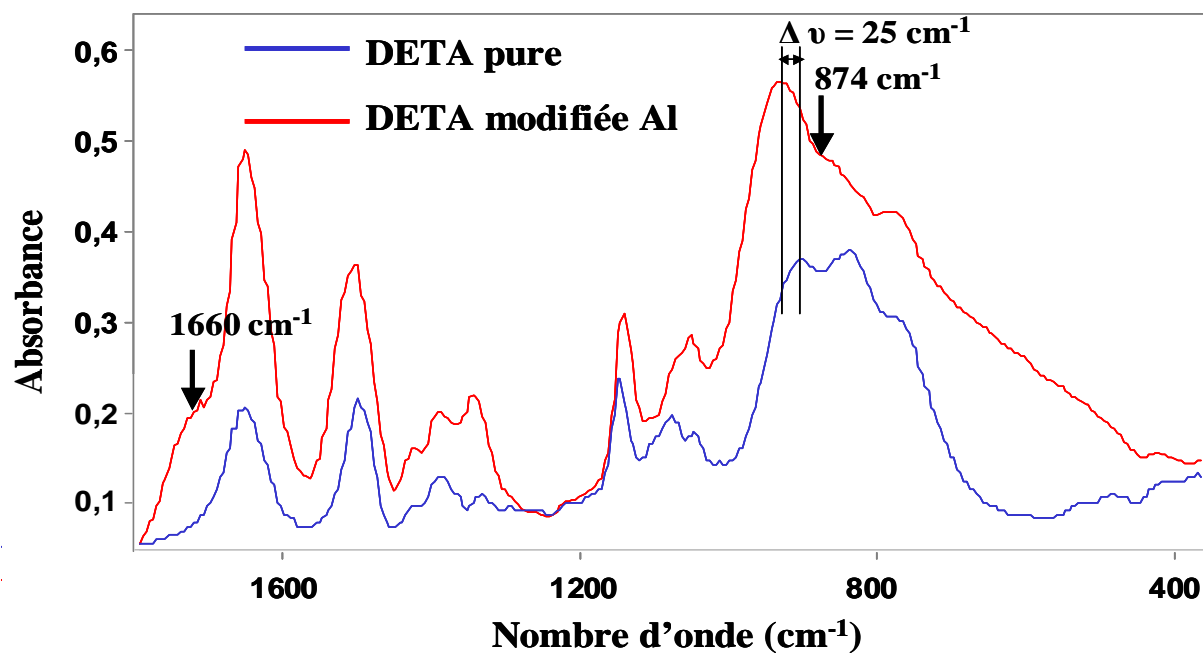


Figure IV-15 : Spectres FTIR en transmission de la DETA pure et modifiée par l'aluminium

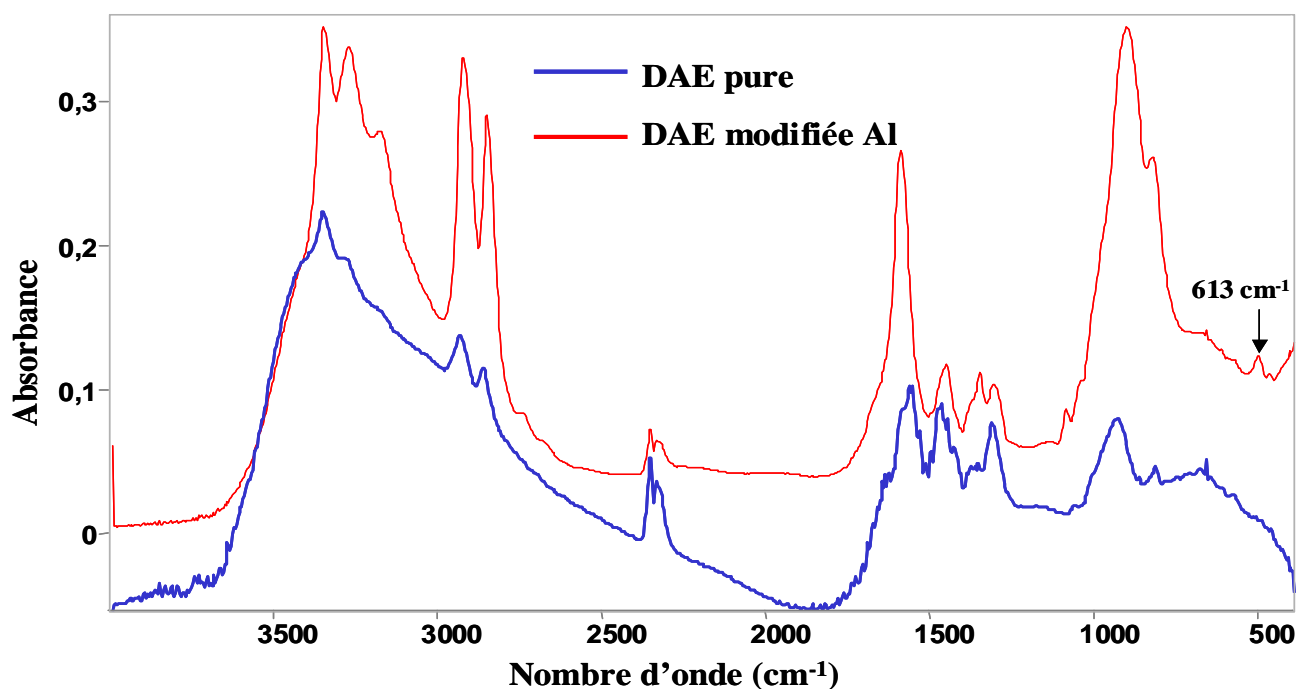


Figure IV-16 : Spectres FTIR en transmission de la DAE pure et modifiée par l'aluminium

b) Comparaison des techniques de transmission, réflexion et émission IR

Les spectres en émission infrarouge sont, d'une manière générale, semblables aux spectres en transmission, mais inversés [123] (les pics intenses en transmission sont faibles en émission, et inversement). En émission FTIR, les spectres représentent l'émittance en ordonnée et la longueur d'onde en abscisse. L'émittance  $E$  d'un échantillon est reliée à sa transmittance  $T$  et à sa réflectance  $R$  à chaque fréquence par la Loi de Kirchoff :

$$E + T + R = 1 \quad (IV-3)$$

Les analyses en émission infrarouge ont été menées en utilisant des plots d'aluminium et de titane (selon le dispositif décrit dans le Chapitre II : C.3). Les buts de ces analyses étaient de confirmer l'adsorption des amines sur différents oxydes et la modification d'amines, ainsi que d'évaluer l'influence de la température du substrat. Malheureusement, l'adsorption des amines sur l'aluminium et le titane n'était pas détectable. Toutes les expériences présentées ici ont été menées à 80°C (la température minimale permettant les analyses en émission, tout en limitant l'évaporation des amines).

Nous avons comparé les spectres en transmission et réflexion-absorption (Figure IV-17, dans le cas de l'IPDA et Figure IV-18, dans le cas de la DETA) aux spectres en émission.

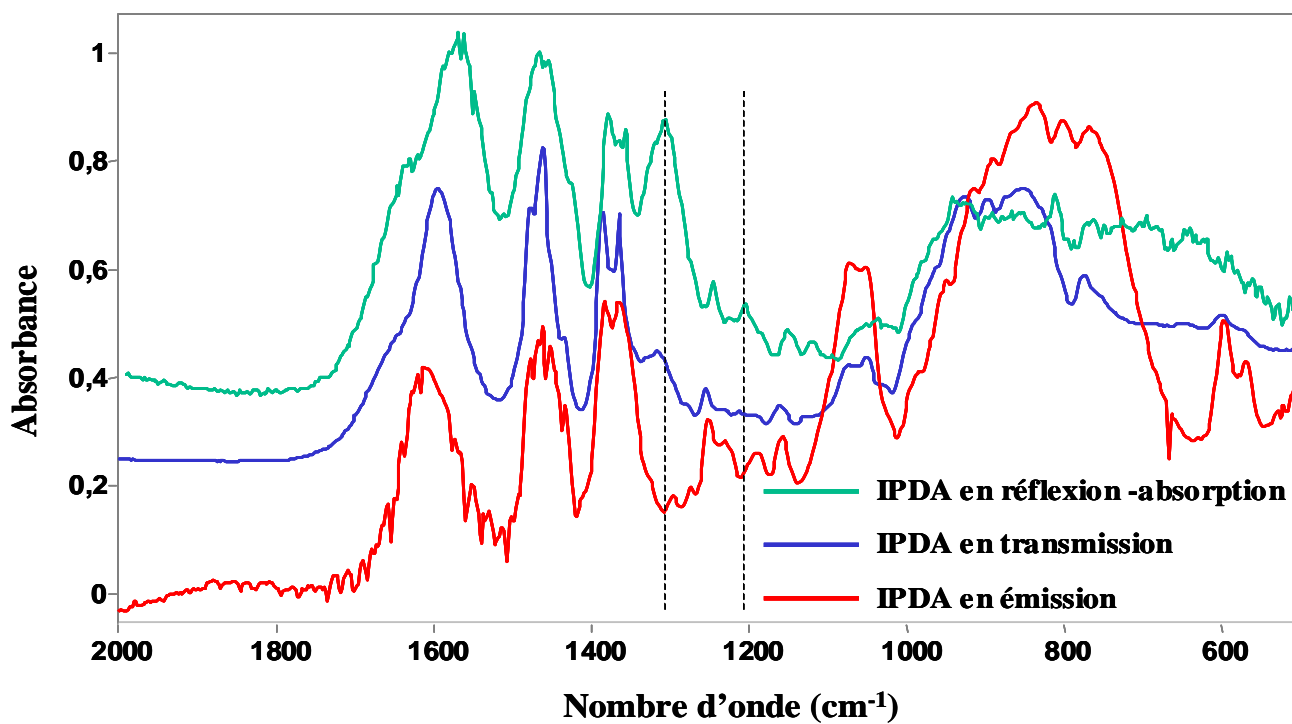


Figure IV-17 : Spectres FTIR en transmission et en émission de l'IPDA

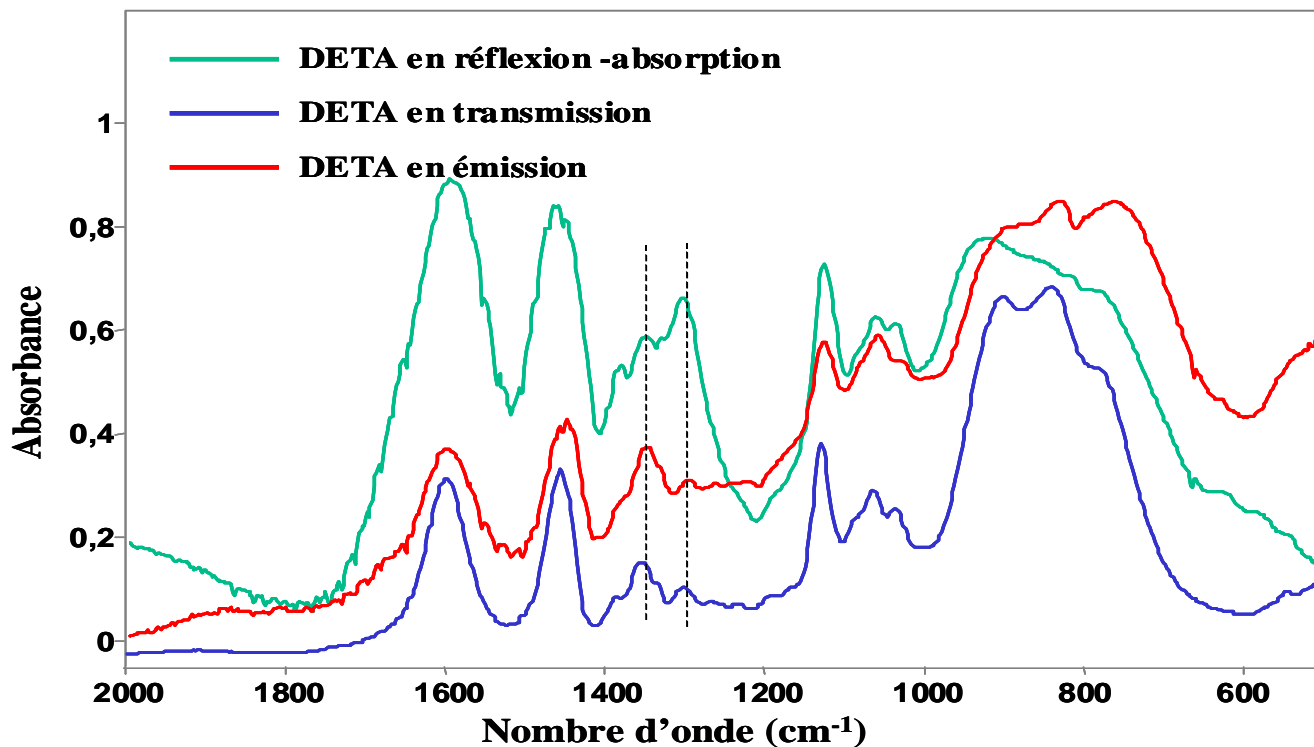
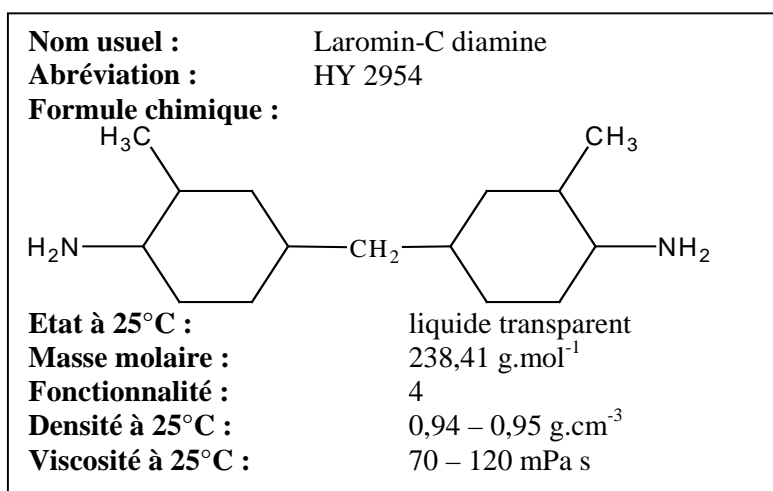


Figure IV-18 : Spectres FTIR en transmission, en réflexion et en émission de la DETA





**Figure IV-19 :** Nomenclature et caractéristiques de la HY 2954

Dans les deux cas, les spectres sont semblables en transmission, émission et réflexion-absorption FTIR : ceci est étonnant, car les spectres ainsi obtenus ne semblent pas répondre à la loi de Kirchoff [123], sauf exceptions, notées par des lignes pointillées dans les Figure IV-17 et Figure IV-18. Les analyses en émission ayant été menées en Australie, d'autres amines commerciales ont été utilisées, telle que la HY 2954 d'Araldite®, semblable à l'IPDA (Figure IV-19). Les spectres en émission des deux amines (IPDA et HY 2954, Figure IV-20) ont de nombreux pics communs. Nous avons donc étudié la cinétique de réaction entre la HY 2954 et l'aluminium (Figure IV-21). Un spectre est enregistré chaque seconde pendant une heure. Nous pouvons observer l'augmentation de l'intensité du signal (la hauteur de tous les pics augmente) durant les dix premières minutes. Ceci provient du démouillage de l'amine sur le plot d'aluminium : l'épaisseur du film d'amine augmente pendant le démouillage, au milieu du plot (où l'émission infrarouge est mesurée). Après dix minutes, nous pouvons observer la diminution de la hauteur des pics à cause de l'évaporation de l'amine. Il a alors été impossible d'observer la chimisorption et / ou la réaction entre l'amine et le métal : c'est pourquoi nous avons étudié les amines pures ou modifiées sur des plots de platine (habituellement utilisés en émission FTIR). Les spectres d'émission FTIR de l'IPDA pure sont enregistrés une minute, cinq minutes et quinze minutes après application (Figure IV-22). Le spectre mesuré une minute après l'application est saturé, alors que les autres spectres ne le sont pas : l'intensité des spectres diminue lorsque le temps après l'application augmente : à 80 °C, température de l'expérience, l'amine s'évapore donc. La Figure IV-23 représente les spectres d'émission FTIR de l'IPDA pure et modifiée. Les spectres sont presque identiques : nous ne pouvons pas observer de différence notable entre spectres, contrairement aux spectres de la transmission ( Figure IV-14, et [5]). En revanche, les spectres d'émission FTIR de la DETA pure et modifiée (Figure IV-24) comportent des différences : pour cette amine, nous pouvons observer de nouveaux pics après modification, contrairement aux spectres en transmission (Figure IV-15). En particulier, un nouveau pic apparaît à 1283 cm<sup>-1</sup>.

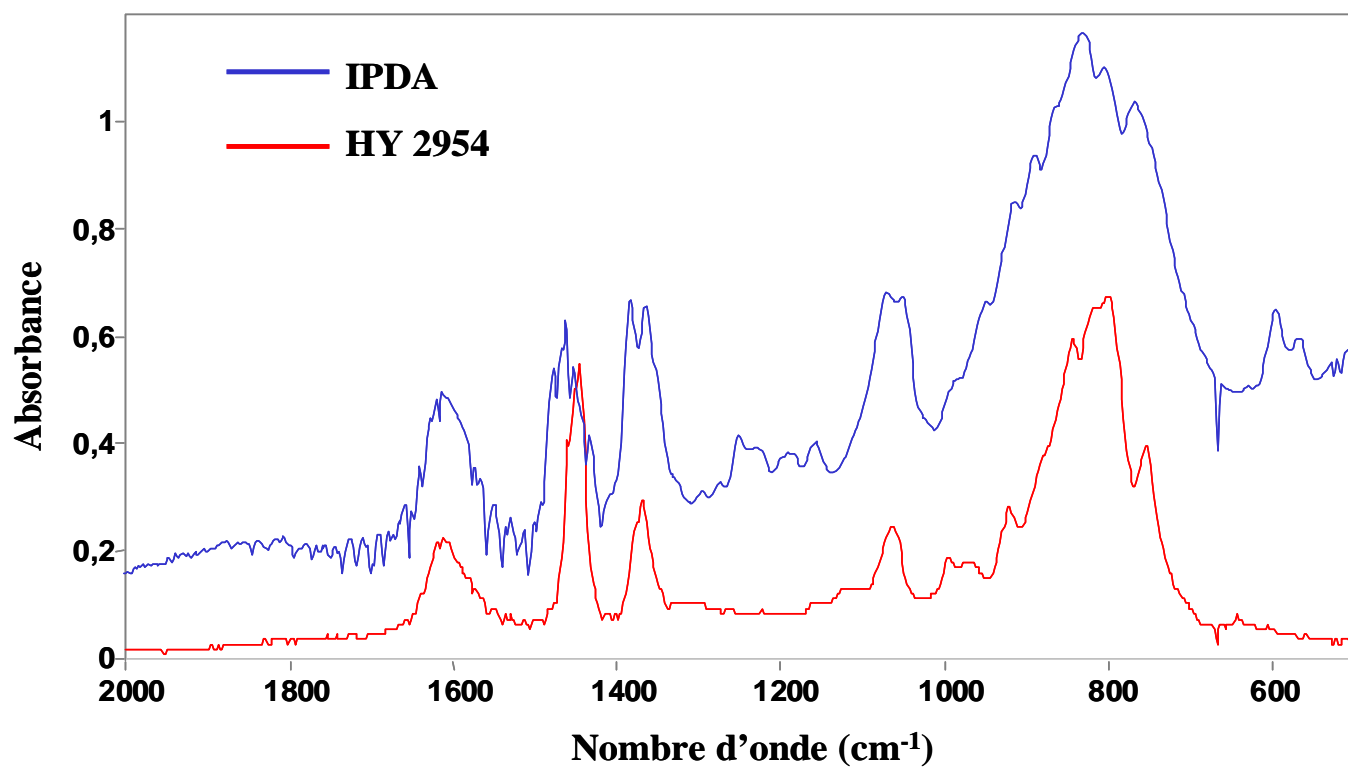


Figure IV-20 : Spectres FTIR en émission de l'IPDA et de la HY 2954

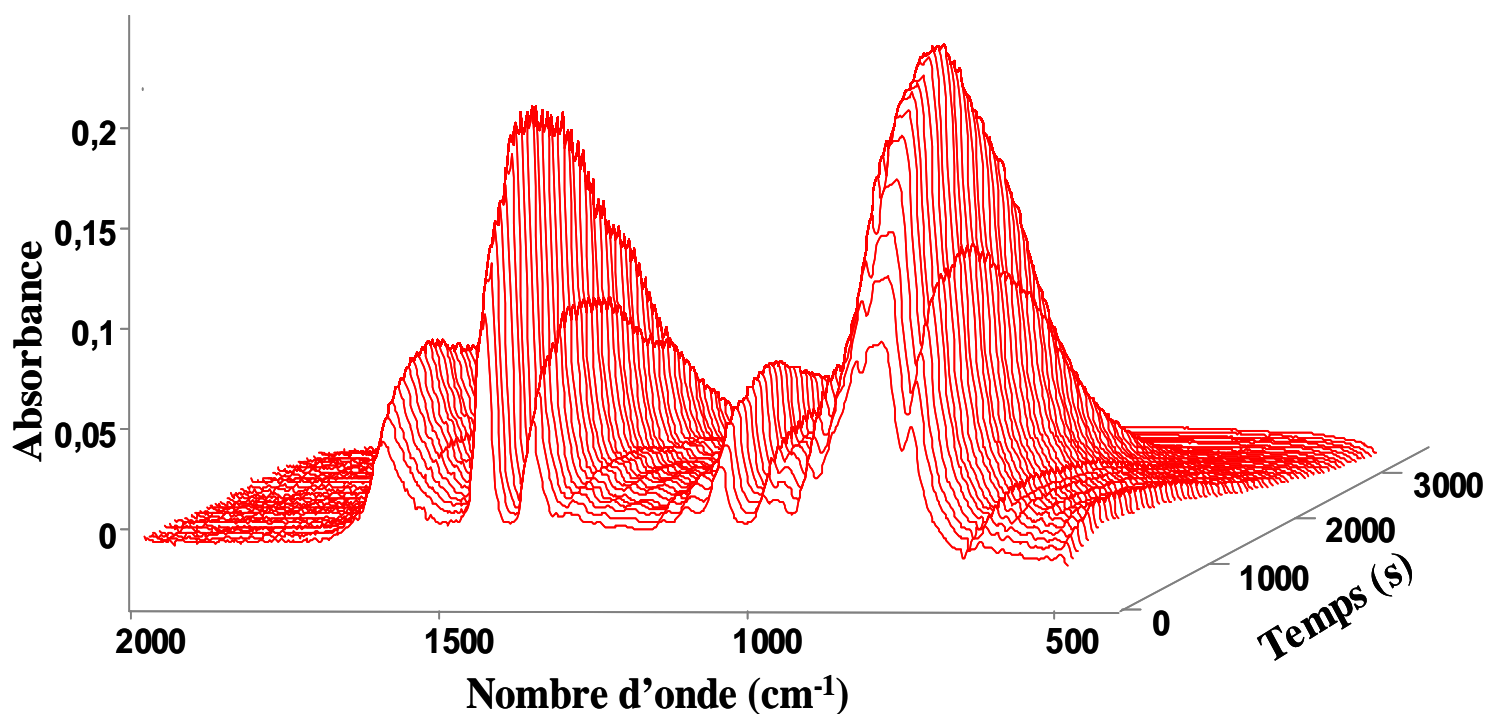


Figure IV-21 : Cinétique FTIR en émission de la HY 2954 (spectres de 1 min à 1 heure)

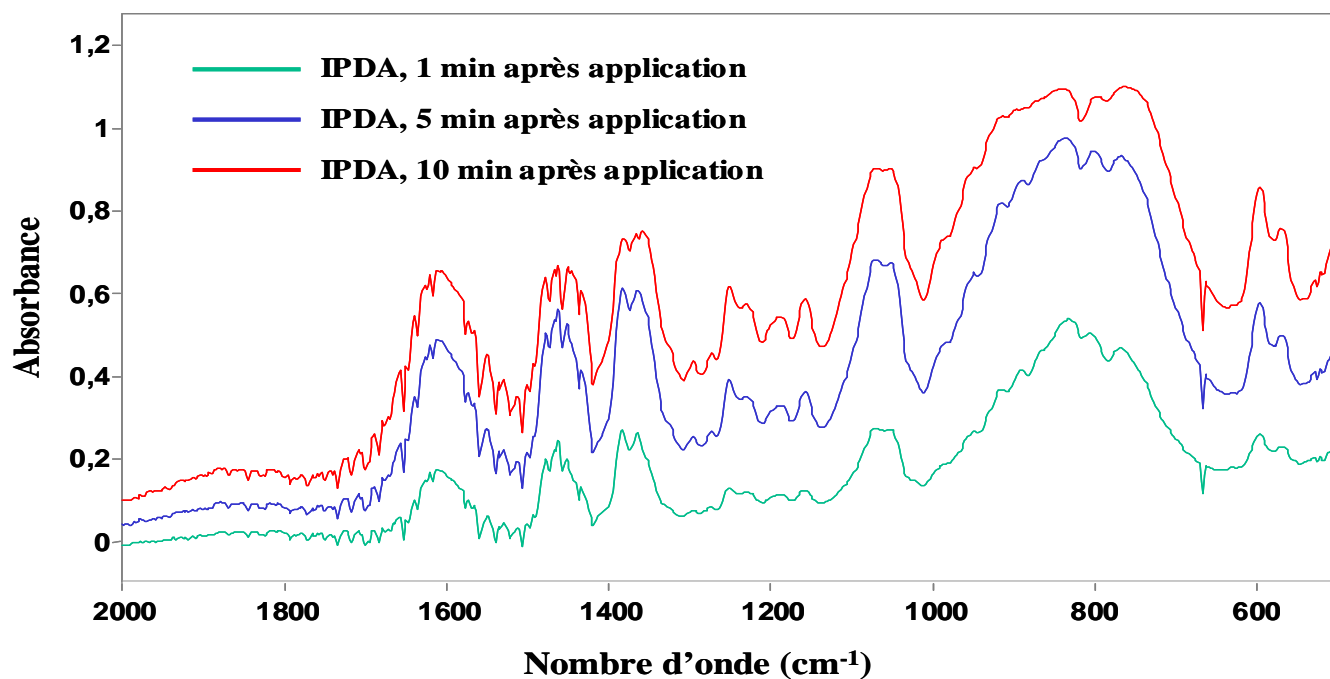


Figure IV-22 : Spectres FTIR en émission de l'IPDA 1 min après application, 5 min après application, 15 min après application

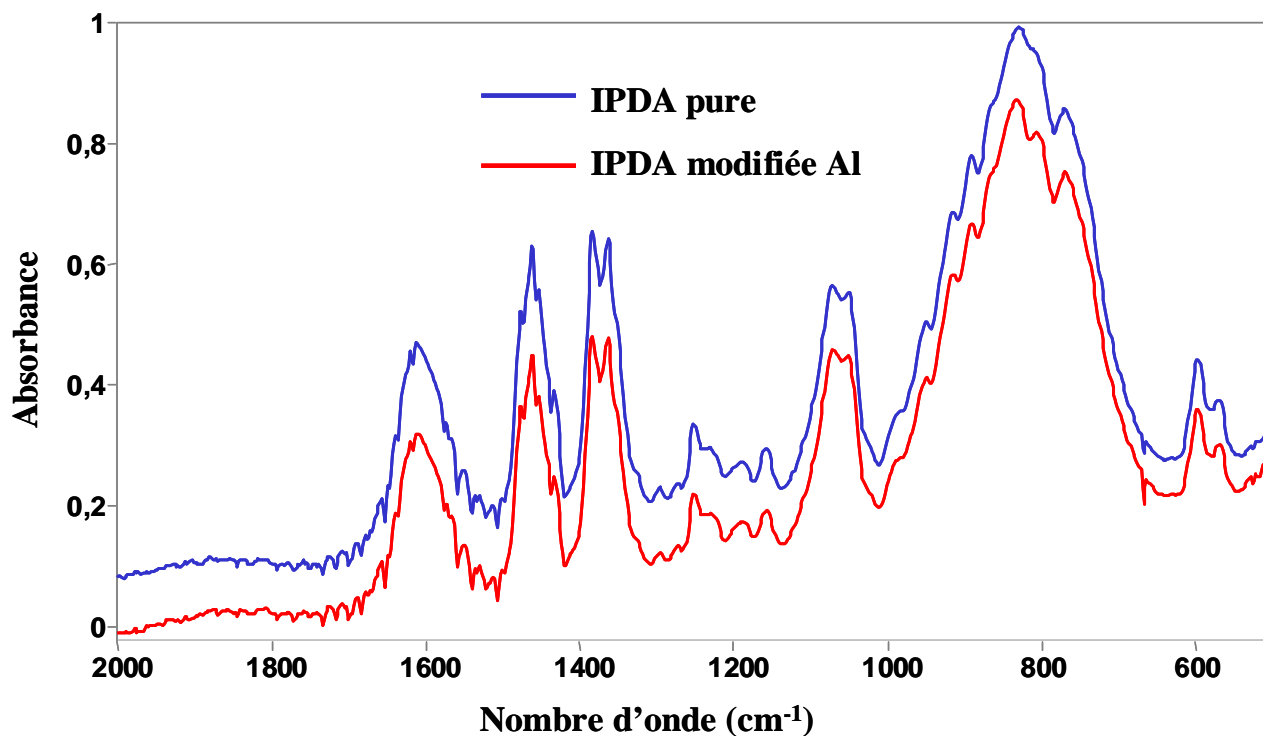


Figure IV-23 : Spectres FTIR en émission de l'IPDA pure et modifiée par l'aluminium

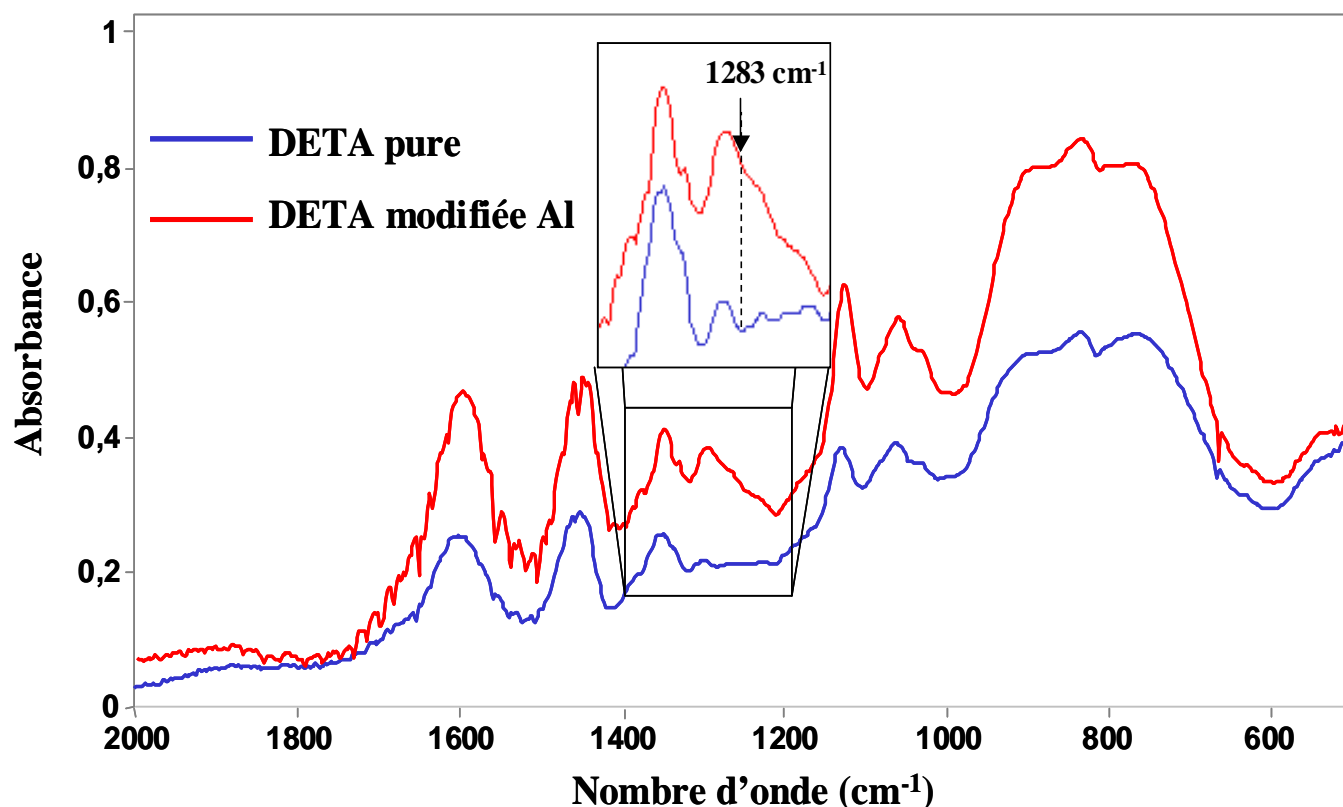


Figure IV-24 : Spectres FTIR en émission de la DETA pure et modifiée par l'aluminium

## D. Influence de la stœchiométrie

Afin de comprendre les phénomènes régissant la diminution de transition vitreuse à l'interphase, nous avons effectué diverses analyses sur des échantillons avant et après modification, utilisant les deux amines aux comportements différents : l'IPDA qui cristallise après modification, et la DETA qui ne cristallise jamais. Dans un premier temps, la température de transition vitreuse a été étudiée en fonction de la stœchiométrie initiale de nos échantillons (Figure IV-25 et Figure IV-26). Enfin sur la Figure IV-27, nous avons schématisé le réseau époxyde-amine formé en fonction du rapport stœchiométrique.

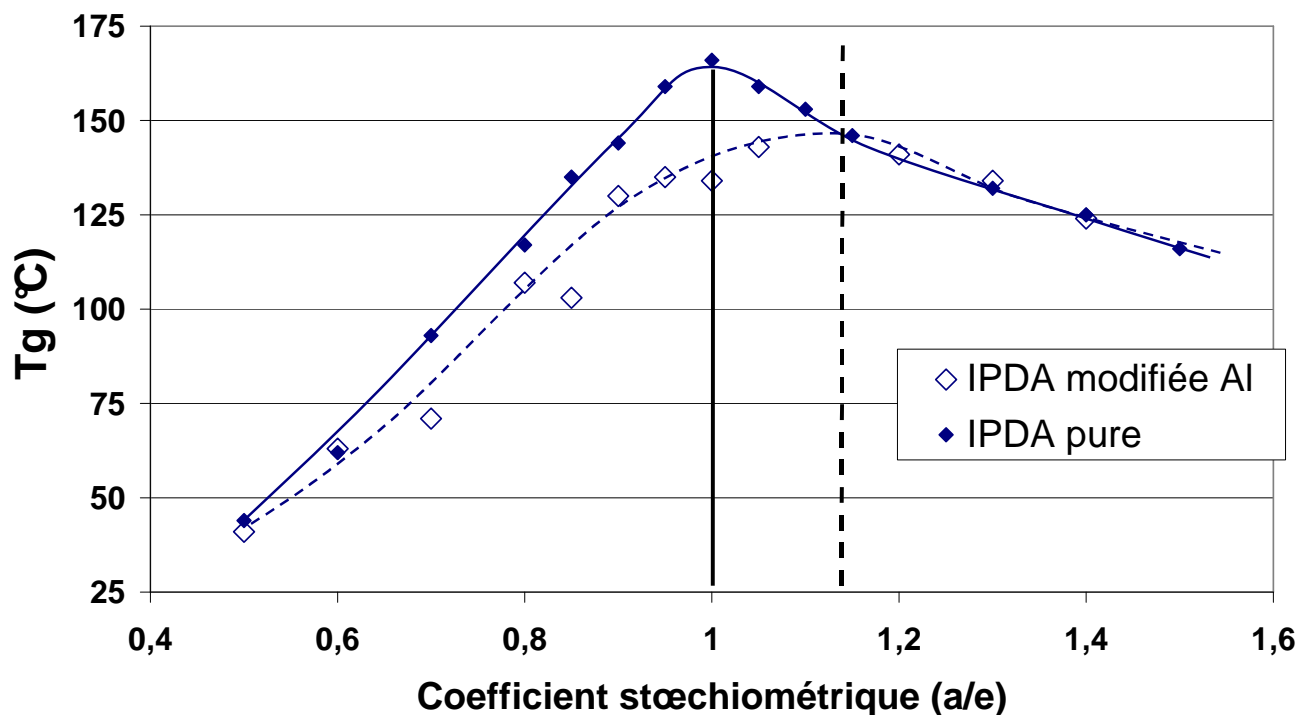


Figure IV-25 : Variation des températures de transition vitreuse des systèmes DGEBA / IPDA pure ou modifiée en fonction du rapport stœchiométrique a/e

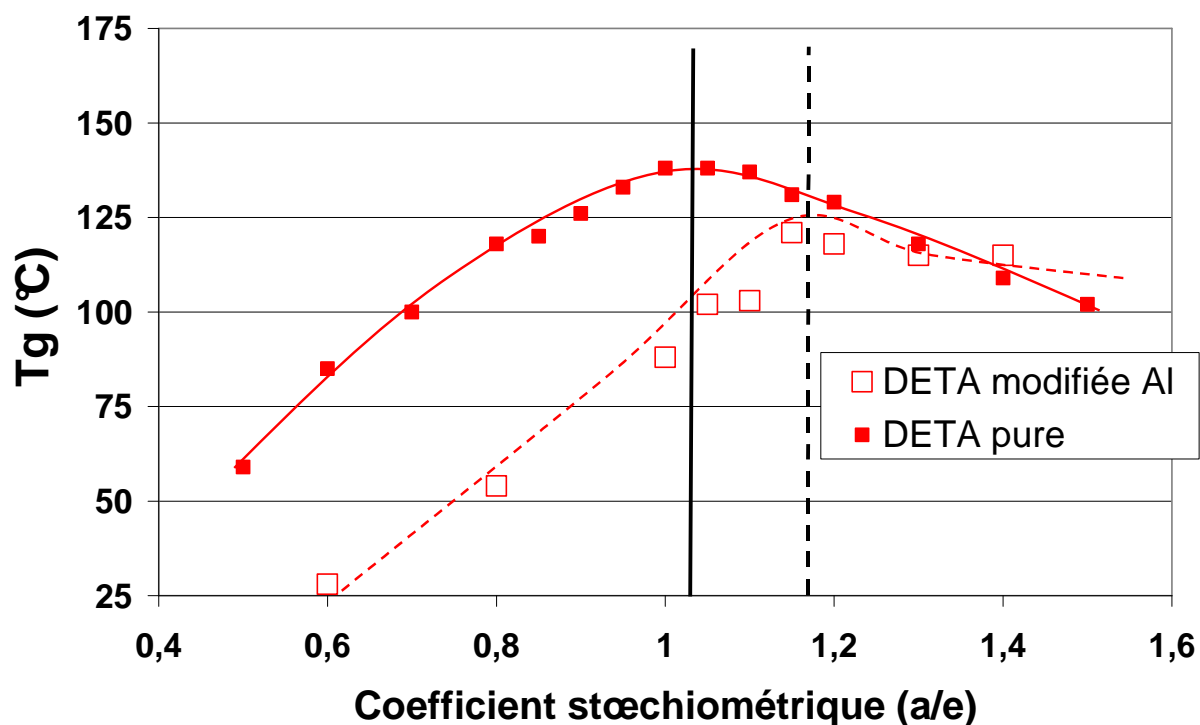


Figure IV-26 : Variation des températures de transition vitreuse des systèmes DGEBA / DETA pure ou modifiée en fonction du rapport stœchiométrique a/e

Lorsque les courbes d'amine pure et d'amine modifiée sont comparées, deux phénomènes sont observés :

- Globalement, les températures de transition vitreuse des volumes modifiés sont inférieures à celles des volumes purs (la courbe est déplacée vers le bas, c'est à dire vers les plus faibles  $T_g$ ).
- Les courbes sont croissantes puis décroissantes : le maximum des  $T_g$  des volumes modifiés est déplacé par rapport à celui des  $T_g$  des volumes purs (la courbe est déplacée vers la droite, c'est à dire vers les rapports a/e les plus élevés).

Pour les échantillons utilisant une amine pure, nous observons une augmentation de la  $T_g$  lorsque le rapport a/e augmente jusqu'à la stœchiométrie ( $a/e = 1$ ). La  $T_g$  diminue alors lorsque le rapport a/e augmente. La température de transition vitreuse est donc maximale lorsque les produits sont présents en quantité stœchiométrique. Chaque fonction amine peut alors réagir avec une fonction époxyde et inversement. La polymérisation est donc complète et la température de transition vitreuse maximale (Figure IV-27).

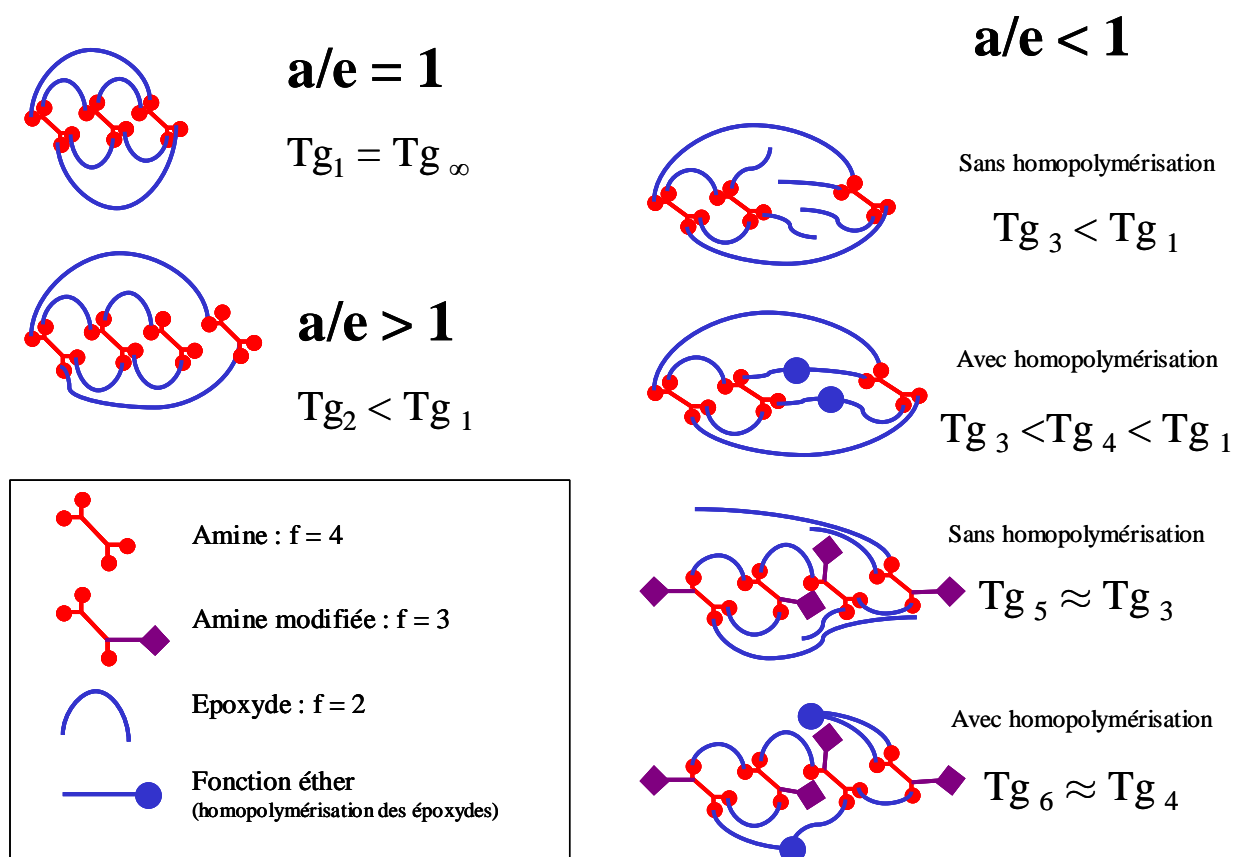


Figure IV-27 : Schématisation de réseau époxyde-amine en fonction du rapport stœchiométrique

A l'inverse, lorsque les fonctions époxyde sont en excès, certaines ne réagissent pas, faisant ainsi chuter la  $T_g$ . De même, lorsque les fonctions amine sont en excès, certaines ne réagissent pas, faisant alors chuter la  $T_g$ . De plus, nous pouvons remarquer que la  $T_g$  du volume de rapport stœchiométrique 0,6 est largement inférieure à celle du volume de rapport stœchiométrique 1,4. Plusieurs auteurs ont expliqué cette dissymétrie [9, 10, 124].

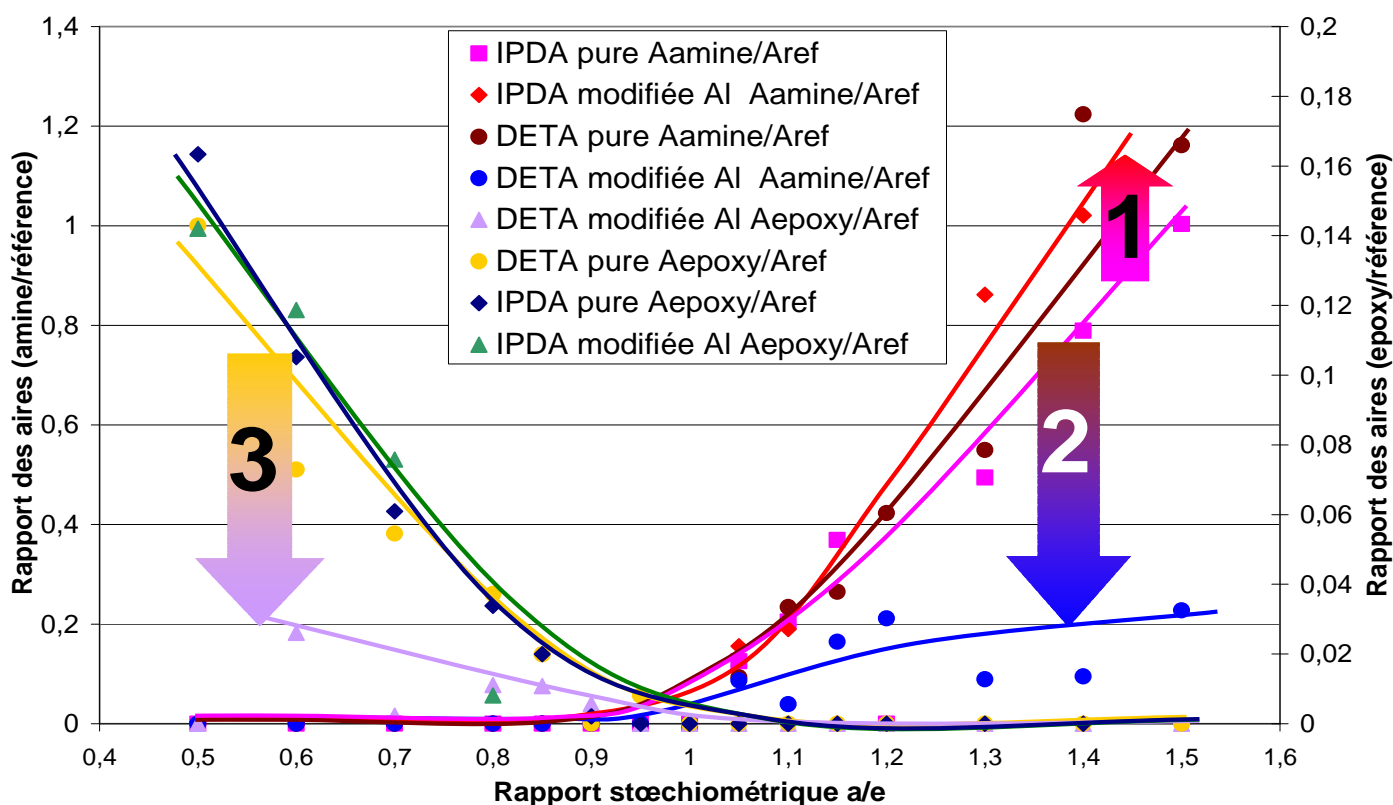
- $a/e > 1$  : les fonctions époxyde, en défaut, réagissent toutes avec les fonctions amine. Les fonctions amine en excès se trouvent alors en fin de chaînes. Le polymère final est alors moins réticulé (la distance entre nœuds est plus grande), ce qui fait diminuer la  $T_g$  (Figure IV-27).
- $a/e < 1$  : les fonctions amine, en défaut, réagissent toutes avec les fonctions époxyde. Les groupes époxyde en excès se trouvent alors en fin de chaînes. Dans ces conditions, ces segments mobiles font diminuer la  $T_g$ . Mais l'excès de fonctions époxyde peut entraîner une réaction d'éthérification (Figure IV-27), comme nous l'avons vu sur la Figure II-8 (c) ; la  $T_g$  du réseau polymérisé avec un excès d'époxyde (pouvant réagir par homopolymérisation) est alors supérieure à celle du réseau polymérisé avec un excès d'amine.

Par contre, pour les amines modifiées, qu'elles cristallisent ou non, la température de transition vitreuse maximale se trouve pour un rapport stœchiométrique égal à 1,15 environ, soit avec un excès apparent d'amine. En effet, la modification des amines conduit à une baisse de leur fonctionnalité. Dès lors, pour retrouver un réseau le plus dense possible (avec une température de transition vitreuse élevée), il faut compenser cette "perte" de fonctions amine en prenant soin de mettre un excès d'amine dans nos échantillons. C'est pourquoi un nombre important de chercheurs travaille à cette stœchiométrie [29, 31, 32, 125].

Il peut paraître étonnant que la température de transition vitreuse maximale se trouve pour un rapport stœchiométrique égal à 1,15 quelle que soit l'amine utilisée : la DETA et l'IPDA étant très différentes. En effet, la cristallisation de l'IPDA après modification devrait engendrer un plus grand déficit en fonctions amine, car les molécules dans les cristaux ne peuvent réagir avec les époxydes. Quant à la DETA, le déficit en fonctions amine est environ égal à celui de l'IPDA alors qu'il y a pas de cristallisation. Nous verrons dans le Chapitre V : A.3, page 142, que la DETA est plus réactive que l'IPDA : elle réagit avec plus de métal, bloquant un plus grand nombre de fonctions amine. Les deux effets (cristallisation de l'IPDA et plus grande réactivité de la DETA vis à vis des métaux) se compensent alors à peu près, menant à un même déficit apparent en fonctions amine. Ces résultats peuvent être corrélés à la Figure III-9. Grâce à l'étude des transitions vitreuses en fonction des stœchiométries des systèmes, il est possible de prédire l'allure de la courbe équivalente à la Figure III-9 (Variation des températures de transition vitreuse en fonction de l'épaisseur des revêtements), avec une stœchiométrie initiale  $a/e$  égale à 1,15 (le

mélange initial de monomère posséderait un excès d'amine). La courbe serait alors décroissante : la température de transition vitreuse serait maximale dans l'interphase, au voisinage de la surface métallique, alors que celle-ci diminuerait dans le volume (pour des films épais), car l'excès d'amine ne permettrait pas une polymérisation optimale.

Nous avons enfin étudié sur ces mêmes échantillons, la variation du nombre de fonctions amine et époxyde en proche infra-rouge. Sur la Figure IV-28, nous pouvons observer que le nombre des fonctions amine augmente après modification dans le système DGEBA-IPDA (flèche 1 de la Figure IV-28), alors qu'il diminue après modification dans le système DGEBA-DETA (flèche 2 de la Figure IV-28), pour les rapports stœchiométriques supérieurs à un. En effet, l'IPDA modifiée cristallise : les cristaux d'amine modifiée ne peuvent pas réagir avec les groupements époxyde. Les groupements amine ne sont donc détectés en plus grand nombre que dans le cas de l'IPDA pure. Dans le cas de la DETA modifiée nous n'observons jamais de cristaux. Mais après réaction de la DETA avec l'aluminium, la fonctionnalité de la DETA modifiée est inférieure à celle de la DETA pure : les groupements amine disponibles réagissent avec les groupements époxyde, et nous observons moins de groupements amine que dans les systèmes utilisant la DETA pure.



**Figure IV-28 :** Evolution, en fonction du rapport stœchiométrique, du rapport des aires des pics des fonctions époxyde ou amine sur une aire de référence, de systèmes purs et modifiés



Toutefois, le nombre des fonctions époxyde reste constant après modification dans le système DGEBA-IPDA (les triangles verts et les losanges bleus sont à peu près confondus), alors qu'il diminue après modification dans le système DGEBA-DETA (flèche 3 de la Figure IV-28). La diminution du nombre de fonctions époxyde provient sûrement d'une réaction d'éthérification : celle-ci serait favorisée par la modification de la DETA. En effet, les amines modifiées contiennent des ions métalliques, comme nous l'avons vu précédemment, pouvant catalyser la réaction d'éthérification. Cette hypothèse s'applique au système DGEBA-IPDA (pur ou modifié), mais dans une moindre mesure. En effet, s'il n'y avait pas de réaction d'éthérification, le nombre de fonctions époxyde augmenterait après modification : l'excès de fonctions époxyde initialement présentes serait accentué par le défaut de fonctions amine, certains groupes amine ayant réagi avec des ions métalliques.

## **E. Etude des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium et le titane : comparaison avec les solides d'IPDA carbonatée**

Quand l'IPDA est appliquée sur de l'aluminium ou du titane, des complexes organométalliques sont formés. Le produit de solubilité des chélates étant dépassé dès cinq minutes de contact entre l'amine et le métal, les organométalliques précipitent. Des cristaux d'IPDA modifiée sont alors formés. Leur taille (1  $\mu\text{m}$  de diamètre et 50  $\mu\text{m}$  de long) et leur forme (fines aiguilles) initiales ne nous permettant pas de les analyser, nous avons dû procéder à une recristallisation (décrite dans le Chapitre II : C.5).

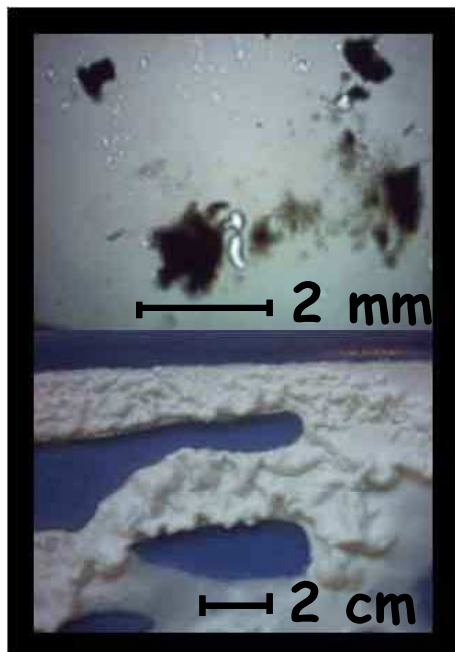
Mais l'IPDA peut aussi réagir avec le dioxyde de carbone de l'air pour former un solide blanc (l'IPDA carbonatée). Ces solides seront appelés par la suite "carbonates".

### **1. Analyse optique et cristallographique**

#### **a) observation visuelle, au microscope polarisant (POM), et au microscope électronique à balayage (MEB)**

Tous les cristaux formés ont été observés, avant et après recristallisation, et comparés aux carbonates d'IPDA solides (Figure IV-29).

### IPDA carbonatée



### IPDA-Al

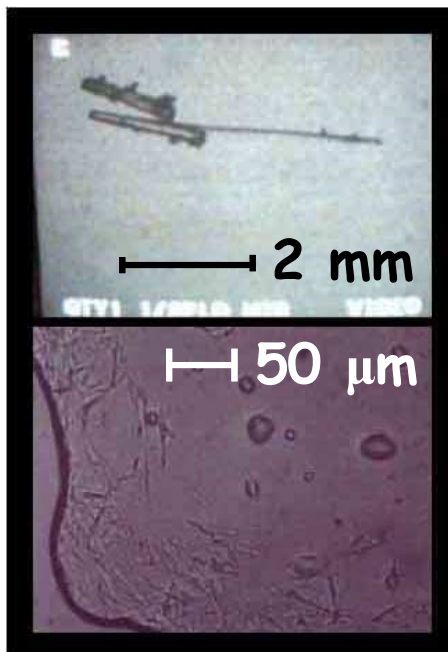


Figure IV-29 : Comparaison de l'IPDA carbonatée solide, avec des cristaux d'IPDA modifiée par les métaux (cas de l'aluminium), avant (bas) et après (haut) recristallisation

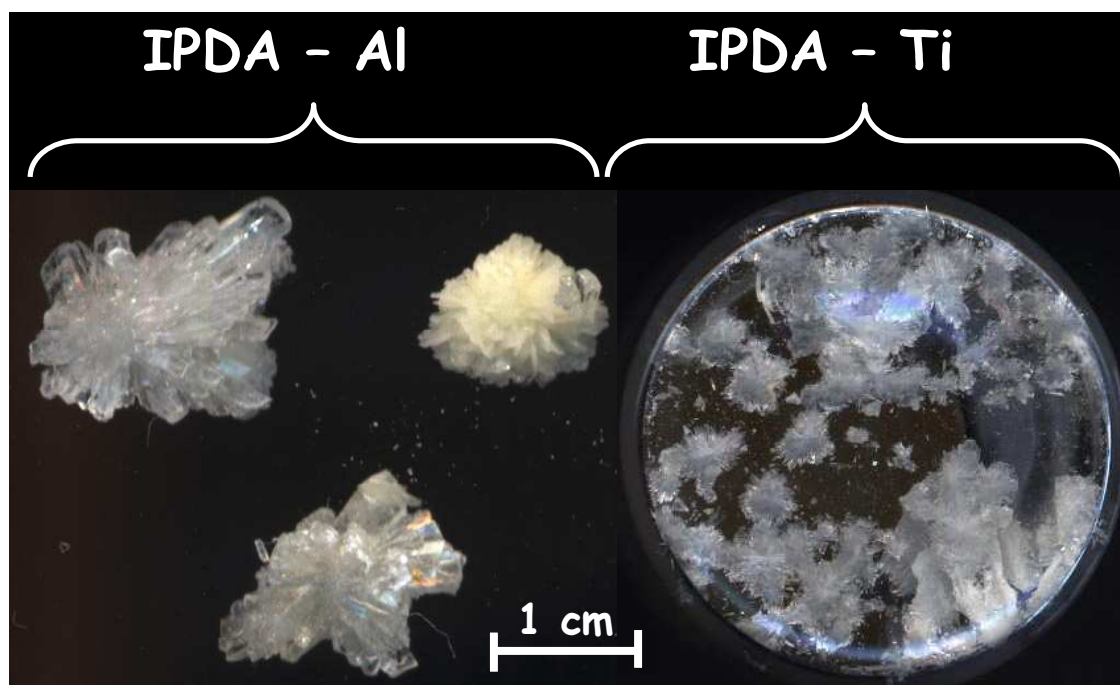
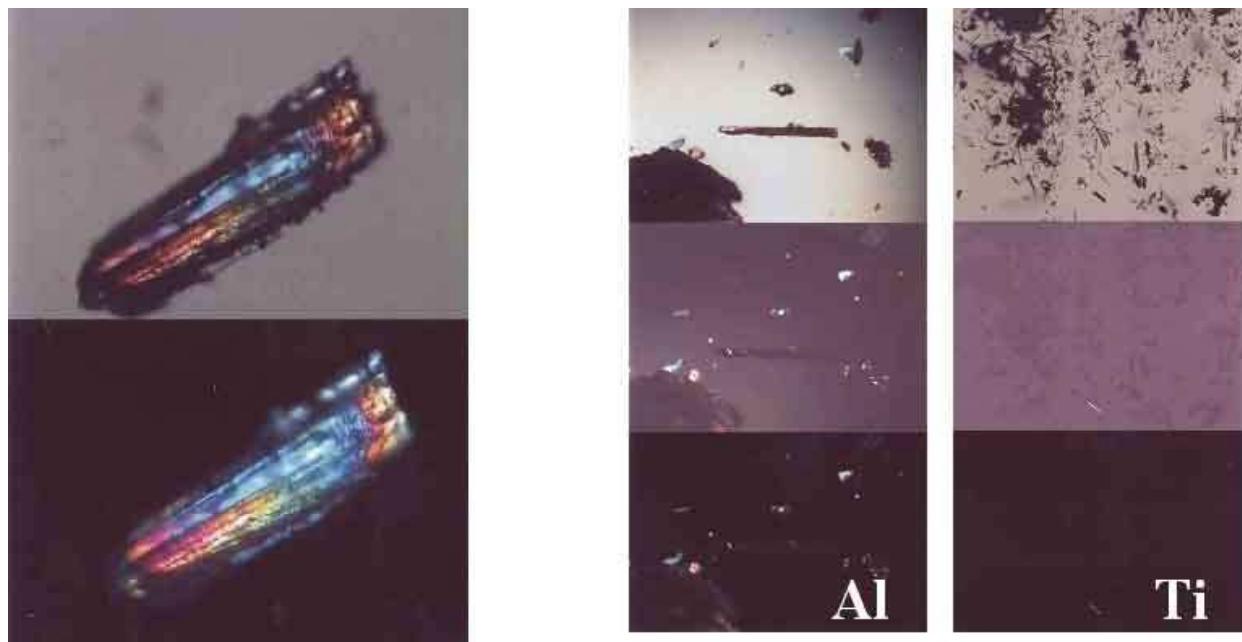
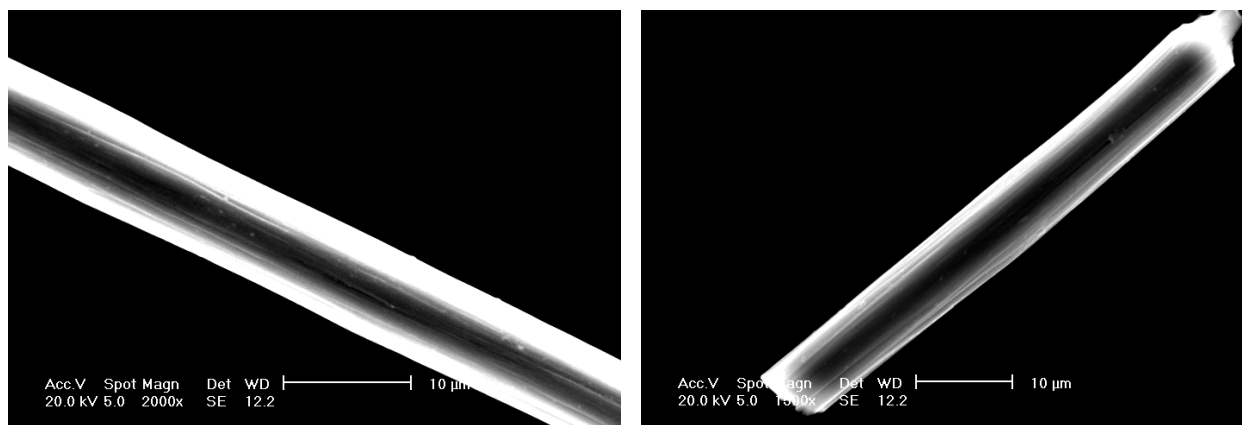


Figure IV-30 : Cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium et le titane, après recristallisation



**Figure IV-31** : Extinction (ou non) comparée de l'IPDA carbonatée solide (à gauche), avec des cristaux d'IPDA modifiée par les métaux, avant et après recristallisation (à droite), sous lumière polarisée



**Figure IV-32** : Cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium, après recristallisation vus au MEB

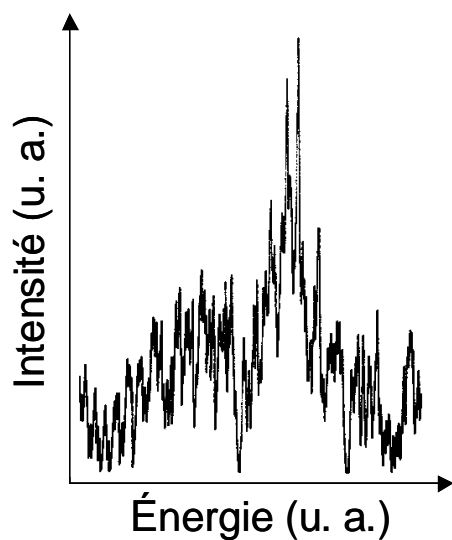
La première différence évidente entre les cristaux (formés lors du contact avec l'aluminium) et les carbonates (formés lors du contact avec le dioxyde de carbone de l'air) est la forme générale de ces solides. Les cristaux d'organométalliques ont la forme de fines aiguilles, que ce soit avant ou après la recristallisation, alors que les carbonates forment une poudre blanche, floconneuse.

Lors de la recristallisation, les cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium ou le titane s'organisent sous forme de pelotes d'aiguilles (Figure IV-30). Tous ces solides ont été observés sous lumière polarisée : l'extinction complète d'un solide signifie que ce solide est un monocristal. La Figure IV-31 montre l'IPDA modifiée par le titane et l'aluminium, ainsi que l'IPDA carbonatée, sous lumière polarisée. Seuls les carbonates ne s'éteignent jamais : ce sont donc de simples solides amorphes, alors que l'IPDA modifiée par l'aluminium ou le titane forme des monocristaux. Les images MEB des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium (Figure IV-32) confirment leur forme d'aiguille : après recristallisation, le diamètre des cristaux a presque été multiplié par dix (Figure IV-29, le diamètre des cristaux est égal à 8  $\mu\text{m}$  environ).

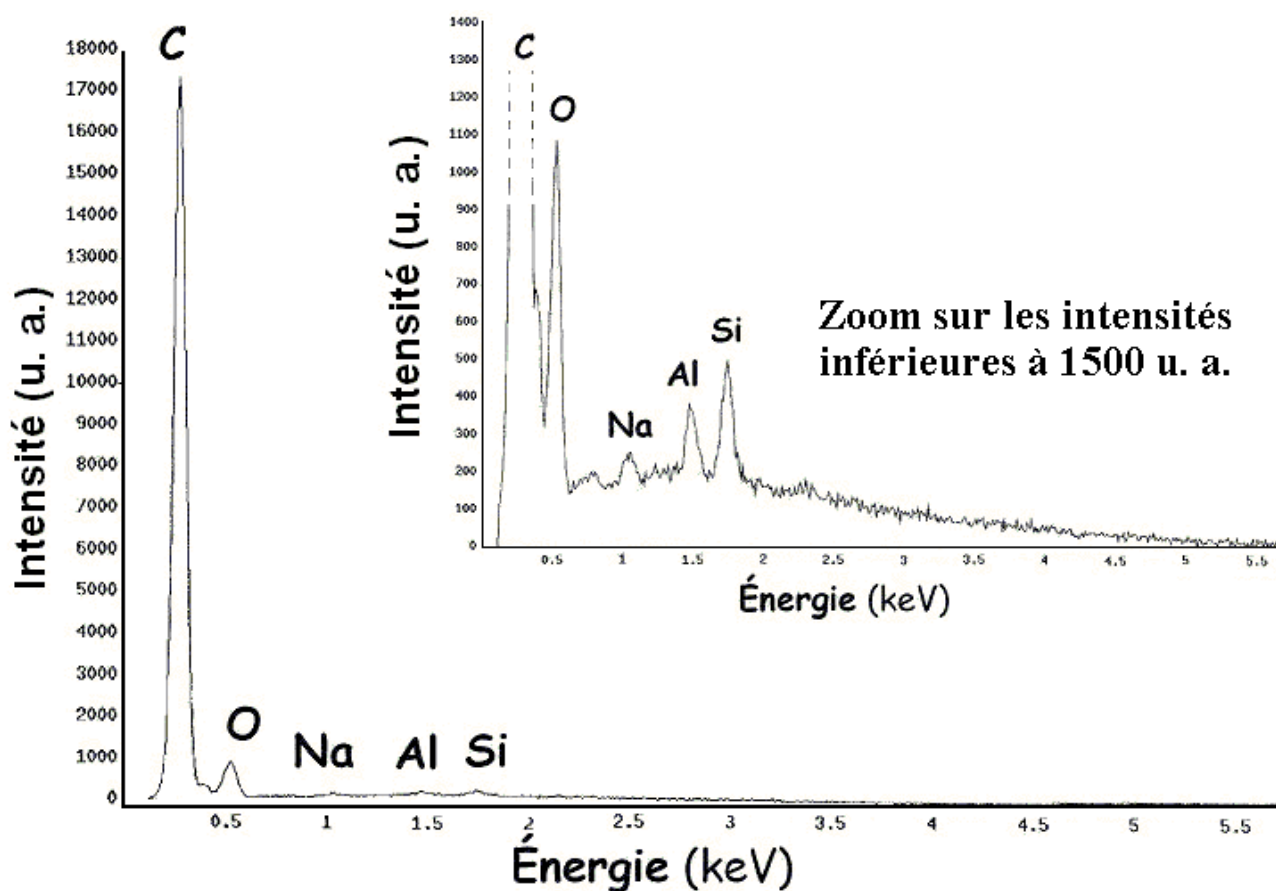
### b) Détection de l'aluminium par microsonde et ICP

Si le dosage de l'aluminium par ICP effectué sur les amines modifiées nous a permis de vérifier sa présence (Chapitre IV : B), il a été impossible d'en déduire le nombre d'amines liées à chaque aluminium. Nous avons en effet dosé environ un atome d'aluminium pour cent molécules d'amine, que ce soit dans l'IPDA modifiée ou la DETA modifiée. Ce pourcentage d'aluminium n'est pas relié à la valence du métal car les amines modifiées contiennent les organométalliques formés mais aussi de l'amine pure (Chapitre III : A). Après recristallisation des organométalliques IPDA-Al, il a été possible de doser l'aluminium dans les cristaux (ne contenant pas ou peu d'amine pure). 5616  $\pm$  310 ppm d'aluminium ont été détectés dans les organométalliques IPDA-Al, après recristallisation. Si les cristaux ne contenaient que de l'aluminium et de l'amine, ce pourcentage correspondrait à un atome d'aluminium lié à 28  $\pm$  2 molécules d'amine. Cette valeur n'est pas forcément exacte, car les cristaux peuvent contenir de l'eau (la recristallisation a eu lieu dans l'eau) et / ou du dioxyde de carbone (l'évaporation de l'eau s'est faite sous air). Mais les vingt huit molécules d'IPDA liées à un atome d'aluminium correspondent aux résultats DLS présentés sur la Figure IV-8. Nous avons en effet considéré dans le Chapitre IV : A que vingt sept molécules de DETA se regroupaient lors de la modification.

La microsonde de Castaing nous a permis de vérifier la présence d'aluminium dans les cristaux. Le microscope associé à la microsonde permet en effet de visualiser le cristal et de focaliser le faisceau d'électrons sur celui-ci.



**Figure IV-33 :** Spectre WDS sur table traçante, représentant les photons d'énergie spécifiques à l'aluminium sur un cristal d'IPDA modifiée par l'aluminium, après recristallisation



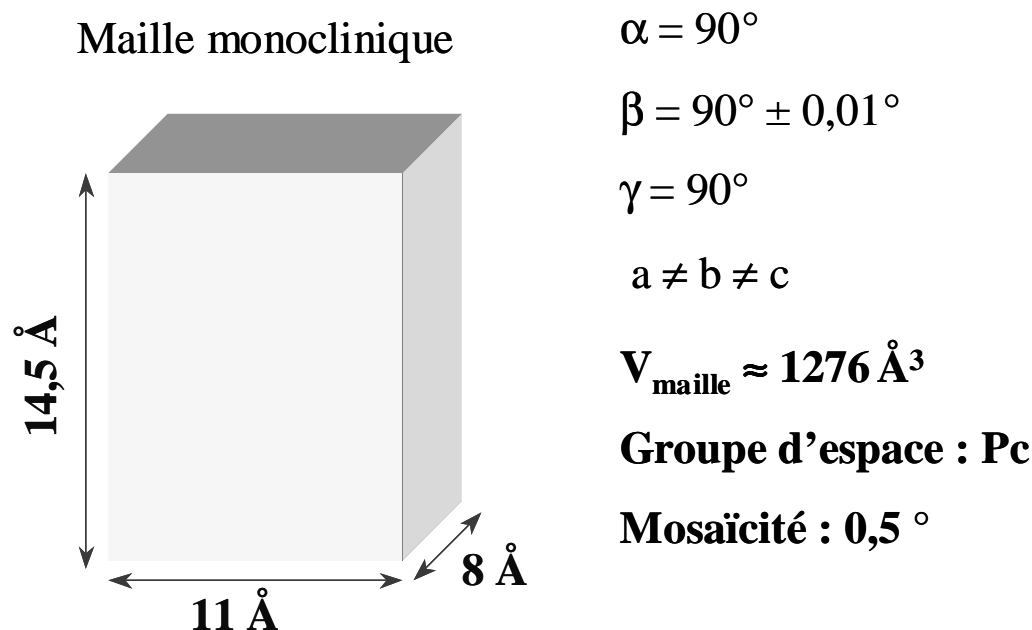
**Figure IV-34 :** Spectres EDS globaux sur un cristal d'IPDA modifiée par l'aluminium, après recristallisation

La sonde WDS (wavelength dispersive spectroscopy) détecte un pic spécifique de l'aluminium (Figure IV-33) : le pic de l'aluminium se distingue clairement du bruit de fond. Quant à la sonde EDS (energy dispersive spectroscopy), elle détecte tous les atomes présents sur le faisceau d'électrons (Figure IV-34). Là encore, la présence d'aluminium est clairement mise en évidence. Le silicium et le sodium proviennent de contaminations : le silicone caractérisé par les atomes de silicium et d'oxygène est connu pour ses contaminations extrêmement difficiles à éliminer. Il est par ailleurs couramment utilisé pour la fabrication de joints étanches : sa présence au centre de microscopie est donc probable. La manipulation des pinces touchant les cristaux dépose aussi souvent une fine couche de sel, expliquant la présence du sodium. L'aluminium ne peut pas, quant à lui, provenir d'une contamination : nous avons observé (Chapitre IV : B) l'absence d'aluminium dans les amines pures.

### c) DRX et clichés de poudre

La taille importante des cristaux formés lors de la recristallisation d'IPDA modifiée par l'aluminium, a permis l'analyse par diffraction des rayons X des monocristaux IPDA-Al. Rappelons ici que les cristaux observés sont bien des monocristaux, car leur extinction a été observée sous lumière polarisée (Chapitre IV : E.1.a)). La Figure IV-35 présente les paramètres de maille obtenus sur plusieurs cristaux (pour tester la fiabilité des résultats, une dizaine de cristaux, provenant de différentes recristallisations, a été testée). Le cristal n'est généralement pas parfait. Il peut être regardé comme étant composé de petits blocs présentant une légère désorientation les uns par rapport aux autres : l'écart angulaire de désorientation détermine la mosaïcité du cristal [126]. De ce fait, l'intensité diffractée présente un profil angulaire dont la largeur dépend de la mosaïcité du cristal. Un cristal mosaïque est composé de petits blocs légèrement désorientés. L'écart angulaire d'orientation des petits blocs fait que le rayonnement diffracté par un petit bloc n'est pas diffracté à nouveau par un autre bloc (ce qui atténuerait son intensité : c'est le phénomène d'extinction). La mosaïcité est ici de  $0,5^\circ$ , ce qui signifie que le cristal est presque parfait (une mesure est fiable lorsqu'un cristal a une mosaïcité inférieure à 1 et elle est excellente lorsque la mosaïcité est inférieure à 0,6).

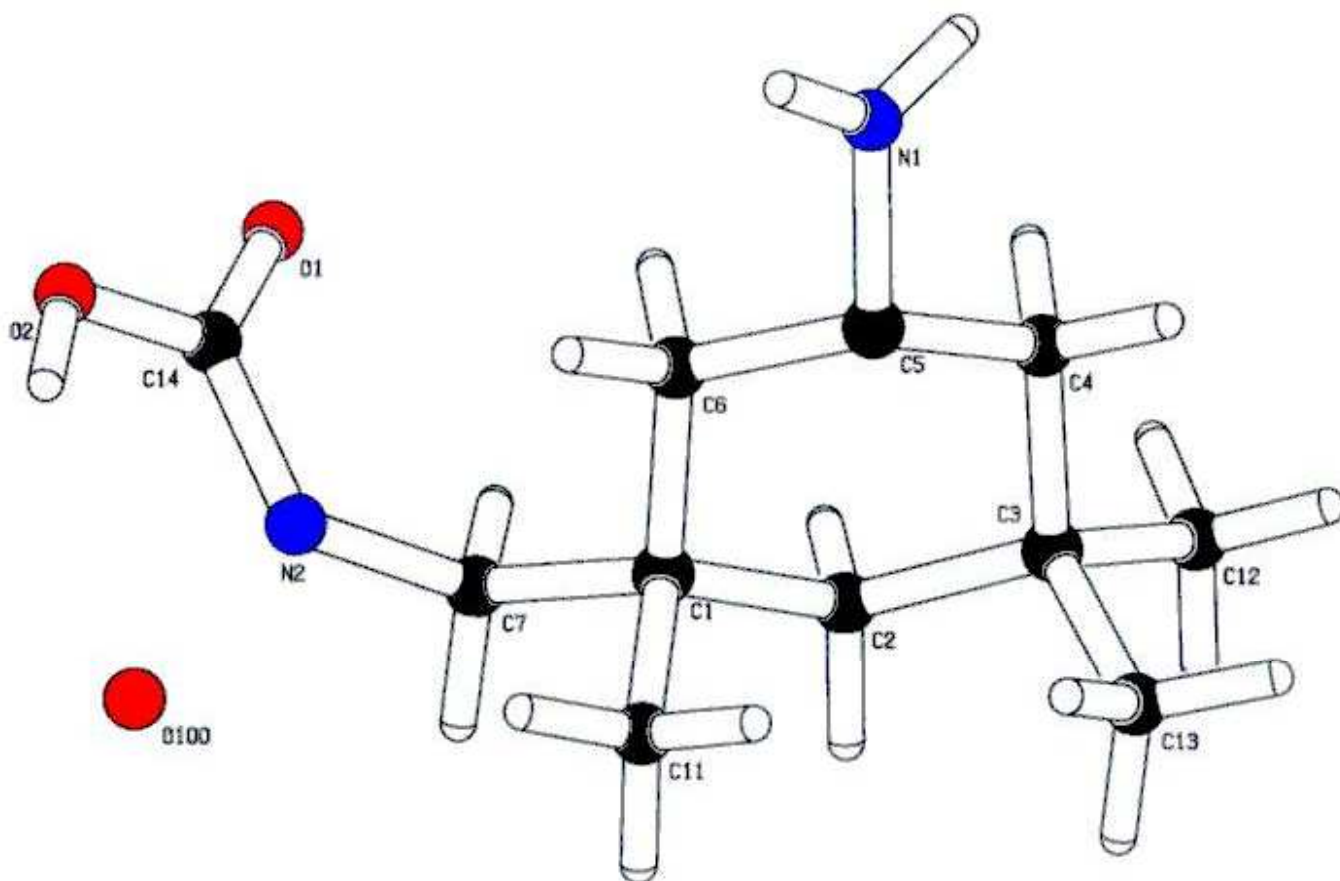
La maille est monoclinique (même si les trois angles semblent proches de  $90^\circ$ ) car le groupe d'espace est Pc (la symétrie est donc 4), et le volume de la maille est  $1276 \text{ \AA}^3$ . Considérant qu'un atome autre que l'hydrogène a un volume égal à  $18 \text{ \AA}^3$ , le nombre d'atomes par maille est environ 18 (soit  $1276$  divisé par  $18$  divisé par  $4$ ). Initialement, l'IPDA possède douze atomes "lourds" (atomes de carbone et d'azote). Environ six nouveaux atomes complètent alors la molécule d'IPDA pour former la maille élémentaire de nos cristaux. Le volume de la maille cristallographique semble donc indiquer la présence d'eau et / ou de dioxyde de carbone au sein des cristaux.



**Figure IV-35 :** Caractéristiques cristallographiques des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium, après recristallisation

A partir des résultats de diffraction du monocristal, il a été possible de schématiser le motif élémentaire de la maille cristalline (Figure IV-36 et Figure IV-37). Nous remarquons (Figure IV-36) que le motif élémentaire est très proche de l'isomère TRANS de l'IPDA (l'isomère CIS ne semble pas intervenir dans la formation des cristaux, même s'il peut réagir avec l'aluminium pour former des organométalliques). Ceci était attendu car l'isomère TRANS est présent à 75 % dans l'IPDA commerciale utilisée, et surtout les isomères TRANS sont connus pour leur cristallisation plus aisée que les isomères CIS (ce qui permet souvent aux cristallographes de séparer les isomères). Seuls quelques atomes diffèrent de l'IPDA TRANS initiale : les atomes d'hydrogène (trop légers) n'étant pas représentés, l'atome O100 pourrait être de l'eau, liée aux cristaux, alors que C14, O1 et O2 formeraient une molécule de dioxyde de carbone liée à l'IPDA. Malheureusement, il a été impossible de détecter les atomes d'aluminium.

Nous avons vu précédemment (grâce au dosage ICP de l'aluminium dans les cristaux) qu'un atome d'aluminium était lié à vingt huit molécules d'IPDA (dans l'hypothèse de cristaux formés d'IPDA et d'aluminium uniquement) : l'aluminium se trouve donc en très faible quantité dans les cristaux. L'aluminium est par ailleurs un atome léger, ce qui le rend difficilement détectable par diffraction des rayons X, en particulier lorsqu'il est présent en si faibles proportions. Nous avons ainsi prouvé (par ICP et microsonde électronique) la présence d'aluminium, sans réussir à localiser exactement le métal au sein du cristal.



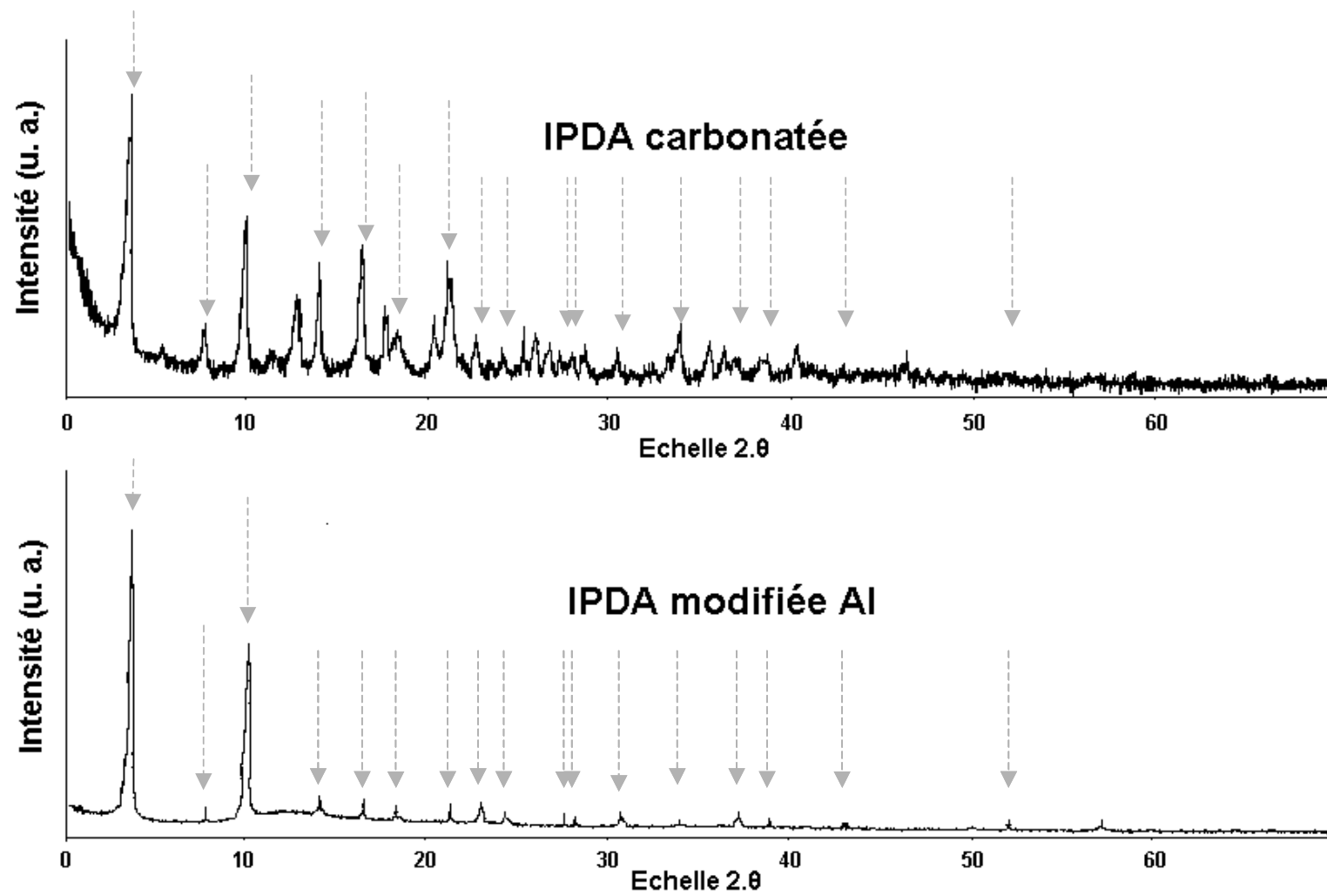
**Figure IV-36 :** Schématisation du motif élémentaire de la maille cristalline (les atomes de carbone sont représentés en noir, ceux d'azote en bleu, et ceux d'oxygène en rouge)

De plus, connaissant le motif élémentaire de la maille cristalline (Figure IV-36, on considère que le motif élémentaire est composé d'une molécule d'IPDA, d'une molécule d'eau et d'une molécule de dioxyde de carbone, de masse molaire totale :  $232,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), il est possible de recalculer le nombre de mailles reliées à un atome d'aluminium : environ un atome d'aluminium pour vingt motifs élémentaires. Enfin, la microscopie optique sous lumière polarisée nous avait montré que les carbonates n'étaient pas des cristaux mais des solides amorphes. Ils ne sont donc pas analysables par diffraction de monocristal (comme les cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium). Un spectre de poudres des carbonates a néanmoins été obtenu et comparé (Figure IV-38) à celui des cristaux d'IPDA-Al, avant recristallisation (c'est à dire des petits cristaux noyés dans l'IPDA pure et les organométalliques sous forme liquide).

Le spectre de l'IPDA carbonatée possède plus de pics que celui de l'IPDA modifiée par l'aluminium. Les positions des pics sont à peu près identiques, mais certains pics disparaissent entre le spectre de l'IPDA carbonatée et celui de l'IPDA modifiée par l'aluminium. Les composés sont donc proches, mais différenciables.







**Figure IV-38 :** Comparaison du spectre de poudres des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium (non recristallisés), avec celui de l'IPDA carbonatée solide

d) Polymérisation de volumes d'IPDA modifiée recristallisée

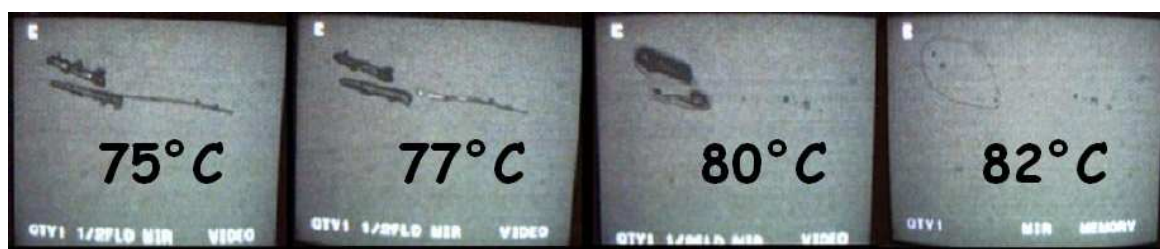
La recristallisation des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium ou le titane nous a permis de faire une étude cristallographique de ces entités. Mais la recristallisation est aussi une technique de purification. Même si nous avons observé, dans le paragraphe précédent, la présence d'eau et de dioxyde de carbone dans les cristaux recristallisés, l'analyse ICP de ceux-ci a montré une concentration beaucoup plus importante en métal que dans l'IPDA modifiée (qui est en fait un mélange d'IPDA pure et d'organométalliques). Nous avons alors déterminé la température de transition vitreuse de volumes DGEBA-IPDA modifiée après recristallisation et DGEBA-IPDA carbonatée solide (Tableau IV-3). En supposant que la fonctionnalité des amines modifiées est égale à celle des amines pures, le mélange est effectué à stœchiométrie égale à un. Le mélange a été réalisé à la température de fusion des cristaux (cf Chapitre IV : E.2, page 132). Nous supposons alors que les cristaux ne sont composés que d'organométalliques (d'amines complexées avec l'aluminium ou le titane). Les  $T_g$  reportées dans le Tableau IV-3 sont bien inférieures à la  $T_{g\infty}$  du système DGEBA-IPDA pure (163 °C, à stœchiométrie égale à un) : la stœchiométrie n'est, en fait, pas respectée, et la fonctionnalité des amines a diminué lors de leur réaction avec les métaux (aluminium ou titane). En reportant les valeurs de  $T_g$  du Tableau IV-3 dans la Figure IV-25: Variation des températures de transition vitreuse des systèmes DGEBA / IPDA pure ou modifiée en fonction du rapport stœchiométrique a/e, nous pouvons conclure que la stœchiométrie réelle est  $a/e \approx 0,8$  dans le cas d'IPDA modifiée par l'aluminium et  $a/e \approx 0,75$  dans le cas d'IPDA modifiée par le titane. Une fonction amine sur cinq n'est donc plus présente pour réagir avec les fonctions époxyde, dans le cas de l'aluminium (une sur quatre dans le cas du titane). Initialement, l'IPDA a une fonctionnalité de quatre. La fonctionnalité moyenne des complexes IPDA-Ti est alors trois, et celles des complexes IPDA-Al 3,2. Par ailleurs, le même calcul peut être effectué avec l'IPDA carbonatée : la température de transition vitreuse est très inférieure à la  $T_{g\infty}$  du système DGEBA-IPDA pure : la fonctionnalité moyenne de l'IPDA carbonatée est 3,1. Ceci justifie les précautions prises pour éviter tout contact de l'IPDA avec l'air, avant son utilisation.

**Tableau IV-3** : Transition vitreuse de volumes modifiés à partir de cristaux uniquement, après recristallisation

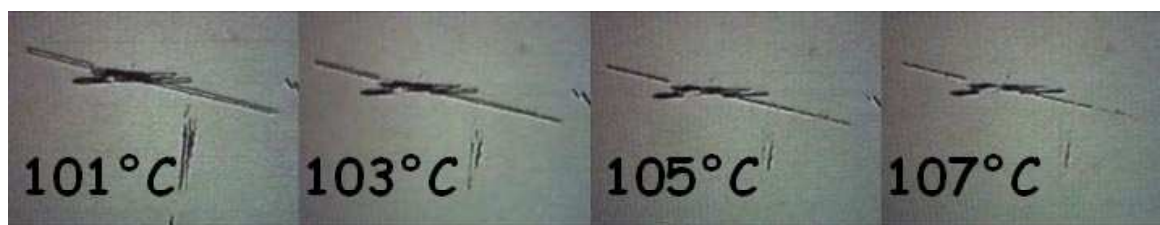
Amine utilisée	IPDA-Al	IPDA-Ti	IPDA carbonatée
$T_g$ du système (°C)	110	97	105

## 2. Points de fusion, analyse mécanique et thermique

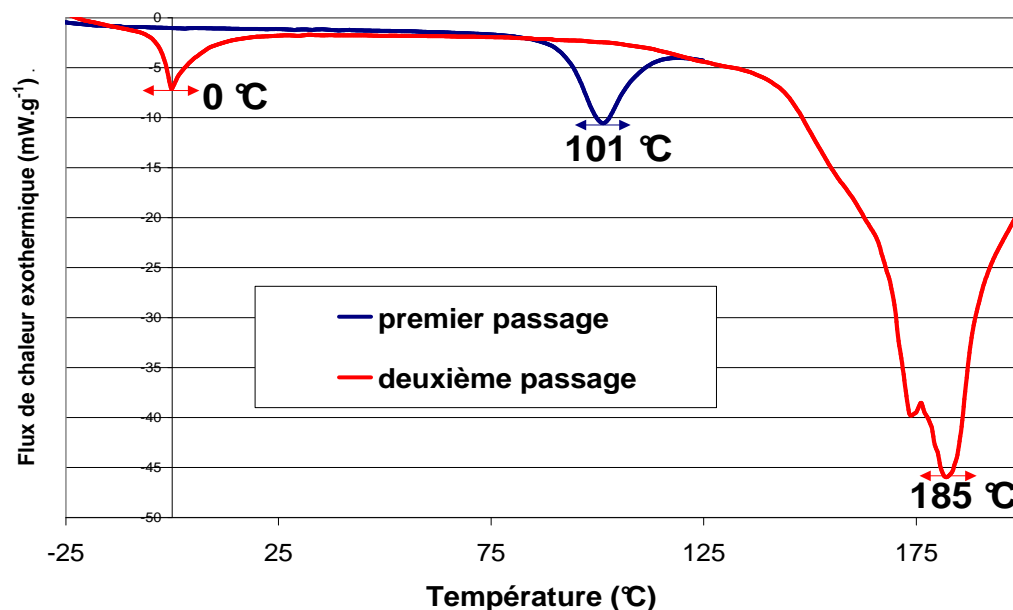
La recristallisation des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium ou le titane a considérablement augmenté la taille des cristaux. Dès lors, il est possible de suivre l'évolution de ces cristaux sous microscope optique, lorsque la température de la platine chauffante adaptée au microscope augmente. La Figure IV-39 suit la fusion des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium, après recristallisation. La température de fusion observée est 78 °C. Cette température de fusion dépend de la vitesse de chauffe et de la taille des cristaux (sur cette figure, les plus gros fondent à 80 °C). Nous avons comparé ces cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium à ceux d'IPDA modifiée par le titane, après recristallisation (Figure IV-40). Dans le cas du titane, la température de fusion des cristaux est de 103 °C environ. Ceci a aussi été vérifié en DSC (Figure IV-41) : la concordance est parfaite, car le pic de fusion du premier passage se trouve à 101 °C. Un second passage a été effectué : le pic de fusion à 101 °C a disparu, et nous pouvons observer un pic d'évaporation du complexe à 185 °C. De plus, un autre petit pic est observable lors du deuxième passage vers 0 °C : ce pourrait être la fusion d'un nouveau solide, formé lors du refroidissement entre le premier et le second passage. Ces expériences ont été répétées de nombreuses fois et sont parfaitement reproductibles.



**Figure IV-39** : Fusion des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium, après recristallisation, suivie par microscopie optique

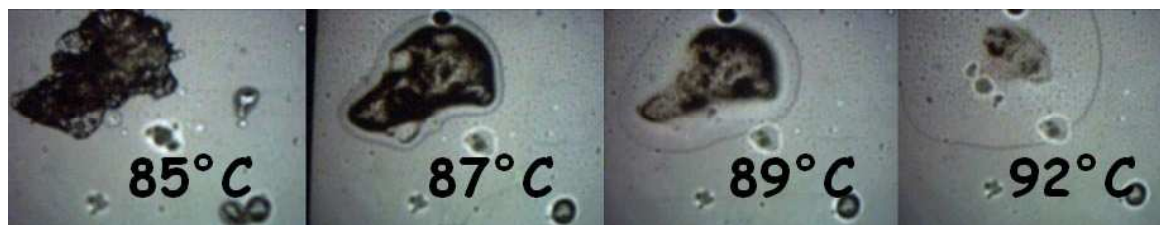


**Figure IV-40** : Fusion des cristaux d'IPDA modifiée par le titane, après recristallisation, suivie par microscopie optique

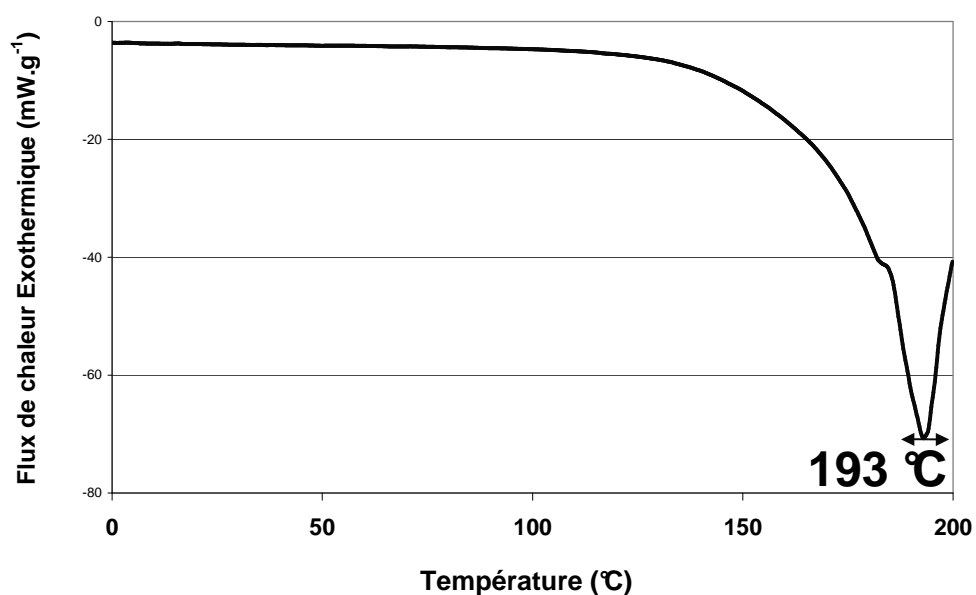


**Figure IV-41 :** Fusion des cristaux d'IPDA modifiée par le titane, après recristallisation, suivie par DSC

Les cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium et le titane, après recristallisation, ont ensuite été comparés aux carbonates (Figure IV-42). La température de fusion des carbonates est environ 87 °C. La Figure IV-43 représente le thermogramme des carbonates analysés par DSC. Nous ne pouvons pas observer de fusion des carbonates, ce qui confirme le caractère amorphe de ces solides : en effet, seuls les solides cristallins montrent un pic endothermique lors de leur fusion. Le pic à 193 °C correspond à l'évaporation des carbonates, ou plutôt à l'évaporation de l'IPDA car le dioxyde de carbone permettant la formation des carbonates s'est déjà évaporé de la solution d'IPDA saturée en CO<sub>2</sub> dès la liquéfaction (ou passage de l'état solide amorphe à l'état liquide) des carbonates. Nous avons constaté que les cristaux recristallisés d'IPDA modifiée par l'aluminium fondaient à 78 °C environ. Nous supposons que la température de fusion avant recristallisation est la même, le composé principal n'ayant pas changé : il s'agit toujours d'organométalliques IPDA-Al.

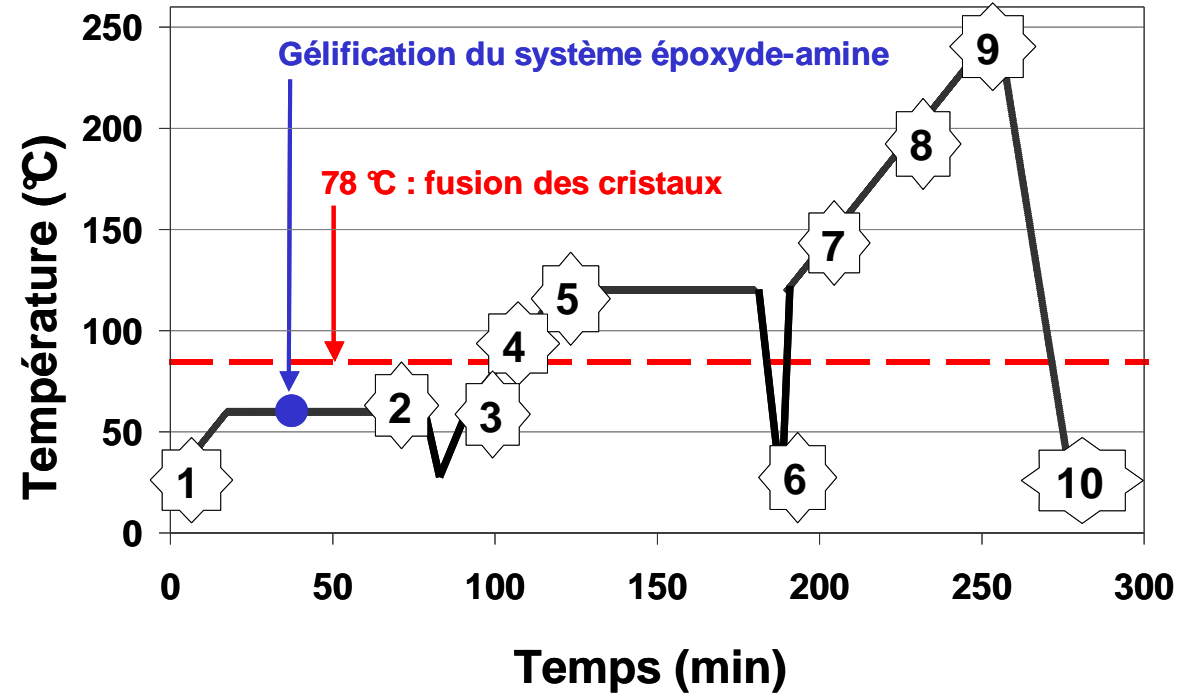
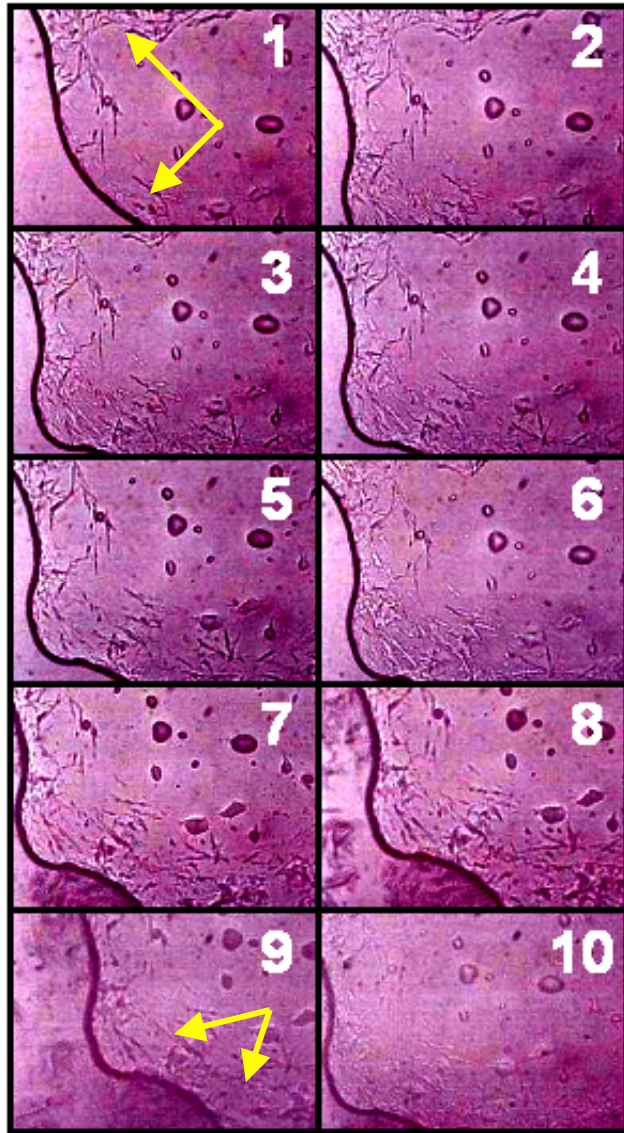


**Figure IV-42 :** Fusion de l'IPDA carbonatée solide, suivie par microscopie optique



**Figure IV-43 :** Thermogramme de l'IPDA carbonatée solide

De plus, nous avons attribué dans le chapitre III un grand nombre de variations de propriétés (telles que l'augmentation du module d'Young, des contraintes résiduelles à l'interface interphase / métal, ou même l'aspect blanc des films minces et volumes modifiés) à la présence des cristaux dans les systèmes DGEBA-IPDA appliqués sur l'aluminium. Pourtant, la température maximale de polymérisation de tels systèmes (Figure II-14) est largement supérieure à la température de fusion des cristaux. Nous avons donc suivi un mélange DGEA-IPDA modifiée par l'aluminium lors d'un cycle de polymérisation sur une platine chauffante sous microscope (Figure IV-44). Durant tout le cycle de polymérisation, quelle que soit la température, des formes ressemblant à des cristaux sont observées au sein du polymère. A 190 °C, ces formes ne sont évidemment pas les cristaux mais les organométalliques liquides, prisonniers du réseau époxyde-amine. Ces formes sont indiscernables des cristaux initialement présents, les indices de réfractions du réseau polymère, des cristaux, et des organométalliques liquides étant différents, comme le suggère la Figure IV-45. Il est donc impossible de déterminer si les formes présentes à la fin du cycle de polymérisation sont à nouveau les cristaux, car la température ambiante est inférieure à leur point de fusion initial, ou si les organométalliques fondus lors du cycle de polymérisation restent liquides, le refroidissement étant trop rapide pour une éventuelle recristallisation. La Figure IV-41 tend à favoriser la seconde hypothèse, les cristaux au second passage fondant à 0 °C (soit en dessous de la température ambiante). Une dernière hypothèse est la diffusion des organométalliques liquides, à haute température (lors du cycle de polymérisation), laissant les cavités vides après la polymérisation. Ce sont ces cavités (remplies de liquide, de cristaux ou bien vides), présentes à la fin du cycle, qui font varier les propriétés mécaniques du système final, et qui ont été observées.



**Figure IV-44 :** Suivi au cours du cycle de polymérisation du comportement des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium dans la matrice DGEBA-IPDA, par microscopie optique

Il est donc impossible de déterminer si les formes présentes à la fin du cycle de polymérisation sont à nouveau les cristaux, car la température ambiante est inférieure à leur point de fusion initial, ou si les organométalliques fondus lors du cycle de polymérisation restent liquides, le refroidissement étant trop rapide pour une éventuelle recristallisation. La Figure IV-41 tend à favoriser la seconde hypothèse, les cristaux, au second passage, fondant à 0 °C (soit en dessous de la température ambiante). Une dernière hypothèse est la diffusion des organométalliques liquides, à haute température, laissant les cavités vides après le cycle de polymérisation. Ce sont ces cavités (remplies de liquide, solides ou vides) présentes à la fin du cycle de polymérisation qui font varier les propriétés mécaniques du système final, et qui ont été observées.

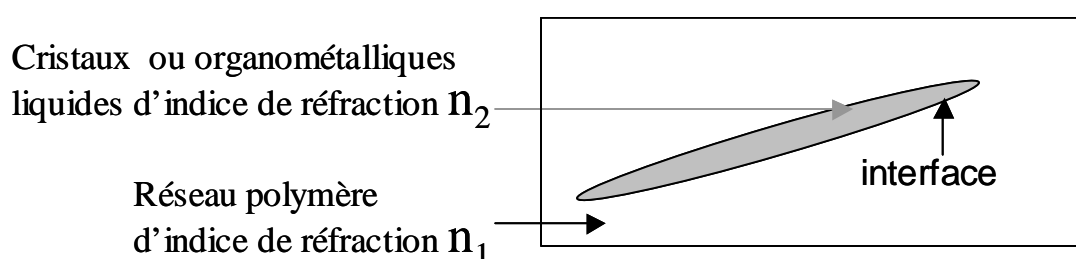


Figure IV-45 : Schéma des anciens cristaux, après le cycle de polymérisation

## F. Conclusion

Lors de l'application des amines (IPDA et DETA) sur l'aluminium, la formation d'organométalliques est observée : les amines sont alors dites "modifiées", la modification des spectres RMN et FTIR est observée, et des ions métalliques sont détectés par ICP.

Une étude approfondie de l'influence de la stœchiométrie nous a permis de conforter nos hypothèses sur les mécanismes de formation des interphases, dans le cas d'amines cristallisant ou non après modification.

De plus, nous avons étudié les cristaux de complexes IPDA-aluminium. Après recristallisation, il a été possible de les analyser par diffraction des rayons X, et en microscopie optique. La maille des cristaux IPDA-Al est monoclinique, et le groupe d'espace Pc. Leur point de fusion se trouve à 78 °C, alors que celui des cristaux IPDA-Ti est à 103 °C. Nous avons par ailleurs observé que les cristaux restaient présents lors de la gélification du polymère car leur température de fusion était supérieure à la température de gélification du réseau DGEBA-IPDA (60°C). Dès lors, les cristaux, solides ou fondus, restent emprisonnés dans le réseau gélifié, même si le cycle de polymérisation comporte des paliers à haute température (jusqu'à 190°C). Leur enveloppe joue donc le rôle de



fibres courtes, induisant de nouvelles propriétés physiques (Module d'Young, Adhérence...).

Nous avons enfin différencié cristaux d'IPDA modifiée et IPDA carbonatée. L'IPDA carbonatée est en effet un solide amorphe (comme nous l'avons observé sous microscope polarisant), blanc et floconneux. Il possède sa propre température de liquéfaction (87 °C environ), différente de la température de fusion des cristaux de complexes organométalliques.



# **Généralisation des mécanismes de formation de l'interphase**



## Chapitre V : Généralisation des mécanismes de formation de l'interphase

### A. Extension des phénomènes aux autres métaux

#### 1. Températures de transition vitreuse de nouveaux systèmes

Le phénomène de formation des organométalliques a été observé lors de l'application d'une amine sur l'aluminium et le titane. Le Tableau V-1 montre que ce phénomène s'étend à tous les métaux présentés dans le Chapitre II : A.1 : nous avons vérifié que les  $T_g$  des volumes modifiés (préparés en mélangeant en proportions supposées stœchiométriques, de l'amine modifiée par les métaux et de la DGEBA pure) sont largement inférieures à celles du volume (DGEBA et amine pure en proportions stœchiométriques).

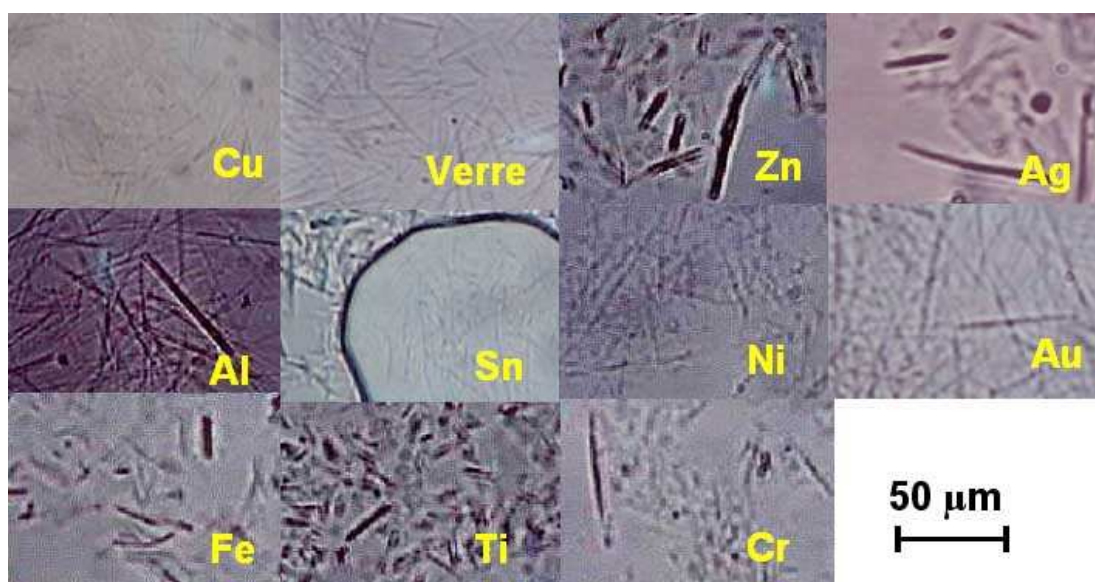
**Tableau V-1** : Températures de transition vitreuse des systèmes DGEBA-IPDA ou DETA pures ou modifiées par différents métaux

Métal	DETA	IPDA
<b>aucun (volume pur)</b>	<b>132</b>	<b>163</b>
Cu	92	117
Sn	88	131
Cr	35	122
Ag	86	114
Si	91	129
Fe	89	130
Al 5182	94	115
Al 1050	94	126
Ni	89	127
Ti	91	130
Zn	85	129
Mg	76	128
Au	86	124

Nous avons vu dans le chapitre III que la fonctionnalité des amines diminuait lorsque celles-ci se complexaient avec les ions métalliques. Les mélanges permettant l'obtention de volumes modifiés ne respectent pas le rapport stœchiométrique ( $a/e < 1$ ) : le défaut de fonctions amine fait alors diminuer la température de transition vitreuse des volumes préparés, comme nous l'avons observé dans le Chapitre IV : D, page 116.

## 2. Cristallisation de l'IPDA modifiée

Suite à l'application de l'IPDA sur les différents métaux, et avant la polymérisation de l'IPDA modifiée avec de la DGEBA pure pour former des volumes modifiés (dont les  $T_g$  ont été présentées dans le paragraphe précédent), nous avons observé des cristaux formés par précipitation des complexes organométalliques (Figure V-1). Ces photos montrent bien que des chélates se forment sur tous ces métaux, y compris l'or.



**Figure V-1** : Cristallisation de l'IPDA modifiée par différents métaux

## 3. Analyses complémentaires RMN et ICP

L'étude de la DETA et de l'IPDA modifiées par différents métaux a été complétée par le dosage des ions métalliques dans les solutions d'amine modifiée (Tableau V-2) et l'analyse RMN des solutions. L'analyse ICP nous a permis de détecter des ions métalliques dans les solutions d'amine modifiée quels que soient les métaux et amines utilisés (excepté l'IPDA appliquée sur l'or). L'or n'a pas été détecté dans l'IPDA modifiée par l'or : les limites de détection de l'appareillage étaient en effet atteintes, et cela ne signifie pas que l'or était absent de la solution. En effet, la masse de l'échantillon

prélevé pour analyse était particulièrement faible (de l'ordre du micro-gramme) rendant les analyses ICP difficiles. Nous avons par ailleurs observé d'autres signatures de la réaction or-amine, dans le cas de la DETA ( $T_g$  du volume DGEBA-DETA modifiée par l'or inférieure à la  $T_g$  du volume DGEBA-DETA pure, Tableau V-1), et dans le cas de l'IPDA ( $T_g$  du volume DGEBA-IPDA modifiée par l'or inférieure à la  $T_g$  du volume DGEBA-IPDA pure, Tableau V-1, et observation de cristaux dans l'IPDA modifiée par l'or, Figure V-1). De plus, des ions or ont été détectés dans la DETA modifiée : ceci était prévisible, car même si l'or est réputé pour être un métal inerte chimiquement, et inoxydable, il possède toutefois un potentiel d'oxydo-réduction ( $E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = 1,5 \text{ V}$ ) et peut être oxydé. De plus, ce potentiel d'oxydo-réduction diminue largement dès que l'or est complexé [127, 128].

Nous pouvons maintenant interpréter les réactions amine-métal comme suit : les amines en contact avec une surface métallique se chimisorbent, formant des complexes organo-métalliques. Cette réaction est une réaction acido-basique (Chapitre I : D), suivie d'une réaction d'oxydo-réduction. Les métaux ainsi complexés sont facilement oxydés et par suite dissous.

Enfin, l'analyse du Tableau V-2 montre que la DETA semble, en moyenne, dissoudre plus de métal que l'IPDA. Nous ne nous attendions pas à un tel résultat, car nous verrons dans le paragraphe suivant que le pKa (inverse du logarithme décimal de la constante d'acidité) de la DETA est plus faible que celui de l'IPDA : l'IPDA est donc une base plus forte que la DETA. Par contre, l'acide conjugué de la DETA est plus fort que l'acide conjugué de l'IPDA, et nous avons vu dans la partie bibliographique que la surface d'aluminium oxydée et / ou hydroxydée était amphotère.

**Tableau V-2** : Nombre de moles d'ions métalliques dosés dans 1 gramme d'amine modifiée par différents métaux

Quantité d'ions (mol) dans 1 g d'amine modifiée		
DETA	IPDA	
1,7E-04	2,2E-04	Al
2,9E-05	6,4E-06	Ti
1,1E-01	6,9E-04	Cu
9,4E-05	1,6E-05	Fe
5,8E-05	1,5E-04	Sn
3,5E-03	1,6E-05	Cr
5,4E-02	9,6E-05	Zn
4,3E-03	6,6E-04	Ag
1,2E-03	-	Au
5,6E-03	1,9E-04	Ni
3,2E-04	9,2E-05	Si

Les analyses RMN du carbone ont aussi montré la présence d'organométalliques (par déplacement des pics, comme cela a été présenté dans le cas de l'aluminium dans le Chapitre IV : A). L'ensemble des pics de l'IPDA est recensé en annexe 1. Malheureusement, il a été impossible de relier le déplacement chimique des pics en RMN du carbone à une autre propriété des métaux ou de leur oxyde. Nous avons pourtant pris soin d'effectuer une série d'analyses couplées avec l'ICP, pour obtenir des solutions de même concentration en métal et en amine dans l'eau deutérée (voir calcul en annexe 2).

## B. Etude de quatre amines aliphatiques

### 1. Caractérisation des amines : pKa, mouillage et courbe pHmétriques

L'IPDA et la DETA ont majoritairement été étudiées au cours de ces travaux. Les deux amines réagissent avec les métaux pour former des organométalliques, mais seule l'IPDA cristallise. Pour tenter d'expliquer la différence entre ces deux amines, nous avons étudié quatre diamines aliphatiques très similaires (Chapitre II : A.3) : seule la longueur de la chaîne carbonée change. Même si la suite de l'étude se fait en milieu organique pur, le pH des solutions d'amine diluée dans de l'eau déminéralisée a été mesuré (Figure V-2). Quelle que soit l'amine, le pH des solutions aminées augmente lorsque la concentration en amine augmente.

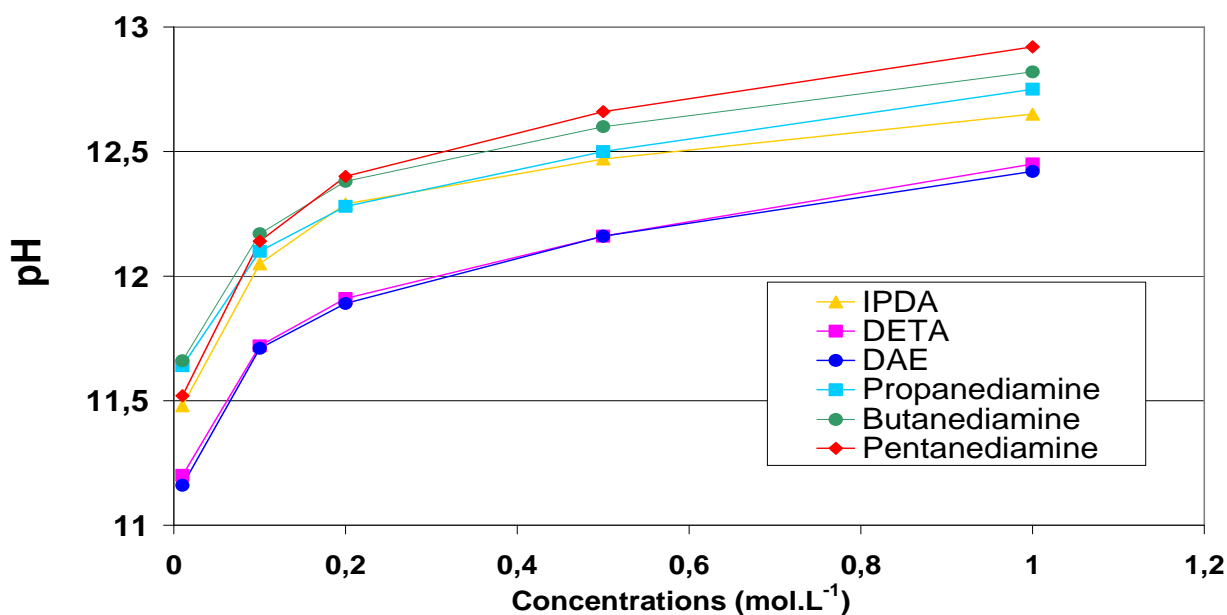


Figure V-2 : Variation du pH de solutions d'amine en fonction de leur concentration



De plus, nous pouvons observer que le pH des solutions augmente quelle que soit la concentration lorsque la longueur de la chaîne carbonée entre les groupements amine augmente :



L'ensemble des caractéristiques des amines a ensuite été étudié en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée (Figure V-3). La  $T_g$  des volumes modifiés (DGEBA pure et de l'amine modifiée), les températures d'ébullition des amines ( $T_{eb}$ ), les pH de solutions (molaires), et les angles de contact sur l'aluminium ont des comportements monotones vis à vis du nombre de carbones entre les fonctions amine.

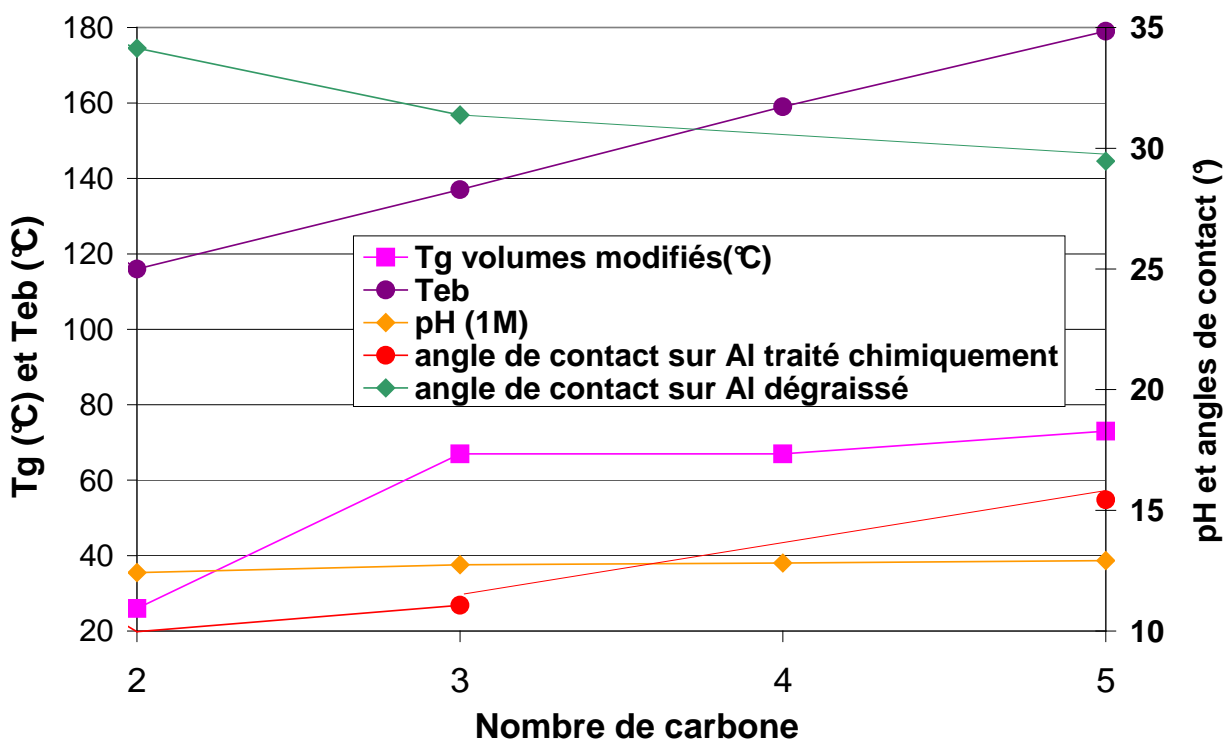


Figure V-3 : Variation des caractéristiques des amines en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée

## 2. Force maximale à la rupture, avant et après vieillissement et transitions vitreuses

La force maximale à la rupture des systèmes époxyde-amine sur aluminium a enfin été mesurée et comparée aux autres propriétés des amines. Le Tableau V-3 récapitule les propriétés des amines (pKa, pH, angles de contact, longueur de la chaîne carbonée entre les groupements amine), et celle des volumes ( $T_g$ ) et interphases ( $T_g$  volumes modifiés, adhérence avant et après vieillissement). Lorsque l'on considère les quatre diamines

aliphatiques, nous pouvons remarquer que plusieurs propriétés de ces amines sont reliées à celles de l'interphase : les pKa, pH, et angles de contact des diamines sont directement reliés à la température de transition vitreuse des interphases. Malheureusement, lorsque l'on considère toutes les amines confondues (c'est à dire en incluant l'IPDA, diamine cycloaliphatique, et la DETA, triamine aliphatique), aucune relation n'est mise en évidence entre propriétés des amines et propriétés des interphases.

**Tableau V-3 :** Influence des caractéristiques des amines sur l'adhérence des systèmes époxyde-amine sur l'aluminium

Amines	IPDA	DETA	éthylène-diamine	propane-diamine	butane-diamine	pentane-diamine
Tg volumes (°C)	162 ± 1	136 ± 1	122 ± 1	128 ± 1	83 ± 1	110 ± 1
Tg volumes modifiés (°C)	110 ± 1	94 ± 1	26 ± 1	67 ± 1	67 ± 1	73 ± 1
pK	10,1	9,75	10,25	10,0	10,4	10,7
Tf (°C)		-35	11	-12,0	26,0	15,0
Teb (°C)	247	204	116	137	159	179
pH (1M)	12,7 ± 0,1	12,5 ± 0,1	12,4 ± 0,1	12,8 ± 0,1	12,8 ± 0,1	12,9 ± 0,1
Δ Tg	52 ± 2	42 ± 2	96 ± 2	61 ± 2	16 ± 2	37 ± 2
Fmax avant vieillissement (N)	73 ± 7	116 ± 12	86 ± 9	93 ± 9	70 ± 7	92 ± 9
Fmax après vieillissement (N)	79 ± 8	101 ± 10	111 ± 11	108 ± 11	127 ± 13	103 ± 10
Angle de contact sur Al traité chimiquement	21 ± 2	22 ± 2	10 ± 2	11 ± 2		15 ± 2
Angle de contact sur Al dégraissé	26 ± 2	41 ± 2	34 ± 2	31 ± 2		29 ± 2

Nous pouvons enfin remarquer que l'adhérence de nos systèmes n'est malheureusement reliée à aucune propriété des amines. Rappelons par contre que la force maximale à la rupture est directement liée aux contraintes résiduelles à l'interface interphase / métal, comme l'a évoqué BOUCHET [12-17]. En revanche, tous les systèmes (excepté pour la DETA) ont une adhérence accrue après vieillissement. Ce phénomène est peut être dû au fait que la DETA est la seule triamine étudiée.

Pour conclure, nous espérons relier la cristallisation de l'IPDA, après contact de cette amine avec un métal, à une autre caractéristique de cette amine. Malheureusement, aucune des diamines étudiées dans ce paragraphe ne cristallise. DUPRAT [21] a montré que la capacité de molécules organiques à former des chélates dépendait de la longueur de la chaîne carbonée. Il pourrait en être de même pour la capacité des organométalliques à cristalliser. Mais l'IPDA comporte quatre carbones entre les fonctions amine, tout comme

la butanediamine, qui ne cristallise pas. Cette cristallisation de l'IPDA provient certainement de la conformation particulière de cette amine. L'IPDA est en effet une diamine cycloaliphatique. Les angles entre les liaisons carbone-carbone sont propres à la conformation chaise, et différents des angles entre les liaisons carbone-carbone d'une molécule linéaire.

### **C. Influence du traitement de surface : peut-on se passer d'acide sulfo-chromique ?**

Toutes les études présentées ont été menées en traitant les surfaces d'aluminium à l'aide d'un mélange sulfo-chromique, particulièrement toxique vis à vis des manipulateurs (le chrome est cancérigène et mutagène) et de l'environnement [129, 130]. Pour essayer de s'affranchir d'un tel traitement, une comparaison de l'adhérence des systèmes DGEBA-IPDA ou DETA sur l'aluminium a été menée (Figure V-4 et Figure V-5). Le traitement au mélange sulfo-chromique reste a priori, avec l'anodisation phosphorique, celui qui permet la meilleure adhérence entre polymère et métal. En corrélant ces résultats avec ceux de BOUCHET [6], il est intéressant de calculer le  $G_c$  (taux de restitution de l'énergie élastique, dont les calculs ont été effectués par BOUCHET [6]) à partir de la force maximale à la rupture et du profil de contrainte dans l'échantillon (Figure V-6).

Si les gradients de contrainte et de module sont négligés, tout revient à admettre que notre échantillon se comporte comme un système bicouche. Par contre, si seulement le gradient des contraintes résiduelles est négligé, cela revient à considérer notre système comme un tri-couche sans contraintes résiduelles. Une autre possibilité est de ne pas former d'interphase en utilisant le cycle de polymérisation « flash » avec une durée de contact liquide/solide minimale (ou réduite à néant). C'est cette dernière possibilité que nous avons réalisée.

Tous ces différents modèles ont été testés et les résultats sont rapportés dans la Figure V-6. Nous pouvons observer que dans le cas des systèmes bicouches (c'est à dire sans interphase, ou polymérisés directement après application du mélange de monomères liquides à l'aide du cycle " flash "), le  $G_c$  varie avec le traitement de surface. De plus, le  $G_c$  varie aussi dans les systèmes tri-couches (possédant une interphase), lorsque les contraintes résiduelles ne sont pas prises en compte dans les calculs. Par contre, nous pouvons observer qu'aux erreurs de mesure près, le  $G_c$  reste constant lorsqu'il est calculé en prenant en compte les contraintes présentes dans les échantillons, et ce, quel que soit le traitement de surface. Le traitement sulfo-chromique peut alors être remplacé, sans incidence sur le  $G_c$ , par une anodisation, ou mieux, car plus économique et moins polluant, un simple dégraissage.

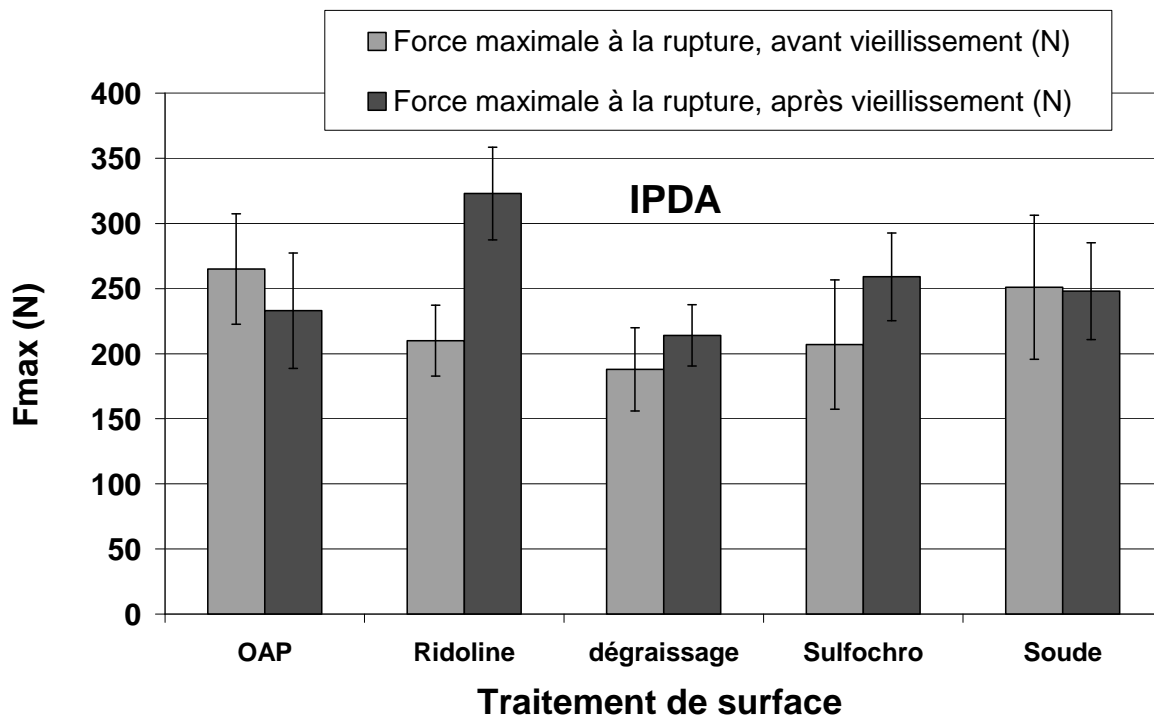


Figure V-4 : Etude de l'adhérence des systèmes DGEBA-IPDA sur l'aluminium en fonction du traitement de surface

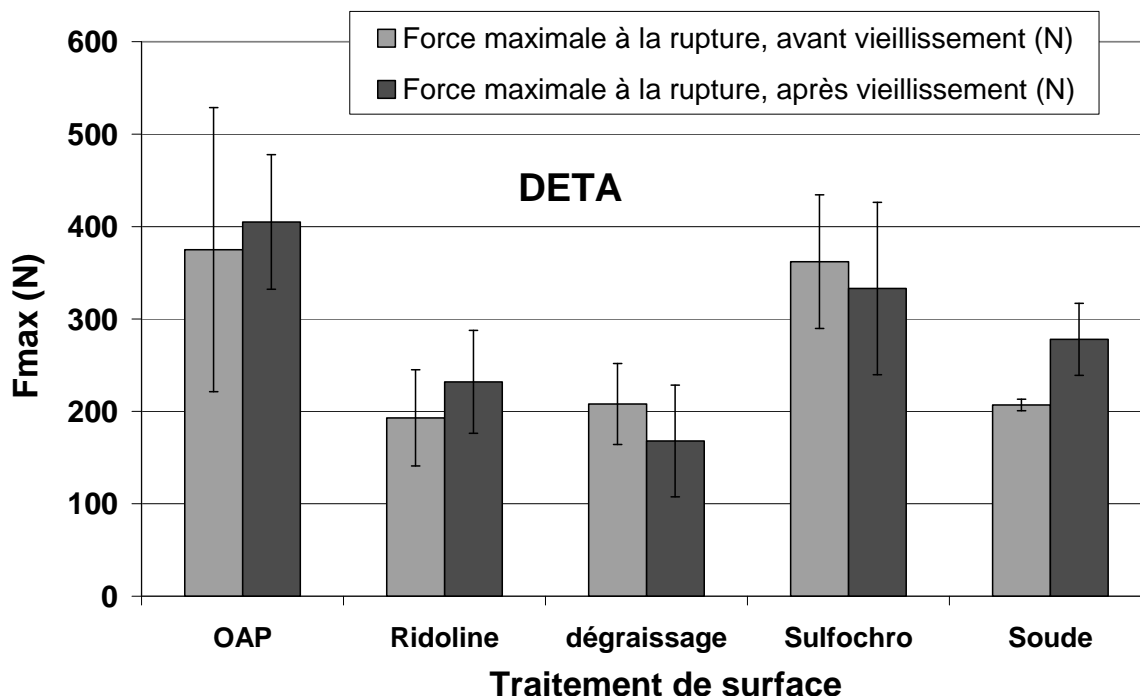
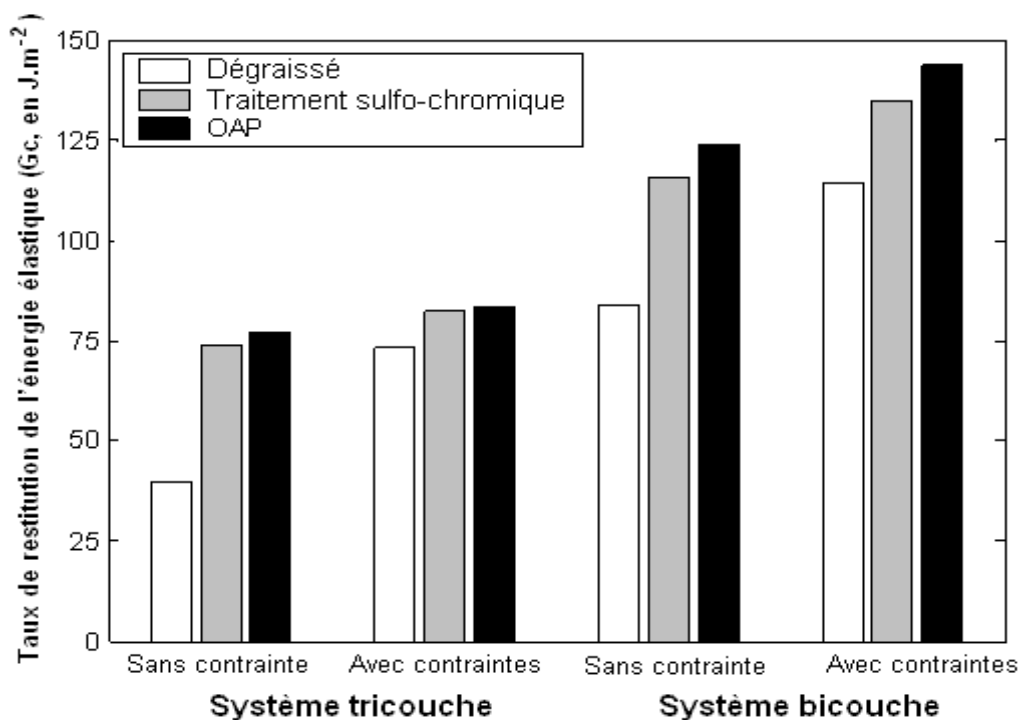


Figure V-5 : Etude de l'adhérence des systèmes DGEBA-DETA sur l'aluminium en fonction du traitement de surface



**Figure V-6 :** Taux de restitution de l'énergie élastique ( $G_c$ ) en fonction du traitement chimique et du modèle de calcul utilisés

## D. Influence de la viscosité

Suite aux travaux de MONTOIS [24-27], une étude sur l'influence de la viscosité du mélange prépolymère époxyde-amine sur l'épaisseur de l'interphase formée lors de son application sur l'aluminium, a été menée. Pour faire varier la viscosité du prépolymère initial, des mélanges de DGEBA DER 332 et DER 671 ont été effectués à 100 °C. La Figure V-7 présente la viscosité du mélange de monomère époxyde en fonction du pourcentage de DER 332. Des courbes de tendance de type exponentiel ou puissance peuvent être adaptées aux points expérimentaux. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de MONTOIS [24]. Grâce à cette courbe, l'épaisseur de l'interphase des systèmes mélanges de DGEBA-IPDA a été comparée à la viscosité du mélange initial (Figure V-8). L'épaisseur de l'interphase diminue lorsque la viscosité augmente. Ceci s'explique aisément, car une faible viscosité du mélange favorise la diffusion des ions métalliques et/ou des organométalliques au sein du film. A l'inverse, un mélange de prépolymère fortement visqueux limite ces diffusions.

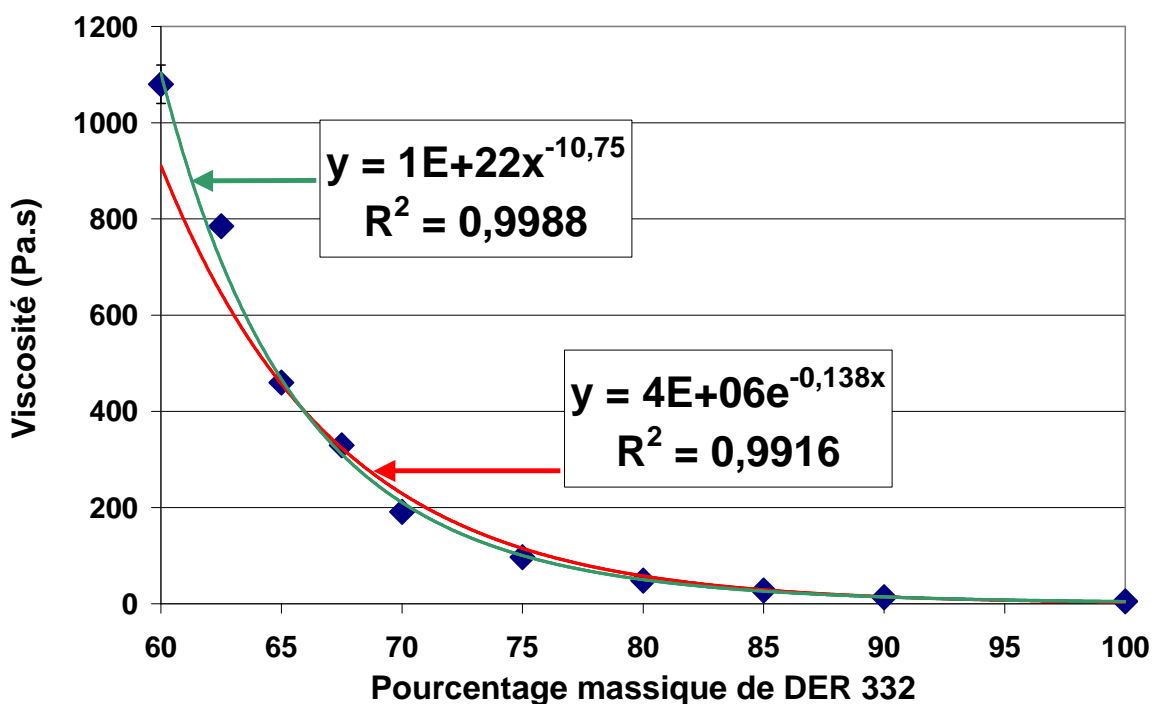


Figure V-7 : Variation de la viscosité du mélange de monomère époxyde en fonction du pourcentage de DER 332

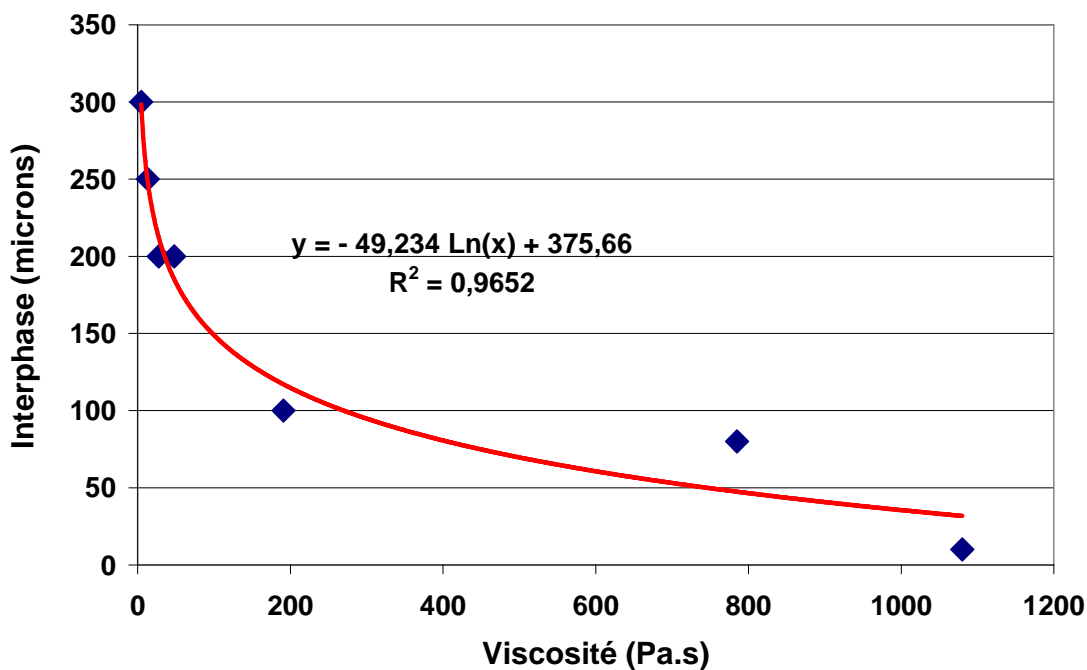


Figure V-8 : Variation de l'épaisseur de l'interphase, mesurée par microscopie infra-rouge, en fonction de la viscosité du mélange prépolymère époxyde-amine

## E. Conclusion

Les réactions de la DETA et de l'IPDA avec les surfaces métalliques ont été étendues à de nombreux métaux. Le cuivre, l'étain, l'argent, le chrome, l'aluminium, le titane, le verre (oxyde de silicium), le fer, le magnésium, le nickel, le zinc, et même l'or sont en partie dissous pour former, avec l'IPDA ou la DETA, des complexes organométalliques. Quels que soient le métal et l'amine utilisés, ces réactions chimiques ont été observées en DSC, RMN, et ICP.

De plus, d'autres diamines aliphatiques liquides ont été déposées sur des surfaces métalliques, formant là encore des complexes organométalliques. La comparaison de ces quatre diamines aliphatiques très similaires nous a permis, à partir des propriétés de ces amines, de prévoir quelques interactions possibles avec les surfaces métalliques (comme l'angle de mouillage). Malheureusement, dans le cas général, il nous a été impossible de corréler les propriétés des amines à celles des interphases. Par contre, ces amines (l'éthylènediamine, la propanediamine, la butanediamine, ou la pentanediamine) ont le double avantage de ne pas cristalliser (n'induisant pas ou peu de contraintes résiduelles à l'interface interphase / métal), et de voir leur force maximale à la rupture augmenter après vieillissement humidotherme.

Enfin, la comparaison des traitements de surface et de leur influence sur l'adhérence, les contraintes résiduelles et le  $G_c$  nous ont montré qu'à priori, un dégraissage simple permettait d'obtenir un assemblage de même  $G_c$  que l'assemblage effectué après un traitement sulfo-chromique. Ceci est particulièrement intéressant tant sur le gain de temps, d'argent et d'énergie, que sur le plan environnemental, le chrome étant particulièrement toxique.

Si cette étude minimise l'influence du traitement de surface, à partir du moment où le substrat est parfaitement dégraissé bien sûr, nous avons montré qu'un des facteurs déterminant de la formation de l'interphase était la viscosité du mélange initial de monomères.





# **Conclusion générale**



## Conclusion générale

Les substrats revêtus et les assemblages collés sont actuellement très utilisés dans des domaines aussi divers que l'aéronautique, l'automobile, le bâtiment, l'électronique, l'optique, et l'électroménager ; c'est pourquoi il paraît important de maîtriser ce type de matériaux ou systèmes. Les caractéristiques du matériau final dépendent non seulement des caractéristiques de chacun des constituants mais aussi de leur " combinaison ". L'interphase (zone d'épaisseur non nulle séparant le substrat du revêtement), en particulier, possède des propriétés spécifiques.

Lorsqu'un mélange liquide époxyde-amine est appliqué sur une surface métallique, la chimisorption de l'amine (réaction acido-basique) et la dissolution du métal (réaction d'oxydo-réduction) sont observées simultanément. Celles-ci mènent à la formation d'un complexe organométallique ou chélate. Le complexe organométallique et / ou l'ion métallique peuvent alors diffuser au sein du mélange de monomères liquides.

La modification des spectres RMN et FTIR des amines est observée, et des ions métalliques sont détectés par ICP dans les amines en contact avec un métal. De nombreux métaux ont été testés : le cuivre, l'étain, l'argent, le chrome, l'aluminium, le titane, le verre (oxyde de silicium), le fer, le magnésium, le nickel, le zinc, et même l'or réagissent avec les amines pour former des organométalliques. La réaction de l'or avec les amines n'était pas attendue, car l'or est réputé inoxydable. Pourtant, dans le cas de l'or, comme dans celui des autres métaux, des ions ont été détectés par ICP, des cristaux ont été observés dans le cas de l'IPDA, et la température de transition vitreuse a fortement diminué lors de la polymérisation de films époxyde-amine sur l'or.

Un facteur déterminant de la formation de l'interphase est la viscosité du mélange initial de monomères. L'épaisseur de l'interphase diminue lorsque la viscosité du mélange de monomères augmente. Ceci s'explique aisément car une faible viscosité du mélange favorise la diffusion des ions métalliques et / ou des organométalliques au sein du film. A l'inverse, un mélange de prépolymères fortement visqueux limite ces diffusions.

Dès que le produit de solubilité des chélates est dépassé, et lorsque la configuration des complexes le permet, ces espèces cristallisent sous forme de fines aiguilles. Six amines ont été étudiées : l'éthylènediamine, la propanediamine, la butanediamine, la pentanediamine, l'isophorone diamine et la diéthylène triamine. Parmi ces amines, seule l'IPDA sous sa forme TRANS cristallise après modification, même si toutes les amines complexent avec les ions métalliques. L'IPDA est la seule amine cyclo-aliphatique : le cycle peut alors, de par les angles particuliers entre carbones, favoriser cette cristallisation.

Au cours du cycle de polymérisation, les organométalliques qui n'ont pas précipité réagissent avec les monomères époxyde, pour former un réseau différent du réseau initial. La fonctionnalité des complexes organométalliques formés par réaction des amines sur les ions métalliques est alors inférieure à celle des amines initiales. En effet, la fonctionnalité moyenne des complexes IPDA-Ti est égale à trois, et celles des complexes IPDA-Al 3,2. Les rapports stœchiométriques initialement supposés égaux à un sont alors différents : un défaut d'amine est observé. Le nouveau réseau est donc moins réticulé qu'un réseau équivalent à stœchiométrie égale à un. L'homopolymérisation des époxydes peut alors permettre la réaction des chaînes pendantes entre elles. Ainsi, lorsqu'une amine, mélangée en proportions stœchiométriques au monomère époxyde, est appliquée puis polymérisée sur un substrat métallique, une importante diminution de la température de transition vitreuse en fonction de l'épaisseur de revêtement et de la durée du contact liquide-solide a été observée. Par contre, le module d'Young, les contraintes résiduelles et l'adhérence ne varient que lorsque les complexes organométalliques cristallisent. En fait, la force maximale à la rupture diminue lorsque l'intensité des contraintes résiduelles et le taux de cristaux augmentent.

Les cristaux formés par la précipitation de l'organométallique IPDA trans-métal sont donc responsables de l'augmentation des contraintes résiduelles à l'interface interphase / métal. Le taux de restitution de l'énergie élastique calculé, en prenant en compte les contraintes résiduelles, semble presque constant quel que soit le traitement de surface utilisé (dégraissage simple, traitement chimique dans un bain sulfo-chromique, ou traitement électrochimique : anodisation phosphorique). Le traitement chimique ou électrochimique préconisé avant toute application de mélange de monomères, qui était supposé augmenter le taux de restitution de l'énergie élastique, ne se justifie donc pas. Ceci est particulièrement intéressant tant en terme de gain de temps et d'énergie, que sur le plan environnemental : le chrome utilisé jusqu'alors étant particulièrement toxique.

Enfin, nous avons observé que les espèces organométalliques étaient parfois des inhibiteurs de corrosion. Par contre, la formation de cristaux induit une diminution de l'adhérence polymère / métal : les meilleurs systèmes seraient donc ceux pour lesquels la formation de chélates est observée sans que ceux-ci ne cristallisent. Il peut s'agir par exemple de système DGEBA-DETA / métal dans la mesure où les complexes formés seront des inhibiteurs de corrosion. Mais l'étude de ces mêmes systèmes après vieillissement humidotherme a montré que l'adhérence des systèmes DGEBA-IPDA augmentait après vieillissement alors qu'elle diminuait lorsque l'amine utilisée était la DETA. Il n'y a donc pas de "système idéal" mais un système adapté à chaque application (revêtement destiné à subir un vieillissement humide ou non, polymérisation immédiate après application des monomères liquides ou attente de formation d'une interphase). D'autres amines telles que l'éthylènediamine, la propanediamine, la butanediamine, ou la pentanediamine, ont le double avantage de ne pas cristalliser (ce qui permet de limiter les contraintes résiduelles à l'interface interphase / métal) et de voir leur force maximale à la rupture augmenter après vieillissement humidotherme.

Ces cristaux d'IPDA modifiée par différents métaux doivent être différenciés des carbonates (ou IPDA carbonatée, formée par contact de l'IPDA avec le dioxyde de carbone de l'air). Les organométalliques sont des monocristaux, de maille monoclinique et appartenant au groupe cristallographique Pc. Ils disparaissent sous lumière polarisée, ont la forme de fines aiguilles et des températures de fusion bien définies (78 °C pour les complexes IPDA-Al, 103 °C pour les complexes IPDA-Ti). Ces cristaux restent présents lors de la gélification du polymère car leur température de fusion est supérieure à la température de gélification du réseau DGEBA-IPDA (60°C). Dès lors, les cristaux, même fondus, restent emprisonnés dans le réseau gélifié, même si le cycle de polymérisation comporte des paliers à haute température (jusqu'à 190°C). Leur enveloppe joue alors le rôle de fibres courtes, induisant les nouvelles propriétés mécaniques observées (Module d'Young, Adhérence...). A l'inverse, l'IPDA carbonatée est un solide amorphe, ne s'éteignant pas sous lumière polarisée, blanc et floconneux. Sa température de liquéfaction est, elle aussi fixe (87 °C), et discernable de la température de fusion des organométalliques.

Ce travail ouvre de larges perspectives, particulièrement dans le domaine des peintures. Une meilleure compréhension des phénomènes régissant la formation de l'interphase époxyde-amine / métal peut permettre de mieux contrôler sa formation, de la favoriser ou de l'éviter en fonction des propriétés interfaciales désirées.



# Références bibliographiques





## Références bibliographiques

1. **BELGOCHLOR**, *Livre blanc du chlore*. BelgoChlor c/o Fedichem ed. **2004**, Jules Houtmeyers: Bruxelles. 232 p.
2. **R. P. WOOL**, *Polymer Interfaces. Structure and Strength*. Verlag ed. **1995**, Hanser Gardner: Munich. 494 p.
3. **J. F. GOUYET**, *Physique et structures fractales*. **1992**, Masson: Paris. 234 p.
4. **A. A. ROCHE**, *Traitements chimiques et électrochimiques du titane et de ses alliages : caractérisation des surfaces créées. Adhésivité interfaciale dans des composites métal/résine*. Villeurbanne, thèse de l'Université Lyon I, **1983**, 250 p.
5. **S. BENTADJINE**, *Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases epoxy-diamine / métal*. Villeurbanne, thèse de l'INSA de Lyon, **2000**, 157 p.
6. **J. BOUCHET**, *Influence des propriétés d'interphase sur le comportement aux chocs d'éléments structuraux multi-matériaux epoxy-aluminium*. Villeurbanne, thèse de l'Université Lyon 1, **2000**, 200 p.
7. **F. GAILLARD, H. HOCQUAUX, M. ROMAND, and D. VERCHÈRE**, *Study by FTIR spectroscopy of the interfacial zone between zinc-coated steels and epoxy adhesives*. in Euradh'92, **21-24 september 1992**, Karlsruhe (Allemagne), pp. 122-127.
8. **D. VERCHERE, H. HOCQUAUX, T. MARQUAIS, and F. GAILLARD**, *Collage entre acier galvanisé et résine époxydique*. in Euradh'92, **21-24 september 1992**, Karlsruhe (Allemagne), pp. 488-495.
9. **S. BENTADJINE, R. PETIAUD, A. A. ROCHE, and V. MASSARDIER**, *Organometallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates*. *Polymer*, **2001**, 42 (14), pp. 6271-6282.
10. **S. BENTADJINE, A. A. ROCHE, and J. BOUCHET**, *Epoxy/diamine adhesive on metals : the interphase formation and characterization*, in *Adhesion aspects of thin films*, K. L. Mittal, Editor. **2001**, VSP: Utrecht, Boston, Köln, Tokyo.
11. **J. BOUCHET and A. A. ROCHE**, *The formation of epoxy/metal interphases : mechanisms and their role in practical adhesion*. *Journal of Adhesion*, **2002**, 78, pp. 799-830.

12. **J. BOUCHET and A. A. ROCHE**, *The role of the interphase and its residual stresses in the determination of fracture toughness*, in *The application of fracture mechanics to polymers, adhesives and composites*, D. R. Moore, Editor. **2004**, pp. 163-169.
13. **J. BOUCHET and A. A. ROCHE**, *The influence of epoxy-metal interphase properties on fracture toughness*, in *The application of fracture mechanics to polymers, adhesives and composites*, D. R. Moore, Editor. **2004**, pp. 249-255.
14. **J. BOUCHET, A. A. ROCHE, and P. HAMELIN**, *Internal stresses, Young's modulus and practical adhesion of organic coatings applied onto 5754 aluminium alloy*. *Thin Solid Films*, **1999**, 355-356, pp. 270-276.
15. **J. BOUCHET, A. A. ROCHE, and E. JACQUELIN**, *The role of the polymer/metal interphase and its residual stresses in the critical strain energy release rate ( $G_c$ ) determined using a three-point flexure test*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **2001**, 15 (3), pp. 345-369.
16. **J. BOUCHET, A. A. ROCHE, and E. JACQUELIN**, *How do residual stresses and interphase mechanical properties affect practical adhesion of epoxy diamine/metallic substrate systems?* *Journal of Adhesion Science and Technology*, **2002**, 16 (12), pp. 1603-1623.
17. **J. BOUCHET, A. A. ROCHE, E. JACQUELIN, and G. W. SCHERER**, *Practical adhesion of organic coatings to metal: the role of the interphase and its residual stresses*, in *Adhesion aspects of thin films*, K. L. Mittal, Editor. **2001**, VSP: Utrecht, Boston, Köln, Tokyo. pp. 217-237.
18. **C. FAUQUET**, *Etude expérimentale d'une interface modèle aluminium/adhésif époxy*. Paris, thèse de l'Université Paris 6, **1992**, 130 p.
19. **C. FAUQUET, P. DUBOT, L. MINEL, M.-G. BARTHÈS-LABROUSSE, M. REI VILAR, and M. VILLATTE**, *Adsorption of monoethanolamine on clean, oxidized and hydroxylated aluminium surfaces: a model for amine-cured epoxy/aluminium interfaces*. *Applied Surface Science*, **1994**, 81 (4), pp. 435-441.
20. **F. DEBONTRIDDER**, *Influence de l'acidité de surface sur les mécanismes précurseurs de formation d'une interphase dans les assemblages epoxy-aluminium. Caractérisation des interactions avec une molécule modèle de durcisseur aminé*. U.F.R Scientifique d'Orsay, Paris, thèse de l'Université Paris XI, **2001**, 223 p.
21. **M. DUPRAT and F. DABOSI**, *Corrosion Inhibition of a carbon steel in 3% NaCl solutions by aliphatic amino-alcohol and diamine type compounds*. *Corrosion*, **1981**, 37 (2), pp. 89-92.
22. **M. G. BARTHÈS-LABROUSSE**, *Adhesion mechanisms at amine-cured epoxy/aluminium interfaces*. *Journal of Adhesion*, **1996**, 57 (1-4), pp. 65-75.
23. **G. S. RANDALL, BELL, J.P.**, *Epoxy adhesion to metal*. *Advances in Polymer Science*, **1986**, 75, pp. 33-71.

24. **P. MONTOIS**, *Durabilité de joints collés structuraux époxyde/alliage de titane. Application à l'étude d'une interphase modèle*. Sciences et génie des Matériaux, Tarbes, thèse de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes, **2003**, 174 p.
25. **P. MONTOIS, J. EVIEUX, V. NASSIET, Y. BAZIARD, and J. A. PETIT**, *Etude d'interphases modèles dans des assemblages métal/époxy/métal*. in matériaux 2002, **21-25 octobre 2002**, Tour.
26. **P. MONTOIS, V. NASSIET, Y. BAZIARD, and J. A. PETIT**, *Comportement mécanique et thermomécanique d'une réseau modèle époxy-diamine. Etude du vieillissement humidotherme et application à l'étude d'une interphase particulière*. in JADH, **29 septembre-3 octobre 2003**, Oléron, pp. 72-75.
27. **P. MONTOIS, V. NASSIET, J. EVIEUX, Y. BAZIARD, and J. A. PETIT**, *Comparative and thermomechanical study between a bulk and a joint epoxy-amine system. Application to the adhesive joint ageing*. in Euradh, **sept 2002**, Glasgow, UK, pp. 161-164.
28. **P. MONTOIS, V. NASSIET, J. A. PETIT, and Y. BAZIARD**, *Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases: Part I: Thermal and thermomechanical behaviour*. International Journal of Adhesion and Adhesives, In Press, Corrected Proof.
29. **W. POSSART, C. BOCKENHEIMER, and D. FATA**, *Durability and ageing in epoxy films on aluminium - new aspects*. in 26th annual meeting of the adhesion society, **23-26 février 2003**, Myrtle Beach, South Carolina, USA, pp. 130-132.
30. **W. POSSART, C. BOCKENHEIMER, and B. VALESKE**, *The influence of mechanical pretreatment on the polymer structure of adhesive bonds*. in Euradh'2000, **18 au 21 Septembre 2000**, Lyon.
31. **W. POSSART and J. K. KRÜGER**, *Adhesion and network formation in the interphase between curing adhesives and metals*. in Euradh, **sept 2002**, Glasgow, UK.
32. **W. POSSART and J. K. KRÜGER**, *Adhesion, network formation and properties of curing adhesives in the interphase to metals*. in Annual Meeting of the adhesion society, Inc., **10-14 février 2002**, Orlando, FL, USA, pp. 104-106.
33. **J. KANZOW, P. S. HORN, M. KIRSCHMANN, V. ZAPOROJTCHENKO, K. DOLGNER, F. FAUPEL, C. WEHLACK, and W. POSSART**, *Formation of a metal/epoxy resin interface*. Applied Surface Science, **2005**, 239 (2), pp. 227-236.
34. **W. POSSART, J. K. KRUGER, C. WEHLACK, U. MULLER, C. PETERSEN, R. BACTAVATCHALOU, and A. MEISER**, *Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces*. Comptes Rendus Chimie, In Press, Corrected Proof.
35. **A. A. ROCHE**, *Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence*. Le vide, les couches minces, **1991**, 257, pp. 197-230.

36. **A. GERSCHEL**, *Liaisons intermoléculaires: les forces en jeu dans la matière condensée*, ed. S. actuels. **1995**, CNRS Editions & InterEditions: Paris. 274 p.
37. **P. ARNAUD**, *Chimie physique*. 5<sup>o</sup> ed, ed. S. sup. **2004**, Dunod: Paris. 606 p.
38. **A. J. KINLOCH**, *Review : the science of adhesion. Part I: surface and interfacial aspects*. *J. Mater. Sci*, **1980**, 15, pp. 2141-2166.
39. **L. H. LEE**, *Adhesive bonding*. **1991**, Plenum Press: New York. pp. 1-26.
40. **S. R. HARTSHORN**, *Structural adhesives: Chemistry and technology*. **1986**, Plenum press: New York. 505 p.
41. **J. W. MACBAIN and D. G. HOPKINS**. HMS ed. **1926**, 2nd Report Adhes., Research committee: London.
42. **B. V. DERYAGIN and Y. P. TOPROV**, *Role of the molecular and electrostatic forces in the adhesion of polymers*, in *Physico-chemical aspects of polymer surface*, K. L. Mittal, Editor. **1983**, Plenum Press: New York. pp. 605-626.
43. **J. M. CUNTZ**, *Contribution à la compréhension des mécanismes de dégradation des assemblages collés métal-métal (alliages légers)*. Mémoire d'ingénieur CNAM, **1986**, pp. 110.
44. **D. J. ARROWSMITH**, *Transactions of the Institution of Metal Finishing*, **1970**, 48 (88).
45. **C. BOIZIAU and G. LÉCAYON**, *Modelling the elementary mechanisms involved in grafting polymers onto metals - relationship between structure and properties of the resulting product*. *International Journal of Adhesion and adhesives*, **1986**, 6 (4), pp. 207-214.
46. **C. BUREAU, M. DEFRANCESCHI, J. DELHALLE, G. DENIAU, J. TANGUY, and G. LÉCAYON**, *Theoretical monomer/cluster model of a polymer/metal interface: poly(methacrylonitrile) on a nickel surface*. *Surface science*, **1994**, 311 (3), pp. 349-359.
47. **C. BOIZIAU and G. LÉCAYON**, *Adhesion of polymers to metals: A review of the results obtained studying a model system*. *Surface and Interface Analysis*, **1988**, 12 (9), pp. 475-485.
48. **G. LÉCAYON, Y. BOUIZEM, C. L. GRESSUS, C. REYNAUD, C. BOIZIAU, and C. JURET**, *Grafting and growing mechanisms of polymerised organic films onto metallic surfaces*. *Chemical physics letters*, **1982**, 91 (6), pp. 506-510.
49. **S. LEROY, C. BOIZIAU, G. LÉCAYON, C. L. GRESSUS, C. MAKRAM, and J. P. VIGOUROUX**, *Elaboration of a thin adherent film of pyrolytic carbon on oxidizable metals*. *Materials letters*, **1985**, 3 (5-6), pp. 239-241.

50. **J. PERREAU, C. REYNAUD, C. BOIZIAU, G. LECAYON, M. MAKRAM, and C. L. GRESSUS**, *Electric field influence on the bonding of CH<sub>2</sub>CHCN onto a nickel surface*. Surface science, **1985**, 162 (1-3), pp. 776-781.
51. **W. J. VAN OIJ**, *Interfacial interaction between polymer and other materials*, in Physicochemical aspects of polymer surfaces, K. L. Mittal, Editor. **1968**, Plenum press: New York. pp. 1035-1052.
52. **S. S. VOYUTSKII**, *Autoadhesion and adhesion of high polymers*. **1963**, Wiley-Interscience and Sons: New York. 405 p.
53. **H. SCHONHORN and L. H. SHARPE**, Chemical and engineering news, **1963**, 15, pp. 67.
54. **J. J. BIKERMAN**, *The science of adhesives joints*. 2nd ed. **1968**, Acad. Press: New York. 273 p.
55. **F. M. FOWKES**, *Acid-base interactions in polymer adhesion*, in Physico-chemical aspects of polymer surfaces, K. L. Mittal, Editor. **1983**, Plenum Press: New York. pp. 583-600.
56. **S. BUCHAN and W. D. RAE**, *Chemical nature of the rubber to glass bond*. Trans. Inst. Rubb. Ind., **1946**, 20, pp. 205-216.
57. **J. MARSH, L. MINEL, M. G. BARTHES-LABROUSSE, and D. GORSE**, *The nature of the surface acidity of anodised titanium : an XPS study using 1,2-diaminoethane*. Applied surface science, **1996**, 99, pp. 335-343.
58. **A. J. KINLOCH**, *Durability of structural adhesives*. **1983**, Appl. Sci. Publishers: London, New York. 292 p.
59. **A. A. ROCHE, J. S. SOLOMON, and W. L. BAUN**, *Phosphate-fluoride etching effects on titanium alloy surfaces*. Applications of Surface Science, **1981**, 7 (1-2), pp. 83-96.
60. **K. L. MITTAL**, *Adhesive joints: formation, characteristics and testing*. **1984**, Plenum Press: New York. 440 p.
61. **J. S. SOLOMON and D. E. HANLIN**, *AES and SEM characterization of anodized aluminum alloy adherends for adhesive bonding application*. Applications of Surface Science, **1980**, 4 (3-4), pp. 307-323.
62. **W. L. BAUN**, *Applications of surface analysis techniques to studies of adhesion*. Applications of Surface Science, **1980**, 4 (3-4), pp. 291-306.
63. **W. B. JENSEN**, *The Lewis acid-base definitions: a status report*. Chem. reviews, **1978**, 78 (1), pp. 1-30.
64. **G. A. PARKS**, *The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems*. Chem. reviews, **1965**, 65 (2), pp. 177-198.

65. **P. GRECIAS and R. DIDIER**, *Chimie générale : Cours et exercices résolus*. 7 ed. **2004**, Tec & Doc. 1071 p.
66. **J. N. BRØNSTED**, *Some Remarks on the Concept of Acids and Bases*, in Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. **1923**. pp. 718-728.
67. **R. S. DRAGO, L. B. PARR, and C. S. CHAMBERLAIN**, *Solvents effects and their relationship to the E and C equation*. Journal of the American Chemical Society, **1977**, 99 (10), pp. 3203-3209.
68. **E. DARQUE-CERETTI and E. FELDER**, *Adhésion et adhérence*. **2003**, CRS Editions: Paris. 388 p.
69. **V. GUTMANN**, *The donor-acceptor approach to molecular interactions*. **1978**, Plenum press: New York and London. 145 p.
70. **J. C. BOLGER**, *Acid-base interaction between oxide surfaces and polar organic compounds*, in Adhesion aspect of organic coatings, K. L. Mittal, Editor. **1983**, Plenum Press: New York. pp. 3-18.
71. **R. A. V. WAGENEN and J. D. ANDRADE**, *Flat plate streaming potential investigations: Hydrodynamics and electrokinetic equivalency*. Journal of Colloid and Interface Science, **1980**, 76 (2), pp. 305-314.
72. **S. LOPEZ, J. P. PETIT, H. M. DUNLOP, J. R. BUTRUILLE, and G. TOURILLON**, *Acid-Base Properties of Passive Films on Aluminum. I. A Photoelectrochemical Study*. Journal of the Electrochemical Society, **1998**, 145 (3), pp. 823-828.
73. **V. VUJINIC and B. LOVRECEK**, *Surface & coatings technology*, **1982**, 17, pp. 29.
74. **W. M. MULLINS and B. L. AVERBACH**, *Bias-reference X-Ray photoelectron spectroscopy of sapphire and yttrium aluminum garnet crystals*. Surface Science, **1988**, 206 (1-2), pp. 29-40.
75. **M. C. JODIN**, *De la prise en compte des hétérogénéités morphologiques et structurales vers l'interprétation de la réactivité globale d'un hydroxyde d'aluminium*. Chimie et physico-chimie moléculaires, Nancy I, thèse de l'Université Henri Poincaré, **2004**, 212 p.
76. **T. HIEMSTRA, P. VENEMA, and W. H. VANRIEMSDIJK**, *Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: the bond valence principle*. Journal of colloid and interface science, **1996**, 184, pp. 680-692.
77. **T. HIEMSTRA, W. H. VANRIEMSDIJK, and G. H. BOLT**, *Multisite proton adsorption modelling at solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach. 1. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants*. Journal of colloid and interface science, **1989**, 133 (1), pp. 91-104.
78. **BEILSTEIN**, *pK de la DETA*, in Beilstein Institut zur Foerderung der Chemischen Wissenschaften. **2003**.

79. **BEILSTEIN**, *pKa de la DAE*, in Beilstein Institut zur Foerderung der Chemischen Wissenschaften. **2003**.
80. **A. RINGBOM**, *Les complexes en chimie analytique, comment choisir rationnellement les meilleures méthodes d'analyse complexométrique*. Dunod ed. **1967**: Paris. 370 p.
81. **L. HARRIS**, Journal of the Optical Society of America, **1955**, 45 (27).
82. **X. Y. LIN, F. CREUZET, and H. ARRIBART**, *Atomic force microscopy for local characterization of surface acid-base properties*. Journal of Physical Chemistry, **1993**, 97 (28), pp. 7272-7276.
83. **C. VARGEL**, *Les amines*, in Corrosion de l'aluminium. **1999**, DUNOD: industrie et technique. Série Matériaux: Paris. pp. 402-409.
84. **Y. K. AGRAWAL, J. D. TALATI, M. D. SHAH, M. N. DESAI, and N. K. SHAH**, *Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid*. Corrosion Science, **2004**, 46 (3), pp. 633-651.
85. **S. AKSU and F. M. DOYLE**, *Electrochemistry of copper in aqueous ethylenediamine solutions*. Journal of the electrochemistry society, **2002**, 149 (7), pp. B340-B347.
86. **M. POURBAIX**, *Atlas d'équilibres électrochimiques*. **1963**, gauthier-villars & cie: Paris. 644 p.
87. **PECHINEY**, *Catalogue de vente*.
88. **K. HORIE, H. HIURA, M. SAWADA, I. MITA, and H. KAMBE**, *Calorimetric investigation of polymerisation reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines*. Journal of Polymer Science, **1970**, 8, pp. 1357-1372.
89. **C. C. RICCARDI, H. E. ADABBO, and R. J. J. WILLIAMS**, *Curing reaction of epoxy resins with diamines*. Journal of applied Polymer Science, **1984**, 29 (8), pp. 2481-2492.
90. **J. P. PASCAULT, H. SAUTEREAU, J. VERDU, and R. J. J. WILLIAMS**, *Thermosetting Polymers*. **2002**, Marcel Dekker: New York. 477 p.
91. **J. GALY, A. SABRA, and J. P. PASCAULT**, *Characterisation of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry*. Polym. Eng. Sci., **1986**, 26, pp. 1514-1523.
92. **B. RIVES**, *Adhérence de primaires aéronautiques sur oxydes d'aluminium*. Sciences des Matériaux, Toulouse, thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse III, **1999**, 168 p.
93. **J. COGNARD**, *Science et technologie du collage*. **2000**, Presses polytechniques et universitaires romandes: Lausanne. 319 p.

94. **S. AUDISIO, M. CAILLET, A. GALERIE, and H. MAZILLE**, *Revêtements et traitements de surface: fonctionnalités, durabilité, procédés*. 1999, Presses polytechniques et universitaires romandes: Lausanne. 764 p.
95. **E. H. SCHINDEL-BIDINELLI**, *Pratique du collage industriel*. Ted et Doc. 1992, Lavoisier: Paris. 246 p.
96. **H. J. MATHIEU, E. BERGMANN, and R. GRAS**, *Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie*. Vol. 4. 2003, Presses polytechniques et universitaires romandes: Lausanne. 495 p.
97. **S. WERNICK and R. PINNER**, *Les traitements de surface et la finition de l'aluminium et de ses alliages*. Eyrolles ed. 1959, Draper: Paris. 597 p.
98. **J. W. DIGGLE, T. C. DOWNIE, and C. W. GOULDING**, *Anodic oxide films on aluminium*. Chem. Rev., 1969, 69, pp. 365-405.
99. **O. SINDT, J. PEREZ, and J. F. GERARD**, *Molecular architecture-mechanical behaviour relationships in epoxy networks*. Polymer, 1996, 37 (14), pp. 2989-2997.
100. **Y. WON**, *Influence de la structure de réseaux époxydes modèles sur les propriétés volumétriques, mécaniques et viscoélastiques*. Villeurbanne, thèse de l'INSA de Lyon, 1989, 180 p.
101. **R. J. YOUNG**, *Chap 3 - Spectroscopic analysis of polymers*, in Introduction to polymers. 1981, Chapman and Hall: London, New York. pp. 137-143.
102. **D. L. ALLARA and J. D. SWALEN**, *An infrared reflection spectroscopy study of oriented cadmium arachidate monolayer films on evaporated silver*. Journal of Physical Chemistry, 1982, 86, pp. 2700-2704.
103. **M. MEILLER, A. A. ROCHE, and H. SAUTEREAU**, *Tapered double cantilever beam test used as a practical adhesion test for metal/adhesive/metal systems*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1999, 13 (7), pp. 773-788.
104. **A. A. ROCHE, P. DOLE, and M. BOUZZIRI**, *Measurement of the practical adhesion of paint coatings to metallic sheets by the pull-off and three points flexure tests*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1994, 8 (6), pp. 587-609.
105. **A. ROCHE, J. C. LAOUT, and M. ROMAND**, *Adhérence de peintures industrielles sur acier: utilisation des tests d'arrachement par traction et de flexion trois points*. Le vide, les couches minces, 1991, 258, pp. 63-67.
106. **A. A. ROCHE, J. BEHME, A. K., and J. S. SOLOMON**, *A three-point flexure test configuration for improved sensitivity to metal / adhesive interfacial phenomena*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1982, 2 (4), pp. 249-254.



107. **F. J. VON PREISSIG**, *Applicability of the classical curvature-stress relation for thin films on plate substrates*. Journal of Applied Physics, **1989**, 66 (9), pp. 4262-4268.
108. **A. A. ROCHE and J. GUILLEMENET**, *Mechanical and chemical properties of organic coatings applied to metallic sheet substrates*. Thin solid films, **1999**, 342, pp. 52-60.
109. **M. BENABDI**, *Etude des propriétés mécaniques de l'interphase polymère/métal*. Villeurbanne, thèse de l'Université Lyon I, **1998**, 177 p.
110. **M. BENABDI and A. A. ROCHE**, *Mechanical properties of thin and thick coatings applied to various substrates. Part I. An elastic analysis of residual stresses within coating materials*. Journal of Adhesion Science and Technology, **1997**, 11 (2), pp. 281-299.
111. **M. BENABDI and A. A. ROCHE**, *Mechanical properties of thin and thick coatings applied to various substrates. Part II. Young's modulus determination of coating materials*. Journal of Adhesion Science and Technology, **1997**, 11 (3), pp. 373-391.
112. **A. A. ROCHE, J. DUMAS, J. F. QUINSON, and M. ROMAND**, *Determination of Young's modulus of materials by a three point flexure test. Applications to metallic and organic sheets, thin film coatings, and low density aerogels*, in Mechanics and mechanisms of damage in composites and multi-materials, D. Baptiste, Editor. **1991**,ESIS publication: London. pp. 269-282.
113. **A. A. ROCHE, M. J. ROMAND, and F. SIDOROFF**, in Adhesive Joints: Formation, characteristics and testing, K. L. Mittal, Editor. **1984**, Plenum Press: New York. pp. 19-30.
114. **E. J. RIPLING, J. S. S. SANTNER, and P. B. CROSLEY**, in Adhesive Joints: Formation, characteristics and testing. **1984**, Plenum Press: New York. pp. 755-788.
115. **M. L. MEHAN and L. S. SCHADLER**, *Micromechanical behavior of short-fiber polymer composites*. Composites Science and Technology, **2000**, 60 (7), pp. 1013-1026.
116. **M. G. BADER and W. H. BOWYER**, *The mechanical properties of thermoplastics strengthened by short discontinuous fibres*. Journal of Physics D: Applied Physics, **1972**, 5 (12), pp. 2215-2226.
117. **A. R. SAADI and M. R. PIGGOTT**, J. Mater Sci, **1985**, 20, pp. 431-437.
118. **M. MIWA and N. HORIBA**, J. Mater Sci, **1994**, 29, pp. 973-977.
119. **ESTIT**, <http://nontisses.estit.fr/fibres/verre.htm>. **2000**.
120. **SAINTGOBAIN and VETROTEX**, *Déclaration environnementale de produit: E-PELTEX-STD*. **2004**.

121. **N. POISSON**, *Nouvelles formulations epoxy renforcées pour préimprégnation hot-melt. Réactivité, rhéologie, mise en oeuvre et propriétés mécaniques*. Matériaux macromoléculaires et composites, Villeurbanne, thèse de l'INSA de Lyon, **1996**, 300 p.
122. **Y. G. LIN, H. SAUTEREAU, and J. P. PASCAULT**, *BDMA-catalyzed DDA-epoxy resin system: temperature and composition effects on curing mechanism*. Journal of Polymer Science : part A : polymer chemistry, **1986**, 24, pp. 2171-2184.
123. **C. H. SCIENTIFIC**, *Optical spectroscopy: sampling techniques manual*. **1987**.
124. **D. CHEN and J. P. PASCAULT**, *Surface properties of epoxy systems. 1: Influence of the chemical structure on surface energy of monomers, comonomers and additives*. Makromol. Chem, **1991**, 192 (4), pp. 867-882.
125. **W. POSSART, J. K. KRÜGER, C. WEHLACK, U. MÜLLER, C. PETERSEN, R. BACTAVATCHALOU, A. MEISER**, *Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces*. Comptes Rendus Chimie, **2006** 9 (1), pp. 60-79.
126. **O. ISNARD and J. VICAT**, *Diffusion, diffraction des neutrons : Comparaison avec les rayons X*. **2000**: Univ. J. Fourier, Grenoble.
127. **B. NORMAND, N. PEBERE, C. RICHARD, and M. WERY**, *Prévention et lutte contre la corrosion : Une approche scientifique et technique*. Sciences appliquées de l'INSA de Lyon, ed. Matériaux. **2004**, Presses polytechniques et universitaires romandes. 798 p.
128. **C. ROCHAIX**, *Electrochimie : Thermodynamique, cinétique*, ed. E. Références. **1996**, Nathan. 239 p.
129. **B. DIERS and F. MAZE-CORADIN**, *Le remplacement du mélange sulfochromique*. l'actualité chimique, **2004**, 275 (mai), pp. 33-34.
130. **MSDS**, *fiche de données sécurité OXYDE DE CHROME*.

# **Annexes**



# Annexe 1 : Recensement des pics RMN du carbone, de l'IPDA modifiée par différents métaux

## Complexes IPDA 2,5 %

	9	9'	6	6'	4	4'	2'	2	1	1'	3'	3	8+8'	5+5'	10'	7	7'	10
IPDA pur	56.54	48.64	48.7	48.56	46.95	46.04	45.48	44.28	43.64	43.43	36.05	35.87	34.98	31.46	29.32	27.61	26.91	23.02
Zn	56.42	48.52	48.44	48.3	46.82	45.84	45.28	44.04	43.6	43.37	35.95	35.77	34.85	31.36	29.21	27.47	26.75	22.91
Cu	56.41	48.5	48.47	48.32	46.82	45.84	45.3	44.07	43.58	43.35	35.98	35.77	34.86	31.31	29.21	27.49	26.75	22.91
Al	56.41	48.5	48.37	48.25	46.79	45.81	45.22	43.99	43.6	43.38	35.92	35.74	34.83	31.35	29.2	27.46	26.74	22.88
Cr	56.38	48.48	48.39	48.3	46.81	45.84	45.23	44	43.62	43.4	36.03	35.82	34.85	31.37	29.21	27.47	26.75	22.89
Ti	56.38	48.48	48.29	48.17	46.77	45.79	45.13	43.89	43.63	43.4	35.91	35.73	34.82	31.33	29.18	27.44	26.73	22.87

$\Delta(\delta)$																		
Zn	-0.12	-0.12	-0.26	-0.26	-0.13	-0.2	-0.2	-0.24	-0.04	-0.06	-0.1	-0.1	-0.13	-0.1	-0.11	-0.14	-0.16	-0.11
Cu	-0.13	-0.14	-0.23	-0.24	-0.13	-0.2	-0.18	-0.21	-0.06	-0.08	-0.07	-0.1	-0.12	-0.15	-0.11	-0.12	-0.16	-0.11
Al	-0.13	-0.14	-0.33	-0.31	-0.16	-0.23	-0.26	-0.29	-0.04	-0.05	-0.13	-0.13	-0.15	-0.11	-0.12	-0.15	-0.17	-0.14
Cr	-0.16	-0.16	-0.31	-0.26	-0.14	-0.2	-0.25	-0.28	-0.02	-0.03	-0.02	-0.05	-0.13	-0.09	-0.11	-0.14	-0.16	-0.13
Ti	-0.16	-0.16	-0.41	-0.39	-0.18	-0.25	-0.35	-0.39	-0.01	-0.03	-0.14	-0.14	-0.16	-0.13	-0.14	-0.17	-0.18	-0.15

## Complexes IPDA 10 %

	9	9'	6	6'	4	4'	2'	2	1	1'	3'	3	8+8'	5+5'	10'	7	7'	10
IPDA pur	55.98	48.51	48.54	48.12	46.83	46.47	44.74	43.57	43.06	42.82	35.71	35.48	34.83	31.16	28.93	27.57	26.82	22.74
Zn	55.89	48.25	48.19	48.01	46.64	46.1	44.62	43.41	43.02	42.79	35.58	35.37	34.68	31.07	28.84	27.4	26.63	22.62
Cu	55.87	48.21	48.15	47.99	46.61	46.06	44.6	43.38	43.01	42.78	35.56	35.34	34.65	31.04	28.82	27.38	26.6	22.59
Al	55.86	48.19	48.14	48	46.62	46.08	44.57	43.37	43.04	42.79	35.55	35.33	34.64	31.04	28.81	27.36	26.59	22.58
Cr	55.88	48.14	48.08	47.99	46.59	46.03	44.54	43.33	43.04	42.8	35.57	35.35	34.65	31.05	28.83	27.39	26.61	22.6
Ti	55.85	48.11	48.06	47.99	46.59	46.06	44.5	43.3	43.06	42.83	35.55	35.34	34.65	31.04	28.81	27.38	26.6	22.59

$\Delta(\delta)$																		
Zn	-0.09	-0.26	-0.35	-0.11	-0.19	-0.37	-0.12	-0.16	-0.04	-0.03	-0.13	-0.11	-0.15	-0.09	-0.09	-0.17	-0.19	-0.12
Cu	-0.11	-0.3	-0.39	-0.13	-0.22	-0.41	-0.14	-0.19	-0.05	-0.04	-0.15	-0.14	-0.18	-0.12	-0.11	-0.19	-0.22	-0.15
Al	-0.12	-0.32	-0.4	-0.12	-0.21	-0.39	-0.17	-0.2	-0.02	-0.03	-0.16	-0.15	-0.19	-0.12	-0.12	-0.21	-0.23	-0.16
Cr	-0.1	-0.37	-0.46	-0.13	-0.24	-0.44	-0.2	-0.24	-0.02	-0.02	-0.14	-0.13	-0.18	-0.11	-0.1	-0.18	-0.21	-0.14
Ti	-0.13	-0.4	-0.48	-0.13	-0.24	-0.41	-0.24	-0.27	0	0.01	-0.16	-0.14	-0.18	-0.12	-0.12	-0.19	-0.22	-0.15

## Annexe 1 : Recensement des pics RMN du carbone

IPDA pur	9	9'	6	6'	4	4'	2'	2	1	1'	3'	3	8+8'	5+5'	10'	7	7'	10
2.50%	56.54	48.64	48.7	48.56	46.95	46.04	45.48	44.28	43.64	43.43	36.05	35.87	34.98	31.46	29.32	27.61	26.91	23.02
10%	55.98	48.51	48.54	48.12	46.83	46.47	44.74	43.57	43.06	42.82	35.71	35.48	34.83	31.16	28.93	27.57	26.82	22.74
$\Delta(\delta)$	-0.56	-0.13	-0.16	-0.44	-0.12	0.43	-0.74	-0.71	-0.58	-0.61	-0.34	-0.39	-0.15	-0.3	-0.39	-0.04	-0.09	-0.28

IPDA sur Al	9	9'	6	6'	4	4'	2'	2	1	1'	3'	3	8+8'	5+5'	10'	7	7'	10
2.50%	56.41	48.5	48.37	48.25	46.79	45.81	45.22	43.99	43.6	43.38	35.92	35.74	34.83	31.35	29.2	27.46	26.74	22.88
10%	55.86	48.19	48.14	48	46.62	46.08	44.57	43.37	43.04	42.79	35.55	35.33	34.64	31.04	28.81	27.36	26.59	22.58
$\Delta(\delta)$	-0.55	-0.31	-0.23	-0.25	-0.17	0.27	-0.65	-0.62	-0.56	-0.59	-0.37	-0.41	-0.19	-0.31	-0.39	-0.1	-0.15	-0.3

IPDA sur Cr	9	9'	6	6'	4	4'	2'	2	1	1'	3'	3	8+8'	5+5'	10'	7	7'	10
2.50%	56.38	48.48	48.39	48.3	46.81	45.84	45.23	44	43.62	43.4	36.03	35.82	34.85	31.37	29.21	27.47	26.75	22.89
10%	55.88	48.14	48.08	47.99	46.59	46.03	44.54	43.33	43.04	42.8	35.57	35.35	34.65	31.05	28.83	27.39	26.61	22.6
$\Delta(\delta)$	-0.5	-0.34	-0.31	-0.31	-0.22	0.19	-0.69	-0.67	-0.58	-0.6	-0.46	-0.47	-0.2	-0.32	-0.38	-0.08	-0.14	-0.29

IPDA sur Cu	9	9'	6	6'	4	4'	2'	2	1	1'	3'	3	8+8'	5+5'	10'	7	7'	10
2.50%	56.41	48.5	48.47	48.32	46.82	45.84	45.3	44.07	43.58	43.35	35.98	35.77	34.86	31.31	29.21	27.49	26.75	22.91
10%	55.87	48.21	48.15	47.99	46.61	46.06	44.6	43.38	43.01	42.78	35.56	35.34	34.65	31.04	28.82	27.38	26.6	22.59
$\Delta(\delta)$	-0.54	-0.29	-0.32	-0.33	-0.21	0.22	-0.7	-0.69	-0.57	-0.57	-0.42	-0.43	-0.21	-0.27	-0.39	-0.11	-0.15	-0.32

IPDA sur Zn	9	9'	6	6'	4	4'	2'	2	1	1'	3'	3	8+8'	5+5'	10'	7	7'	10
2.50%	56.42	48.52	48.44	48.3	46.82	45.84	45.28	44.04	43.6	43.37	35.95	35.77	34.85	31.36	29.21	27.47	26.75	22.91
10%	55.89	48.25	48.19	48.01	46.64	46.1	44.62	43.41	43.02	42.79	35.58	35.37	34.68	31.07	28.84	27.4	26.63	22.62
$\Delta(\delta)$	-0.53	-0.27	-0.25	-0.29	-0.18	0.26	-0.66	-0.63	-0.58	-0.58	-0.37	-0.4	-0.17	-0.29	-0.37	-0.07	-0.12	-0.29

IPDA sur Ti	9	9'	6	6'	4	4'	2'	2	1	1'	3'	3	8+8'	5+5'	10'	7	7'	10
2.50%	56.38	48.48	48.29	48.17	46.77	45.79	45.13	43.89	43.63	43.4	35.91	35.73	34.82	31.33	29.18	27.44	26.73	22.87
10%	55.85	48.11	48.06	47.99	46.59	46.06	44.5	43.3	43.06	42.83	35.55	35.34	34.65	31.04	28.81	27.38	26.6	22.59
$\Delta(\delta)$	-0.53	-0.37	-0.23	-0.18	-0.18	0.27	-0.63	-0.59	-0.57	-0.57	-0.36	-0.39	-0.17	-0.29	-0.37	-0.06	-0.13	-0.28

## Annexe 2 : Calculs de concentrations pour la RMN

	masse totale	masse de métal (déterminée par ICP)	masse d'amine initiale	pourcentage massique initial en métal (%)	masse d'amine à ajouter	nouvelle masse totale	nouveau pourcentage massique en métal	pourcentage massique d'échantillon dans l'eau deutérée	masse d'eau deutérée à ajouter	masse d'échantillon dilué	nouveau pourcentage massique en métal dans l'échantillon dilué
échantillon A	a	a1	$a2 = a - a1$	$p(a) = a1 / a$	-	a	$p'(a) = p(a) = a1 / a$	10%	$n(a) = 0,9 \times a$	$a + n(a)$	$p''(a) = a1 / (a + n(a)) = a1 / (1,9 \times a)$
échantillon B	b	b1	$b2 = b - b1$	$p(b) = b1 / b$	$m(b) = (b1 \times a / a1) - b$	$b + m(b)$	$p'(b) = b1 / (b + m(b)) = b1 / (b + (b1 \times a / a1) - b) = a1 / a$	10%	$n(b) = 0,9 \times (b + m(b))$	$b + m(b) + n(b)$	$p''(b) = b1 / (b + m(b) + n(b)) = b1 / (b + m(b) + 0,9 \times (b + m(b))) = b1 / (1,9 \times (b + (b1 \times a / a1) - b)) = a1 / (1,9 \times a)$
échantillon C	c	c1	$c2 = c - c1$	$p(c) = c1 / c$	$m(c) = (c1 \times a / a1) - c$	$c + m(c)$	$p'(c) = c1 / (c + m(c)) = c1 / (c + (c1 \times a / a1) - c) = a1 / a$	10%	$n(c) = 0,9 \times (c + m(c))$	$c + m(c) + n(c)$	$p''(c) = c1 / (c + m(c) + n(c)) = c1 / (c + m(c) + 0,9 \times (c + m(c))) = c1 / (1,9 \times (c + (c1 \times a / a1) - c)) = a1 / (1,9 \times a)$

On suppose ici que  $p(a) < p(b)$ ,  $p(c)$

## Annexe 3 : Liste des figures

Figure intro-I-1 : Application des polymères époxyde .....	19
Figure intro-I-2 : Chronologie humoristique de l’histoire des époxydes .....	20
Figure I-1 : Schéma d’une interphase .....	28
Figure I-2 : Influence du pH sur la vitesse de dissolution de l’oxyde d’aluminium (d’après [86] ) .....	37
Figure I-3 : Equations de dissociation des diamines en milieu aqueux (a) et organique (b).....	37
Figure I-4 : Schéma de la formation d’une interphase organométallique [5, 20] .....	38
Figure II-1 : Nomenclature et caractéristiques de la DGEBA .....	46
Figure II-2 : Nomenclature et caractéristiques de la DETA .....	46
Figure II-3 : Nomenclature et caractéristiques de la IPDA .....	46
Figure II-4 : Nomenclature et caractéristiques de la DAE .....	47
Figure II-5 : Nomenclature et caractéristiques de la propanediamine .....	47
Figure II-6 : Nomenclature et caractéristiques de la butanediamine .....	47
Figure II-7 : Nomenclature et caractéristiques de la pentanediamine .....	48
Figure II-8 : Mécanismes réactionnels des réactions époxyde-amine .....	49
Figure II-9 : Méthode utilisée pour les revêtements fins des surfaces d'aluminium .....	53
Figure II-10 : Méthode utilisée pour les revêtements épais des surfaces d'aluminium .....	53
Figure II-11 : Méthode générale de préparation des différents types d’échantillons .....	53
Figure II-12 : Polymérisation du système DGEBA / IPDA dans une capsule d’or, premier et second passage.....	55
Figure II-13 : Polymérisation du système DGEBA / IPDA à trois vitesses.....	55
Figure II-14 : Cycles thermiques choisis pour la polymérisation des revêtements.....	56



Figure II-15 : Cycles de polymérisation flash .....	56
Figure II-16 : Exemple de thermogramme.....	58
Figure II-17 : Dispositif expérimental de l'émission infra-rouge .....	61
Figure II-18 : Préparation des échantillons de microscopie infra-rouge .....	62
Figure II-19 : Principe du microscope infra-rouge .....	62
Figure II-20 : Schéma de mesure de l'angle de contact ( $\theta$ ) entre un liquide et un substrat rigide .....	64
Figure II-21 : Géométrie des échantillons.....	67
Figure II-22 : Moule en silicone et plaques d'aluminium utilisés pour la fabrication des échantillons de flexion 3 points .....	67
Figure II-23 : Courbe force / déplacement.....	68
Figure II-24 : Schéma illustrant le substrat revêtu, placé sur un substrat plan et rigide, destiné à la mesure de déflexion maximale ( $\delta_{\max}$ ).....	69
Figure II-25 : Courbe force-déplacement du système revêtement/substrat placé sur un substrat plan et rigide.....	70
Figure II-26 : Représentation des systèmes bicouches et des systèmes tricouches .....	70
Figure II-27 : Test de flexion trois points pour la mesure de modules d'Young.....	72
Figure III-1 : Comparaison d'amines pures et modifiées. DETA et IPDA pures (tube 1 et 4 respectivement) et modifiées par l'aluminium et le titane (tubes 2 et 3 pour la DETA, 5 et 6 pour l'IPDA).....	78
Figure III-2 : Cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium, vus au microscope optique.....	78
Figure III-3 : Comparaison au microscope optique de volumes modifiés par l'aluminium avant et après polymérisation .....	78
Figure III-4 : Comparaison de volumes purs et modifiés. Volumes de DGEBA pure mélangée à la DETA et l'IPDA pures (volumes 1 et 4 respectivement) ou modifiées par l'aluminium et le titane (volumes 2 et 3 pour la DETA, 5 et 6 pour l'IPDA).....	79
Figure III-5 : Photographies au microscope optique d'IPDA modifiée sur de l'aluminium traité en fonction de la durée de contact amine / métal .....	80

Figure III-6 : Thermogramme DSC d'un volume de DGEBA-IPDA modifiée par Al .....	81
Figure III-7 : Thermogrammes DMA de volumes de DGEBA-IPDA pures et modifiées [5] .....	81
Figure III-8 : Thermogramme DSC d'un volume de DGEBA-DETA modifiée par Al.....	82
Figure III-9 : Variation des températures de transition vitreuse en fonction de l'épaisseur des revêtements .....	84
Figure III-10 : Variation des températures de transition vitreuse en fonction de la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation.....	84
Figure III-11 : Variation du module d'Young de films DGEBA-IPDA en fonction de l'épaisseur des revêtements [6] .....	85
Figure III-12 : Variation du module d'Young de films DGEBA-DETA en fonction de l'épaisseur des revêtements.....	86
Figure III-13 : Modules d'Young de volumes DGEBA - IPDA ou DETA pures et modifiées ...	86
Figure III-14 : Variation des modules d'Young en fonction de la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation.....	88
Figure III-15 : Variation des contraintes résiduelles à l'interface métal / interphase en fonction de l'épaisseur des revêtements.....	89
Figure III-16 : Variation des contraintes résiduelles à l'interface métal / interphase en fonction de la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation .....	90
Figure III-17 : Variation de la force maximale à la rupture, caractérisant l'adhérence polymère / métal, en fonction de la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation.....	92
Figure III-18 : Substrats métalliques et plots de polymère après le test de flexion trois points...	92
Figure IV-1 : Schématisation d'un spectre d'amine modifiée.....	97
Figure IV-2 : Partie des spectres du <sup>13</sup> C de l'IPDA pure et modifiée par l'aluminium .....	98
Figure IV-3 : Représentation dans l'espace des stéréoisomères cis et trans de l'IPDA .....	98
Figure IV-4 : Schématisation de la variation des différences de déplacements chimiques en fonction de la concentration .....	99

Figure IV-5 : Spectres RMN $^{13}\text{C}$ de la DETA .....	101
Figure IV-6 : Représentation dans l'espace de la DETA .....	101
Figure IV-7 : Spectres RMN $^{27}\text{Al}$ de la DETA modifiée par l'aluminium .....	101
Figure IV-8 : Spectre DLS de la DETA modifiée par l'aluminium .....	102
Figure IV-9 : Spectres RMN $^{13}\text{C}$ de la DAE .....	102
Figure IV-10 : Exemples de spectres proche infra-rouge .....	106
Figure IV-11 : Variation en fonction de l'épaisseur des revêtements, des taux de conversion en fonctions amine et époxyde.....	106
Figure IV-12 : Images chimiques des concentrations en amine et époxyde (normalisées par des pics de référence) dans des volumes d'IPDA et de DETA polymérisés avec de la DGEBA sur de l'aluminium.....	107
Figure IV-13 : Variation de l'épaisseur de l'interphase en fonction de la durée du contact liquide / solide à température ambiante avant polymérisation .....	108
Figure IV-14 : Spectres FTIR en transmission de l'IPDA pure et modifiée par l'aluminium ...	110
Figure IV-15 : Spectres FTIR en transmission de la DETA pure et modifiée par l'aluminium.	110
Figure IV-16 : Spectres FTIR en transmission de la DAE pure et modifiée par l'aluminium...	111
Figure IV-17 : Spectres FTIR en transmission et en émission de l'IPDA .....	112
Figure IV-18 : Spectres FTIR en transmission, en réflexion et en émission de la DETA .....	112
Figure IV-19 : Nomenclature et caractéristiques de la HY 2954.....	113
Figure IV-20 : Spectres FTIR en émission de l'IPDA et de la HY 2954 .....	114
Figure IV-21 : Cinétique FTIR en émission de la HY 2954 (spectres de 1 min à 1 heure).....	114
Figure IV-22 : Spectres FTIR en émission de l'IPDA 1 min après application, 5 min après application, 15 min après application.....	115
Figure IV-23 : Spectres FTIR en émission de l'IPDA pure et modifiée par l'aluminium.....	115
Figure IV-24 : Spectres FTIR en émission de la DETA pure et modifiée par l'aluminium .....	116
Figure IV-25 : Variation des températures de transition vitreuse des systèmes DGEBA / IPDA pure ou modifiée en fonction du rapport stoechiométrique a/e.....	117

Figure IV-26 : Variation des températures de transition vitreuse des systèmes DGEBA / DETA pure ou modifiée en fonction du rapport stœchiométrique a/e.....	117
Figure IV-27 : Schématisation de réseau époxyde-amine en fonction du rapport stœchiométrique .....	118
Figure IV-28 : Evolution, en fonction du rapport stœchiométrique, du rapport des aires des pics des fonctions époxyde ou amine sur une aire de référence, de systèmes purs et modifiés .....	120
Figure IV-29 : Comparaison de l'IPDA carbonatée solide, avec des cristaux d'IPDA modifiée par les métaux (cas de l'aluminium), avant (bas) et après (haut) recristallisation ...	122
Figure IV-30 : Cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium et le titane, après recristallisation .	122
Figure IV-31 : Extinction (ou non) comparée de l'IPDA carbonatée solide (à gauche), avec des cristaux d'IPDA modifiée par les métaux, avant et après recristallisation (à droite), sous lumière polarisée .....	123
Figure IV-32 : Cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium, après recristallisation vus au MEB .....	123
Figure IV-33 : Spectre WDS sur table traçante, représentant les photons d'énergie spécifique à l'aluminium sur un cristal d'IPDA modifiée par l'aluminium, après recristallisation .....	125
Figure IV-34 : Spectres EDS globaux sur un cristal d'IPDA modifiée par l'aluminium, après recristallisation .....	125
Figure IV-35 : Caractéristiques cristallographiques des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium, après recristallisation.....	127
Figure IV-36 : Schématisation du motif élémentaire de la maille cristalline (les atomes de carbone sont représentés en noir, ceux d'azote en bleu, et ceux d'oxygène en rouge) .....	128
Figure IV-37 : Schématisation du motif élémentaire représenté dans sa maille cristalline .....	129
Figure IV-38 : Comparaison du spectre de poudre des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium (non recristallisés), avec celui de l'IPDA carbonatée solide.....	130

Figure IV-39 : Fusion des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium, après recristallisation, suivie par microscopie optique .....	132
Figure IV-40 : Fusion des cristaux d'IPDA modifiée par le titane, après recristallisation, suivie par microscopie optique.....	132
Figure IV-41 : Fusion des cristaux d'IPDA modifiée par le titane, après recristallisation, suivie par DSC .....	133
Figure IV-42 : Fusion de l'IPDA carbonatée solide, suivie par microscopie optique .....	133
Figure IV-43 : Thermogramme de l'IPDA carbonatée solide.....	134
Figure IV-44 : Suivi au cours du cycle de polymérisation du comportement des cristaux d'IPDA modifiée par l'aluminium dans la matrice DGEBA-IPDA, par microscopie optique .....	135
Figure IV-45 : Schéma des anciens cristaux, après le cycle de polymérisation .....	136
Figure V-1 : Cristallisation de l'IPDA modifiée par différents métaux .....	142
Figure V-2 : Variation du pH de solutions d'amine en fonction de leur concentration.....	144
Figure V-3 : Variation des caractéristiques des amines en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée.....	145
Figure V-4 : Etude de l'adhérence des systèmes DGEBA-IPDA sur l'aluminium en fonction du traitement de surface .....	148
Figure V-5 : Etude de l'adhérence des systèmes DGEBA-DETA sur l'aluminium en fonction du traitement de surface .....	148
Figure V-6 : Taux de restitution de l'énergie élastique ( $G_c$ ) en fonction du traitement chimique et du modèle de calcul utilisés .....	149
Figure V-7 : Variation de la viscosité du mélange de monomère époxyde en fonction du pourcentage de DER 332 .....	150
Figure V-8 : Variation de l'épaisseur de l'interphase, mesurée par microscopie infra-rouge, en fonction de la viscosité du mélange prépolymère époxyde-amine .....	150

## Annexe 4 : Liste des tableaux

Tableau I-1 : Les différents types de liaisons et leurs caractéristiques [36, 37] .....	28
Tableau I-3 : Valeurs des points de charge nul de différents oxydes d'aluminium [64] .....	35
Tableau I-4 : Valeurs des points isoélectriques de différents types de surfaces [68].....	36
Tableau II-1 : Composition des alliages d'aluminium [89] .....	43
Tableau II-2 : Composition des métaux fournis par Goodfellow .....	44
Tableau II-3 : Mesure des énergies de surface ( $\gamma_s$ ) des substrats en aluminium pour l'eau et le diiodométhane (d'après [6]) .....	50
Tableau III-1 : Températures de transition vitreuse de films minces et volumes époxyde-amine	83
Tableau III-2 : Influence du vieillissement sur les films DGEBA-IPDA de différentes épaisseurs polymérisés sur des substrats d'aluminium .....	88
Tableau III-3 : Influence du vieillissement humide (3 jours en immersion dans de l'eau déminéralisée à 40°C) sur la variation de la force maximale à la rupture, caractérisant l'adhérence polymère / métal .....	93
Tableau IV-1 : Comparaison des $\Delta(\delta)$ des IPDA pures et modifiées à différentes concentrations d'amine pure ou modifiée dans l'eau (utilisée comme solvant).....	99
Tableau IV-2 : Pourcentage molaire d'ions métalliques dosé dans les solutions d'amine pure et modifiée.....	104
Tableau IV-3 : Transition vitreuse de volumes modifiés à partir de cristaux uniquement, après recristallisation .....	131
Tableau V-1 : Températures de transition vitreuse des systèmes DGEBA-IPDA ou DETA pures ou modifiées par différents métaux .....	141
Tableau V-2 : Nombre de moles d'ions métalliques dosés dans 1 gramme d'amine modifiée par différents métaux .....	143

Tableau V-3 : Influence des caractéristiques des amines sur l'adhérence des systèmes époxyde-amine sur l'aluminium ..... 146







## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : AUFRAY

DATE de SOUTENANCE : 28 octobre 2005

Prénoms : Maëleonn

TITRE : Caractérisation physico-chimique des interfaces époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants  
Physico-chemical characterization of epoxy-amine / metal interphases, characterization of their constituents

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 05 ISAL

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux polymères et composites

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 /

et bis

CLASSE :

#### RESUME :

Les caractéristiques des systèmes collés ou peints époxyde-amine/métal dépendent des caractéristiques de chacun des constituants mais aussi de leur "combinaison". En particulier, l'interface possède des propriétés spécifiques. La chimisorption de l'amine sur le métal et la dissolution de la couche d'hydroxyde initialement présente à sa surface sont simultanées. Le complexe organométallique créé réagit avec le monomère époxyde pour former un réseau aux propriétés physico-chimiques spécifiques. Lorsque la configuration des complexes permet leur cristallisation, et que leur produit de solubilité est dépassé, les complexes précipitent pour donner naissance à des cristaux de forme très importante. Quand un polymère est réalisé avec ces complexes, les cristaux jouent le rôle de charges, induisant de nouvelles propriétés mécaniques. La formation d'une interface a été observée en appliquant plusieurs amines sur différents métaux. La variation des propriétés physico-chimiques et mécaniques a été évaluée.

Epoxy-diamines are used as adhesives or paints in many industrial applications. When they were applied on metallic substrates and cured, an interphase, having chemical, physical, and mechanical specified properties, was created between the substrate and the polymer. The amine dissolved the hydrated metallic oxide layer and, at the same time, chemisorbed on the metal. The amine chemically reacted to form an organometallic complex. Then, complexes reacted with the epoxy monomer to form a new network. When over the complexes solubility limit, the chelates crystallized. Such crystals acted as short fibers, changing the mechanical properties of the coatings. Therefore, the different chemical, physical, and mechanical properties of these systems were determined and correlated to the formation and/or precipitation of the chelates. This occurred using two amines: the isophorone diamine, which crystallized after the reaction onto metal, and the diethylenetriamine, which never crystallized.

#### MOTS-CLES :

interface époxy-amine/métal, contraintes résiduelles, température de transition vitreuse, cristallisation  
epoxy-amine / metal interphases, residual stresses, glass transition temperature, crystals

Laboratoire (s) de recherche : IMP/LMM – Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires  
UMR 56 27

Directeur de thèse: DR. Alain André ROCHE

Président de jury : Prof. Jacques SCHULTZ

#### Composition du jury :

Mme. M.-G. Barthès-Labrousse	Directeur de Recherche (CNRS-CECM), Rapporteur
MM. C. Depecker	Chargé de Recherche (UST Lille 1), Rapporteur
A. A. Roche	Directeur de Recherche (CNRS-INSA de Lyon), Directeur de thèse
J. Schultz	Professeur (ICSI de Mulhouse)
J.-P. Pascault	Professeur (INSA de Lyon)