

N° d'ordre : 3705



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Maxime OLIVE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Doctorat en polymères

DEMONTABILITE DES ASSEMBLAGES STRUCTURAUX

Directeur de recherche : Pr. Eric PAPON

Soutenue le : 18 décembre 2008

Devant la commission d'examen formée de :

M. SOUM, Alain	Président
M. LEGEAY, Gilbert	Rapporteur
Mme VALLAT, Marie-France	Rapporteur
M. ALCORTA, José	Examineur
M. BRAVET, Jean-Louis	Examineur
M. LARNAC, Guy	Examineur
M. PAPON, Eric	Examineur
M. VILLENAVE, Jean-Jacques	Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du dispositif de Conventions Industrielles de Formation par la Recherche (CIFRE) mis en œuvre par l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie. Thèse associant le Centre de Ressources Technologiques RESCOLL et le Laboratoire de Chimie des Polymères Organique (LCPO).

Je remercie les membres du jury, pour leur intérêt et leurs questions qui m'ont permis de prendre du recul sur le travail effectué durant ces trois années. Merci tout particulièrement à Mme Marie-France Vallat et Monsieur Gilbert Legeay qui ont dû évaluer mon travail en un temps record.

Cette thèse a été l'occasion de collaborer avec des industriels conscients de l'intérêt de ces travaux à une époque où la « colle démontable » ne semble pas encore très attractive. Je remercie donc ces pionniers, Monsieur Jean-Louis Bravet (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE), le projet ECODISM a été un enrichissement professionnel mais aussi personnel avec ses « social events » mémorables, et Guy Larnac (ASTRIUM ST) pour son soutien depuis le début de l'aventure « rescollienne » du collage démontable, initiée il y a plusieurs années. J'ajouterais une pensée spéciale pour Alexandre Richard, mon doublon d'ECODISM, j'espère que nous aurons à nouveau l'occasion de travailler ensemble.

Le dispositif CIFRE m'a permis de réaliser mes travaux dans deux entités bien distinctes mais très complémentaires et d'être épaulé par des gens formidables par leurs compétences et leur gentillesse.

Je remercie alors les deux instigateurs de ce projet, José Alcorta et Eric Papon, pour m'avoir fait confiance, mais aussi pour leur soutien et conseils durant ces trois années. José, ne t'inquiète pas, j'ai encore des blagues en stock ! Eric, désolé pour le stress des dernières semaines, c'est vrai que c'était assez sportif...

Merci à tous mes collègues de Rescoll pour ce qu'ils m'ont appris et continuent de m'apprendre, pour les pots (et intoxication en bonus) pour les parties de jorky, les sorties snow,...

TABLE des MATIERES

1	Introduction	4
2	Etude Bibliographique	6
2.1	Assemblages collés à l'aide d'adhésifs thermodurcissables	6
2.1.1	Modification chimique des résines thermodurcissables	7
2.1.2	Modifications des formulations d'adhésifs thermodurcissables	19
2.1.3	Conclusion	28
2.2	Assemblages photodégradables	30
2.2.1	Adhésifs PSA photodégradables	30
2.2.2	Assemblages transitoires par perte de tack	31
2.2.3	Assemblages réversibles	34
2.2.4	Conclusion	35
2.3	Assemblages démontables - Cas particuliers	36
2.4	Conclusions sur l'état de l'art	38
2.5	Bibliographie	41
3	Mise au point de liaisons collées structurales démontables: Etude de faisabilité	44
3.1	Les agents d'expansion chimiques	45
3.1.1	Généralités	45
3.1.2	Les différentes classes d'agents d'expansion chimiques	46
3.2	Mise en évidence de la fragilisation des joints collés	50
3.2.1	Etude des joints formulés avec le p-toluènesulfonylhydrazide (p-TSH)	50
3.2.2	Etude des joints formulés avec l'azodicarbonamide (ADA)	62
3.3	Formulations de primaires démontables - Essais préliminaires	71
3.3.1	Formulation d'un primaire démontable avec PTSH, activable à 120°C	71
3.3.2	Formulation de primaires contenant de l'ADA, activables à 160°C et 200°C	79
3.4	Conclusion	98
3.5	Bibliographie	100
4	Développement du concept de démontabilité sur commande aux joints structuraux polyuréthanes	101
4.1	Contexte et objectifs du projet Européen ECODISM (ECOLOGICAL DISMantling for next generation of cars)	101
4.1.1	Etat de l'art du démantèlement des véhicules hors d'usage	103
4.1.2	Limitations technologiques au démantèlement des véhicules hors d'usage	105
4.2	Présentation de l'assemblage étudié	109
4.2.1	Le collage des vitrages automobiles	109

4.2.2	Description des primaires et adhésifs polyuréthanes	110
4.3	Intégration d'additifs dans les systèmes PUR pour applications automobiles	115
4.3.1	Méthodologie d'essai pour identifier le désassemblage	115
4.3.2	Système 1 : primaire d'adhésion formulé avec ADA « accélérée »	125
4.3.3	Système 2 : Nouvelles formulations de l'adhésif PUR	133
4.3.4	Mise en évidence de la fragilisation du joint PUR	135
4.3.5	Essais échelle 1 : collage-décollement sur substrats-réels	143
4.4	Bibliographie	148
5	Conclusion générale	149

1 Introduction

Les adhésifs développés actuellement conduisent à des assemblages collés avec d'excellentes propriétés mécaniques à l'état initial et avec une durée de vie importante. Cependant, l'un des inconvénients majeurs de ce type d'assemblage réside dans son irréversibilité : il est quasiment impossible de défaire un assemblage sans endommager les substrats, ce qui rend impossible toute réparation ou toute opération de recyclage.

Or, comme les composants qui participent à des structures collées sont de plus en plus complexes et coûteux, des stratégies de recherche qui concernent les collages transitoires, les assemblages démontables, les résines « retravaillables » ont vu le jour.

De nombreux industriels utilisateurs d'adhésifs sont, ou seront amenés, pour des raisons de fabrication, de réparabilité ou de séparation en service, à mettre en œuvre des assemblages collés pouvant facilement se défaire, sur commande, sans endommager les substrats. Or actuellement, si les technologies pour un collage structural sont connues et de mieux en mieux maîtrisées, très peu de systèmes existent dans le domaine de la démontabilité d'assemblages structuraux.

Dans le monde actuel du « tout recyclable » et du développement durable, l'intérêt de mettre au point et proposer un tel procédé est évident et stratégique.

Aussi RESCOLL, un centre technologique, et le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) ont-ils choisi d'initier des travaux dans le but de mettre au point un système de collage démontable qui peut être utilisé dans de nombreux domaines et en particulier les domaines automobile et spatial. Cette initiative répond d'ailleurs à une demande d'un acteur majeur du second domaine.

Cependant, sur la base de travaux antérieurs en nombre très réduit, une étude bibliographique s'est avérée indispensable pour obtenir un état de l'art dans ce domaine et connaître les différentes possibilités et barrières vis-à-vis de la propriété industrielle (chapitre I).

A la suite de cette étude, les différentes voies de recherche qui nous ont paru les plus intéressantes ont été évaluées afin de démontrer la faisabilité d'un système d'adhésion démontable (chapitre II).

Les résultats qui ont été obtenus ont ensuite été transposés à des secteurs jusque là peu préoccupés par cette fonction, comme par exemple l'automobile. En effet, cette industrie doit faire face à une réglementation de plus en plus pressante, notamment en raison de la directive européenne 2000/53/EC qui impose de limiter les taux d'enfouissement des déchets issus des véhicules hors d'usage (**VHU**). C'est dans ce cadre que RESCOLL et le LCPO ont participé à un projet européen **ECODISM**, qui s'inscrit dans le 6^{ème} **PCRD**, autour de cette même thématique en associant différents acteurs de l'industrie automobile européenne (chapitre III).

Le décollement contrôlé des adhésifs représente sans nul doute une contradiction pour les spécialistes de l'adhésion dont les efforts se sont concentrés pendant de nombreuses années sur la durabilité des assemblages et l'amélioration des performances en collage. Ce que l'on demande avant tout à un adhésif, c'est de bien coller, et le plus longtemps possible !

Le collage est une technique d'assemblage connue et employée depuis des siècles, mais sa maîtrise réelle n'est que très récente et principalement le fruit des développements de la science des polymères. Etudier des techniques de décollement sur commande des adhésifs, structuraux notamment, peut sembler surprenant, mais les quelques apprenti-sorciers qui ont décidé de s'intéresser à cette thématique originale ont clairement identifié le principal point faible du collage et la nouvelle fonctionnalité qui sera nécessairement demandée à ce type d'assemblage.

Dans ce cadre, étudier la démontabilité des assemblages collés est peut-être une des meilleures solutions pour permettre au collage de s'adapter aux futures stratégies de conception, qui seront sans nul doute beaucoup plus respectueuses de l'Environnement.

2 Etude Bibliographique

2.1 Assemblages collés à l'aide d'adhésifs thermodurcissables

Les adhésifs thermodurcissables, adhésifs époxydes notamment, sont de plus en plus utilisés dans des domaines nécessitant des performances mécaniques élevées ainsi qu'une stabilité dimensionnelle, chimique et thermique importante. Cependant, dans ces avantages réside un inconvénient, majeur dans certains domaines d'activités : la quasi-impossibilité de démonter un assemblage collé pour réparer la structure ou remplacer des composants défectueux, recycler les matériaux assemblés.

Le concept de démontabilité a été imaginé pour la première fois dans le domaine de la microélectronique [1, 2]. Deux grandes voies ont été étudiées, donnant lieu à des publications, des brevets, et, pour certaines, à des produits commerciaux :

- ❑ Des résines thermodurcissables dont le constituant de base a été modifié chimiquement afin de pouvoir être facilement éliminé par l'action d'un solvant ou sous l'effet d'un traitement thermique adapté,
- ❑ Des résines thermodurcissables dont la formulation comporte des additifs permettant la démontabilité sous l'effet d'un traitement thermique.

2.1.1 Modification chimique des résines thermodurcissables

L'ensemble des données de la littérature montre des stratégies qui visent à incorporer une résine époxyde modifiée qui porte des groupements fonctionnels tels que :

- une dégradation à des températures relativement basses, ou
- une élimination aisée à l'aide de solvants organiques,

soient possibles.

2.1.1.1 Elimination par l'action de solvants organiques

Le chlorure de méthylène est un solvant particulièrement adapté car il permet de décoller facilement les adhésifs époxydes et polyuréthanes. Même si son mécanisme d'action reste mystérieux (on peut penser à la migration du solvant vers l'interface pour créer une couche de faible cohésion à l'interface, ou bien le gonflement des chaînes polymères ce qui induit une chute de la cohésion du joint), on le retrouve dans les « strippers » utilisés en aéronautique par exemple, comme celui de la société TOKUSHU TORYO [3]. Toutefois, l'Agence Internationale de Recherche sur le Cancer a mis en évidence son caractère cancérigène sur les animaux et l'utilisation de solutions alternatives semble judicieuse. Pour les résines époxydes, le seul solvant efficace serait le diméthylformamide (DMF), porté à 180°C. Considérant la toxicité du DMF également, il serait plus judicieux de choisir d'autres solvants pour pouvoir élargir le nombre de solvants possibles, en modifiant la résine par exemple.

Au début des années 1980, Griffith a proposé le terme de « destruction sur commande » pour des systèmes époxydes susceptibles d'être spécifiquement dégradés par l'action d'un solvant [4]. Un des systèmes étudié a notamment été un éther de diglycidyle comportant des insaturations aliphatiques [5]. Après réticulation, le réseau peut être, sous certaines conditions, dégradé par oxydation des doubles liaisons aliphatiques à l'aide d'une solution de permanganate. De la même manière, des molécules comportant des fonctions carbamate

(RR'NCOOR'') tertiaire peuvent être dégradés par l'emploi d'acides forts. Dans ces deux cas, le terme solvant est élargi à des solutions plutôt agressives !

Des travaux ont également été effectués sur des résines époxydes classiques (DGEBA ou résine cycloaliphatique par exemple) réticulées par des diamines aromatiques comportant des fonctions disulfure ($\text{NH}_2\text{-R-S-S-R}'\text{-NH}_2$), telles que la 4,4'-dithiodianiline [6, 7, 8]. Ces résines, après avoir été réticulées (par réaction des fonctions amines avec les groupements époxydes), peuvent être dégradées en milieu fortement réducteur, les fonctions disulfure étant transformées en thiols, ce qui induit un clivage des chaînes et permet de solubiliser l'adhésif. Cependant, ce procédé, pouvant être intéressant pour le recyclage de composants ou de résines, ne peut l'être pour des opérations de démontage pour maintenance ou réparation d'assemblage. En effet, pour que la dissolution du réseau époxyde soit totale, il est nécessaire de le réduire au préalable en poudre, la durée du broyage mécanique étant de plusieurs heures.

Plus récemment, Buchwalter *et al* [9] ont élaboré et caractérisé une série de résines époxydes cycloaliphatiques, spécialement dédiées à des opérations de désassemblage. Le principe est toujours le même, introduire sur la chaîne polymère des groupements fonctionnels facilement dégradables par un solvant. Selon ces auteurs, le choix de ces groupements est fondé sur quatre critères principaux :

- une dégradation rapide dans des conditions spécifiques pour une dissolution complète du réseau,
- pas d'interférence sur la réaction de réticulation de l'époxyde,
- stabilité dans tout le domaine d'utilisation de l'époxyde (température, humidité, ...), et bonne durabilité,
- rapidité, simplicité de mise en œuvre et coût réduit de la modification chimique de l'époxyde.

Les fonctions acétal satisfont à ces différentes contraintes et les diépoxydes, présentés en Figure 1, ont pu être synthétisés. La Figure 2 présente une vision schématique de leur décomposition.

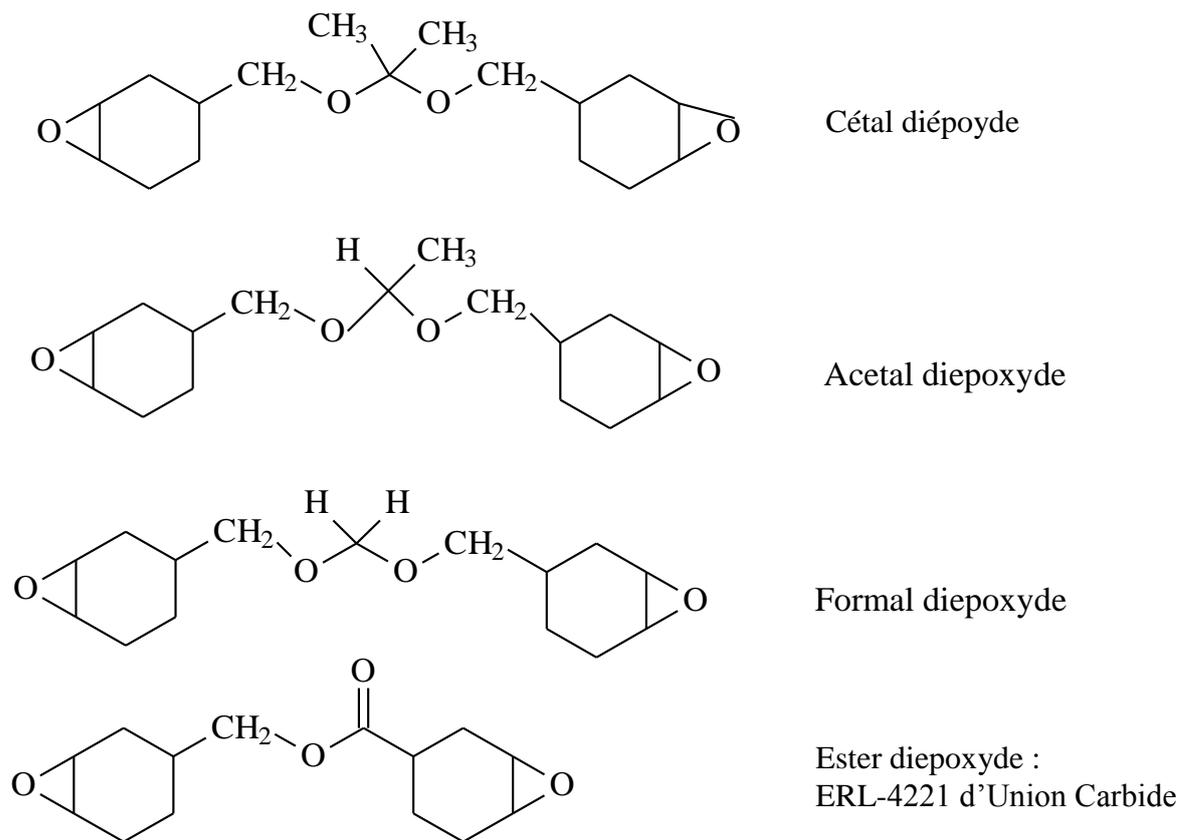


Figure 1 : Structure de résines époxydes cycloaliphatiques modifiées [9]

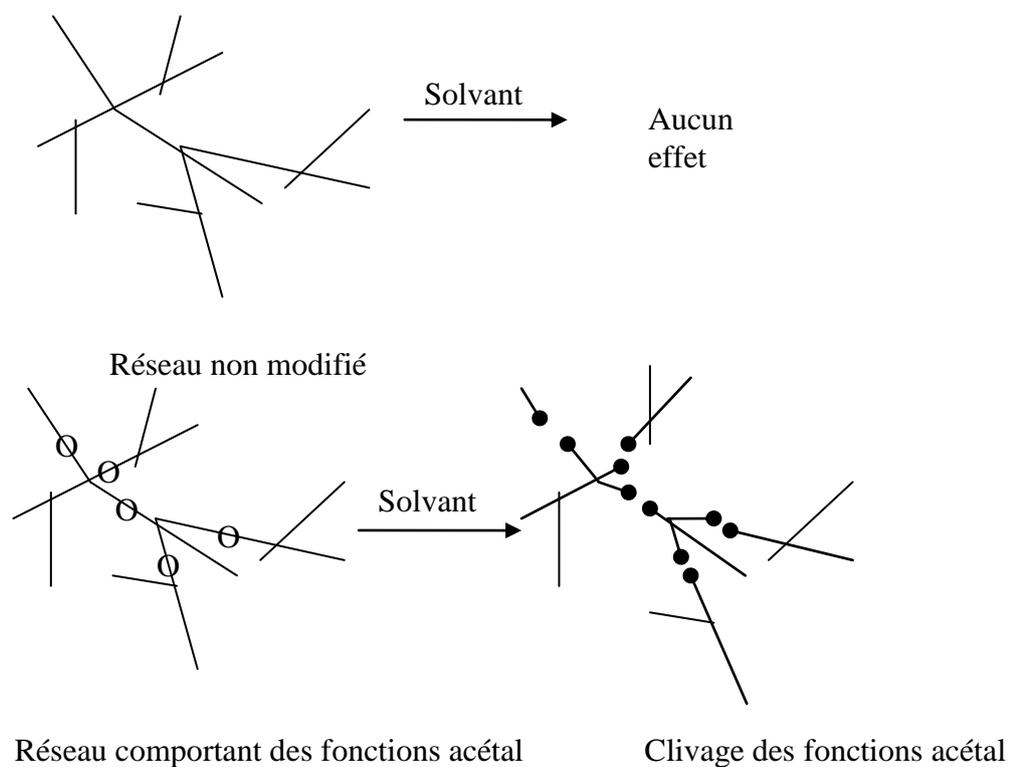


Figure 2 : Décomposition par clivage des fonctions acétal

Les résines modifiées réticulées à l'aide de systèmes à base d'anhydrides présentent des propriétés d'usage comparables à celles des résines époxyde classiques (la référence employée dans cet article étant ERL-4221 d'Union Carbide), comme des températures de transition vitreuse autour de 100°C et des contraintes à la rupture en traction de l'ordre de 30 à 40 MPa.

Différents mélanges de solvants ont été étudiés ; le Tableau 1 décrit les résultats obtenus par les auteurs.

Mélange de solvants	Type d'époxyde	Comportement obtenu
Ethanol/Eau/Acide acétique à 88°C	époxyde-cétal	dissolution en quelques minutes
	époxyde-acétal	dissolution en 1 heure
γ -Butyrolactone/Eau/Acide phosphorique à 105°C	époxyde-cétal	dissolution en moins de 2 minutes
	époxyde-acétal	dissolution en 15 minutes
Ethanol/Acide paratoluène sulfonique	époxyde-cétal	dissolution en moins de 2 minutes
	époxyde-acétal	soluble au reflux uniquement

Tableau 1 : Mélange de solvants employés [9]

Cette étude a conduit à un dépôt de brevet par IBM, US 5,560,934 [10] concernant des résines époxydes modifiées par des fonctions acétal pour des applications en microélectronique pouvant être facilement dégradées et décollées du substrat en employant des mélanges de solvants cités dans le Tableau 1.

Toutefois, ce procédé ne peut pas être employé pour toutes les résines époxydes modifiées qui portent des fonctions acétal. Il existe en effet une résine commerciale, ERL 4234 (Union Carbide) qui reste insoluble quel que soit le mélange de solvants employé [9]. Cela peut être dû au fait que la fonction acétal est dans ce cas cyclique, la rupture d'une liaison C-O n'entraînant pas la dépolymérisation du réseau.

En conclusion, la modification chimique de résines époxydes peut conduire à leur dégradation par une solubilisation sélective dans des solvants adaptés. Cependant, ce type de procédé pose de nombreux problèmes, dont :

- l'emploi de résines modifiées, non commerciales et dont il est difficile de connaître leur performance et leur durée de vie,
- l'impossibilité d'effectuer des réparations locales sans endommager le reste de la structure,
- l'emploi de solvants et de réactifs agressifs qui implique des restrictions en termes d'hygiène et de sécurité.
- La notion même de solvation avec des liquides particulièrement agressifs.

C'est pourquoi d'autres procédés ont été imaginés en proposant une décomposition de la résine sur un domaine de température précis.

2.1.1.2 Elimination de la résine sous l'effet d'un traitement thermique

Le principe retenu est le même : introduire au sein des structures macromoléculaires des groupes fonctionnels capables de se dégrader sous l'action d'une sollicitation extérieure, après une élévation de la température.

L'ensemble des modifications chimiques réalisées doit conduire à des dégradations complètes du réseau époxyde à des températures relativement basses (généralement entre 200 et 250°C), inférieures aux températures de dégradation des résines époxydes conventionnelles.

Une des premières modifications envisagées a été l'inclusion de groupements carbamates au sein du réseau époxyde à partir de formulations qui associent des précurseur époxydes et anhydrides [11] (Figure 3). L'étude des caractéristiques des résines, avant et après réticulation montre que :

- l'ajout de groupements carbamates implique des températures de réticulation plus faibles ; il semble que ces groupements ont un effet de catalyse de la réaction époxyde/anhydride,
- la présence de carbamates tend à diminuer la température de transition vitreuse des résines par rapport à des résines « classiques » ; on conserve toutefois des Tg supérieures ou égales à 100°C,
- les températures de dégradation sont comprises entre 220°C et 280°C ; la présence de carbamates tertiaires est utile pour diminuer la température de dégradation.

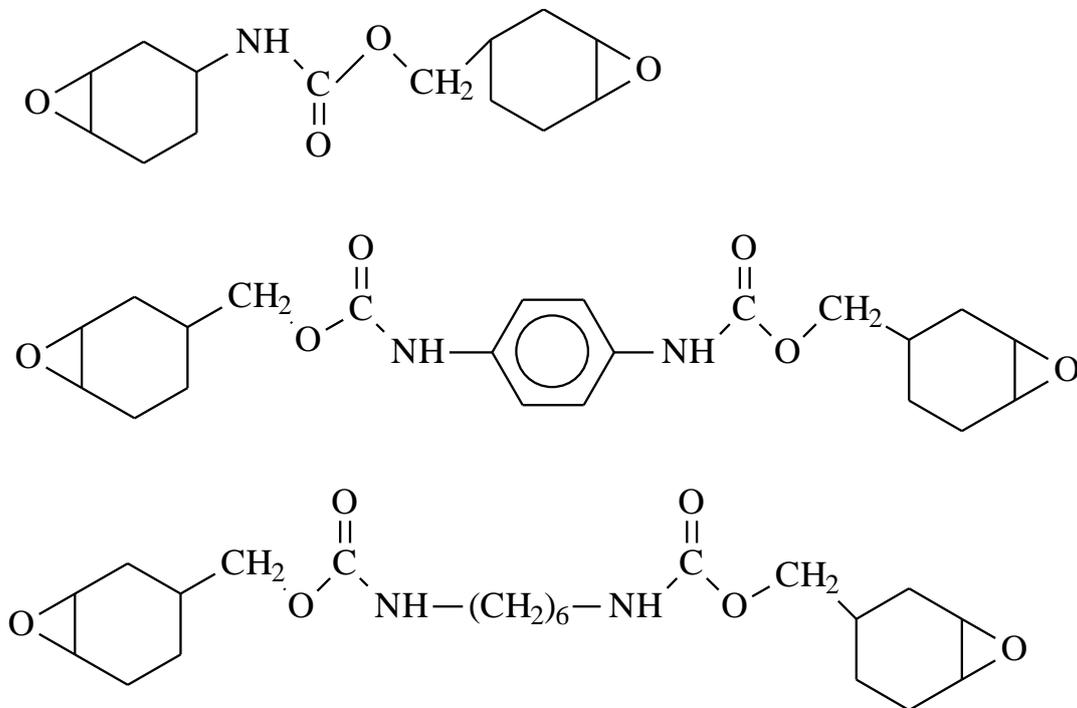


Figure 3 : Diépoxydes avec fonctions carbamates [11]

De même, ces auteurs ont envisagé d'autres modifications avec la création de groupements fonctionnels dégradables : synthèse de diépoxydes cycloaliphatiques fonctionnalisés avec des fonctions carbonates [12] et ester [13]. Les Figures 4 et 5 rassemblent des exemples de diépoxydes étudiés. Une étude analogue a été menée à l'Université de Cornell en collaboration avec IBM [14]. Elle apporte des explications intéressantes sur le mécanisme de dégradation des fonctions et l'influence du monomère sur la dégradabilité.

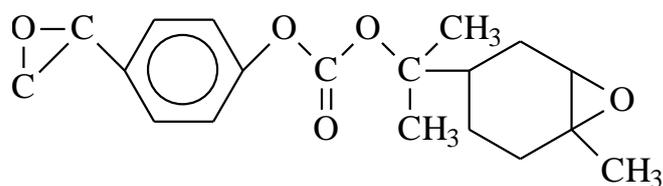


Figure 4 [12]

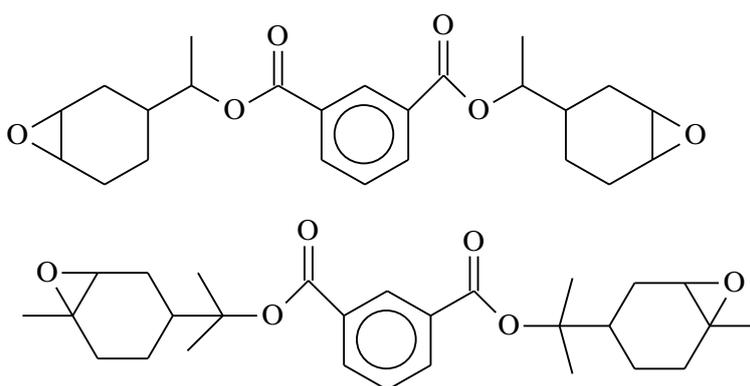


Figure 5 [13]

Lorsque les diépoxydes modifiés carbonate sont utilisés (durcisseur : anhydride, catalyseur : imidazole) [12], on obtient des propriétés thermomécaniques (température de transition vitreuse, coefficient de dilatation linéaire) et d'adhésion (sur silicium, à partir d'un essai de cisaillement) comparables à celles mesurées pour une résine couramment employée en microélectronique (ERL-4221, Union Carbide). En revanche, leurs températures de décomposition sont inférieures ou égales à 300°C contre 350 à 380°C pour la résine ERL-4221. Le Tableau 2 illustre ces propriétés.

Echantillon	ERL 4221	EpoCarb 1
Tg (°C)	175	176
CTE (ppm/ °C)	75	85
Contrainte à la rupture (MPa) (cisaillement sur silicium)	60	58
Température de décomposition (°C)	370	280

Tableau 2 : Propriétés de résines époxydes modifiées carbonate [12]

Plus récemment, Wong *et al* ont synthétisé des résines époxydes comportant des groupements isophtalates (ROOCC₆H₄COOR'), les cycles aromatiques permettant d'améliorer la résistance à l'hydrolyse et les fonctions ester autorisant une dégradation à basse température [13]. Des essais ont été réalisés avec un mélange équimolaire d'un diépoxyde isophtalate et un diépoxyde cycloaliphatique commercial (ERL 4221-E), le durcisseur étant un anhydride, le catalyseur de l'imidazole. La démontabilité a été évaluée sur des composants électroniques encapsulés au moyen de cette résine ; il apparaît qu'au bout de 15 minutes à 230°C, il ne subsiste que 20% des propriétés mécaniques initiales (illustration en Figure 6).

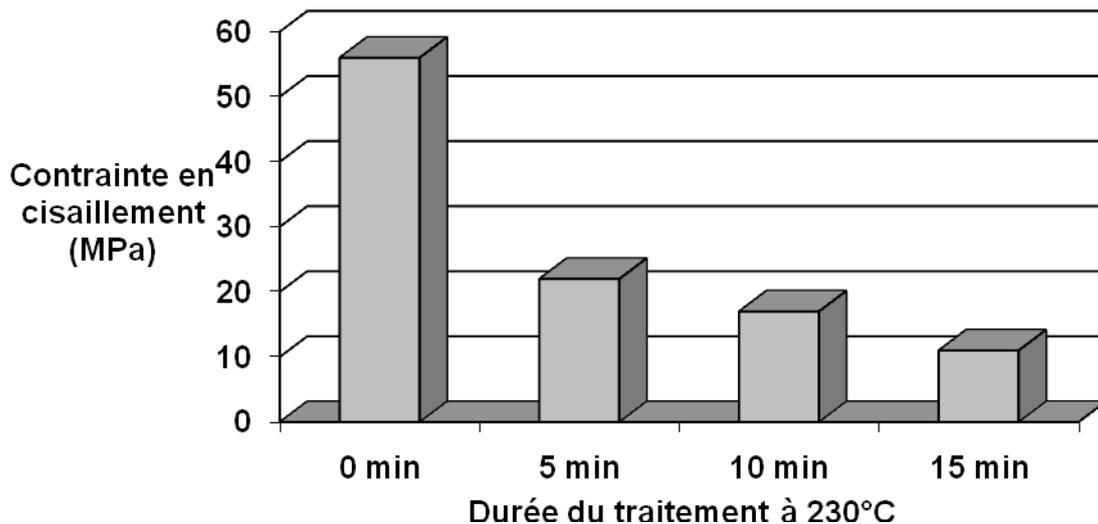


Figure 6 : Contrainte de cisaillement d'un joint polyépoxyde en fonction de la température [13]

Ces travaux ont par ailleurs conduit au dépôt de deux brevets par GEORGIA TECH RESEARCH CORP. [15, 16] sous la dénomination « Résines d'encapsulation thermodégradables pour des technologies flip-chip ». Ces travaux montrent ainsi l'efficacité du traitement thermique quand les chaînes réticulées portent des groupes fonctionnels intracaténaux sensibles à l'élévation de température.

Sur le même principe, et pour des applications centrées sur la microélectronique (résines d'encapsulation), LOCTITE CORPORATION a déposé plusieurs brevets :

- ☞ le premier [17] revendique une résine d'encapsulation de type époxyde qui, lorsqu'elle est exposée pendant quelques minutes à une température supérieure à sa température de réticulation, se ramollit et perd ses propriétés d'adhésion ; les diépoxydes choisis pour cette fonction comportent au moins un groupement ester dégradable,
- ☞ le deuxième [18] propose l'utilisation d'un composé issu de la réaction d'un éther aliphatique ou cycloaliphatique époxydé et d'un acide polycarboxylique, comme l'acide glutarique; il est alors employé en tant qu'additif dans une résine époxyde conventionnelle et une des revendications est son rôle sur la démontabilité,

☞ le troisième [19] s'intéresse à une résine époxyde qui contient dans sa chaîne principale au moins un groupement éther, thioéther ou carbonate, susceptible de se dégrader à des températures supérieures aux températures d'usage, mais inférieures à 250°C.

Dans les trois brevets, le terme démontabilité est clairement revendiqué

Il existe par ailleurs une résine polyépoxyde utilisée dans les procédés d'encapsulation en microélectronique et commercialisée par LOCTITE, la référence LOCTITE 3568. D'après sa fiche technique [20], sa température de réticulation est comprise entre 150 et 165°C et, après chauffage à 220°C pendant une minute, elle est susceptible de se dégrader et d'être séparée du substrat par application d'une contrainte. Bien qu'il soit difficile, au travers de la notice technique, de connaître la composition exacte des formulations, la présence de groupes labiles est l'origine de la capacité de ces joints à être démontés.

Dans un autre brevet, HENKEL protège une résine époxyde dégradable par activation thermique en introduisant des groupes acétals et cétals « cleavables » dans les formulations. La perte d'adhérence est de 50% à 200°C [21].

Sur le même mode de dégradation, IBM a déposé un brevet revendiquant une résine démontable à base de polyépoxyde comportant des groupements acétals et/ou cétals [22].

Enfin, un brevet de la société DIANIPPON INK & CHEMICALS revendique des formulations polyépoxydes modifiées : les groupements fonctionnels ainsi que les mécanismes de dégradation ne peuvent pas être commentés par manque de données explicites contenues dans le texte du brevet [23].

Dans tous les cas décrits précédemment, les modifications chimiques ont eu pour objet d'introduire au sein du réseau époxyde des liaisons et/ou groupements fonctionnels thermiquement dégradables. La dégradation des liaisons initie une rupture multiple des chaînes ce qui détruit irréversiblement les propriétés de cohésion du joint de colle. Une deuxième approche a été de s'intéresser à des réactions thermoréversibles induites par des groupements spécifiques introduits dans les chaînes. Dans ce cas, la réaction doit permettre à

la fois la démontabilité des assemblages mais également la possibilité de réutiliser la résine. L'application visée peut être la correction de défauts d'usinage ou de positionnement.

Le laboratoire SANDIA s'est notamment intéressé à l'incorporation au sein de réseaux 3D de fonctions capables de réagir de manière réversible par des mécanismes de Diels-Alder. Ils ont plus particulièrement étudié le comportement de précurseurs époxydes porteurs de furanes fonctionnalisés et capables de réagir par cycloaddition 4+2 sur des monomères maléïmides [24] (Figure 7a). La Figure 7b présente les résines étudiées. La réaction s'explique par la stabilité de l'adduit sur une gamme de température comprise entre la température ambiante et 60°C puis sa réversibilité (réaction rétro Diels-Alder) lorsque la température est supérieure à 90°C. Ces composés ont déjà été utilisés pour la fabrication de mousses époxydes employées en microélectronique ; elles sont totalement solubilisables dans du butanol à 90°C.

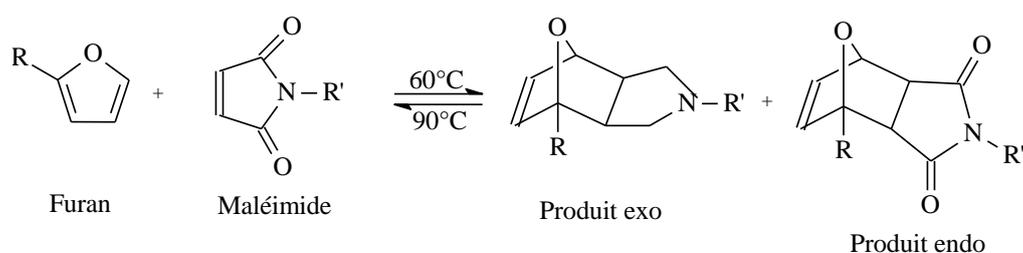


Figure 7a : Cycloaddition Diels-Alder [24]

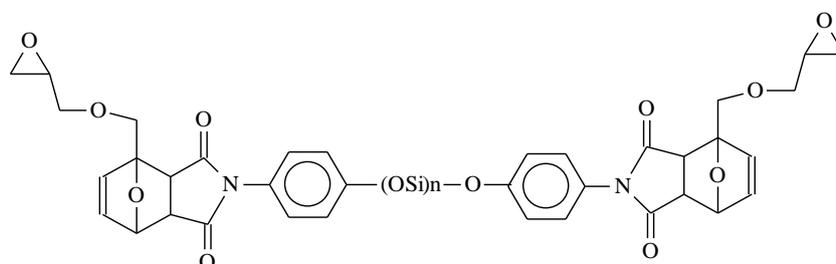


Figure 7b : Epoxydes synthétisés [24]

De manière analogue, un réseau polymère entièrement constitué de liaisons « thermoréversibles » a pu être synthétisé en employant un multi-diène (multi-furane) et un multi-diénoophile (multi-maléïmide) [25]. Le polymère obtenu présente des propriétés mécaniques en traction, flexion et compression comparables à celles des systèmes époxydes et polyesters insaturés. Les auteurs ont montré qu'à partir de 120°C, environ 30% des liaisons induites par les réactions de Diels-Alder sont rompues ; elles peuvent ensuite se reconstruire lors du refroidissement. Ainsi, ce type de résine a permis la réparation d'assemblages

défectueux sans nécessiter de nettoyage contraignant, le réseau polymère étant recréé lors du refroidissement.

Ces travaux ont conduit au dépôt de trois brevets par SHELL OIL COMPANY, revendiquant des adhésifs monocomposants de type « die attach » (ils permettent d'assembler un système semi-conducteur sur un substrat) [26, 27, 28]. Ces adhésifs comportent un polymère comprenant des groupements furanes substitués et un diénophile (généralement un dérivé cyclique de l'anhydride maléïque). Ils forment de la température ambiante à 70°C un réseau réticulé, puis passent à l'état liquide quant ils sont chauffés à plus de 150°C. Ils autorisent alors des assemblages aux propriétés d'adhérence réversibles en fonction de la température. Le principal inconvénient est que leur utilisation n'est possible qu'entre 80 et 140°C.

Enfin et toujours dans le même esprit, SANDIA CORPORATION revendique une résine d'encapsulation dont les propriétés sont basées sur la cycloaddition Diels-Alder [29]. Dans ce cas, la résine forme un gel à 60°C qui devient solide à température ambiante ; elle peut ensuite être dépolymérisée par chauffage à 90°C (la dépolymérisation étant facilitée par l'emploi d'un solvant polaire de type butanol, diméthylformamide, diméthylsulfoxyde).

Pour conclure, il apparaît que cette catégorie de composés, dont la réactivité et les propriétés sont basées sur les réactions de Diels Alder, est intéressante. La propriété de thermo-réversibilité permet en effet de réparer certains assemblages sans l'obligation d'un nettoyage complet du substrat et en conservant le même adhésif. Cependant, leur usage est extrêmement limité compte tenu des températures de rétro Diels-Alder (généralement inférieures à 100°C). Ils ne peuvent donc concerner que des assemblages fonctionnant à température ambiante ou à basse température.

2.1.2 Modifications des formulations d'adhésifs thermodurcissables

Nous avons décrit dans la première partie de ce chapitre des stratégies qui visent à modifier la nature même des chaînes polymères. Sous une sollicitation externe, les modifications de structure entraînent une modulation des propriétés thermomécaniques qui conduisent à la perte totale, ou partielle, des propriétés d'adhérence.

Cette seconde partie est consacrée à l'analyse des travaux qui consistent à incorporer au sein de formulations déjà existantes, des additifs qui permettront la démontabilité des assemblages. Ce concept offre donc une grande latitude dans le choix des adhésifs employés (joints structuraux 3D ou non) et peut permettre l'emploi de formulations déjà certifiées dans des procédés industriels.

Ces additifs, en règle générale, vont conduire, sous l'action d'un traitement thermique, à la modification physique du joint, ce qui entraîne une chute de ses propriétés. Ces additifs sont classés en deux familles :

- des additifs dits thermoplastiques,
- des additifs d'expansion thermique ou gazeuse.

2.1.2.1 Additifs thermoplastiques

Dans le brevet US 5,002,818 [30], la revendication porte sur une résine époxyde « recyclable » dans laquelle un additif est ajouté afin de permettre la démontabilité. Cet additif peut être de type polysulfone, polyétherimide, polycarbonate ou polyamide et, également, une résine époxyde thermoplastique. La nouvelle formulation, contenant entre 10 et 30% en masse d'additif thermoplastique associé physiquement à une résine époxyde type DGEBA, conserve des propriétés mécaniques importantes jusqu'à 150°C. Au-delà, le ramollissement de l'additif conduit à une diminution d'environ 50% des propriétés mécaniques de l'adhésif, ce qui permet par exemple d'éliminer les parties défectueuses d'une pièce sans endommager le reste.

IBM, dans le brevet EP 0,816,461 [31], revendique également une résine époxyde, employée pour l'encapsulation de composants électroniques, qui peut être facilement retirée du substrat (sans résidu) lorsqu'elle est chauffée pendant quelques minutes autour de 200°C. Il s'agit de chaînes polysiloxanes/polyépoxydes, réticulées par des anhydrides auxquels est ajouté un polymère acrylique ou méthacrylique (poly(n-butylacrylate) notamment).

Des polymères thermoplastiques comme des polysulfones, des poly(acétate de vinyle), des polyesters, des polyéthers peuvent également être incorporés à des systèmes époxydes afin de favoriser la démontabilité des assemblages [32, 33].

Dans tous ces exemples, l'ajout de polymères thermoplastiques dans des résines thermodurcissables permet d'obtenir des assemblages démontables sans altérer leurs propriétés mécaniques dans une large plage de température. Toutefois, l'emploi de ces polymères comme additifs ne doit pas modifier les propriétés rhéologiques de l'adhésif, pour garantir une mise en œuvre analogue, avec ou sans additif. Par ailleurs, l'additif ne doit pas non plus interférer avec les monomères lors du processus de réticulation.

Cependant, la principale difficulté de ces systèmes réside dans la méthode d'incorporation des additifs thermoplastiques au sein de la résine pour garantir une homogénéité du mélange. Dans la plupart des brevets cités précédemment, il est nécessaire de solubiliser la résine et le polymère thermoplastique dans un solvant organique (dichlorométhane ou THF par exemple) pour pouvoir élaborer un film, puis procéder à l'évaporation du solvant à une température très inférieure à la température de réticulation de la résine. Cela limite de ce fait ces formulations à des applications particulières, sous forme de films notamment.

Enfin de nombreuses questions peuvent être soulevées sur la nature même des mécanismes permettant la fragilisation des joints : personne ne peut dire aujourd'hui si on doit considérer des phénomènes de migration préférentielle, aux interfaces, des chaînes thermoplastiques, en raison de paramètres entropiques et enthalpiques (mobilité des chaînes, paramètres d'interaction, ...) pour expliquer le caractère démontable de tels joints.

2.1.2.2 Additifs d'expansion thermique

Il s'agit d'incorporer des additifs dont la dégradation s'opère par la formation de gaz, ce qui induit la création de bulles au sein du joint. Les critères définis par les chercheurs sont les suivants :

- ❑ une plage de température de décomposition définie,
- ❑ la libération d'une grande quantité de gaz lors de la décomposition,
- ❑ l'inertie vis-à-vis des réactions de réticulation et/ou de polymérisation de l'adhésif,
- ❑ la stabilité dans la plage de fonctionnement de l'adhésif,
- ❑ l'absence d'interactions avec les chaînes constituant le joint de manière à ne pas altérer les propriétés mécaniques

Les premiers agents d'expansion revendiqués dans la littérature ont été des composés inorganiques, pour des applications ne concernant pas l'assemblage transitoire mais l'amélioration de la tenue au feu des matériaux. Le brevet EP 0,453,912 [34] présente notamment un polyorganosiloxane comportant du graphite « expansible » (entre 80 et 250°C).

Sur cette base, différents auteurs ont incorporé des additifs inorganiques « expansibles » au sein de résines thermodurcissables et proposé un mécanisme de décollement du joint adhésif [35] : création de contraintes internes dans l'adhésif due à l'expansion des charges suivie de la création de contraintes complexes à l'interface adhésif/substrat liées à l'expansion proprement dite de la résine. Parmi les matériaux évalués, on peut citer le graphite « expansible », la vermiculite, la pearlite, le mica, la wermlandite, la thanmasite et l'hydrotalcite ; les taux de charges pouvant varier entre 25% et 70%. Pour des valeurs inférieures à 25%, l'expansion des charges ne crée pas suffisamment de contraintes dans la résine et pour des valeurs supérieures à 75%, les propriétés de l'adhésif sont altérées.

Un exemple qui concerne un adhésif époxyde comportant 30% en masse de vermiculite montre les propriétés suivantes sont obtenues [35] :

- ❑ contrainte à la rupture à l'état initial : 49 kg/ cm²,
- ❑ contrainte à la rupture après une exposition de 30 secondes aux micro-ondes : 5 kg/ cm²,
- ❑ contrainte à la rupture pour l'adhésif sans vermiculite après une exposition de 30 secondes aux micro-ondes : 55 kg/ cm².

Ce type d'additif permet donc le désassemblage de matériaux collés et peut être employé quelle que soit la nature de l'adhésif. Toutefois, la température d'expansion (entre 350 et 400°C), est trop élevée, ce qui limite leur utilisation car de nombreux substrats pourraient être endommagés après une exposition à de telles températures.

Une autre catégorie de composés inorganiques a pu être également employée : il s'agit des sels inorganiques hydratés (on peut notamment citer $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, oxyde d'aluminium dihydraté) [36]. Ainsi, lors du chauffage de l'adhésif, ces composés vont libérer de la vapeur d'eau et créer ainsi de fortes contraintes au niveau de l'adhésif entraînant soit la rupture du joint de colle, soit un affaiblissement considérable de celui-ci (le rendant séparable des substrats sous l'effet d'une faible action mécanique). Ce cas est limité à des adhésifs dont la réticulation s'opère à basse température avec des réactions peu exothermiques car le cœur de l'adhésif ne devra pas être porté à plus de 100°C sans risquer d'endommager le joint. Il en est de même pour les températures de fonctionnement de l'adhésif. Du fait que la température de dégradation est liée à la température de vaporisation de l'eau, l'utilisation de telles formulations est limitée. Le choix des adhésifs se portera sur ceux dont la température de réticulation est plus basse.

C'est pour cette raison que des additifs organiques, qui présentent la propriété d'expansion gazeuse sous l'action d'un traitement thermique spécifique, ont été étudiés. Cette catégorie d'additifs a été évaluée pour de nombreux types d'adhésifs réactifs ou non : époxydes,

adhésifs acryliques, polyuréthanes, MS polymères (*Modified Silane* pour MS), adhésifs sensibles à la pression, etc. Ils présentent deux principaux avantages :

- ☞ la libération d'une très grande quantité de gaz à une température donnée, ce qui permet de réduire de manière importante leur quantité dans la formulation,
- ☞ une large gamme de température de décomposition de l'adhésif, ce qui va permettre d'adapter ce procédé à un grand nombre d'adhésifs et de substrats.

Wang et Wong ont étudié, pour des applications en microélectronique, l'incorporation d'additifs thermoexpansibles organiques dans des résines époxydes cycloaliphatiques commerciales (ERL 4221 de Union Carbide notamment) en vue d'obtenir une résine dite « démontable » [37]. Ils ont démontré dans cette étude que la nature chimique de l'additif avait une influence sur les températures de fragilisation du joint, mais, également sur les propriétés d'usage de l'adhésif. La réactivité de certaines fonctions peut conduire à une diminution importante de la durée de vie en pot de l'adhésif. Ces d'additifs thermoexpansibles à base de groupements amines et/ou amides offrent plusieurs point positifs:

- ils sont inertes jusqu'à 170°C et ne modifient ni la viscosité, paramètre important pour la mise en œuvre, ni les propriétés mécaniques du joint de colle,
- après 5 minutes à 250°C, la décomposition de l'additif conduit à une perte considérable des propriétés d'adhésion sur le silicium comme le montre la Figure 8.

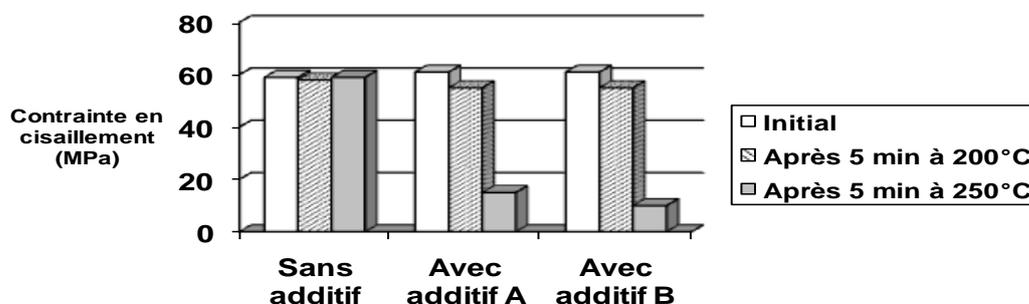


Figure 8 : Propriétés d'adhésion en fonction de différents traitements thermiques [37]

Ces travaux ont amené la société GEORGIA TECH RESEARCH CORP. à déposer un brevet pour des résines d'encapsulation utilisables en microélectronique [38]. Dans ce cas, la décomposition de l'agent d'expansion conduit à une augmentation très importante du coefficient de dilatation linéaire de la résine. Cela entraîne alors un décollement du substrat ainsi que la création de fissures au cœur du matériau facilitant le nettoyage final des substrats.

Les additifs revendiqués dans ce brevet sont :

- ◆ p-toluènesulfonylsemicarbazide,
- ◆ azodicarbonamide,
- ◆ 5-phényl-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-one,
- ◆ diisopropylhydrazodicarboxylate,
- ◆ 5-phényltétrazole.

HENKEL, dans son brevet EP 1,111,020 [36], a appliqué ce concept à différents adhésifs structuraux bi-composants (notamment époxyde, méthacrylate et polyuréthane), les taux d'additifs étant alors compris entre 1 et 20% en masse. Les substances activables thermiquement peuvent être des acides (adipique, ascorbique, ...), des composés comportant des liaisons azo-organiques ainsi que des corps creux thermo-expansibles.

Le brevet JP 2002187973 [39], déposé par la société SUMITUMO CHEMICAL, est une autre illustration synthétique de ces différents concepts qui revendiquent l'utilisation d'agents d'expansion dans des formulations d'époxydes et de silicones démontables. La principale revendication est que ces différents additifs permettent de recycler les assemblages en combinant un traitement thermique et un effort de clivage. Cependant, il semble que l'intérêt de ces additifs, notamment des acides, est relativement limité car leur décarboxylation ne va générer suffisamment de gaz pour induire les contraintes nécessaire à la dégradation du joint de colle. D'autre part, l'influence de ce type de matériau sur la réactivité des adhésifs n'est pas discutée dans ce brevet alors que certaines fonctions portées par ces additifs sont susceptibles de réagir aux températures de mise en œuvre des résines (fonctions acide avec fonctions époxyde par exemple).

Enfin, une application originale de ces agents d'expansion a été donnée par NITTO dans le brevet EP 0,612,823 [40] : la réalisation d'un ruban adhésif multicouche qui possède d'excellentes propriétés d'adhésion mais qui peut être très facilement retiré de son substrat sous l'effet d'un traitement thermique approprié. Ce ruban adhésif comporte trois couches : une couche adhésive, une couche capable de s'expanser sous l'effet de la chaleur et une couche élastomère, cette dernière qui permet aux contraintes induites par l'expansion de se concentrer à l'interface adhésif-substrat et de favoriser ainsi la séparation. Les agents d'expansion employés sont alors des microbilles creuses de polymères qui renferment de l'isobutane, du propane, du pentane ou des composés comportant des liaisons azotées. Il est alors possible d'obtenir des ruptures adhésives lorsque l'ensemble est chauffé autour de 250°C pendant quelques secondes.

Plusieurs publications de Sato [41, 42] font état de travaux de recherche qui concernent la démontabilité de colles structurales, essentiellement pour des applications dans le bâtiment. L'idée de ces différents travaux est très proche du brevet mentionné précédemment puisque la démontabilité est induite par l'expansion de microsphères de polymère introduites dans le joint. Ces microcapsules sont constituées d'une coque de polymère thermoplastique de structure acrylique qui renferme un liquide (de type alcane) pouvant s'expanser dans une certaine gamme de température. La démontabilité s'effectue aisément pour certains adhésifs, notamment les adhésifs en émulsion et les élastomères, mais s'avère plus délicate dans le cas d'adhésifs rigides à forte cohésion comme les époxydes.

Des travaux analogues ont été valorisés dans l'industrie automobile pour le démontage de pare-brise usagés [43, 44]. Les travaux de DEBONDING LTD concernent des microcapsules qui renferment un liquide qui peut générer un gaz lors de sa décomposition, ajoutées à la formulation d'adhésifs polyuréthane ou MS POLYMER (entre 2 et 10% en masse). Ainsi, en appliquant une source de chaleur ponctuelle sur le joint (entre 120 et 150°C), l'activation des microcapsules induit la transformation du joint adhésif en une sorte de mousse permettant d'enlever le substrat grâce à un faible effort mécanique.

2.1.2.3 Autres additifs

Un autre concept de formulation intéressant est celui décrit dans le brevet WO 00/05288 déposé par DAIMLER-CHRYSLER et HENKEL [45]. Il revendique l'incorporation, dans des résines de type polyépoxyde et polyuréthane, d'additifs possédant des fonctions amine et acide organique dont le rôle est de détruire les fonctions éthanolamine et uréthane après un apport d'énergie. Pour contrôler l'action de ces additifs, c'est à dire bloquer et débloquer leur réactivité sur commande, différentes solutions sont proposées comme par exemple l'ajout de groupes protecteurs, l'encapsulation, ou encore la complexation par un sel métallique (chlorure de sodium, bromure de lithium,...). L'intérêt de cette dernière solution est lié au fait de l'abondance de données fournies par les spécialistes de la synthèse organique. On notera que l'efficacité de ce procédé est accrue si l'on modifie la résine en lui incluant des fonctions triazines.

La démontabilité de deux substrats peut également être envisagée par voie électrochimique. C'est ce que propose EIC LABS [46] avec sa formulation adhésive à double fonctionnalité : électrolyte aux abords des deux interfaces et matrice dans le reste du joint de colle. Sous l'action d'un courant électrique, les sels métalliques ou les ionomères contenus dans l'adhésif polarisent sa surface et la séparation peut avoir lieu. Ce procédé très intéressant requiert de manière évidente des efforts pour maîtriser la composition de l'adhésif et ne s'applique qu'aux substrats conducteurs.

Les technologies présentées jusqu'ici s'appuient toutes sur une réaction chimique qui vise à produire un volume important de gaz. Mais il existe également des additifs conférant à au joint de colle un caractère démontable par une action physique. Une des solutions est l'introduction de sphères creuses contenant un solvant dont l'ébullition, à une température élevée, va induire des cavités qui fragilisent in fine le joint. Mais il existe d'autres exemples.

HENKEL dans les brevets DE19924138 [47] et WO 00/73398 [48] revendique un procédé original qui permet la séparation d'assemblages collés. Il semble *a priori* adaptable à tout type d'adhésifs aussi bien les thermoplastiques que les thermodurcissables, bien que la totalité des exemples cités dans ces brevets ne concernent que des adhésifs à base de thermoplastiques

semi-cristallins (EVA, polyamide notamment). Dans ce cas, les adhésifs sont associés à des charges nanométriques ferromagnétiques, ferrimagnétiques, superparamagnétiques ou piezoélectriques. On peut notamment citer le quartz, le titanate de baryum, le sulfate de lithium, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ou des métaux comme le cuivre, le zinc, le cobalt, ...

Deux variantes sont proposées :

- soit incorporer les particules nanométriques dans la formulation de l'adhésif [48],
- soit employer un primaire très fortement chargé en particules nanométriques en laissant un adhésif « conventionnel » [47].

Le procédé de séparation est analogue dans les deux cas. Les particules nanométriques réagissent sous l'effet d'un champ magnétique ou électrique ce qui entraîne une forte augmentation de la température du joint de colle, et ainsi la séparation de l'assemblage. Pour des joints thermoplastiques, cela se traduit par un ramollissement du joint de colle ; pour les joints thermodurcissables, par une dégradation de l'adhésif. L'association avec des résines thermodurcissables comportant des groupements thermolabiles peut être privilégiée.

Dans un des exemples [47], le primaire employé est un polyuréthane sous forme de solution organique chargé avec de la magnétite (particules de 20 nm, entre 20 et 50% en masse). L'adhésif est un polyamide thermo-fusible, les substrats étant du PVC, de l'ABS, ou du PC. Sous l'effet d'un champ magnétique et d'un faible effort mécanique (< 1 MPa), il y a séparation des substrats en quelques secondes à l'interface où se situe les primaires. Le processus est plus rapide lorsque le primaire est déposé sur les deux substrats.

On retient également un procédé analogue chez DEGUSSA qui propose l'utilisation de nano billes de silice emprisonnant des particules d'oxydes de fer. Comme dans les cas précédents, l'application d'un champ magnétique permet de chauffer le joint de colle pour sa démontabilité, mais le contrôle de différents paramètres régissant le comportement des nano additifs permet aussi d'utiliser le phénomène pour réduire le temps de cuisson de manière considérable sous l'effet d'un chauffage rapide et homogène du joint grâce aux additifs.

Enfin, la société KAKEN-TECH propose des additifs que l'on peut incorporer dans une résine pour obtenir un gonflement par absorption d'eau. Ce gonflement entraîne des contraintes interfaciales joint-substrat et ainsi la démontabilité. Cette méthode paraît tout de même difficile à mettre en œuvre et reste limitée en raison de la moindre résistance de tels joints à tout vieillissement dans des conditions humides.

2.1.3 Conclusion

Il apparaît donc que deux grandes voies de recherche ont été développées afin d'envisager la démontabilité sur commande d'assemblages structuraux.

La première est d'employer des résines modifiées chimiquement qui contiennent, dans leur chaîne principale, des groupements fonctionnels labiles. La résine peut alors être éliminée :

- soit par solvant ; ce procédé ne semble pas toutefois très intéressant car il est coûteux, long à mettre en œuvre et ne permet pas des réparations localisées,
- soit sous l'effet d'un traitement thermique approprié. Dans ce dernier cas, il est possible de dégrader rapidement et efficacement la résine en des points précis de l'assemblage.

L'intérêt de cette stratégie est qu'il est possible d'élaborer des assemblages thermoréversibles en jouant avec la nature des groupes fonctionnels labiles. Toutefois, ce mode de démontage implique l'emploi de résines spécifiques, généralement non commerciales, et formulées essentiellement pour des applications en microélectronique (encapsulation). Elles ne nécessitent pas de propriétés adhésives importantes (résines extrêmement rigides) et leur comportement à long terme est peu compris (on peut cependant penser que l'introduction de groupements labiles peut diminuer la résistance de la résine vis-à-vis des conditions extérieures et réduire ainsi sa durée de vie).

Une deuxième approche consiste à modifier la formulation de résines existantes afin de permettre leur dégradation sous l'effet d'un traitement approprié (traitement thermique dans la majorité des cas). Cette approche semble beaucoup plus intéressante car elle n'implique pas

une chimie de modification des structures polymères: il est possible d'adapter ce procédé à différents types d'adhésifs et de traitements thermiques. Différents additifs ont déjà été étudiés : additifs de nature thermoplastique, agents d'expansion organique et/ou minéraux, charges métalliques, ... Les agents d'expansion organiques, qui présentent un intérêt vis-à-vis de notre stratégie de recherche, offrent de nombreux avantages dont :

- l'introduction dans les formulations en petites quantités (généralement inférieures à 10% en masse),
- une plage de température de décomposition étroite et adaptable selon le type de produit (entre 200 et 350°C), ce qui peut contourner les contraintes liées à la dégradation des matériaux assemblés,
- une inertie chimique vis-à-vis des autres composants des résines (celle-ci étant toutefois à vérifier au cas par cas, les agents d'expansion devant être adaptés aux adhésifs employés).

2.2 Assemblages photodégradables

Parmi les stratégies envisagées pour moduler les propriétés d'adhérence et d'adhésion, l'irradiation par UV a été étudiée en détails. Les principales applications connues de ce procédé concernent des adhésifs sensibles à la pression PSA qui peuvent ainsi offrir des propriétés nouvelles :

- ❑ la possibilité d'être photodégradé,
- ❑ la possibilité d'être post-réticulés sous UV, la post-réticulation entraînant la perte des propriétés d'adhésion,
- ❑ la propriété de thermo-réversibilité (c'est le cas particulier pour lequel la polymérisation et la dépolymérisation peuvent être amorcées par des longueurs d'ondes distinctes).

2.2.1 Adhésifs PSA photodégradables

L'idée de départ est d'utiliser un adhésif sensible à la pression constitué de polymères dont la chaîne principale de l'adhésif porte des fonctions photodégradables. Ainsi, l'action d'un rayonnement UV peut induire la fragmentation de la chaîne polymère, ce qui va permettre la séparation des substrats par perte de cohésion.

Les premières applications pour ce type de système ont été plutôt les résines « photo-resist » que les adhésifs démontables.

Une des premières stratégies a été d'introduire des fonctions sulfones dans la chaîne polymère [49, 50]. Sous l'action des UV, il y a décomposition des groupements sulfone en SO₂, acide sulfurique et dérivés phénoliques. Par contre, sous l'effet d'une photo-oxydation poussée, il y a oxydation complète des composés et dégradation en CO₂ et SO₂.

Une large gamme de longueurs d'onde est utilisable pour le groupe sulfone. Mais la pénétration du rayonnement UV dans les films s'obtient généralement pour des longueurs d'onde élevées (> 300 nm). Ce type de composés est toutefois peu employé car la cinétique de décomposition est peu connue et peut être relativement longue. D'autre part, le dégagement de SO₂ peut être rédhibitoire pour beaucoup d'applications pour des raisons d'hygiène et de sécurité.

De la même manière, des polymères comportant des fonctions oxime ont été étudiés ; ces dernières, sous l'effet d'un rayonnement UV, génèrent des radicaux libres le long des squelettes hydrocarbonés induisant ainsi des scissions de chaînes.

L'ensemble de ces modifications de la structure chimique des chaînes polymères n'a pas encore conduit à des applications concrètes dans le cadre du collage transitoire. Ceci est lié au fait que la chimie organique de modification de la structure de base des polymères n'est pas si facile : il est important de contrôler le pourcentage de modification et de vérifier qu'aucune réaction parasite n'est possible.

2.2.2 Assemblages transitoires par perte de tack

Il existe par ailleurs des solutions plus convaincantes basées sur ce principe : perte d'adhésion par post-réticulation UV et phénomène d'adhésion réversible.

Il s'agit dans ce cas d'augmenter la cohésion de l'adhésif PSA, ce qui provoque alors une diminution significative de ses propriétés en pelage. Il sera alors possible de séparer les substrats au moyen d'un effort mécanique faible. Dans le meilleur des cas, on vise l'absence de résidu sur les substrats. Il faut souligner que la séparation des substrats ne pourra plus s'effectuer par pelage, car l'augmentation de la cohésion du PSA entraîne l'augmentation de la résistance à la traction et seule une sollicitation de cisaillement ou de clivage pourra détruire les propriétés du PSA.

L'augmentation de la cohésion de l'adhésif peut être provoquée par une réticulation, celle-ci pouvant se produire facilement par irradiation UV. La formulation du PSA doit alors comprendre un photo-amorceur, l'idéal étant de le greffer sur les chaînes polymères afin

d'éviter tout phénomène de migration [51]. On trouve des applications de ce type de produit dans le domaine médical et en microélectronique.

Dans le domaine médical, les applications visées concernent les pansements pouvant être facilement enlevés sans abîmer la peau du patient lors de changements fréquents ou sur de la peau fragilisée [52]. Pour cela, le PSA qui constitue la partie adhésive du pansement doit être réticulé. Il s'agit d'une photo-réticulation par lumière visible [53] à l'aide d'un photo-amorceur adapté (IRGACURE 784, CIBA GEIGY). Le PSA, protégé par un film opaque pendant son utilisation, réticule en quelques minutes dès que le film protecteur est enlevé. Différents types d'adhésifs PSA peuvent être employés pour ce type d'application dont [53] :

- ♦ des terpolymères acryliques (n-butylacrylate, éthylhexylacrylate, acide acrylique) comportant des fonctions méthacryloyle susceptibles de réagir sous l'effet d'un rayonnement,
- ♦ des polyuréthanes comportant des fonctions photo-réticulables ou photo-dimérisables (de type méthacryloyle, cinnamyle ou groupe anthracène).

Il est par ailleurs possible de contrôler la perte de tack en jouant sur les paramètres suivants : le temps d'exposition, la concentration en photo-amorceur, la concentration en fonctions réactives.

Le collage transitoire est d'autre part recherché dans le domaine de la microélectronique, notamment pour des applications de découpe, de polissage, de préparation des composants. C'est pourquoi des adhésifs PSA à perte de tack commandée ont été développés.

NITTO commercialise notamment des adhésifs PSA qui servent de protection pendant les opérations de découpe et de polissage des wafers de silicium. Le brevet JP 2001200215 [54] présente notamment un PSA qui comporte une première couche adhésive permettant d'adhérer sur le substrat et une deuxième couche photo-réticulable. Après exposition aux UV, les propriétés d'adhésion diminuent de manière significative, ce qui permet de retirer l'adhésif par une sollicitation de pelage.

Une autre voie consiste à inclure dans la chaîne principale du PSA des fonctions époxyde (par l'intermédiaire des unités méthacrylate de glycidyle par exemple) ainsi qu'un photo-amorceur ionique autorisant la polymérisation des époxydes [55]. Lors d'une irradiation UV (entre 185 et 400 nm pendant quelques secondes), la réticulation conduit à une perte importante des propriétés d'adhésion. A titre d'exemple, des essais de pelage du PSA sur du verre ont été présentés par les auteurs : la force de pelage diminue d'un facteur 10 à 30% selon les formulations après irradiation UV.

Le brevet US 6,066,431 [56] présente un procédé similaire pour lequel l'adhésif PSA comporte des doubles liaisons réactives photo-activables. Le taux de fonctions réactives doit être adapté pour conduire d'une part à des propriétés adhésives importantes avant irradiation et d'autre part pour entraîner une perte de tack importante après irradiation dans le but de pouvoir décoller facilement le substrat sans laisser de résidu d'adhésif.

LINTEC CORPORATION propose également des adhésifs PSA photo-réticulables pour des applications en microélectronique. De nombreuses formulations d'adhésifs sont présentées [57, 58] qui permettent d'adapter la résistance au pelage avant et après réticulation sous irradiation UV, le taux de résidu après retrait de l'adhésif par pelage, etc. Elles sont essentiellement basées sur des polyuréthanes et/ou des polymères acryloyles comportant des fonctions acryloyles photo-activables.

De tels adhésifs ont par ailleurs été revendiqués par NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CORP. [59] et par BANDO CHEMICAL INDUSTRY [60, 61].

Ainsi, la propriété de perte de tack par photo-polymérisation ou photo-réticulation est couramment adoptée pour des collages transitoires (maintien de pièces pendant usinage notamment). Elle garde toutefois comme inconvénient l'impossibilité de réutiliser l'adhésif, ce qui exclue toute opération de repositionnement ou d'ajustage.

Pour élargir les possibles applications, des chercheurs ont proposé des systèmes capables de réagir aux UV pour réticuler (perte de tack par augmentation de la cohésion) ou pour se « déréticuler » (renouvellement du tack). Cette photo-réticulation réversible peut s'obtenir par l'emploi de composés tels que les cinnamylidènes ou la coumarine.

2.2.3 Assemblages réversibles

Le principe de ce type d'assemblages est d'incorporer à la chaîne polymère principale des groupements photo-réversibles ; les longueurs d'ondes nécessaires à la photo-dimérisation et au photo-clivage sont spécifiques et différentes. Il s'agit dans la plupart des cas de groupements de la famille des cinnamates et des cinnamylidènes. Pour la coumarine par exemple, la longueur d'onde de photo-dimérisation est de 300 ou 350 nm, alors que la longueur d'onde de clivage est de 254 nm [62, 63, 64] (Figure 9).

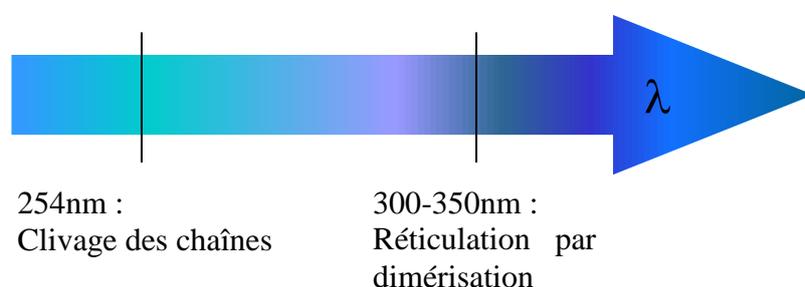


Figure 9 Principe d'utilisation de la coumarine

Des polymères acryliques et polyuréthanes ont été synthétisés en incluant des co-monomères dérivés de la coumarine [62, 63, 65]. Les auteurs ont montré la réversibilité des réactions et ont étudié les paramètres qui influencent la sensibilité des processus :

- ♦ la longueur d'onde utilisée pour la photo-dimérisation,
- ♦ la nature du monomère sur lequel est greffé la coumarine et la composition molaire du copolymère,
- ♦ la présence ou non d'un photo-sensibilisateur (benzophénone) dans la formulation ; la présence de photo-sensibilisateur accentue la décroissance de l'efficacité du processus (au bout de 300 à 400 cycles, la réversibilité n'est plus possible).

La plupart de ces polymères n'ont pas été élaborés dans le but de créer des adhésifs. Cependant, les synthèses peuvent être adaptées à la mise en œuvre d'adhésifs PSA (base acrylique ou polyuréthane).

Enfin, on peut noter une application significative dans le domaine des revêtements et adhésifs sensibles à la pression présentée par la société 3M [66, 67, 68, 69]. Dans ce cas, la formulation du PSA comprend un tensioactif bloqué par un groupement photo-labile. Celui-ci peut être débloqué sous l'action d'un rayonnement UV ; les propriétés de surface et d'adhésion du PSA sont alors suffisamment modifiées pour permettre la séparation des substrats, en raison certainement de la migration du tensioactif vers l'interface qui sera alors fragilisée.

2.2.4 Conclusion

Les assemblages photo-dégradables concernent essentiellement des adhésifs sensibles à la pression. Différents procédés sont décrits dans la littérature mais les seules applications sont des PSA à perte de tack liée à une photo-réticulation, dans le cadre d'opérations d'ajustage et d'usinage.

Ce type de procédé n'est pas par ailleurs généralisable à d'autres assemblages collés car :

- il nécessite au moins un substrat transparent au rayonnement UV,
- l'effet de l'irradiation dépend de la nature chimique de l'adhésif (la présence de groupements aromatiques notamment aura tendance à absorber le rayonnement et limiter ainsi les réactions de photo-clivage),
- l'effet de l'épaisseur du joint de colle sur les cinétiques de photo-clivage est mal connu.

Toutefois, la propriété de photo-réticulation réversible pour des longueurs d'onde spécifiques semble ouvrir de nouvelles voies de recherche prometteuses dans le cadre d'assemblages transitoires.

2.3 Assemblages démontables – Cas particuliers

Dans le domaine de la microélectronique, il existe des cas particuliers d'assemblages démontables et de résines « retravaillables » qui doivent fonctionner à des températures supérieures à 300°C.

Lorsqu'on souhaite atteindre des performances, même à très haute température, les résines les plus couramment employées sont des polyimides [70]. Toutefois, ils ne sont pas adaptés à la plupart des technologies de mise en œuvre de composants électroniques qui font parfois appel à des collages transitoires. C'est pourquoi différents auteurs ont proposé de modifier chimiquement des polyimides pour pouvoir les décoller sous l'effet d'un traitement thermique approprié [71, 9].

Par exemple, un adhésif « démontable haute température » a été élaboré par la réaction chimique, catalysée, entre un polyimide-amide, une résine époxyde et un durcisseur de type anhydride [71]. Ceci provoque la formation d'un polyester lié de manière covalent au réseau polyimide. Grâce à la dégradation des groupements polyester autour de 400°C, il y a rupture de liaisons dans la chaîne principale du polymère, ce qui conduit à une perte des propriétés cohésives et permet de retirer la résine sans endommager les substrats.

Ces travaux ont conduit au dépôt du brevet US 6,380,322 [72] qui revendique un adhésif haute température, dont les températures de service sont de 350-400°C, pouvant être retiré des substrats sans endommagement lorsqu'il est soumis à un traitement thermique de quelques minutes à 450°C.

Avec le même but, IBM a développé une résine d'encapsulation pour composants électroniques qui supporte des températures d'usage de 300°C et qui peut être retirée du substrat autour de 400°C [73]. Il s'agit alors d'une résine issue de la polymérisation d'un oligomère cyclique comme par exemple un poly(aryl'étherphénylquinoxaline).

Ces résines sont totalement adaptées aux exigences de la microélectronique ; en revanche, elles semblent relativement peu intéressantes pour des applications de collage compte tenu de

leurs conditions de mise en œuvre, de leurs propriétés mécaniques et d'un comportement en adhésion médiocre.

Enfin, pour clore ce chapitre bibliographique, nous pouvons citer quelques procédés de démontage purement physiques des thermodurcissables, qui ne font appel à aucune modification chimique de la résine et de sa formulation, mais uniquement à des sollicitations mécaniques en température ou non.

L'idée la plus évidente est de chauffer l'adhésif pour le ramollir suffisamment, voire le dégrader et obtenir ainsi une démontabilité plus facile. On a vu, dans le cas des additifs sensibles aux champs magnétiques, que l'énergie thermique fournie doit être importante et localisée si l'on veut que le procédé soit efficace. Le brevet déposé par HUGUES AIRCRAFT [74] est un bon exemple de valorisation de cette idée. On y décrit l'utilisation d'un ruban conducteur incorporé dans l'adhésif, qui fait office de résistance pour chauffer spécifiquement le joint. Ce procédé, très intéressant pour les joints épais, ne semble toutefois s'appliquer qu'aux cyanoacrylates et autres thermoplastiques ; son efficacité est limitée dans le cas des thermodurcissables qui demandent un chauffage plus intime comme celui dispensé par les particules magnétiques déjà discutées dans le paragraphe I.2.3.

Cependant, si l'on combine le traitement thermique avec un effort de clivage localisé à l'interface substrat/adhésif, la démontabilité est facilitée. Ceci a été illustré par les travaux de chercheurs de l'US ARMY [75] : la contrainte est induite par la relaxation d'un feuillard d'alliage à mémoire de forme intercalé entre deux joints de colle. Ce procédé ne permet pas a priori d'obtenir des ruptures interfaciales nettes et occulte tous les problèmes liés à l'épaisseur des joints ainsi que la gamme de températures disponibles.

On peut également envisager d'introduire les contraintes superficielles par un cycle de température ultra rapide, comme celui proposé dans le brevet US 4705574 [76] et utilisable sur les métaux recouverts d'un revêtement. L'ensemble est porté dans un premier temps à très basse température et le substrat est ensuite chauffé très rapidement. La dilatation du substrat au contact du revêtement froid et donc fragile induit des contraintes interfaciales qui permettent de décoller le revêtement. Il faut néanmoins considérer tous les risques liés à un tel traitement comme la dégradation des substrats.

2.4 Conclusions sur l'état de l'art

Cette étude bibliographique a permis de dégager trois grandes stratégies de recherche qui visent à développer et à utiliser des adhésifs facilement démontables sous l'action d'un traitement approprié mais dont les propriétés mécaniques, d'adhésion ou d'adhérence ne sont pas altérées dans leur domaine d'utilisation.

Il s'agit :

- ❑ de joints structuraux pouvant être dégradés par expansion d'additifs sous l'effet d'un traitement thermique approprié,
- ❑ de joints photo-dégradables,
- ❑ de « résines haute température » modifiées, pour des applications spécifiques en microélectronique difficilement généralisables.

Les joints photo-dégradables, dont les propriétés sont significativement altérées lors d'une irradiation UV, trouvent déjà des applications commerciales comme Adhésifs Sensibles à la Pression à perte de tack contrôlée lorsqu'ils sont soumis à une photo-activation. NITTO et LINTEC proposent notamment de tels produits dans leur gamme, gouvernés par le principe suivant : lors d'une photo-activation, la réticulation de l'adhésif entraîne l'augmentation de la cohésion conduisant à une diminution importante des propriétés d'adhésion. Cependant, ce type d'adhésif ne peut être employé que pour des opérations d'usinage, de positionnement ou d'ajustage mais ne couvre pas les applications structurales.

En revanche, bien qu'il n'y ait pas encore d'applications bien identifiées, la voie de recherche qui concerne les adhésifs photo-polymérisables / photo-dépolymérisables semble intéressante. Cela consiste à incorporer des groupements photo-clivables dans les chaînes polymères. La réversibilité des réactions, induite par le rayonnement UV, permettrait d'obtenir des adhésifs réutilisables, en théorie, quasiment à volonté.

La réversibilité de l'adhérence dans le cadre d'assemblages structuraux nous paraît être un enjeu particulièrement prioritaire. Les stratégies proposées dans la littérature nous permettent d'affiner la nôtre en termes de méthodologie et de matériaux.

On peut considérer tout d'abord les résines époxydes modifiées chimiquement, *a priori* très intéressantes en tant que résine d'encapsulation pour la microélectronique ; il existe déjà un produit commercialisé par LOCTITE qui relève de ce concept, mais qui n'a pas encore été validé en tant qu'adhésif. Il est fort probable que de tels matériaux au comportement fragile offrent de trop faibles propriétés d'adhésion. Aucune information sur la durée de vie en service de ce type de résines modifiées, notamment en ce qui concerne l'influence des conditions environnementales, n'est de plus disponible.

En revanche, l'utilisation de formulations adhésives dans lesquelles sont ajoutés des additifs qui permettent la séparation des joints collés sous l'effet d'un traitement thermique paraît être la voie de recherche la plus judicieuse. Cette technique peut en effet être adaptée à tout type d'adhésifs, commerciaux ou non. D'autre part, l'emploi de composés organiques thermo-expansibles (composés qui, sous l'effet de la chaleur, se décomposent en libérant une grande quantité de gaz et créent ainsi des contraintes internes suffisantes pour démonter l'assemblage collé) permet de limiter le taux d'additif à quelques % en masse, ce qui ne perturbe pas les propriétés d'usage des adhésifs.

Enfin, la nature chimique de l'additif va permettre de définir la température de décomposition (généralement entre 150 et 250°C) pour mieux l'adapter à la plage de température de fonctionnement de l'adhésif.

En se basant sur ce principe, il semble possible d'exploiter les stratégies déjà décrites dans la littérature et d'apporter notre propre vision et nos méthodologies. Par exemple, l'introduction d'un additif thermo-expansible dans une fine couche de primaire est une voie qui nous paraît intéressante :

- pour localiser les contraintes à l'interface adhésif/substrat (il serait alors possible d'incorporer une grande quantité d'additif thermo-expansible dans une faible épaisseur, typiquement entre 20 et 50% en masse par rapport au principe actif du

primaire) et obtenir des ruptures interfaciales qui peuvent limiter les opérations de nettoyage des substrats en cas de réutilisation,

- pour limiter les apports d'énergie, l'épaisseur de matériau à chauffer étant plus faible,

Des travaux déjà entrepris par RESCOLL ont permis le dépôt d'un brevet, W0 2004 087829. C'est la base du travail effectué dans cette thèse qui vise à approfondir la compréhension des mécanismes qui permettent la séparation contrôlée des substrats assemblés par des joints structuraux.

2.5 Bibliographie

- [1] Wong C.P. ; “Polymers for Electronics and Photonic Applications”, Ed. Academic, San Diego, 195 (1993)
- [2] Bauer R.S. ; “Polymers for Electronics and Photonic Applications”, Ed. Academic, San Diego, 297 (1993)
- [3] JP 61007364 ; Tokushu Toryo KK (1986)
- [4] Griffith J.R. ; Org. Coat. Plast., 39, 209-211 (1978)
- [5] Griffith J.R. ; “Epoxy resin chemistry”, American Chemical Society, Washington DC ; 5-7 (1979)
- [6] Tesoro G.C., Sastri V. ; J. Appl. Polym. Sci., 39, 1425-1437 (1990)
- [7] Tesoro G.C., Sastri V. ; J. Appl. Polym. Sci., 39, 1439-1457 (1990)
- [8] US 4,882,399 ; Polytechnic University, Brooklyn, NY (1987)
- [9] Buchwalter S.L., Kosbar L.L. ; J. Polymer Sci., Part A, 34, 249-260 (1996)
- [10] US 5,560,934 ; IBM (1996)
- [11] Wang L., Wong C.P. ; J. Polymer Sci., Part A, 37, 2991-3001 (1999)
- [12] Wang L., Li H., Wong C.P. ; J. Polymer Sci., Part A, 38, 3771-3782 (2000)
- [13] Li H., Wang L., Jacob K., Wong C-P. ; J. Polymer Sci, Part A, 40, 1796-1807 (2002)
- [14] Chen J.-S., Ober C.K., Poliks M.D. ; Polymer, 43, 131-139 (2002)
- [15] US 6,498,260 ; Georgia Tech Research Corp (2002)
- [16] WO 0172898 ; Georgia Tech Research Corp (2001)
- [17] WO 0056799 ; Loctite Corporation (2000)
- [18] WO 0228849 ; Loctite Corporation (2002)
- [19] WO 0079582 ; Loctite Corporation (2000)
- [20] LOCTITE 3568 ; Fiches techniques et de données de sécurité (2001)
- [21] US 6,887,737 ; Henkel Corporation (2005)
- [22] US 2002171132 ; IBM (2002)
- [23] JP 20040299965 ; Dainippon Ink & Chemicals (2006)
- [24] Mc Elhanon J.R., Russick E.M., Wheeler D.R., Loy D.A., Aubert J.H. ; J. Applied Polym. Sci., 85 (7), 1496-1502 (2002)
- [25] Chen X., Dam M.A., Ono K., Mol A., Shen H., Nutt S.R., Sheran K., Wudl F. ; Science, 295, 1698-1702 (2002)
- [26] US 5,912,282 ; Shell Oil Company (1999)
- [27] US 5,973,052 ; Shell Oil Company (1999)
- [28] US 6,147,141 ; Shell Oil Company (2000)
- [29] US 6,271,335 ; Sandia Corporation (2001)
- [30] US 5,002,818 ; Hughes Aircraft Co. (1991)
- [31] EP 0,816,461 ; IBM (1998)
- [32] US 5,457,149 ; Minnesota Mining and Manufacturing Company (1995)

- [33] WO 91/18957 ; Minnesota Mining and Manufacturing Company (1991)
- [34] EP 0,453,912 ; Dow Corning Gmbh (1991)
- [35] WO 00/40648 ; Minnesota Mining and Manufacturing Company (2000)
- [36] EP 1,111,020 ; Henkel (2001)
- [37] Wang L., Wong C.P. ; J. Applied Polym. Sci., 81, 1868-1880 (2001)
- [38] US 6,172,141 ; Georgia Tech. Research Corp. (2001)
- [39] JP 2002187973 ; Sumitomo Chemical Co (2002)
- [40] EP 0,612,823 ; Nitto Denko Corp. (1994)
- [41] Sato C. et al. ; Int. J. Adhesion Adhesives, 23, 377-382 (2003)
- [42] Sato C. et al. ; Int. J. Adhesion Adhesives, 25, 193-199 (2005)
- [43] WO 00/75254 ; Bain P.S., Manfre G. (2000)
- [44] WO 2004087826 ; Debonding Ltd, Bain P.S., Manfre G. (2004)
- [45] WO 00/05288 ; Daimler-Chrysler, Henkel KGAA (2000)
- [46] WO 01/05584 ; EIC Labs (2001)
- [47] DE 19924138 ; Henkel KGAA (2000)
- [48] WO 00/73398 ; Henkel KGAA (2000)
- [49] Rivaton A., Gardette J.L. ; Polym. Degrad. Stab., 66, 385-403 (1999)
- [50] Li X.G., Huang M.R. ; Reactive and Functional Polymers, 42, 59-64 (1999)
- [51] Barwich J., Dusterwald U., Meyer-Rosher B. ; Adhesives Age, 4, 22-24 (1998)
- [52] Webster I. ; Int. J. Adhesion Adhesives, 19, 29-34 (1998)
- [53] WO 97/06836 ; Smith & Nephew (1997)
- [54] JP 2001200215 ; Nitto Denko Corp (2001)
- [55] US 4,286,047 ; Minnesota Mining and Manufacturing Company (1981)
- [56] US 6,066,431 ; Dai Nippon Printing Co. (2000)
- [57] GB 2,312,429 ; Lintec Corp. (1997)
- [58] GB 2,312,214 ; Lintec Corp. (1997)
- [59] JP 11,293,201 ; Nippon Synthetic Chemical Industry Corp. (1999)
- [60] JP 8,259,910 ; Bando Chemical Industry (1996)
- [61] US 4,968,559 ; Bando Chemical Industry (1990)
- [62] Chen Y., Geh J.L. ; Polymer, 37, 4473-4480 (1996)
- [63] Chen Y., Geh J.L. ; Polymer, 37, 4481-4486 (1996)
- [64] Chen Y., Chou C.F. ; J. Polymer Sci., Part A, 33, 2705-2714 (1995)
- [65] Chen Y., Chen K/H. ; J. Polymer Sci., Part A, 35, 613-624 (1997)
- [66] US 4,980,096 ; Minnesota Mining and Manufacturing (1990)
- [67] US 4,740,600 ; Minnesota Mining and Manufacturing (1988)

- [68] US 4,599,273 ; Minnesota Mining and Manufacturing (1984)
- [69] US 4,478,967 ; Minnesota Mining and Manufacturing (1984)
- [70] Hergenrother P.M. ; Chemtech, 14, 496 (1984)
- [71] Wong C.P., Wu J., Pike R.T. ; J. Applied Polym. Sci., 73, 997-1005 (1999)
- [72] US 6,380,322 ; Georgia Tech. Research Corp. (2002)
- [73] US 6,111,323 ; IBM (2000)
- [74] US 5100494 ; Hughes Aircraft Co (1992)
- [75] US 6773535 ; US Army (2004)
- [76] US 4705574 ; MG IND Inc (1987)

3 Mise au point de liaisons collées structurales démontables: Etude de faisabilité

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, les adhésifs structuraux offrent de très bonnes propriétés de résistance mécanique mais un des problèmes majeurs réside dans le fait que ces assemblages collés sont indémontables. C'est pourtant une contrainte que souhaitent contourner certains acteurs industriels, notamment dans le domaine du spatial et de la défense, mais également de l'automobile, pour développer des technologies qui intègrent le concept de démontabilité des joints structuraux.

Actuellement, le désassemblage sur commande de liaisons collées dans le domaine du spatial et de la défense, principalement pour la séparation d'étages en vol, fait appel à des techniques assez contraignantes basées sur l'utilisation d'explosifs. Ces systèmes, dont l'efficacité n'est plus à démontrer, ont en effet quelques inconvénients tels que leur masse, un grand nombre de débris de fragmentation, la perturbation de l'électronique embarquée par l'onde de choc...

L'introduction de substances activables thermiquement, et plus particulièrement des agents d'expansion, ou agents gonflants, commerciaux, au sein du joint de colle ou intégrés dans le primaire, peut répondre à ces contraintes. Le procédé de désassemblage se fait donc sans avoir recours aux explosifs ni même à des molécules particulières qu'il serait nécessaire de synthétiser (ce qui pourrait poser des problèmes d'approvisionnement). Toutefois, ces additifs doivent répondre à plusieurs exigences :

- la possibilité de se décomposer dans une plage de température définie,
- la libération d'une grande quantité de gaz lors de la décomposition,
- la stabilité chimique dans la plage de fonctionnement de l'adhésif,
- la conservation de propriétés mécaniques suffisantes,
- la démontabilité quasi-instantanée des substrats collés après la décomposition,
- l'inertie vis-à-vis de la réaction de réticulation/polymérisation de l'adhésif.

Cette approche étant particulièrement innovante, l'objectif de cette partie de la thèse a été de démontrer la faisabilité de ce type de procédé sur un assemblage modèle : substrats en aluminium et adhésif de type époxyde et plus particulièrement un adhésif commercial (Hysol

EA 9395) de la société HENKEL LOCTITE, répondant au cahier des charges pour une accréditation dans le domaine spatial notamment.

3.1 Les agents d'expansion chimiques

3.1.1 Généralités

Ces additifs sont très connus du monde industriel car ils sont de plus en plus utilisés pour la fabrication de matériaux plastiques alvéolaires et remplacent les méthodes traditionnelles de moussage (gonflage physique principalement) qui font appel à des solvants à faible point d'ébullition de type CFC, composés fluorochlorés, interdits par le protocole de Montréal. Les agents chimiques se présentent sous forme de poudres ou de liquides, sont stables à la température normale d'entreposage et dans des conditions de transformation bien précises, mais subissent une décomposition accompagnée d'une évolution gazeuse réglable, à des températures raisonnablement bien définies (ou conditions de réaction). Lorsqu'on utilise de tels agents pour former les alvéoles, la phase gazeuse du plastique alvéolaire qui en résulte est différente de l'agent gonflant (ordinairement une substance solide). Les agents gonflants de cette classe ordinairement employés sont les composés organiques de l'azote ou encore les sulfonylhydrazides; ils produisent surtout, de l'azote et de faibles proportions d'autres gaz (CO_2 , H_2O le plus souvent). L'eau est un agent gonflant bien connu encore utilisé dans la production de certaines mousses de polyuréthane. L'eau réagit avec l'isocyanate du mélange moussant pour engendrer du gaz carbonique (CO_2), qui produit la structure alvéolaire. La phase gazeuse (gaz carbonique) du plastique alvéolaire qui résulte est différente de la substance utilisée comme agent gonflant. On peut donc considérer l'eau comme une sorte d'agent gonflant chimique [1].

Les mousses plastiques ou les matières plastiques alvéolaires constituent des formes relativement nouvelles de matériaux à base de polymères. Ils sont légers, se prêtent à divers usages et sont de plus en plus employés dans des applications variées qui incluent: l'isolation thermique et phonique, les âmes (matériaux de cœur) des panneaux du type sandwich, la fabrication de meubles et de matériaux flottants. Par rapport aux matériaux traditionnels tels que le bois, le verre, le métal et le béton, les plastiques alvéolaires sont légers et ont en général un fort rapport de la résistance mécanique au poids [2].

L'introduction d'agents d'expansion gazeuse afin d'obtenir la démontabilité d'assemblages collés, semble être une technique intéressante. Ces substances sont solides à température ambiante et peuvent être dispersées de façon homogène dans la formulation. Le concept que nous proposons d'étudier est le suivant : sous l'effet d'un apport de chaleur bien déterminé, les additifs subissent une décomposition et libèrent des gaz et/ou de la vapeur d'eau. Les gaz et/ou la vapeur d'eau générés provoquent alors, par leur pression d'expansion, une rupture du joint de colle ou un affaiblissement considérable de celui-ci de telle sorte qu'une faible action mécanique permet la séparation des substrats.

3.1.2 Les différentes classes d'agents d'expansion chimiques

3.1.2.1 Les composés inorganiques ou sels inorganiques hydratés

Lors du chauffage, les sels organiques hydratés produisent de la vapeur d'eau. On peut citer notamment le sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), le nitrate de magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) ou encore le phosphate de sodium ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$). Ces composés sont d'un intérêt évident puisqu'ils ne dégagent que de la vapeur d'eau, mais ils sont réputés pour leur efficacité réduite (en termes de volume de gaz émis) par rapport aux autres agents gonflants chimiques, tels que les composés azo-organiques présentés dans le paragraphe suivant.

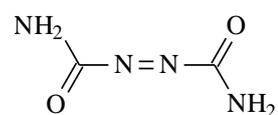
3.1.2.2 Les composés azoorganiques

On distingue parmi eux :

- ◆ Azodicarbonamide (ADA) ou 1,1'-azobisformamide

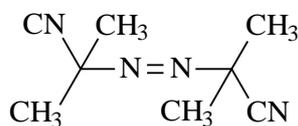
Lors de sa décomposition, **vers 220°C**, cet agent libère environ 230 à 240 ml de gaz par g de produit et le gaz libéré se trouve sous forme de N_2 , CO , CO_2 et de NH_3 .

Ce produit a pour formule :



◆ Azobisisobutyronitrile (AIBN)

L'AIBN se décompose vers **50-60°C**, température relativement faible, ce qui restreint de façon notable son utilisation. Il a pour formule :

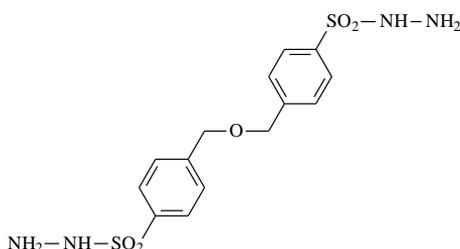


3.1.2.3 Les sulfonyl-hydrazides

Parmi la large gamme des sulfonyl-hydrazides actuellement utilisés, on trouve notamment :

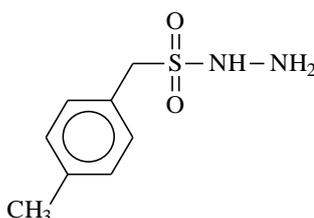
◆ 4,4'-oxybis(benzènesulphohydrazide) (OBSH)

Lors de sa décomposition, vers **160°C**, ce produit libère de l'azote et de la vapeur d'eau à raison de 120 ml/g. Celui-ci a pour formule :



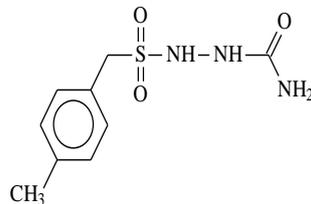
◆ p-toluènesulfonylhydrazide (p-TSH)

Sa décomposition se produit à une température plus basse que celle de l'OBSH, vers **120°C** mais le mécanisme de décomposition reste identique. L'action de la chaleur sur ces produits permet une libération de gaz sous forme d'azote et de vapeur d'eau et le p-TSH libère un volume de 110 ml/g. Cet agent d'expansion a pour formule :



3.1.2.4 Les semicarbazides

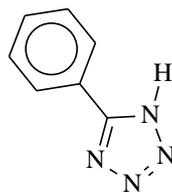
On peut citer par exemple le *p*-toluènesulfonylsemicarbazide, sa température de décomposition est d'environ **220°C** et sa formule est donnée ci-dessous.



D'une manière générale, les semicarbazides sont assez proches des sulfonylhydrazides de par leurs structures chimiques mais leurs températures de décomposition sont beaucoup plus élevées (supérieures à 200°C) et lors de la décomposition, ils dégagent de l'azote mais aussi du CO, CO₂ et du NH₃.

3.1.2.5 Les tétrazoles

Dans cette famille, l'additif le plus répandu est le *5*-phényltétrazole. Sa température de décomposition est de **230°C**. Cet agent a pour formule :



La plupart des agents d'expansion chimiques possèdent des températures de décomposition très élevées (supérieures à 200°C) : c'est le cas de l'azodicarbonamide (ADA), des semicarbazides et des tétrazoles. Leur utilisation risque alors d'être limitée, car de telles températures d'expansion ne peuvent correspondre aux applications considérées dans un premier temps (les substrats polymères ou le joint de colle peuvent être endommagés). C'est pourquoi, les agents d'expansion thermique suscitant le plus d'intérêt sont les sulfonylhydrazides, et plus particulièrement le *p*-TSH. Leurs températures d'expansion assez

basses permettent d'adapter le procédé de démontabilité à toutes sortes d'adhésifs et de substrats.

Le p-TSH a permis de réaliser les premières formulations démontables et d'initier l'étude des phénomènes de démontabilité induits par l'utilisation de ces agents gonflants chimiques. Néanmoins, l'étude de formulations faisant appel à l'ADA s'est également révélée très intéressante et bien que ces dernières ne peuvent être envisagées pour des applications spatiales (principalement en raison de la sensibilité thermique des substrats), un grand nombre d'applications pourrait tirer avantage de telles formulations, par exemple pour l'automobile.

Au-delà du choix des agents gonflants, la méthodologie retenue pour nos travaux de recherche a toujours suivi un schéma global permettant de statuer successivement sur :

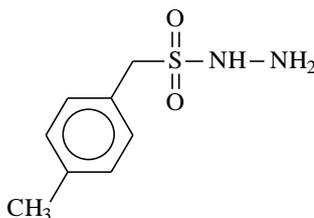
- la faisabilité du décollement sur commande d'une formule adhésive non optimisée, validée principalement par des essais mécaniques en traction simple cisaillement avant et après activation thermique,
- l'étude du phénomène de décollement, en s'appuyant sur différents moyens d'analyses et de caractérisation, notamment dans l'optique de mettre en évidence le caractère interfacial de la démontabilité :
 - Microscopie optique et/ou électronique
 - Analyse Mécanique Dynamique en Température
 - Thermogravimétrie
- l'optimisation des formules adhésives dans le but d'atteindre un compromis entre tenue initiale et efficacité en décollement (absence de tenue résiduelle).

Les différents travaux conduits en s'appuyant sur cette méthodologie ont permis de réaliser de nettes avancées sur la compréhension des phénomènes et la polyvalence du procédé.

3.2 Mise en évidence de la fragilisation des joints collés

3.2.1 Etude des joints formulés avec le p-toluènesulfonylhydrazide (p-TSH)

Rappelons que le p-toluènesulfonylhydrazide (p-TSH) se décompose à une température de l'ordre de **120°C** avec une libération de gaz sous forme d'azote et de vapeur d'eau (environ 110 m/g). Sa formule chimique est la suivante :



Les essais ont été réalisés avec le p-toluènesulphonylhydrazide incorporé dans la masse d'un adhésif de type polyépoxyde.

3.2.1.1 Tests de cisaillement à recouvrement simple

Ces essais préliminaires réalisés sur un adhésif de type polyépoxyde commercial (Adhésif Vantico AW 2105/HY 1432) ont pour objectif de vérifier l'intérêt de cet agent gonflant pour la démontabilité. Les premiers essais ont été réalisés avec le p-toluènesulphonylhydrazide incorporé dans la masse de l'adhésif.

Dans un premier temps, la démontabilité a été testée au moyen d'essais mécaniques en traction-cisaillement sur les assemblages collés. La mesure de la contrainte maximale à la rupture avant et après activation permet d'avoir une idée claire et rapide de l'efficacité des nouvelles formulations en termes de désassemblage.

La méthode est un essai de cisaillement en simple recouvrement (norme ISO 4587), réalisé sur une machine de type dynamomètre (QT 50 LP, MTS - capteur de 5 000 N). La vitesse d'essai (déplacement de la traverse en traction) est constante et fixée à 2mm/min. La Figure 10 présente la géométrie des éprouvettes utilisées pour ces tests.

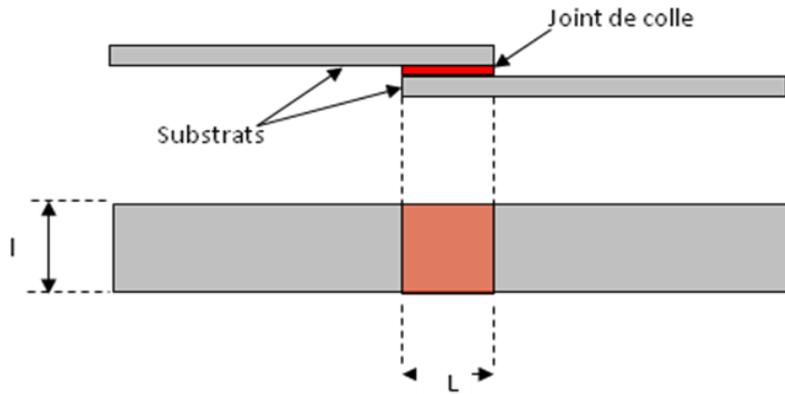


Figure 10 : Schéma d'une éprouvette de cisaillement simple recouvrement

La surface de recouvrement conditionne la valeur de contrainte mesurée, la norme spécifie une largeur (l) de 25mm et une longueur (L) de 12,5mm. Les grandeurs exploitables pour ce type d'essai sont la contrainte maximale à la rupture et le faciès de chaque rupture. Il convient d'ailleurs de noter que la dénomination des types de faciès observés répond également à une norme, « Désignation des principaux faciès de rupture » (ISO 10365 – 1992), dont l'abrégé est présenté en Figure 11.

RUPTURE CONCERNANT LES SUBSTRATS



RUPTURE CONCERNANT LE JOINT DE COLLE

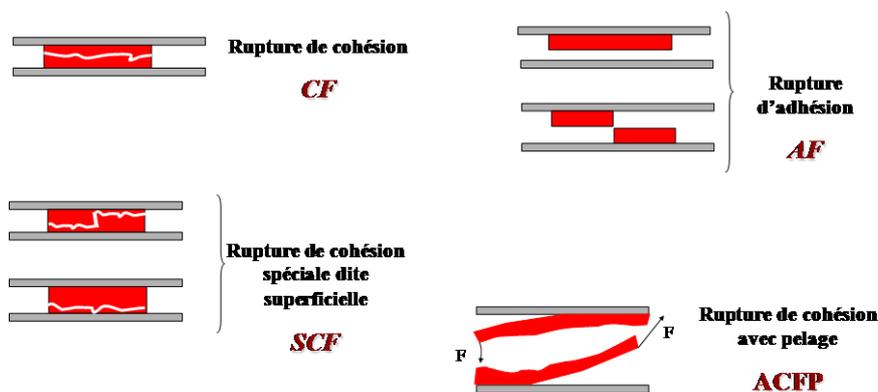


Figure 11 : Dénomination normalisée des faciès de rupture

Les conditions opératoires que nous avons sélectionnées sont les suivantes :

- Les collages ont été réalisés sur des substrats en aluminium, préalablement dégraissés puis traités par un bain sulfochromique. Ce traitement permet de mettre « à vif » la surface, par voie humide, en éliminant les contaminations d'origine minérale (oxydes, sulfures, carbonates...). Ainsi, après décapage, la nouvelle couche d'oxydes de surface est très favorable au collage.
- La colle utilisée est de type époxyde (Colle Vantico : part A - base époxy - AW 2105/ part B - réticulant époxy - HY 1432). Le temps de réticulation de cette formulation (d'après les fiches techniques de l'adhésif) est de 2 à 3 jours à température ambiante

Afin d'obtenir un mélange adhésif/additif parfaitement homogène, on procède de la manière suivante :

- mélange des parties A et B de l'adhésif en respectant les proportions massiques fournies par la fiche technique. Le mélange se fait à l'aide d'un mélangeur planétaire,
- puis ajout de l'additif (pTSH) au sein du mélange et de nouveau le mélange se fait avec le planétaire,
- enfin dépôt du mélange sur une éprouvette d'aluminium (l'épaisseur du joint de colle doit être très fine et dans notre cas, elle est comprise entre 100 et 200 microns),
- mise en pression des deux substrats pendant la réticulation.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées des tests mécaniques (Figure 12).

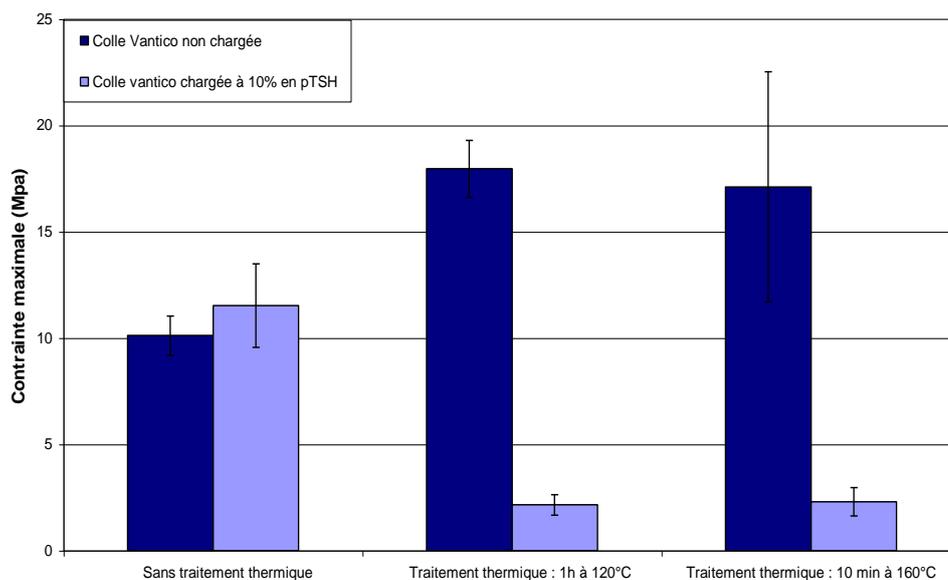


Figure 12 : Cisaillement sur assemblage structural Al-Al à joint de colle Vantico

Tout d'abord, il convient de noter qu'il n'y a pas de perte des propriétés mécaniques du joint de colle lors de l'ajout de l'additif au sein de celui-ci puisque les niveaux de contrainte et les profils de rupture associés sont équivalents.

Par ailleurs, deux traitements thermiques ont été testés : 1h à 120°C et 10min à 160°C. Les résultats montrent que les deux s'avèrent efficaces puisqu'ils permettent un affaiblissement considérable des propriétés mécaniques du joint de colle. En effet, à l'état initial, c'est à dire sans apport de chaleur, les contraintes maximales à la rupture sont voisines de 10-11MPa et après traitement thermique, dans le cas du joint de colle chargé en pTSH, elles sont voisines de 1.5 MPa. La perte des propriétés mécaniques avoisine donc 85%.

En revanche, dans le cas du joint de colle non chargé, l'apport de chaleur renforce ses propriétés de résistance mécanique. Ce phénomène est dû au recuit de la résine époxyde qui induit une post-réticulation.

Enfin, on peut voir que l'ajout d'une faible proportion massique d'additif contribue de manière très efficace à diminuer les propriétés mécaniques du joint de colle. Par conséquent, pour obtenir la démontabilité ou un affaiblissement considérable du joint de colle, il n'est pas nécessaire d'introduire une quantité importante d'additifs (10% en masse suffisent) et même avec des conditions de températures assez douces, les résultats obtenus sont tout à fait satisfaisants.

Cependant, contrairement à ce que l'on pouvait penser avant ces premiers essais, la démontabilité n'intervient pas du fait de la fragilisation ou de « l'explosion » du joint. En effet, le faciès de rupture observé n'est pas cohésif mais adhésif, le joint de colle n'a pas, après activation, l'aspect d'une mousse friable, mais semble avoir conservé son intégrité mécanique. Le phénomène de démontabilité serait plutôt interfacial ; après traitement thermique, dans le cas des joints de colle formulés avec 10% en masse de p-TSH, les ruptures sont adhésives sur l'aluminium et l'éprouvette en aluminium est relativement nette, avec peu de résidu en surface.

Des essais en analyse mécanique dynamique (DMTA) ont permis de confirmer ces observations.

3.2.1.2 Analyse mécanique dynamique (DMTA)

Cette analyse, permet d'étudier le comportement viscoélastique du matériau dans une gamme comprise entre 10^{-2} et 10^2 Hz. En utilisant les modèles analogiques de Maxwell, on étudie G' , G'' et $\tan \delta$ avec :

- G' : énergie dissipée par cycle de façon élastique
- G'' : énergie dissipée par cycle de façon visqueuse
- $\tan \delta$: normalisation (énergie dissipée/énergie stockée)

Dans le cas d'un matériau purement élastique, celui-ci répond instantanément à la sollicitation qui lui est imposée alors qu'un liquide répond aux sollicitations avec un déphasage de $\pi/2$ (matériau purement visqueux).

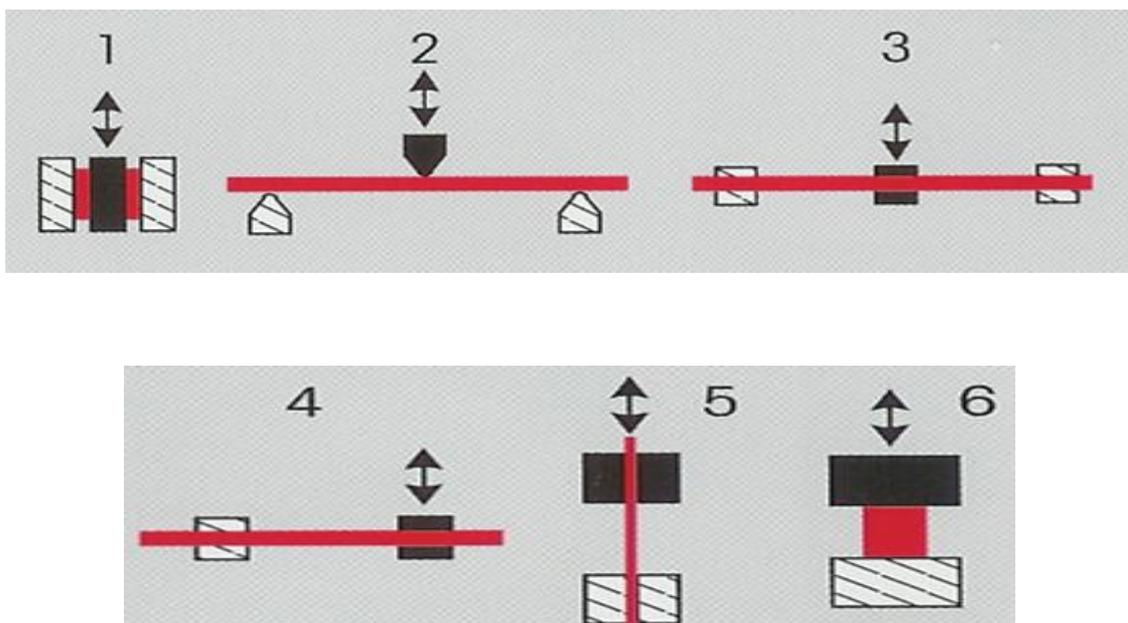


Figure 13 : Mode de sollicitation utilisé en DMTA

(1) Double cisaillement – (2) Flexion 3 points – (3) Double encastrement – (4) Simple encastrement - (5) Traction – (6) Compression

La méthode « *Single Cantilever* » (simple encastrement) a été retenue du fait de sa simplicité de mise en œuvre. Afin de pouvoir réaliser les mesures, l'échantillon à analyser doit se présenter sous forme d'un barreau de longueur comprise entre 25 et 30 mm et d'épaisseur inférieure à 5 mm.

La fréquence de sollicitation imposée est de 1 Hz. Elle correspond à la fréquence de base utilisée pour les échantillons rigides.

Les échantillons testés ont subi deux protocoles de traitement thermique proche de la température de décomposition du p-TSH (120°C) ou au-dessus (160°C) :

- Isotherme à 120°C :
 - Adhésif Vantico non formulé
 - Adhésif Vantico formulé avec 10% de p-TSH
- Isotherme à 160°C :
 - Adhésif Vantico formulé avec 10% de p-TSH (1^{er} passage)
 - Adhésif Vantico formulé avec 10% de p-TSH (2nd passage)

Les échantillons ont été préparés selon le protocole de mélange décrit précédemment et en coulant les formulations dans un moule en PTFE spécialement conçu.

Le programme de température a été le suivant : un isotherme pendant 10min à 35°C, puis une montée en température pour arriver à 120°C (ou à 160°C) avec une rampe de 10°C/min et enfin un isotherme pendant 2h à 120°C (ou à 160°C).

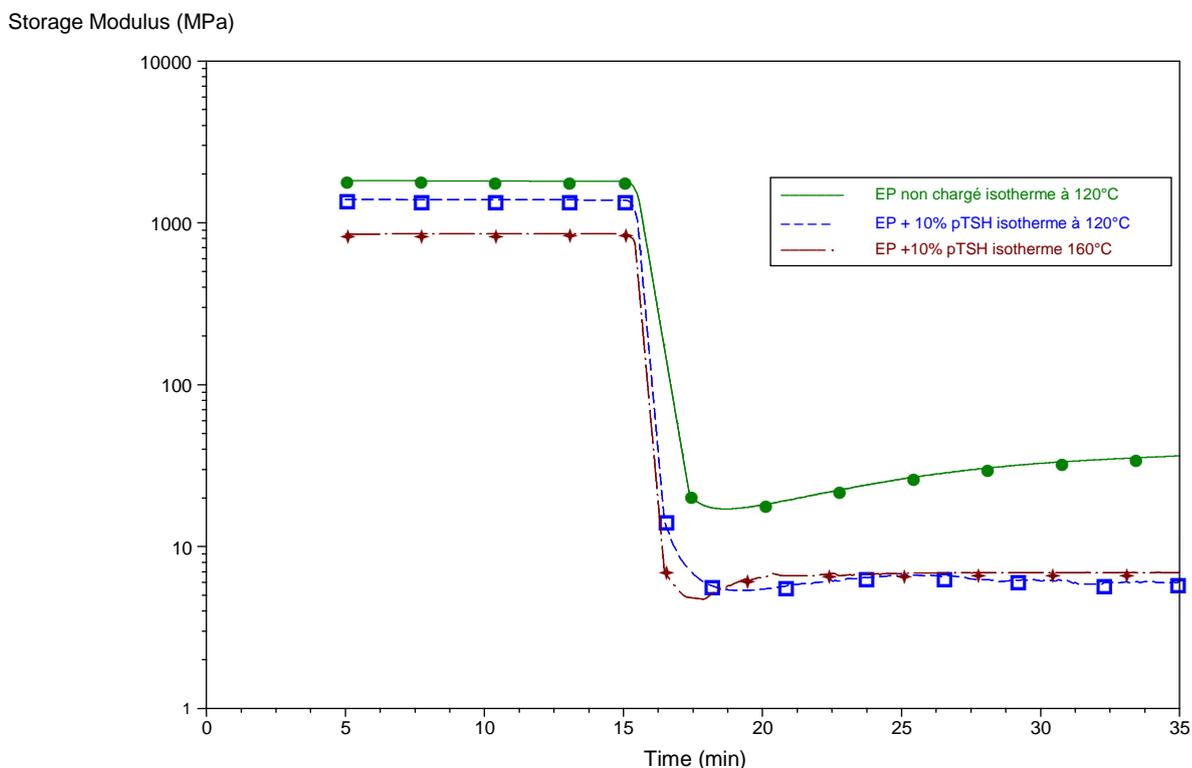


Figure 14a : Superposition des courbes obtenues en DMTA

Storage Modulus (MPa)

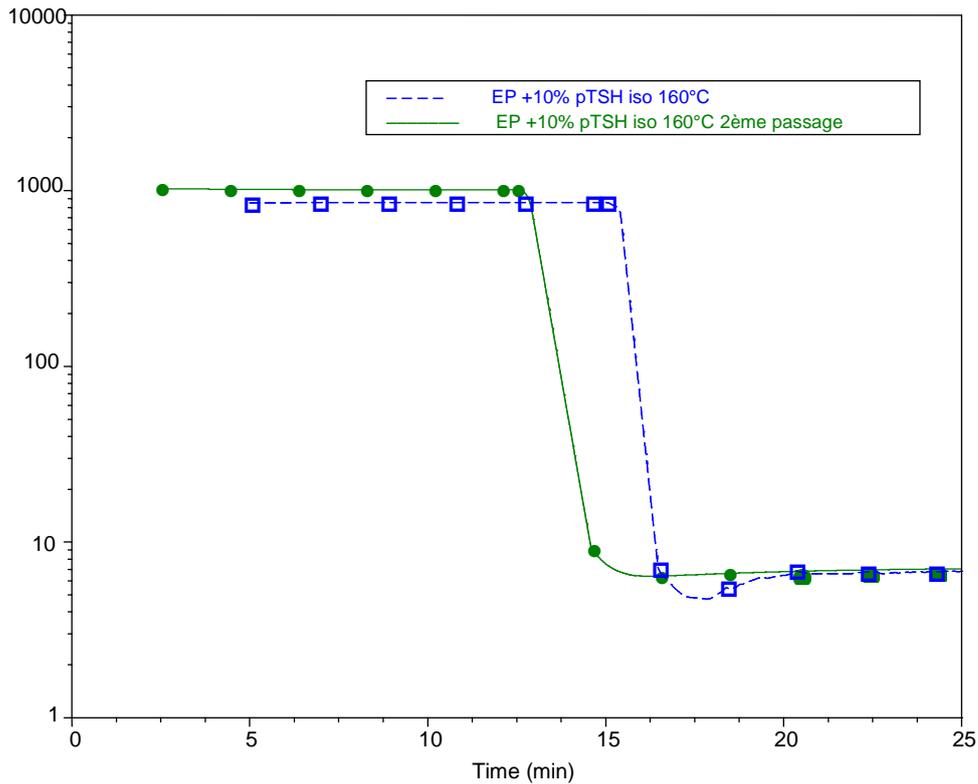


Figure 14b : Superposition des courbes de DMTA (1^{er} et 2^{ème} passage)

Dans un premier temps, que les isothermes aient été réalisés à 120°C ou à 160°C, on peut voir qu'il n'y a pas de différences concernant le module d'élasticité, la chute de sa valeur se situe avant la limite de 120°C, température à laquelle le p-TSH commence à se dégrader.

Par ailleurs, une petite différence est à noter entre les deux formulations chargée et non chargée. Cette différence est sans doute à imputer aux charges.

Enfin, n'ayant pas trouvé de différences au niveau de la perte de module élastique entre l'échantillon formulé avec 10% de p-TSH au 1er et au 2ème passage, on peut en déduire que le phénomène est réversible. La nette diminution du module élastique est due au franchissement du Tg de la résine époxyde et non à l'effet de l'expansion des charges.

Par conséquent, la DMTA, nous permet de conclure que la fragilisation des interfaces et la chute de l'adhérence observée pour les essais de traction-cisaillement n'est pas due à un phénomène volumique. L'action semble se situer uniquement à l'interface. En effet, un phénomène associé à une modification des propriétés de volume sur toute l'épaisseur du joint de colle entrainerait une diminution du module élastique, en raison de l'expansion volumique du p-TSH. Or, comme cette perte de module est simplement due à la transition vitreuse, on

peut en conclure que **le phénomène d'expansion thermique se produit à l'interface substrat/joint de colle.**

L'utilisation d'un microscope optique à lumière polarisée a été l'étape suivante pour confirmer ce processus.

3.2.1.3 Microscope optique polarisant chauffant

Le microscope polarisant ou microscope polariseur-analyseur est un microscope optique muni de deux filtres polarisants, appelés polariseur (entre la source lumineuse et l'échantillon) et analyseur (entre l'objectif et l'oculaire). Il permet d'observer la morphologie des structures cristallines.

Son fonctionnement est basé sur la nature ondulatoire de la lumière. Ces ondulations électromagnétiques se font dans toutes les directions de l'espace (lumière non polarisée).

Après être passée dans le polariseur, la lumière (lumière polarisée non analysée) n'est plus formée que par des ondes vibrant dans un seul plan. Il est possible de faire passer la lumière dans le deuxième filtre, l'analyseur, à nouveau seules les ondes vibrant dans un seul plan peuvent le traverser. Or, les plans du polariseur et de l'analyseur sont perpendiculaires: en l'absence d'échantillon ou dans le cas d'un matériau isotrope (lame de verre par exemple), la lumière traverse le polariseur et ne conserve qu'un plan de vibration. Une fois polarisée ainsi, la lumière ne peut traverser l'analyseur. Dans ces conditions, aucune lumière n'arrive à l'oeil de l'observateur. Si on place un échantillon cristallin (anisotrope) entre le polariseur et l'analyseur, la lumière polarisée traverse l'échantillon dans lequel elle est déviée. A la sortie de l'échantillon, elle vibre à nouveau dans plusieurs directions et ne donne pas d'extinction en sortie de l'analyseur. L'observateur peut alors observer les structures cristallines distinctement des zones amorphes. De plus, le microscope utilisé est équipé d'une platine chauffante programmable (température maximum, vitesse de montée) qui permet le suivi de l'évolution d'un échantillon sous l'effet d'un apport thermique, comme par exemple la détermination d'une cinétique de cristallisation.

L'objectif de la manipulation est de visualiser en direct le processus qui peut conduire à la démontabilité en se focalisant à l'interface d'un assemblage collé. L'utilisation de la platine chauffante permettra d'appliquer un apport thermique à l'échantillon et de suivre l'évolution de l'assemblage dans ces conditions.

On réalise alors des échantillons simples composés d'une lamelle de verre collée sur une lame de verre avec un mélange DGEBA-DETA chargé en p-TSH, comme présenté en Figure 15. Le couple résine DGEBA ((diglycidil éther du bisphénol A, base époxyde) et réticulant DETA (diéthylène triamine) est un bon modèle, car il est représentatif d'un grand nombre de systèmes époxydes et présente une transparence satisfaisante.

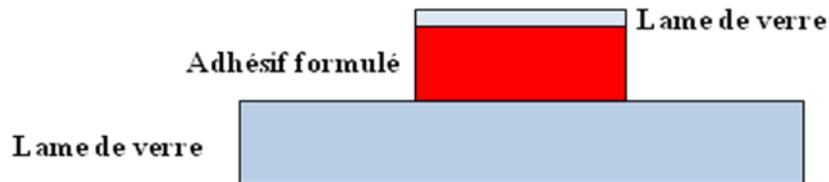


Figure 15 : Schéma du dispositif pour l'analyse par microscopie optique

Les proportions massiques des différents constituants sont les suivantes :

- DGEBA Epikote 828 (Exxon) (masse par équivalent époxyde : 189g) : 100 parts
- DETA (Riedel de Haën) : 11 parts
- P-TSH (Aldrich (grade à 97%)) : 30% du mélange DGEBA-DETA

Le mélange s'élabore comme précédemment, à savoir le mélange des parties de la résine et du réticulant à l'aide d'un mélangeur planétaire, puis l'ajout du p-TSH au mélange en vérifiant visuellement son homogénéité.

Le programme de température choisi est le suivant : montée de 25°C à 160°C à la vitesse de 10°C/min. Ce balayage permettra d'obtenir une activation complète de l'additif, qui se décompose théoriquement vers 120°C.

En jouant sur les réglages du microscope, il est possible de visualiser nettement l'interface entre le joint de colle et la lamelle supérieure et d'observer les phénomènes se produisant dans cette zone qui est, d'après les essais de DMTA, à l'origine de la fragilisation du joint.

Lorsque l'on se place en lumière non polarisée et à un grossissement de 10 fois, on note clairement l'additif qui se présente sous forme de cristaux translucides.

Cette structure cristalline n'évolue pas jusqu'à 90°C. A partir de cette température, on observe leur fusion, phénomène qui est plus évident à observer lorsque l'on bascule sur le mode

polariseur (le passage de l'état cristallin à l'état liquide s'accompagne d'un assombrissement des zones cristallines).

Au fur et à mesure de la fusion des cristaux de p-TSH, on note, à l'interface, l'apparition d'une « flaque » de liquide qui entre en ébullition après quelques instants et donne des bulles de gaz très nettes. Ces bulles de gaz génèrent alors des contraintes entre la colle et le verre et entraînent au final un décollement du substrat que l'on peut clairement observer avec le microscope. En effet, la tranche de la lamelle supérieure sort du plan focal lors du décollement et devient floue, comme illustré sur la Figure 16.

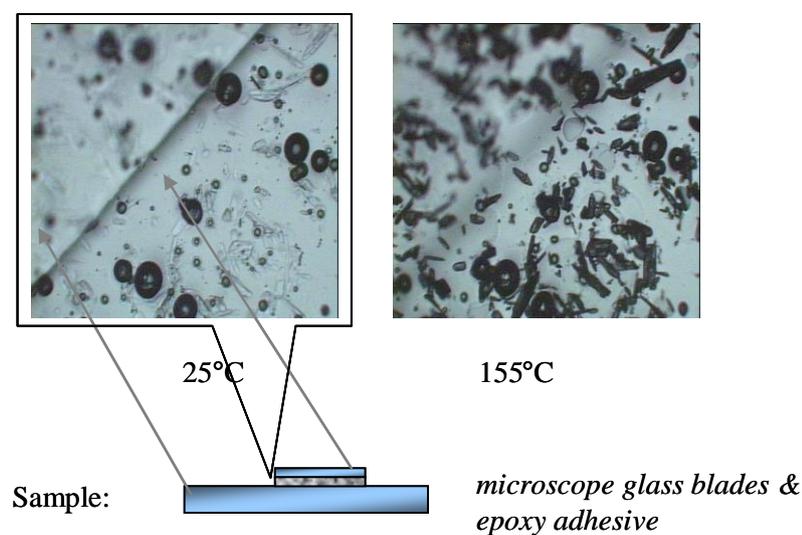


Figure 16 : Résumé des observations microscopiques

Les observations effectuées lors de cet essai sont particulièrement intéressantes, car elles ont permis de suivre visuellement le phénomène de dégradation et de mettre en évidence un mécanisme en deux temps pour le décollement avec un adhésif formulé avec du p-TSH : dans un premier temps, il se produit la fusion de l'additif puis sa migration à l'interface et ensuite sa décomposition qui entraîne le décollement entre le substrat et le joint sous l'effet des gaz générés.

Le comportement observé est naturellement lié aux caractéristiques enthalpiques du p-TSH, confirmées par une Analyse Enthalpique Différentielle (AED). Les mesures ont été réalisées sur un échantillon de p-TSH de 3,194mg en utilisant un programme de température qui, après une stabilisation à 35°C, opère une montée en température avec un rampe de 10°C/min jusqu'à 250°C (Figure 17).

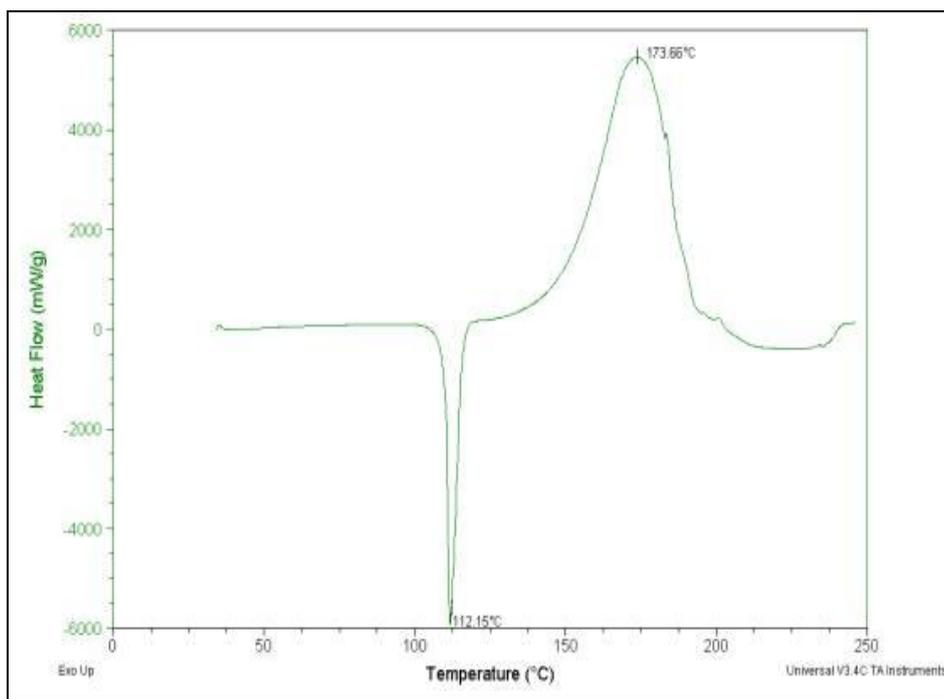


Figure 17 : Thermogramme AED du p-TSH - rampe de 10°C/min de 35°C à 250°C

Le thermogramme obtenu confirme nettement les phénomènes observés en microscopie. On observe en effet un pic endothermique de fusion à 110°C et un pic exothermique de décomposition vers 175°C pour expliquer le mécanisme en deux étapes : la fusion qui peut produire une migration de p-TSH liquide, puis la décomposition pour produire les gaz.

3.2.1.4 Conclusion sur le mode d'action du p-TSH dans des joints polyépoxydes

Les différents essais réalisés ont permis de mettre clairement en évidence le phénomène de fragilisation des interfaces dans le cas de joints structuraux de type polyépoxydes formulés avec du p-TSH.

Contrairement à ce qui pouvait être imaginé en première approximation, sur la base des considérations théoriques, la présence de cet agent d'expansion chimique n'induit pas, lors de sa décomposition, une explosion du joint de colle, mais un décollement interfacial très net entre le substrat et l'adhésif.

Le suivi en température du module élastique du joint en DMTA montre que le joint ne subit pas d'évolution de ses propriétés mécaniques en volume, qui pourrait être occasionnée par un moussage, même à l'échelle micrométrique (obtention d'une mousse microporeuse). Ceci permet donc de réfuter l'hypothèse selon laquelle le joint subirait une déformation dans son volume, sous l'effet des gaz, qui se répercuterait jusqu'à l'interface, pour induire une déformation avec, à la clé, une rupture interfaciale.

Le suivi en température, en utilisant un microscope optique, d'un échantillon de DGEBA-DETA formulé avec du p-TSH permet de confirmer et compléter les conclusions précédentes. En effet, il apparaît clairement que l'additif subit, dans un premier temps, une fusion qui s'accompagne alors de sa migration sous sa forme liquide jusqu'à l'interface. Ensuite intervient la décomposition et l'apparition de contraintes sous l'effet des gaz générés. Le volume de gaz augmente au fur et à mesure de l'activation de l'additif et les contraintes résultantes finissent par atteindre un niveau critique, supérieur aux contraintes maximales acceptables par les forces d'adhérence établies entre le joint et le substrat. La fragilisation de l'interface est alors suffisante pour produire le décollement des substrats.

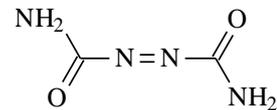
L'observation de ce phénomène soulève naturellement des questions plus fondamentales pour approfondir son explication. En effet, le comportement imaginé au départ des travaux (explosion du joint), et décrit par certains auteurs, n'est pas celui observé. Mais les essais réalisés ne permettent pas de fournir des explications fiables. On peut émettre l'hypothèse que la rigidité de la matrice époxyde joue un rôle majeur, puisque l'additif semble s'expanser préférentiellement dans la région la moins cohésive du joint, son interface avec le substrat. Il existe probablement des paramètres moléculaires et macromoléculaires qui gouvernent la migration de l'additif à l'interface et le déclenchement de la décomposition dans cette zone, mais ces paramètres n'ont pas pu être étudiés en détail au cours de notre recherche et feront vraisemblablement l'objet d'études futures.

Néanmoins, le caractère interfacial de la fragilisation des assemblages structuraux collés dans le cas de formulations contenant du p-TSH est apparu clairement. Cela est une voie qu'il faut explorer qui peut mener à la mise au point de formulation de « primaires démontables » qui peuvent présenter différents avantages par rapport à la modification d'un joint de colle :

- la localisation de la démontabilité sur un des deux substrats préférentiellement (en privilégiant l'enduction d'un seul des deux substrats),
- l'utilisation d'une quantité moindre d'additif.

3.2.2 Etude des joints formulés avec l'azodicarbonamide (ADA)

Rappelons que l'azodicarbonamide (ADA) ou 1,1'-azobisformamide se décompose **vers 220°C**, en libérant environ 230 à 240 ml/g de N₂, CO, CO₂ et de NH₃. Il a pour formule :



Il s'agit ici de présenter les expériences qui ont permis de mettre en évidence les phénomènes en jeu lors du décollement avec un agent d'expansion différent du p-TSH, mais très répandu dans l'industrie, l'azodicarbonamide (ADA). La méthodologie expérimentale utilisée pour mettre en évidence le mécanisme de démontabilité relatif à cet additif est très proche de celle mise en œuvre pour le p-TSH. Les différents essais menés sont présentés dans le paragraphe suivant.

3.2.2.1 Traction simple cisaillement

Comme dans le cas du pTSH, nous avons réalisé des essais préliminaires de démontabilité en reformulant un adhésif couramment utilisé en industrie et qui présente l'avantage d'être peu chargé (ce qui permet d'ajouter l'ADA sans impact majeur sur l'adhésion).

Il convient par ailleurs de noter que l'utilisation de cette technologie peut faire appel à de nouveaux adhésifs, entièrement formulés par RESCOLL, mais elle peut aussi intervenir sur des adhésifs existants et qualifiés pour l'application dans laquelle on souhaite introduire le concept de démontabilité. Il est donc important de vérifier l'efficacité du procédé avec des produits commerciaux.

L'exemple donné dans l'histogramme (Figure 18) correspond à un assemblage aluminium-aluminium collé (norme ISO 4587) avec un polyépoxyde Hysol EA 9396, commercialisé par STRUCTIL (joint de 120 microns). Les substrats, de nuance 6060T6, sont dégraissés à la méthyléthylcétone puis poncés et dégraissés à nouveau. La cuisson des éprouvettes se fait en 1h à 65°C. La température d'activation du procédé est ici de 200°C. Ces essais ont été réalisés avec un pourcentage massique de 30% d'ADA (par rapport à la masse de colle), car les essais menés avec le pTSH introduit dans des mêmes proportions ont donné un bon niveau de démontabilité.

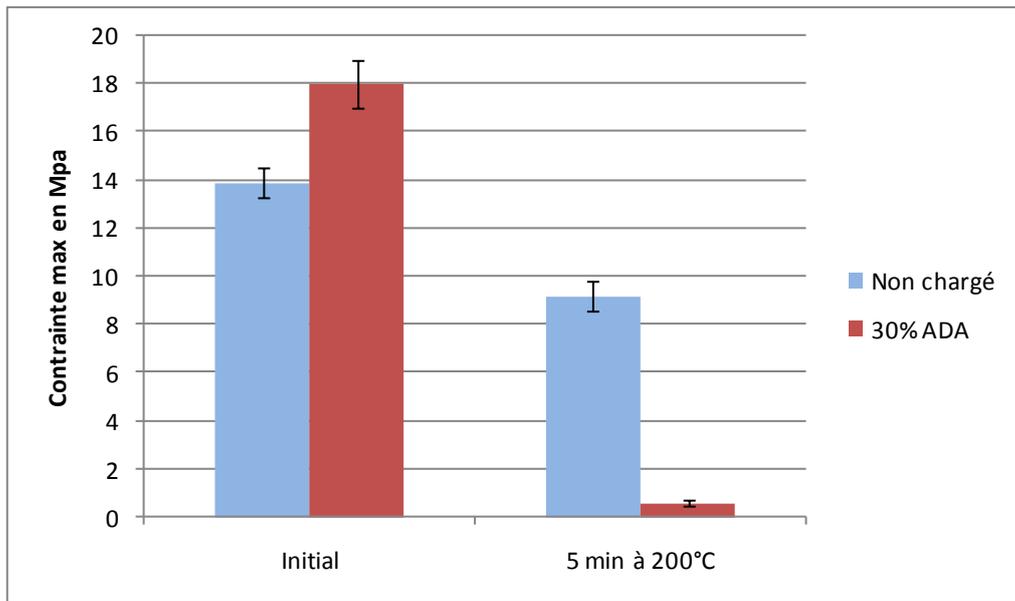


Figure 18 : Démontabilité avec l'azodicarbonamide

Les faciès de rupture observés sont regroupés dans le Tableau ci-dessous.

	Avant activation	Après activation
Non chargé	AF	AF
30% ADA	Majoritairement CF	AF

Ces résultats montrent clairement que l'adhésion résiduelle après activation est très faible, ce qui prouve que l'additif a bien joué son rôle. On peut par ailleurs noter l'effet renforçant que semble exercer les charges sur l'adhésif (18, 14MPa, respectivement avec et sans l'ADA). Ceci est logique, car cette formulation d'adhésif est rarement utilisée dans l'industrie sans l'ajout de charges spéciales, notamment pour la conduction thermique.

Comme pour le système avec le p-TSH, le faciès de rupture après activation est interfacial, ce qui laisse à nouveau supposer que le phénomène de démontabilité est lié à une fragilisation de l'interface. Il convient alors de vérifier ce point en utilisant la même méthodologie que celle mise en œuvre précédemment.

3.2.2.2 Flexion 3 points

Comme la DMTA utilisée précédemment, les essais de flexion 3 points permettent de suivre les propriétés mécaniques du joint de colle. Le principe de cet essai est présenté Figure 19. L'idée est la même que pour le cas précédent (joints formulés avec p-TSH) ; il s'agit de vérifier que le joint ne présente pas de perte de ses propriétés mécaniques après activation, phénomène pouvant traduire un moussage de la matrice.

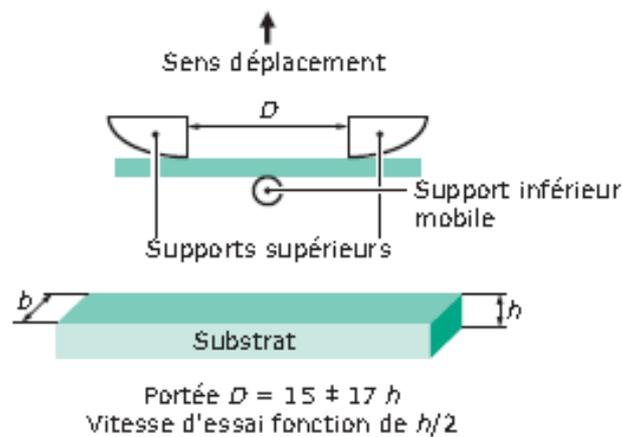


Figure 19 : Principe des essais de flexion 3 points

Les échantillons de flexion sont constitués de barreaux d'adhésif chargés avec l'additif, comme pour la DMA. On utilise, pour leur réalisation, un mélange identique à celui employé pour les essais de simple cisaillement (colle Hysol EA 9396 et 30% ADA) que l'on coule dans un moule en PTFE dédié à cette application. La réticulation se fait en 1h à 65°C.

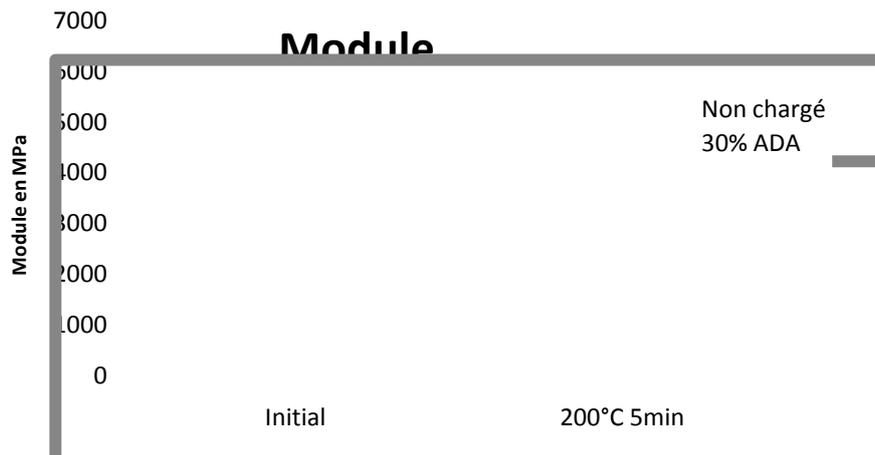


Figure 20 : Effet de l'ADA sur le module de flexion

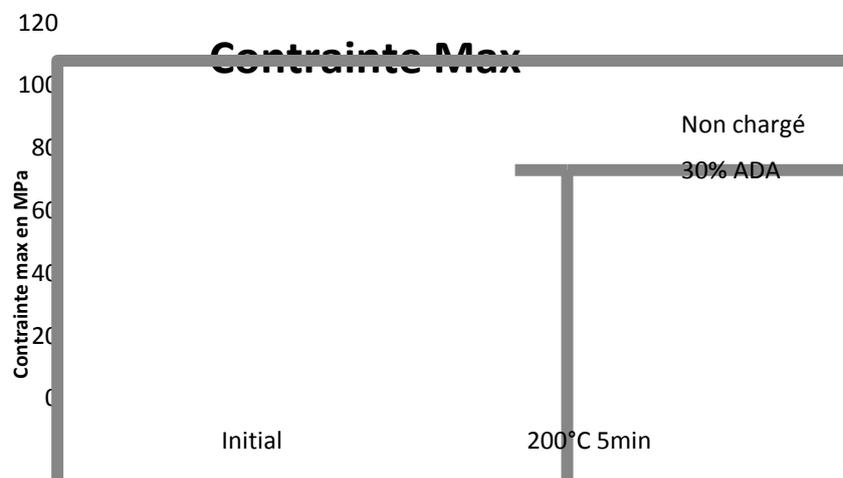


Figure 21 : Effet de l'ADA sur la contrainte maximale

L'ajout d'ADA dans le joint de colle entraîne une diminution de la contrainte maximale mais ne semble pas affecter le module de flexion. L'étude des échantillons avant et après activation (5min à 200°C) permet d'observer différents phénomènes. Tout d'abord, les échantillons non chargés présentent, après le traitement thermique, une augmentation des paramètres mesurés. Ce comportement est la traduction directe du recuit de l'adhésif qui entraîne une post-réticulation des chaînes. Dans le cas des formules chargées, on n'observe pas de diminution des valeurs ; au contraire, on note même un léger effet du recuit sur la valeur du module.

Ces résultats semblent donc indiquer que le joint ne subit pas de moussage puisque les échantillons ne présentent pas de perte de leurs propriétés en flexion, notamment le module. Ceci permet de conclure que le décollement ne résulte pas de l'expansion du joint. En effet,

on peut penser, comme pour le p-TSH, que le joint de colle s'expande sous l'effet du gaz, fortement comprimé dans son volume, ce qui engendrerait une déformation de l'interface et les contraintes seraient telles que l'interface se trouverait fragilisée.

Le caractère interfacial de la démontabilité a pu être confirmé et on voit qu'il ne résulte pas de l'expansion du joint. Il ne reste qu'une possibilité, celle de l'action des gaz à l'interface, mais rien n'indique que le mécanisme de décollement soit identique à celui mis en évidence avec le p-TSH.

3.2.2.3 Analyse enthalpique différentielle

L'utilisation de la DSC nous permet de vérifier si l'ADA agit de la même manière que le p-TSH ou si son mode d'action est différent. Un échantillon de 1,41mg d'ADA a été soumis à une rampe de température de -50 à 300°C, à la vitesse de 10°C/min. Le thermogramme obtenu est présenté Figure 22.

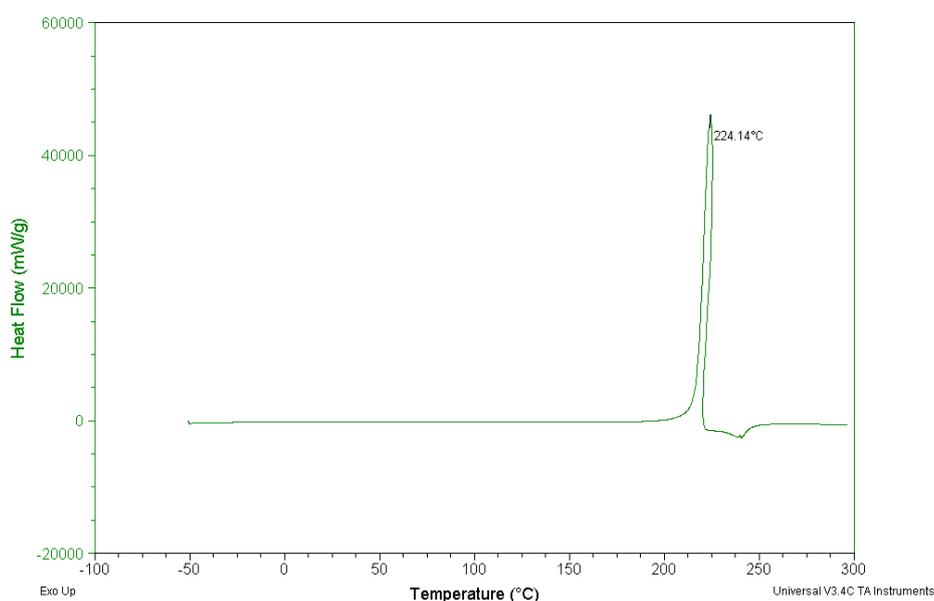


Figure 22 : DSC de l'azodicarbonamide

On note, comme pour le p-TSH, un pic exothermique de décomposition situé cette fois autour de 220°C. Cependant l'analyse thermique du composé ne révèle aucun signal relatif à une fusion avant celui correspondant à la dégradation du composé comme illustré en Figure 23.

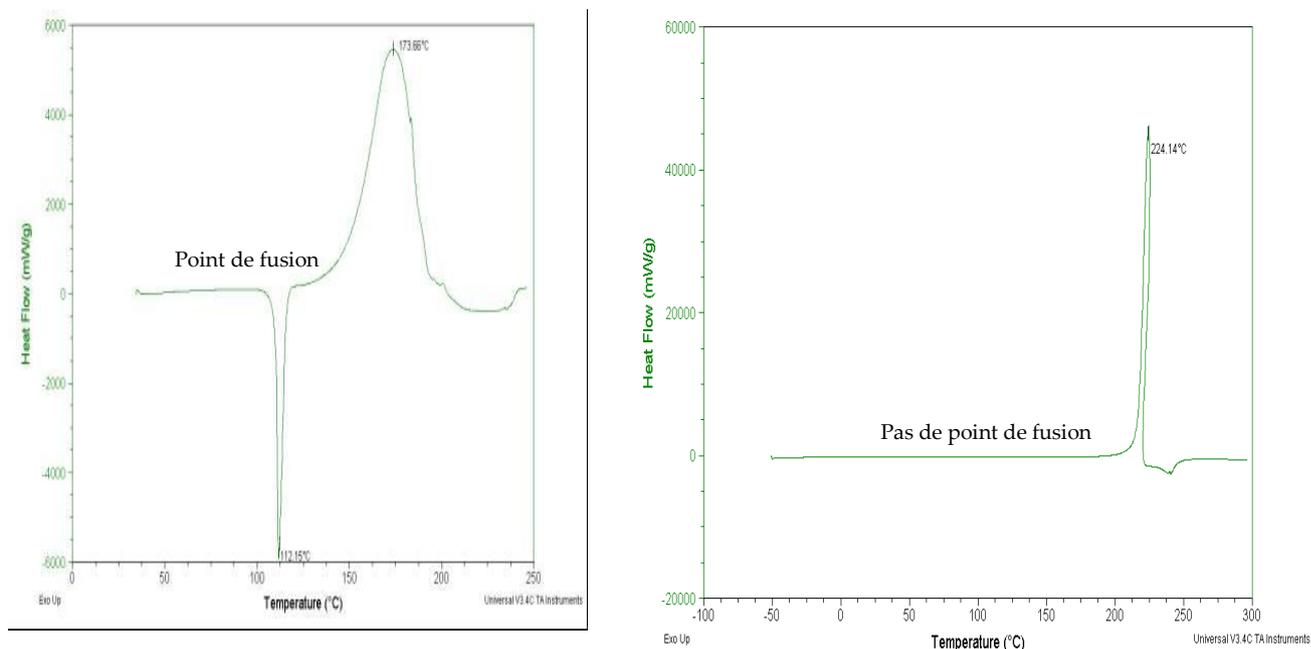


Figure 23 : Comparaison des thermogrammes de la pTSH et de l'ADA

Cette différence essentielle entre les deux composés implique que la démontabilité qui peut être provoquée par la dégradation de l'ADA suit un mode d'action différent de celle du p-TSH. Si le produit ne peut migrer à l'état liquide à l'interface, il ne reste qu'une seule possibilité pour expliquer la chute d'adhérence identifiée plus avant : l'additif s'active dans la masse et les gaz produits migrent à l'interface pour ensuite y induire les contraintes. C'est la concentration des gaz vers l'interface qui induit sa fragilisation.

Dans le cas du p-TSH, il a été facile de visualiser l'action de l'additif et des gaz émis en utilisant un microscope. Pour l'ADA, l'absence de passage à l'état liquide complique les analyses, ce qui nous contraint à utiliser d'autres techniques pour caractériser le rôle des gaz issus lors de la décomposition. Les différents essais présentés dans le paragraphe suivant ont été réalisés pour cela.

3.2.2.4 Mise en évidence de l'action des gaz : bain de paraffine et thermogravimétrie

Sachant que le composé étudié libère un volume important de gaz en se dégradant, il a été possible de visualiser le dégagement gazeux au moyen d'une éprouvette immergée dans un

bain d'huile thermostaté. Nous avons montré que des bulles de gaz sont libérées et traversent aisément l'épaisseur du joint, qui ne joue pas le rôle de barrière imperméable comme nous aurions pu l'imaginer.

La première technique utilisée pour mettre en évidence le devenir des gaz de décomposition est très simple. On réalise des échantillons du même type que ceux utilisés en flexion et on les plonge dans un bain d'huile thermostaté à 200°C (Figure 24). Après quelques dizaines de secondes, on observe un dégazage de plus en plus intense de l'échantillon caractérisé par des bulles naissant à la surface du barreau pour finalement venir éclater en surface du bain.

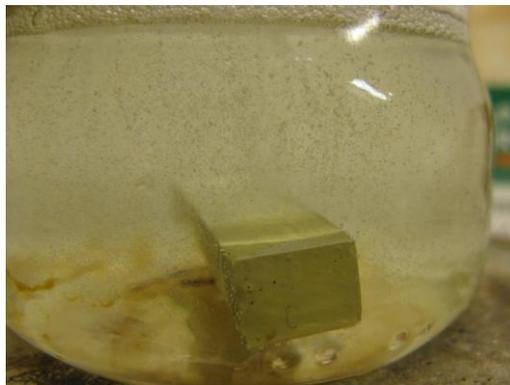


Figure 24 : Barreau d'époxyde formulé dans un bain d'huile silicone thermostaté

Ce résultat est très intéressant, car il confirme en partie l'hypothèse proposée un peu plus haut, à savoir l'apparition de gaz à l'interface pendant l'activation. Cependant, il ne permet pas de confirmer le fait qu'il y ait migration des gaz produits dans le volume jusqu'à l'interface. Rien n'indique en effet que les bulles observées ne soient pas seulement issues des particules d'additifs en surface ou proches de la surface. Il nous est apparu important d'explorer cette voie et de trouver un moyen de mesurer la proportion d'additif activé lors du traitement thermique de l'échantillon.

Le suivi de la perte de masse de l'échantillon en température (en étuve à 200°C) nous a permis de calculer la proportion d'additif activé. Pour cela, on mesure dans un premier temps la perte de masse maximale de l'additif à la même température, en utilisant l'Equation 1, et on suit ensuite l'évolution de la masse de l'échantillon (joint de colle chargée) à 200°C, on note alors sa perte de masse maximale.

$$\% \Delta m = \frac{|m_{initiale} - m_{finale}|}{m_{initiale}} \times 100$$

Équation 1 : Calcul du % perte de masse

On obtient la masse d'additif contenue dans l'échantillon avec l'Equation 2 puis l'Equation 3.

$$m_{éch} = m_{adh} + \frac{30}{100} m_{adh} \text{ avec } m_{éch} : \text{masse de l'échantillon et } m_{adh} : \text{masse de l'adhésif}$$

Équation 2 : Calcul de la masse d'adhésif dans l'échantillon

$$m_{ADA} = m_{éch} - m_{adh} \text{ avec } m_{ADA} : \text{masse de l'ADA dans l'échantillon}$$

Équation 3 : Calcul de la masse d'ADA dans l'échantillon

Lorsque l'on active l'échantillon, la perte de masse mesurée est uniquement liée à la décomposition de l'ADA, ce que nous avons vérifié en effectuant le même essai sur des barreaux d'adhésif non chargé ce qui donne une perte de masse nulle dans les mêmes conditions. **La perte de masse de l'échantillon est donc uniquement la perte de masse de l'ADA.** Il est possible de déterminer la proportion d'additif activé au sein de l'échantillon.

On calcule donc en premier la perte de masse maximale de l'échantillon avec l'Equation 4.

$$\Delta m = m_{initiale} - m_{finale}$$

Équation 4 : Calcul de la perte de masse

On calcule ensuite la perte de masse théorique que l'on devrait mesurer dans le cas d'une activation complète de l'additif dans l'échantillon, on emploie pour cela l'Equation 5.

$$\Delta m_{th} = \% \Delta m_{ADA} \times m_{ADA} \text{ avec } \% \Delta m_{ADA} : \% \text{ perte de masse maximal de l'ADA}$$

Équation 5 : Calcul de la perte de masse théorique

On confronte enfin la perte de masse théorique à la perte de masse mesurée et on obtient le taux d'additif activé au sein de l'échantillon (Equation 6).

$$\%_{activation} = \frac{\Delta m}{\Delta m_{th}}$$

Équation 6 : Calcul du taux d'additif activé dans l'échantillon

Les essais réalisés ont permis de mesurer une perte de masse de l'échantillon après activation de 0,135g. Si on rapporte cette valeur à la masse d'ADA contenue dans l'échantillon (0,475g) et au pourcentage de perte de masse maximal de l'ADA (mesuré comme étant égal à 39% à 200°C), il est possible de calculer un taux d'additif activé d'environ **73%**. Il est alors évident que cette valeur tient compte des molécules d'ADA activées non seulement dans les zones proches de l'interface du joint mais surtout dans une grande partie du volume du joint.

Il y a en fait une action coopérative des gaz générés par une partie de l'additif contenu dans le volume et ces gaz migrent ensuite à l'interface où ils vont générer des contraintes et provoquer le décollement du joint. Cette étude reste à être complétée par des analyses en microscopie électronique à balayage pour visualiser la formation puis la migration des bulles. Par manque de temps, ces études n'ont pas pu être menées.

Toutefois, nous avons donc pu mettre en évidence un deuxième mécanisme d'action toujours basé sur le procédé breveté par RESCOLL qui couvre la « migration vers l'interface et création d'une couche de faible cohésion » [3]. Ceci permet théoriquement d'étendre le procédé à d'autres agents d'expansion, ce qui rend la technologie brevetée par RESCOLL sous le nom commercial INDAR, plus polyvalente.

3.3 Formulations de primaires démontables – Essais préliminaires

Dans les paragraphes suivants, nous allons étudier la possibilité de transposer la technologie qui fait appel à des formulations d'adhésifs structuraux de type polyépoxyde à de nouvelles formulations dite de « primaires démontables ». Différentes formulations ont été étudiées afin d'obtenir diverses formulations capables de satisfaire des activations à différentes températures. Ainsi, nous utiliserons 3 agents d'expansion chimiques : le p-TSH (activable à 120°C), l'ADA (activable à 200°C) et de l'ADA dite « accélérée » (ADAacc activable à 160°C). Après avoir établi les formulations type, nous allons étudier l'influence de différents paramètres mis en jeu tels que la température de réticulation, la concentration d'additif, la nature des solvants ou l'épaisseur des couches de primaire.

Le concept est de générer ; après l'activation des additifs concentrés dans une fine couche de primaire, à l'interface entre le substrat et le joint de colle, une zone de faible cohésion.

3.3.1 Formulation d'un primaire démontable avec PTSH, activable à 120°C

3.3.1.1 Généralités

On a vu précédemment que le p-TSH est un additif très intéressant pour la démontabilité des joints structuraux à base de polyépoxydes car il permet d'initier la fragilisation d'assemblages collés pour des températures relativement douces, de l'ordre de 120°C. Ceci pourrait s'avérer utile pour le démontage de certains substrats sensibles à la température.

Nous avons décidé d'étudier une formulation de primaire à base de DGEBA/DETA/p-TSH et d'évaluer l'influence de différents paramètres sur la mise en œuvre de la formulation et ses propriétés en termes d'adhésion et de démontabilité.

La caractérisation mécanique des assemblages a été réalisée sur des éprouvettes de traction-cisaillement en simple recouvrement en utilisant des substrats en aluminium et un adhésif polyépoxyde bi-composant commercial (SW 7240 - 3M) dont la réticulation complète peut s'effectuer en 1h à 65°C. Les substrats sont simplement dégraissés à la méthyléthylcétone puis poncés et dégraissés de nouveau.

3.3.1.2 Choix du solvant

Il est nécessaire de dissoudre l'ensemble des constituants des formulations dans un solvant afin de pouvoir enduire la surface des substrats dans le respect des règles d'utilisation des primaires. Le choix du solvant est déterminant dans toute formulation de primaire. Dans notre cas, il faut assurer une dispersion correcte du p-TSH et que le mélange obtenu puisse être déposé sur le substrat sous forme d'un film fin, sans augmentation de la viscosité ni réaction chimique non contrôlée. Des études ont été menées pour choisir le meilleur solvant et pour optimiser la tenue à la rupture ainsi que la fragilisation aisée des éprouvettes collées.

Notre première sélection de solvants a été la suivante : toluène, éthanol et tétrahydrofurane (THF). Le p-TSH est connu pour réagir facilement par sa fonction hydrazide avec les cétones et également avec les aldéhydes (par réaction de condensation) en se transformant en hydrazone de sulfonyl comme illustré Figure 25. L'acétone et la méthyléthylcétone ne peuvent donc être envisagées *a priori*, mais nous avons tout de même souhaité tester ces solvants.

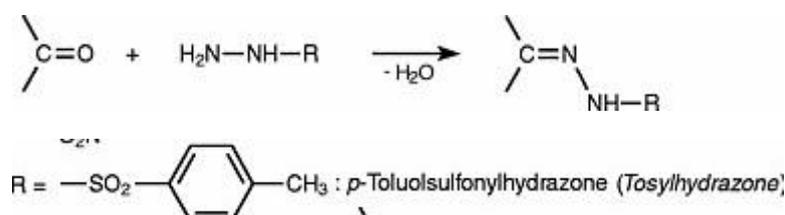


Figure 25 : Réaction du p-TSH avec les cétones

Dans un premier temps, nous avons réalisé de simples applications des différents mélanges sans réaliser d'assemblage pour évaluer la capacité des formulations à s'étaler sur les surfaces d'aluminium.

Les différents mélanges présentent un extrait sec de 80% en masse et 30% de p-TSH par rapport au couple DGEBA/DETA. Nous avons vérifié que l'additif est complètement dissous dans le mélange et que les viscosités des différentes formules sont identiques avec ou sans p-TSH et sont bien adaptées à une application au pinceau. Des éprouvettes de collage ont été réalisées pour vérifier la tenue mécanique et la démontabilité des différents primaires après 5 minutes à 120°C.

Les primaires réalisés par nos soins ont été réticulés pendant 24 heures à température ambiante, puis les assemblages ont ensuite été placés 1 heure à 65°C pour réticuler l'adhésif, ce protocole permet par ailleurs de compléter la réticulation du primaire. Cela veut dire que le primaire est réticulé avant que l'adhésif ne soit déposé sur la surface.

Un lot de cinq éprouvettes non activées et un lot de cinq éprouvettes activées 5 minutes à 120°C ont été testés en traction cisaillement pour chaque primaire qui diffèrent par le solvant dans lequel ils sont solubilisés. Les résultats obtenus sont présentés Figure 26.

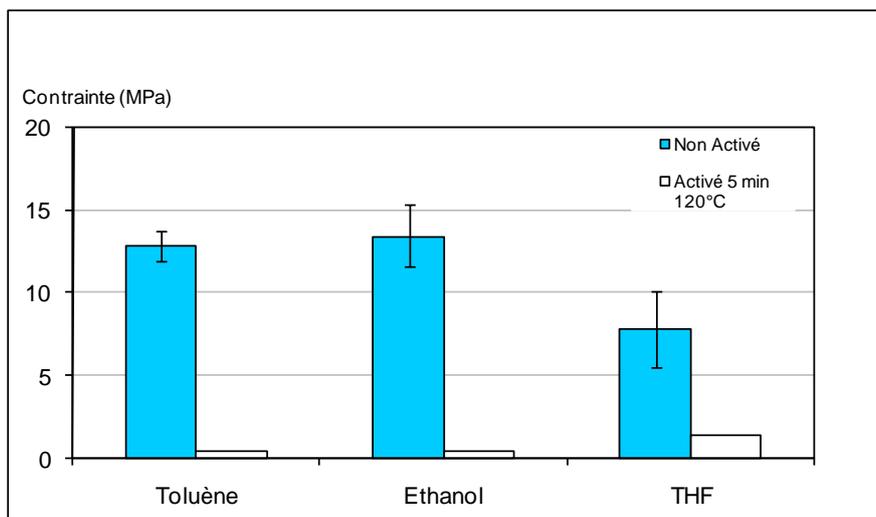


Figure 26 : Effet du solvant sur le comportement en cisaillement

Le toluène et l'éthanol présentent les meilleurs résultats, car les éprouvettes montrent une contrainte maximale supérieure ou égale à 10MPa. Les éprouvettes réalisées avec des primaires dissous dans le THF ont toutes conduit à des tenues mécaniques trop faibles et ainsi le THF n'a pas été retenu comme solvant des formulations.

Pour les primaires dissous dans le toluène et dans l'éthanol, d'excellents résultats après activation sont obtenus : les éprouvettes cassent dans les mords avec des ruptures adhésives à l'interface substrat/primaire, similaires aux ruptures observées lors de l'étude préliminaire sur les joints de colle. Toutefois, étant donné les problèmes liés à l'utilisation du toluène, notamment en termes de toxicité, il est plus judicieux d'utiliser l'éthanol comme diluant du primaire. Tous les essais menés par la suite avec un primaire à base de p-TSH font appel à ce solvant.

Comme le montrent les tests mécaniques (Figure 27), les ruptures obtenues avant et après activation sont respectivement de nature cohésive dans le joint et de nature interfaciale entre le substrat et le primaire. La surface obtenue est donc propre sans trace du joint ni de primaire, ce qui traduit une grande efficacité du protocole.

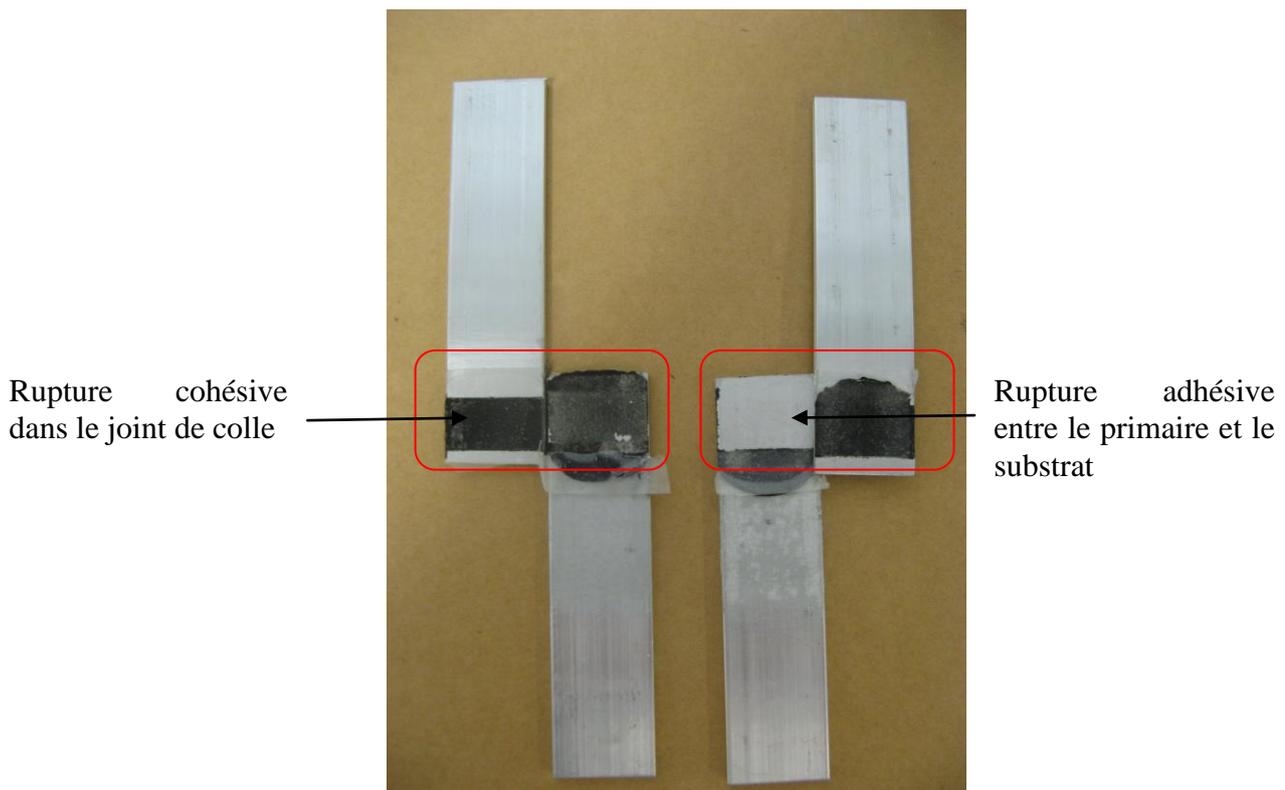


Figure 27 : Faciès de rupture du primaire éthanol avant et après activation

Avant activation, les faciès obtenus sont très satisfaisants, car les éprouvettes non activées présentent des ruptures cohésives dans le joint de colle.

De plus, on remarque sur la Figure 28 que l'activation du primaire se traduit par l'apparition de cavités entre le primaire et le substrat, comme expliqué précédemment. Ces cavités apparaissent après l'étape de fusion/migration du p-TSH à l'interface, c'est-à-dire au moment où l'additif se décompose et génère des gaz qui vont former des poches. On peut alors penser que ces poches coalescent et créent alors de plus grandes cavités qui entraînent des contraintes assurant le décollement entre le primaire et l'aluminium.

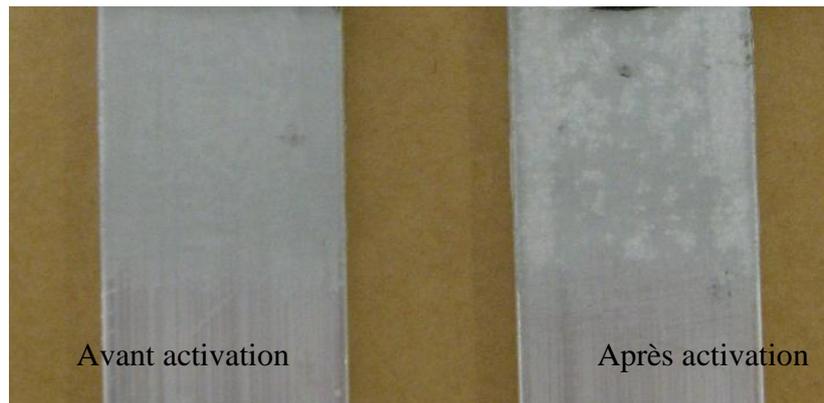


Figure 28 : Cavités créées sous le primaire après activation

3.3.1.3 Influence de la concentration en p-TSH

Les essais précédents ont tous été réalisés avec une proportion importante de p-TSH. Il nous a paru alors intéressant d'évaluer si l'on pouvait diminuer la quantité d'additif introduit tout en conservant de bonnes propriétés de démontabilité (contrainte résiduelle basses et ruptures adhésives à l'interface substrat-primaire). La concentration massique du p-TSH qui était de 30% du mélange DGEBA/DETA a été ramenée à 10% dans ce même mélange. Les éprouvettes ont été activées 5 minutes à 120°C. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 29.

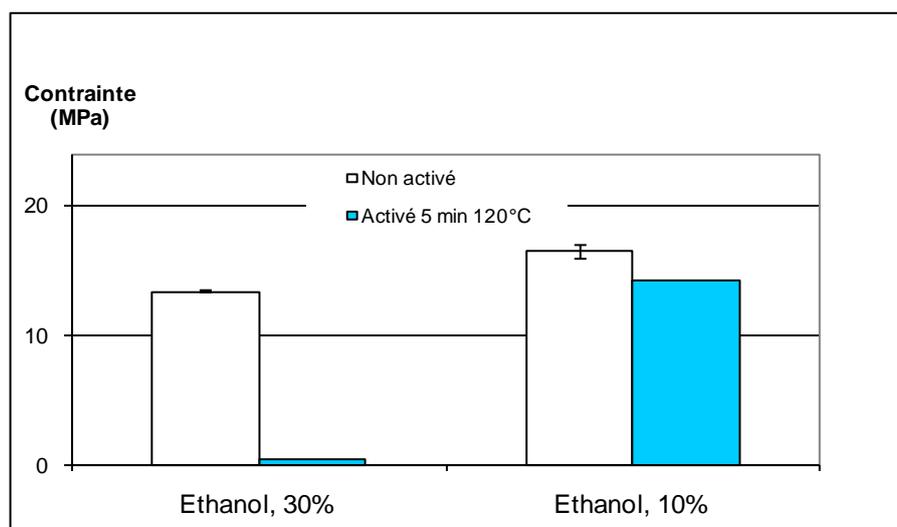


Figure 29 : Effet du % pTSH dans le primaire

Les résultats obtenus avec les deux primaires qui diffèrent uniquement par la quantité d'additif nous permettent de conclure que la concentration de 10% p-TSH par rapport au couple DGEBA/DETA est trop faible pour obtenir une bonne démontabilité : les forces interfaciales restent trop élevées et les faciès de rupture après activation sont cohésifs dans le joint (rappelons que ce résultat n'est pas surprenant étant donné que le système DGEBA/DETA est un excellent adhésif). Il y a donc une concentration critique d'additif à incorporer dans le mélange en deçà de laquelle la démontabilité ne s'effectue pas. On peut naturellement supposer que dans ce cas, le volume de gaz libéré à l'interface est insuffisant pour générer les contraintes à l'origine du désassemblage. On restera donc à une concentration de 30% du mélange DGEBA/DETA, mais des essais analogues pourraient être menés sur des formules intermédiaires, comme 20% en masse par exemple.

3.3.1.4 Influence de la température de réticulation

Comme tout adhésif réactif, le couple DGEBA/DETA, qui constitue la matrice du primaire, est très sensible aux conditions de réticulation, que ce soit en termes de température ou de temps. Cette sensibilité peut se traduire par de grands écarts de comportement, avec une variation des contraintes à la rupture et éventuellement un changement des faciès de rupture.

Pour évaluer cet impact, nous avons réalisé des éprouvettes, réticulées uniquement à température ambiante (nous avons donc supprimé le passage en étuve), avec du primaire formulé avec 30% de p-TSH. Comme précédemment, nous avons testé les éprouvettes avant activation et après 5 minutes à 120°C. Les différentes valeurs de contraintes mesurées sont regroupées Figure 30.

Naturellement, nous aurions dû compléter ces résultats par une étude en AED pour connaître le temps nécessaire pour une réticulation complète en étuve et à température ambiante. Une étude exhaustive basée sur cette technique d'analyse et l'utilisation de logiciels spécifiques aurait pu permettre la définition de cycles de réticulation optimisés basés sur une succession de rampe et de paliers à des températures bien précises. *Mais les modèles intégrés dans les logiciels disponibles n'ont pas permis cette analyse.*

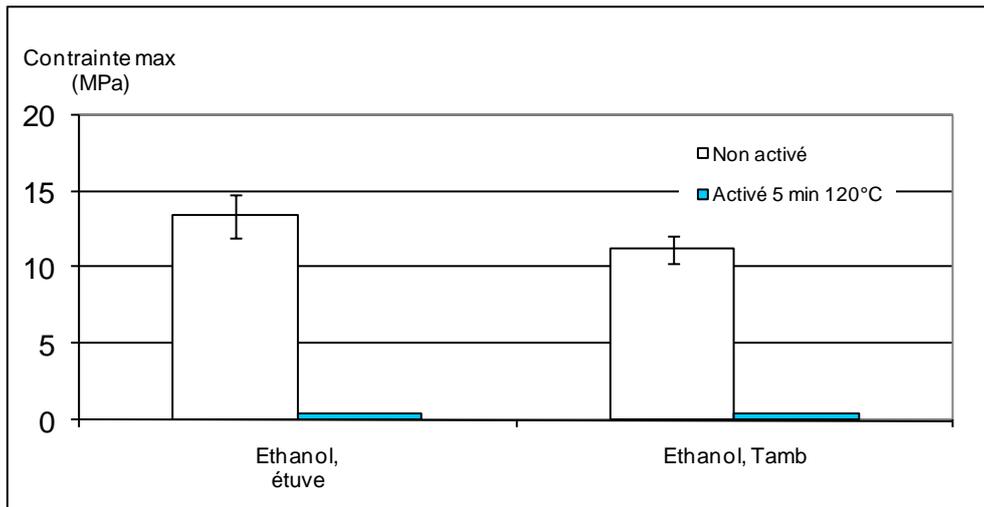


Figure 30 : Effet de la température de réticulation sur la tenue des assemblages (30% de pTSH dans la formulation)

On remarque que, dans les conditions testées, la température a une très faible influence sur la tenue mécanique des assemblages collés avec le « primaire démontable » puisque la passage en étuve de l'assemblage ne permet d'augmenter que de 10% les contraintes maximales mesurées.

En revanche, l'étude des faciès de rupture apporte un précieux complément d'information. Les échantillons réticulés à température ambiante présentent en effet des ruptures cohésives dans le primaire pour les échantillons activés ainsi que des ruptures à l'interface joint/primaire pour les échantillons non activés. De plus, même si les forces nécessaires pour séparer les substrats sont faibles, il reste du primaire collé sur le substrat. L'explication la plus plausible est que le primaire n'est pas assez réticulé, ce qui peut expliquer les ruptures cohésives avant activation (le primaire est le point de faiblesse du collage, la rupture se produit alors préférentiellement à son niveau) et les traces de primaires résiduelles après activation (le primaire n'est pas assez rigide et une partie des gaz arrive à diffuser au sein de l'épaisseur du primaire, ce qui lui fait perdre toute sa cohésion).

Ainsi, il est préférable de réticuler le primaire pendant 24h à température ambiante puis de réticuler l'adhésif pendant 1h à 65°C. Le cycle de 24h à température ambiante suivi de 1h à 65°C apporte une meilleure réticulation du primaire et accroît l'efficacité du démontage pour un meilleur confinement des gaz générés dans cette interface, confinée dans un primaire plus rigide.

3.3.1.5 Influence de l'épaisseur du primaire

L'application du primaire sur le substrat au pinceau, qui ne permet pas de contrôler précisément l'épaisseur déposée, a été optimisée afin de garantir une bonne reproductibilité.

L'objectif des essais présentés dans ce paragraphe a été d'évaluer la contribution de l'épaisseur de primaire sur les contraintes mesurées en cisaillement sur les assemblages. La méthode utilisée pour évaluer l'épaisseur est simple, une surface de 60 x 25 mm est définie sur laquelle le primaire est déposé. On pèse le substrat d'aluminium avant et après la dépose. On connaît ainsi la masse de primaire déposée, la masse volumique du mélange est assimilée à celle de l'eau et cela permet d'estimer l'épaisseur déposée. Cette méthode est un peu approximative mais donne une analyse qualitative de l'influence de l'épaisseur du primaire. Les mesures ont été réalisées sur les éprouvettes mesurant l'influence de la température de réticulation. Les résultats obtenus sont présentés Figure 31.

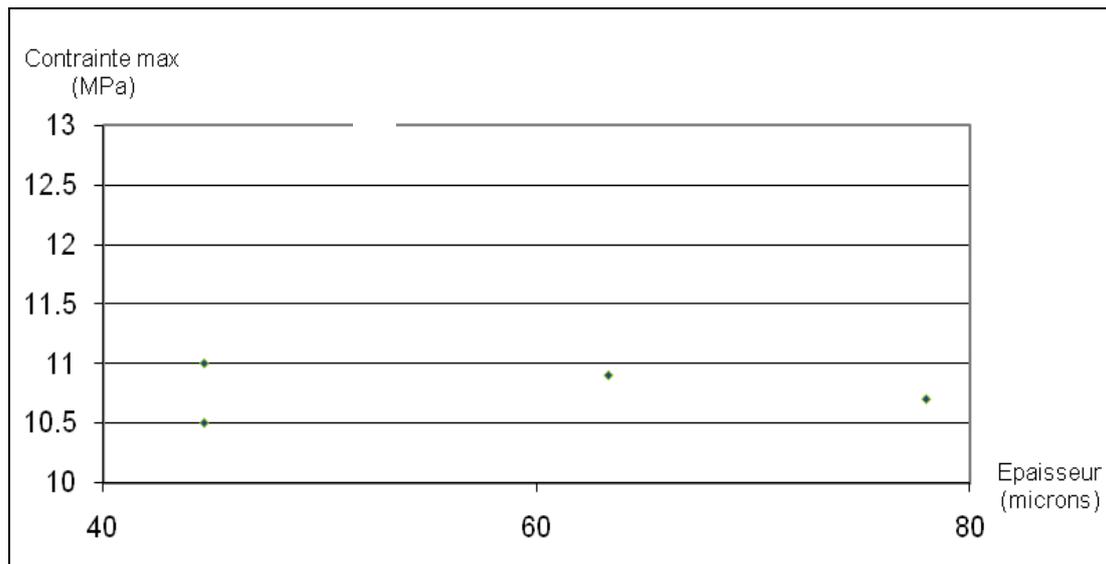


Figure 31 : Influence de l'épaisseur du primaire sur la tenue en traction cisaillement

Les résultats obtenus montrent que l'épaisseur du primaire n'a pas d'influence sur la tenue mécanique de l'assemblage.

3.3.1.6 Conclusion sur la formulation étudiée

La première formulation de primaire activable à 120°C est donc la suivante :

- Solvant : éthanol
- 30% PTSH en masse/DGEBA+DETA
- 80% extrait sec
- Cycle de température : primaire 24h à Tamb puis primaire+colle 1h à 65°C
- Application au pinceau

Qui permet un démontage du à la fragilisation d'une interface localisée dans le primaire.

3.3.2 Formulation de primaires contenant de l'ADA, activables à 160°C et 200°C

La partie précédente a concerné la formulation d'un primaire à base de p-TSH permettant de démonter les assemblages après passage en étuve à 120°C pendant 5 minutes. Les résultats obtenus sont très intéressants, mais de nombreuses applications ne peuvent malheureusement pas faire appel à ce primaire, notamment lorsque la réticulation de l'adhésif doit se faire autour de 100°C ou lorsque les températures de service de l'assemblage sont trop élevées.

Un pare-brise automobile, par exemple, doit pouvoir résister à une température de 115°C pendant 30 minutes. On comprend aisément que, dans ce cas, la décomposition du p-TSH, qui s'appuie sur un phénomène à 120°C, a de fortes chances de se produire. La cinétique de réaction doit être ainsi prise en compte, car sur des temps longs la décomposition peut se produire à des températures bien inférieures à celles qui correspondent à la température de fonctionnement.

Ce constat conduit à une évidence, la multiplicité des applications et des températures de service impose de développer d'autres systèmes de « primaires démontables », de manière à couvrir une gamme étendue de températures d'activation, et de répondre ainsi à un plus grand nombre de cas industriels. Les essais présentés par la suite, sur des primaires activables à 160 et 200°C, répondent à cet objectif.

3.3.2.1 Formulation du « primaire 160 » : primaire à base d'ADA accélérée (ADAacc)

Cet additif est un mélange d'azodicarbonamide (ADA) et d'oxyde de zinc qui joue le rôle d'accélérateur et permet une diminution de la température de décomposition. On passe alors d'une décomposition située autour de 200-220°C à une décomposition dès 160°C, ce qui permet aux utilisateurs de ce mélange (producteurs de plastiques moussés notamment) de disposer d'un produit applicable à toute une gamme de matériaux polymères, des polycarbonates aux PVC. Le produit utilisé dans cette partie de l'étude est d'ailleurs un produit commercial composé de 60% d'ADA et 40% d'oxyde de zinc. D'autres solutions sont revendiquées dans la littérature pour catalyser la décomposition de l'ADA (oxydes métalliques, urée, ...), mais peu d'informations sont disponibles sur les mécanismes correspondants.

Dans un premier temps, une composition similaire à celle du primaire contenant le p-TSH a été testée. Le mélange obtenu est instable : des bulles se forment en surface et il est impossible de déposer un film fin et homogène. Plusieurs expériences ont été menées pour comprendre les causes de cette instabilité. La présence de bulles et l'augmentation rapide de la viscosité dès la mise en contact de la DETA et l'ADA signifie qu'une réaction a eu lieu entre les deux composés (une couleur brune apparaît très rapidement après le mélange des deux constituants). Il a donc fallu étudier des possibilités alternatives. Une recherche a été effectuée afin de trouver un réticulant compatible avec cet additif.

Afin de résoudre ce problème, nous avons étudié les différentes possibilités et testé plusieurs réticulants de la DGEBA susceptibles de répondre aux critères de fonctionnement de la formulation. Etant donné la température d'activation de l'additif, il est préférable que la réaction de réticulation se fasse à température ambiante ou avec un faible apport thermique ; en effet, à des températures de l'ordre de 100°C, l'agent d'expansion risque de se décomposer. N'oublions pas que la réticulation des systèmes époxyde-amine entraîne une augmentation de la température au sein du mélange qui peut être très supérieure à celle de l'enceinte du milieu environnant du fait de l'exothermie de la réaction. Par exemple, il est très courant, dans le cas des mélanges très exothermiques du type époxyde-dicyandiamide

(adhésifs monocomposants), d'observer une dégradation du joint. La contrainte de ne pas dépasser 160°C doit toujours être considérée.

Nous avons décidé de nous intéresser aux amines aliphatiques, moins réactives que la DETA. Elles sont employées dans de nombreuses formulations de vernis et d'adhésifs et apportent de bonnes propriétés mécaniques en combinaison avec la DGEBA, tout en réticulant dans des conditions relativement douces. Nous avons choisi d'utiliser une Jeffamine, de la gamme des polyétheramines développées par la société HUNTSMAN, qui est un réticulant commercial communément employé dans les réactions des systèmes époxydes. La structure chimique de ce type de réticulant est présentée Figure 32. Nous avons choisi la Jeffamine D230 qui est la plus utilisée comme durcisseur dans l'industrie des adhésifs et dont les caractéristiques sont bien connues.



Jeffamine	x	Mw
D230	~2.5	230
D400	~6.1	430
D2000	~33	2000
D4000	~68	4000

Figure 32 : Structure chimique des Jeffamine D

La mise en œuvre du primaire formulé, ADA/Jeffamine est possible : un film homogène a pu être préparé, sans aucune bulle ni variation de la viscosité. Si la réaction entre l'ADA et la DETA conduit à un film qui brunit rapidement, c'est un comportement opposé qui caractérise le mélange ADA/Jeffamine. Le cliché de la Figure 33 permet visuellement d'évaluer la stabilité du mélange. En effet, comme énoncé précédemment, l'ADA et la DETA semblent réagir ensemble assez facilement ce qui se traduit par une coloration de plus en plus orangée et l'apparition de bulles que l'on distingue nettement sur le récipient de gauche. Au contraire, aucune évolution visuelle n'a pu être observée sur le mélange ADA-Jeffamine D230 (à droite).



Figure 33 : Stabilité des mélanges DETA-ADA et Jeffamine D230-ADA

On réalise des éprouvettes de simple cisaillement en aluminium collées avec un adhésif commercial, l'Hysol EA 9395, proche en termes de formulation de l'Hysol EA 9396 utilisé pour la mise en évidence des caractéristiques des formulations polyépoxydes contenant de l'ADA. Le primaire est un mélange DGEBA/Jeffamine D230/ADAacc/éthanol.

Les proportions à respecter pour la réaction DGEBA/Jeffamine d'après la fiche technique sont 100 équivalents en masse de DGEBA pour 32 équivalents en masse de réticulant. On y rajoute 30% en masse d'additif (par rapport au mélange DGEBA-Jeffamine) et 20% de solvant (par rapport au total), pour obtenir un mélange chimiquement stable de couleur jaune orange.

Plusieurs heures de réaction à température ambiante ne permettent pas d'atteindre une réticulation totale. Afin de compléter la réaction, les éprouvettes ont été placées 1h à 65°C. Puis l'assemblage est réalisé et traité 1h à 65°C. Après refroidissement, les éprouvettes sont activées pendant 10 minutes à 160°C et testées en simple cisaillement. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.

	σ_{rupture} , MPa	Ecart-type	Faciès de rupture
Sans activation	12.7	0.9	AF primaire/colle
Avec activation 10 min 160°C	6.7	2.4	AF primaire/colle

Tableau 3 : Test de cisaillement sur primaire 160 après 2 passages à 65°C

On note que la contrainte en cisaillement présente une valeur cohérente avec celles obtenues habituellement avec ces adhésifs. En revanche, l'activation ne permet pas d'abaisser la valeur de la contrainte jusqu'à 0 comme cela a été démontré pour d'autres systèmes.

Parmi les explications les plus plausibles, nous pensons qu'une réticulation trop importante du primaire peut être un frein à l'expansion des molécules d'ADA. Nous avons réalisé une seconde série d'expériences : le primaire est réticulé à température ambiante puis l'assemblage est réalisé et est placé dans une étuve pendant 1h à 65°C. Le protocole d'activation reste ensuite le même. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.

	σ_{rupture} , MPa	Ecart-type	Faciès de rupture
Sans activation	15.2	0.5	20% AF alu/primaire 80% SCF colle
Avec activation 10 min 160°C	0.4	0.3	AF substrat/primaire

Tableau 4 : Test de cisaillement sur primaire 160 après pré-réticulation à température ambiante et passage d'1h à 65°C

Les assemblages présentent une excellente tenue à la rupture que l'on peut qualifier de structurale. De plus, la démontabilité après activation s'effectue aisément. *La faible tenue résiduelle mesurée n'a rien à voir avec l'assemblage, elle provient des bandes d'adhésifs utilisées pour le calibrage de l'aire et de l'épaisseur du joint.*

La photographie (Figure 34) montre deux éprouvettes de cisaillement, l'une n'est pas activée (primaire de couleur jaune) et l'autre l'est (couleur orangée). On y distingue des traces de gonflement sur le primaire. On observe nettement la différence entre les faciès de rupture : à gauche, on voit clairement que la rupture se situe essentiellement dans le joint alors que pour l'éprouvette de droite, qui a été activée, on voit clairement que la rupture a eu lieu à l'interface substrat/primaire et que le faciès de rupture est purement interfacial.

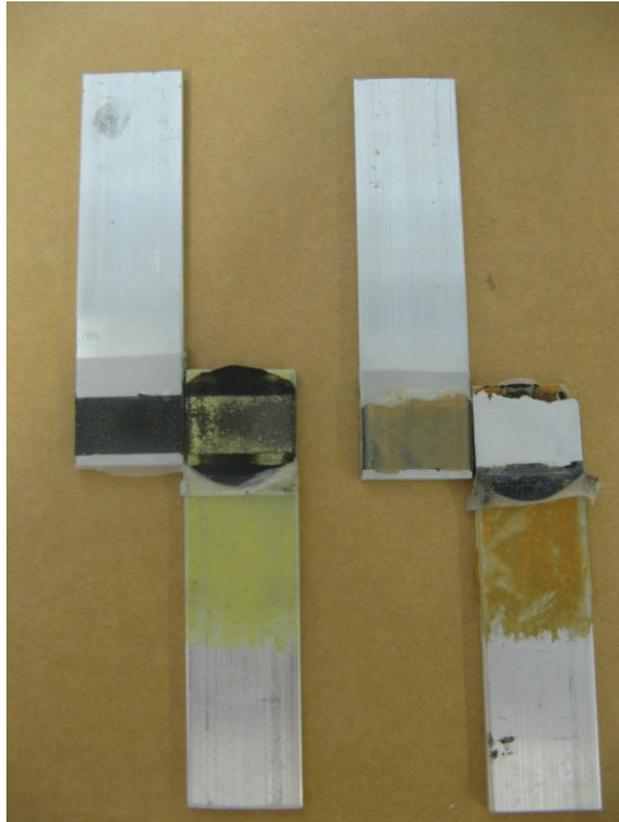


Figure 34 : Eprouvettes de traction primarisées : avant activation à gauche, activée à droite

3.3.2.2 Formulation du « primaire 200 » : primaire à base d'ADA

Les essais présentés précédemment ont porté sur la mise au point d'un primaire à base d'ADAacc. Il est naturellement possible d'envisager la formulation d'un primaire identique, mais avec de l'ADA en l'absence de catalyseur.

Ce primaire, s'activant autour 200°C, doit nous permettre de proposer une solution de démontabilité pour des assemblages réticulant dans des conditions de températures plus élevées que celles envisagées précédemment. Il est notamment possible d'étudier le collage par des époxydes monocomposants, solution couramment utilisée dans l'industrie, par

exemple pour le renfort d'éléments de carrosserie en automobile ou la fabrication de panneaux sandwich en aéronautique.

Nous avons également respecté le protocole établi précédemment. Le primaire constitué de DGEBA, de Jeffamine D230 et d'ADA, est enduit sur la surface d'aluminium et reste à réagir à température ambiante pendant 24h. Un adhésif sous forme de film, l'AF 3109 commercialisé par 3M, qui polymérise 1h à 120°C a été étudié. Une fois le film en place, on lance le cycle de réticulation de l'adhésif (montée de 3°C/min entre 25 et 120°C puis un palier d'une heure à 120°C).

Les éprouvettes de traction/cisaillement sont réalisées sur des substrats en aluminium sablé. Les résultats obtenus sont les suivants :

- Sans primaire
 - $\sigma_{rupt} = 27 \pm 0.8$ MPa
 - Faciès de rupture : Cohésif dans la colle
- Avec primaire
 - $\sigma_{rupt} = 20 \pm 1.8$ MPa
 - Faciès de rupture : Cohésif dans le primaire

La tenue mécanique de l'assemblage avec le primaire montre que l'additif ne se décompose pas pendant la réticulation du film AF 3109 et les performances obtenues sont assez élevées. Par ailleurs, les faciès de rupture, de nature cohésive, sont tout à fait satisfaisants, ce qui signifie, qu'à priori, aucune des deux interfaces ne présente de faiblesse dans l'assemblage.

Néanmoins, la démontabilité ne se fait pas aussi bien qu'attendu (les valeurs des contraintes signifient que la fragilisation n'a pas eu lieu). Une rupture entre le primaire et l'aluminium est observée et la tenue mécanique est affaiblie mais pas suffisamment pour conclure à l'efficacité de ce système. De plus, le faciès de rupture traduit une rupture en partie cohésive dans le primaire (Figure 35). Nous n'avons pas trouvé les causes de ce comportement ; en revanche, ces résultats nous incitent à imaginer des pistes d'amélioration en analysant de manière plus précise et plus rigoureuse l'impact de la rugosité sur l'efficacité de la fragilisation dans le primaire. Cette étude sera menée dans le cadre d'une nouvelle thèse de doctorat.



Figure 35 : Faciès de rupture du primaire 200 sur surface sablée

3.3.2.3 Compléments sur l'étude de la démontabilité des « primaires 160 et 200 » : facteurs critiques et aspects cinétiques

D'après les résultats obtenus précédemment, l'efficacité de ces deux primaires « 160 » et « 200 » a été démontrée. Néanmoins, la capacité des primaires à induire une fragilisation d'une interface puis la démontabilité de l'assemblage n'est pas constante et dépend de paramètres difficiles à comprendre. L'état de surface du substrat, sur lequel le primaire est déposé, et plus particulièrement sa rugosité, semble être le principal paramètre, mais il convient de vérifier cette hypothèse.

Divers tests ont été effectués pour identifier la cause du manque d'efficacité du procédé :

1. AED du primaire pour mesurer le pic de décomposition
 - Vérification de la température d'activation
 - Vérification de la non réactivité de l'additif par rapport au réticulant
2. Influence de la rugosité

Dans un premier temps, une étude par AED a été réalisée afin de déterminer la température de décomposition du primaire « 200 » et l'enthalpie dégagée par la réaction. Le thermogramme (Figure 36) est obtenu entre -50 et 250°C avec une montée de 10°C/min.

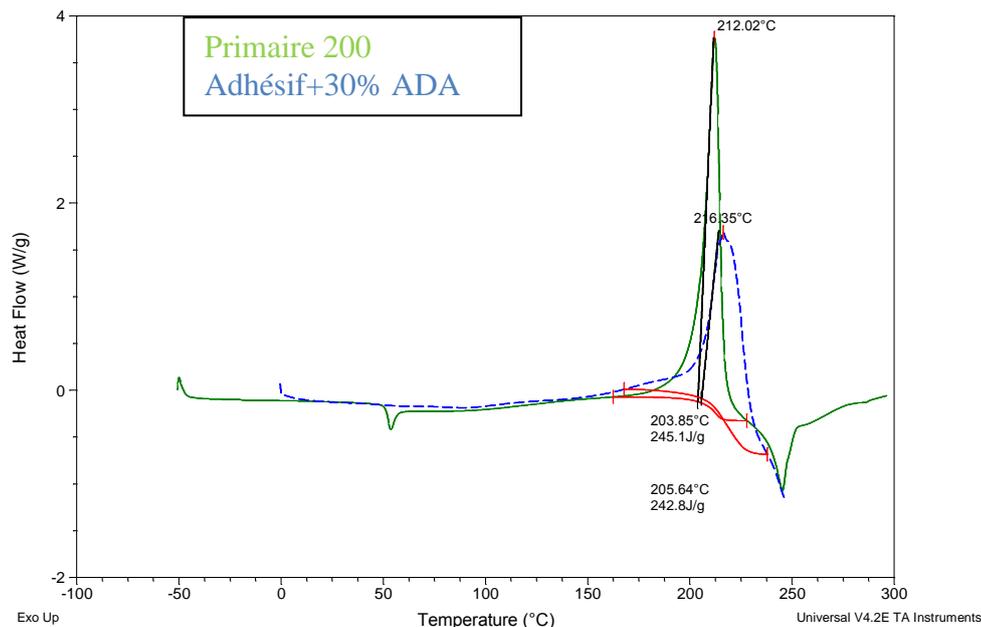


Figure 36 : Thermogramme du primaire 200 et d'une colle époxy chargée à 30% d'ADA

Pour chaque échantillon, un signal exothermique est clairement identifié. Le premier (courbe verte) correspond au primaire seul et la seconde à une formulation adhésive époxyde contenant 30% d'ADA (comme la formulation de primaire). La température à laquelle se décompose l'ADA est similaire dans les deux cas, preuve qu'il n'existe pas d'interaction ou de réaction entre les constituants de la résine et l'ADA. Par ailleurs, l'enthalpie de décomposition de l'ADA est la même dans les deux cas, preuve que la quantité théorique de gaz dégagé est la même.

L'AED nous permet donc de mieux comprendre les phénomènes associés à la fragilisation de l'interface. Le mécanisme proposé serait celui de la Figure 37, sachant qu'il peut être généralisé à tout additif capable de se dégrader dans la fine couche de primaire par expansion gazeuse.

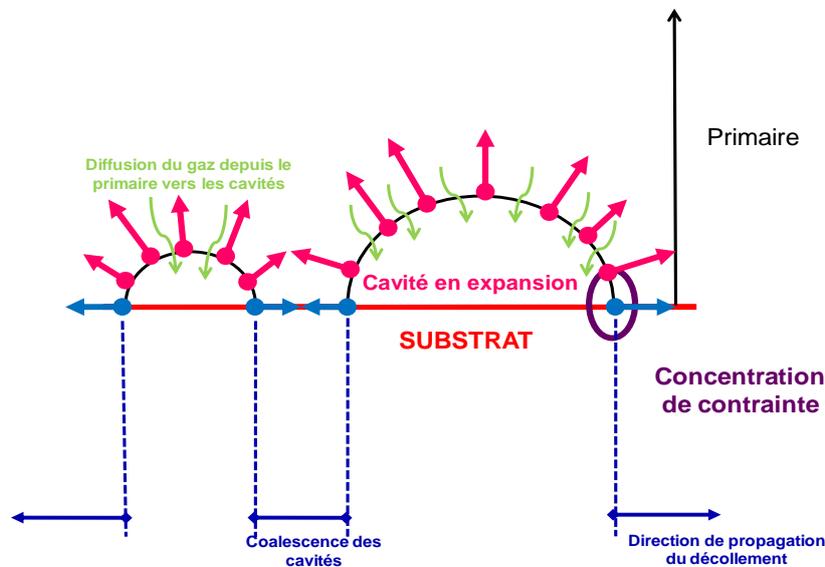


Figure 37 : Mécanisme possible de croissance des cavités

En conclusion, la fragilisation ne peut se produire que par la création de cavités, leur grossissement jusqu'à, dans certains cas, leur coalescence et l'obtention d'un décollement interfacial généralisé.

Cependant, nous avons mis en évidence des comportements inattendus, c'est-à-dire l'absence de fragilisation de l'interface, lorsque les éprouvettes en aluminium sont sablées. Il se superpose donc au phénomène d'expansion gazeuse, qui a lieu dans tous les cas, une contrainte topographique liée à la rugosité.

Des éprouvettes ont été réalisées pour tester la démontabilité avec un ponçage manuel, l'adhésif utilisé est l'Hysol EA 9395. Après activation de 10 min à 200°C, la démontabilité se fait sans effort résiduel, les assemblages se démontent dans l'étuve sans force extérieure.

Dans le cas de surface d'aluminium sablé, l'absence de démontabilité peut s'expliquer par l'état de surface ; le sablage produit à la surface du substrat des microcavités de quelques microns de largeur et de profondeur. Il est possible que, lors de la libération des gaz, les bulles ne coalescent pas entre elles à cause de l'état de surface et que cela ne produise pas la démontabilité attendue. Ce phénomène est schématisé Figure 38.

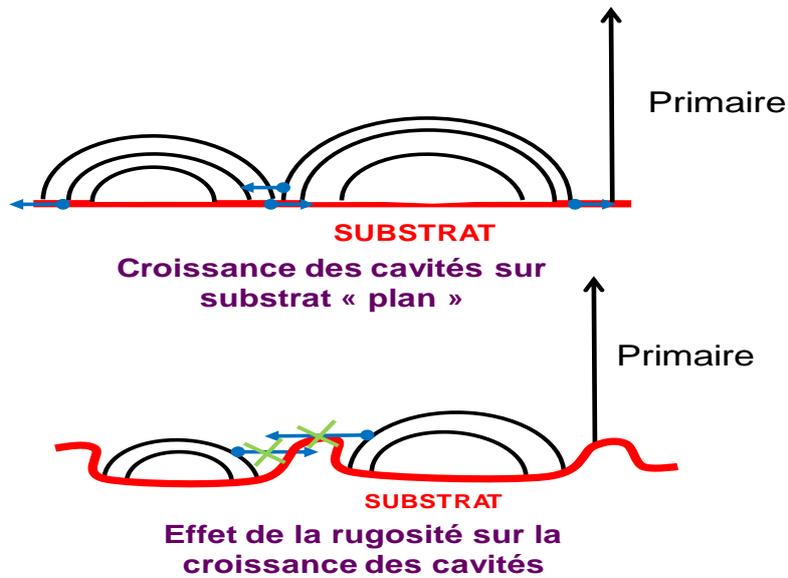


Figure 38 : Effet de la rugosité sur la coalescence des cavités

Le sablage, réalisé lors des essais précédents, fait appel à des particules de sable assez grosses entraînant une rugosité assez importante. Pour mieux mettre en évidence l'influence de la rugosité sur le désassemblage, du sable très fin a été utilisé, la rugosité apparente obtenue est voisine de $1\mu\text{m}$ contre $3\mu\text{m}$ précédemment. Après 10min à 200°C , la tenue résiduelle reste assez importante. Les résultats obtenus avec ces différents traitements de surface sont regroupés dans le Tableau 5.

Traitement de surface	EA 9395			Primaire 200 + EA 9395		
	Ponçage	Sablage fin	Sablage normal	Ponçage	Sablage fin	Sablage normal
$\sigma_{\text{Sans activation}}$ MPa	11 ± 1	19 ± 3	20 ± 1	16 ± 1	17 ± 1	18 ± 2
$\sigma_{\text{après activation}}$ MPa	8 ± 1	16 ± 2	17 ± 1	0	9 ± 1	10 ± 1

Tableau 5 : Influence du sablage sur la démontabilité

Nous arrivons à la conclusion que la rugosité d'une surface, quelle que soit sa nature, métallique ou composite, a une influence déterminante sur la fragilisation de l'interface substrat-primaire. Cela ne conduit pas à remettre en cause le concept, mais à émettre des réserves et des limites à la généralisation du procédé, puisque les surfaces les moins rugueuses seront les plus faciles à démonter. De nouvelles études devront être mises en place pour valider ce constat et proposer des solutions adaptées.

3.3.2.3.1 Etude cinétique de l'activation

Les conditions pour activer les assemblages ont été obtenues pour des temps longs qui peuvent être considérés comme trop longs pour beaucoup de processus industriels. Dans bon nombre de cas, il est essentiel de disposer d'une démontabilité très rapide, voire instantanée. On comprend alors l'intérêt d'une étude cinétique du système, qui permettra de mieux comprendre le comportement des primaires pour de telles applications.

L'étude de cinétique proposée ici fait appel à l'AED. Deux protocoles ont été mis en œuvre :

- pour simuler la cinétique de dégradation du primaire :
 1. rampe de température pour l'obtention du thermogramme complet
 2. 3 isothermes placées dans la première moitié du pic
 3. simulation par logiciel
- Pour évaluer le comportement après chauffage en situation réelle :
 1. capsule (contenant l'échantillon) placée dans un mini four et cuisson dans des conditions données
 2. Analyse par AED (rampe de T et mesure de l'enthalpie résiduelle)
 3. comparaison/enthalpie totale de réaction

3.3.2.3.1.1 1^{ère} méthode : simulation

Pour les deux méthodes, la première étape consiste à obtenir le thermogramme complet de la décomposition du primaire. On réalise donc un essai dynamique (rampe de température, ici de -50° à 300°C à 10°C/min) sur des fragments de primaire réticulé dans les conditions classiques (réticulation à température ambiante, puis passage en étuve pendant 1h à 65°C pour

le « primaire 160 » ou montée de 3°C/min entre 25 et 120°C puis un palier d'une heure à 120°C pour le « primaire 200 »).

Dans le cas du primaire 160, on obtient le thermogramme (Figure 39) qui permet de mettre en évidence la Tg du matériau (vers 50°C), mais surtout de connaître différentes caractéristiques de la réaction de décomposition : température au pic, enthalpie de dégradation.

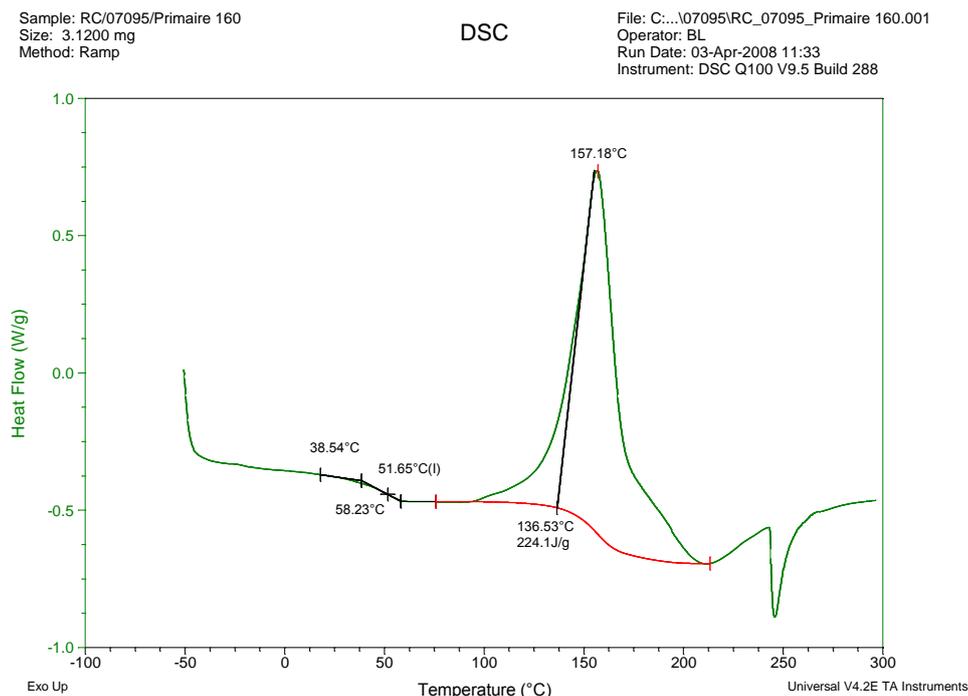


Figure 39 : Thermogramme complet du primaire 160

Pour pouvoir simuler la décomposition, il est ensuite nécessaire de réaliser trois essais complémentaires, en isotherme à trois températures situées dans la première moitié du pic de décomposition. Plusieurs essais ont alors été effectués à différentes températures choisies dans cette partie du pic. Le logiciel permet ensuite de simuler les cinétiques à différentes températures, comme l'illustrent les courbes de la Figure 40, toujours dans le cas du primaire 160.

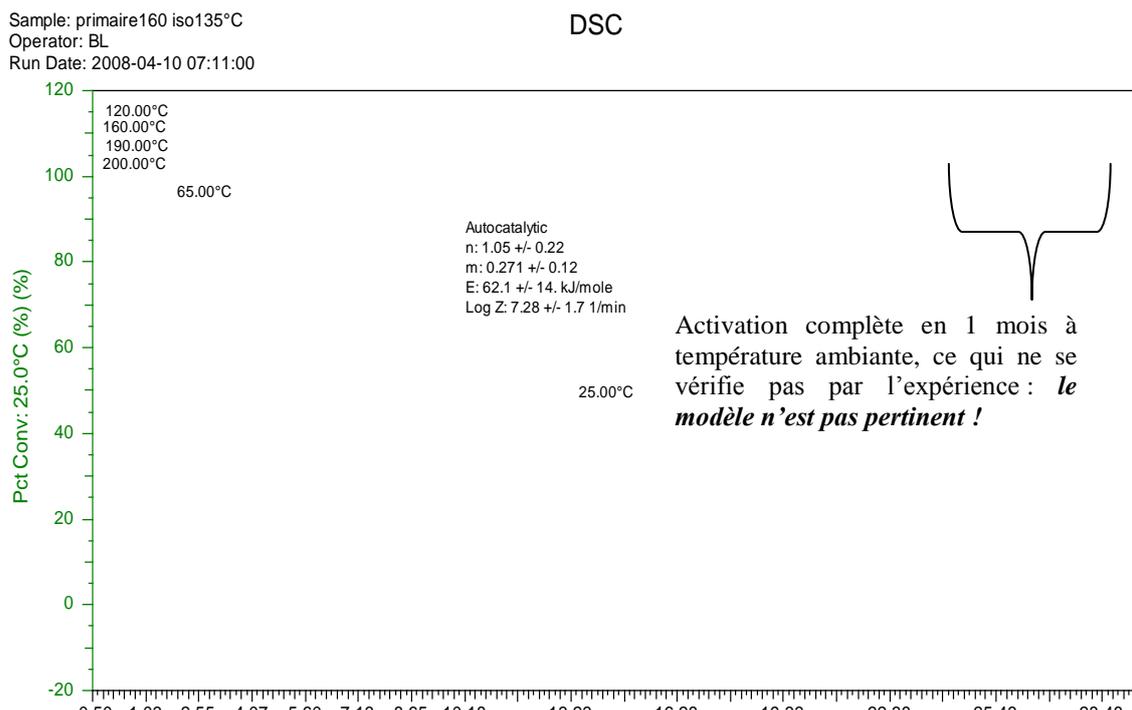


Figure 40 : Simulation des cinétiques de décomposition du primaire 160

En effet, la simulation montre que le primaire se dégrade au bout d'un mois à température ambiante. Or des essais en laboratoire infirment ce résultat. Le modèle intégré dans le logiciel est particulièrement bien adapté aux mécanismes liés à la réticulation de résines et d'adhésifs. Dans le cas d'une réaction si rapide et exothermique, les modèles disponibles fournis avec les appareillages ne sont pas forcément les plus pertinents. *Cela nécessiterait la mise au point de modèles hors de nos compétences.*

Nous avons mis au point une seconde méthode qui impose la préparation d'un plus grand nombre d'échantillons mais permet un suivi réel de la décomposition.

3.3.2.3.1.2 2^{ème} méthode : suivi réel

Il s'agit ici de comparer, par AED, des échantillons soumis à différentes conditions d'activation. Pour cela, on place l'échantillon (capsule de DSC contenant des fragments de primaire) dans un mini-four. Ce dernier est composé de deux pavés en acier usinés au centre

(réceptacle pour la capsule DSC) que l'on place dans une étuve à la température désirée, comme illustré par les clichés suivants (Figure 41).

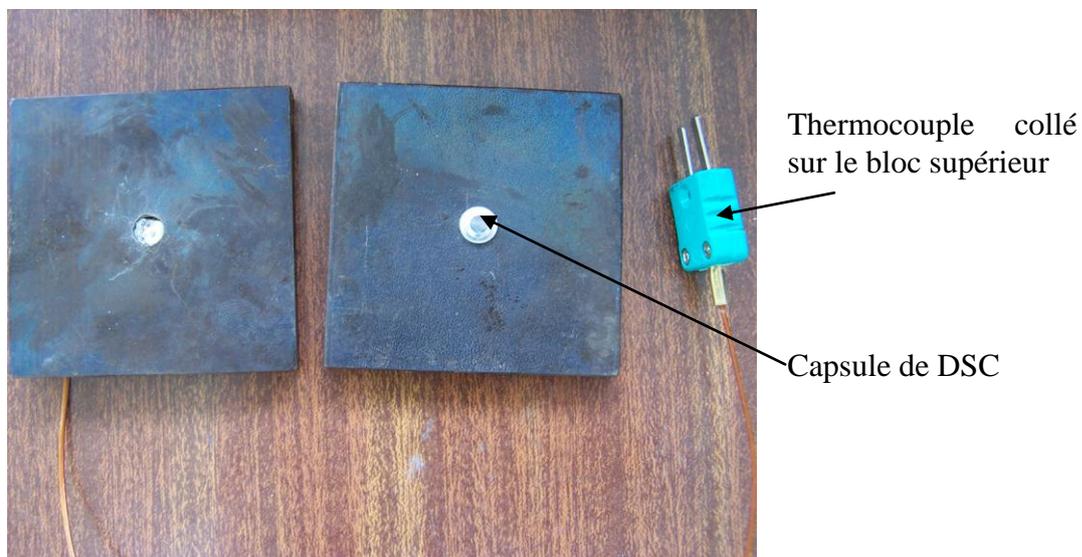


Figure 41 : Méthode de suivi en réel de la cinétique de décomposition

On suit alors la température du dispositif par un thermocouple collé et, à partir de l'instant où la température est stable, on vient y placer l'échantillon. L'utilisation de ce moule permet d'assurer une montée très rapide en température et également de maintenir cette dernière

constante pendant le temps souhaité grâce à l'inertie du métal. Les échantillons sont laissés dans le dispositif pendant des durées plus ou moins longues.

Le fait d'introduire l'échantillon dans le système métallique est une garantie pour la maîtrise de la température tout au long de la manipulation.

Tous les essais sont réalisés en phase dynamique (rampe de température dans les conditions définies précédemment) et on compare les enthalpies résiduelles de décomposition par AED. La référence est le thermogramme complet du primaire.

3.3.2.3.1.2.1 Primaire 160

Dans le cas de ce primaire, différents essais ont été menés en prenant comme origine de la décomposition la température de 160°C. Les essais ont alors été répartis comme suit :

- 5min à 160°C
- 1min à 180°C
- 30s à 200°C
- 10s à 220°C

Les thermogrammes obtenus sont tous regroupés Figure 42.

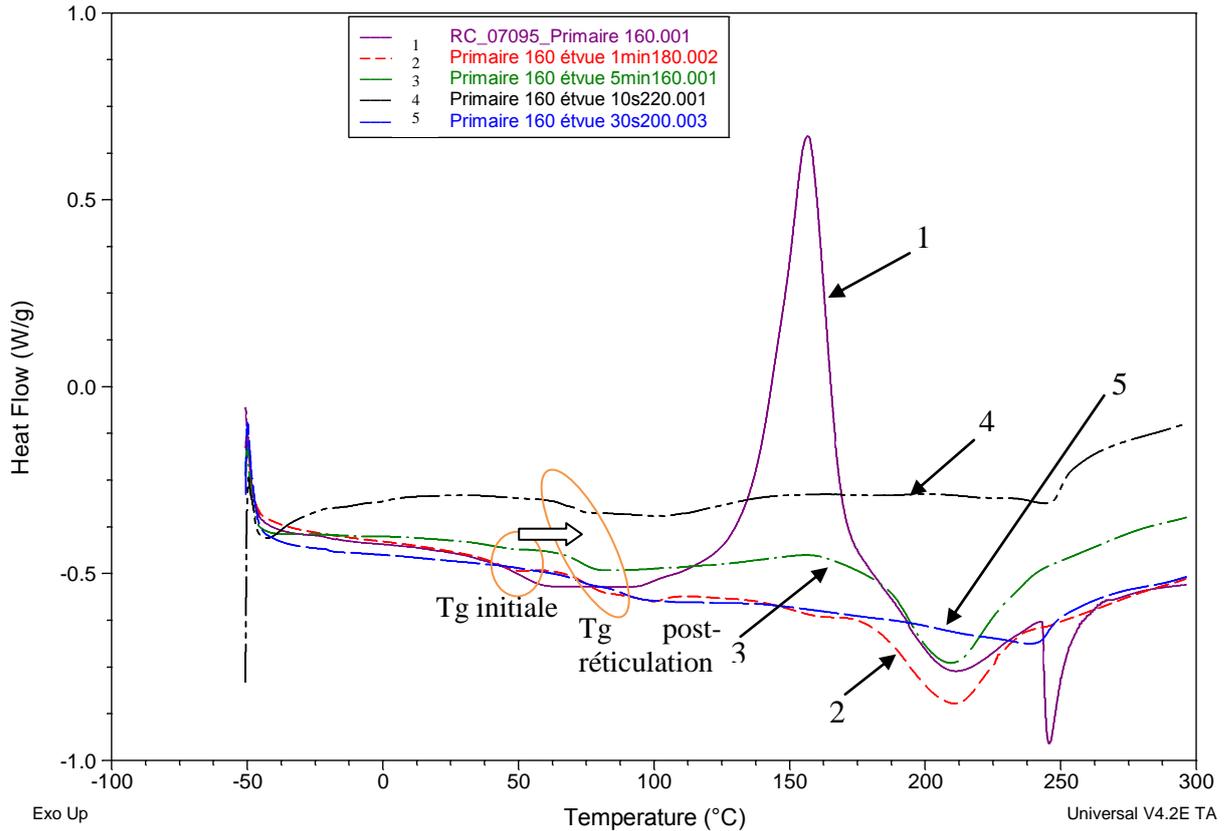


Figure 42 : Thermogrammes du primaire 160 après activation aux différentes températures

On remarque que les conditions de température apportent une augmentation de Tg, liée à la meilleure réticulation du primaire au four en comparaison à celle obtenue lors de la 1^{ère} montée isotherme. On vérifie bien la forte diminution du pic exothermique pour tous les échantillons chauffés, mais avec quelques différences :

- les échantillons chauffés 5min à 160°C montrent un léger exotherme lié à une décomposition des molécules qui restent, ce qui traduit une activation incomplète dans ces conditions (5min/160°C)
- il faut attendre 200°C pendant quelques secondes pour avoir une décomposition complète.

Ce résultat nous permet de conclure à la nécessité d'induire un chauffage ultra-rapide des assemblages à une température très élevée de manière à s'assurer de la décomposition totale des additifs dans les primaires. La question qui reste posée est la technique de choix pour ce chauffage ultra-rapide.

3.3.2.3.1.2.2 Primaire 200

Les conditions que nous avons retenues sont les suivantes :

- 5min à 200°C
- 1min à 220°C
- 30s à 240°C

Les thermogrammes obtenus sont regroupés Figure 43.

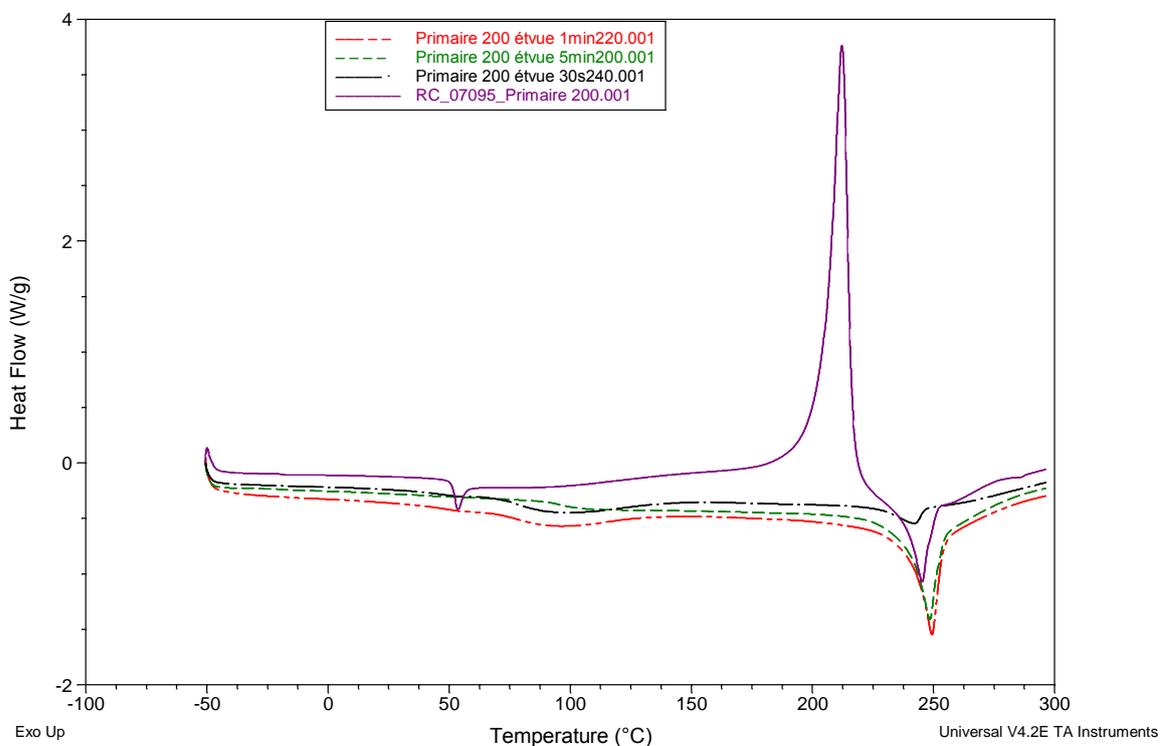


Figure 43 : Thermogrammes du primaire 200 après activation aux différentes températures

Comme dans le cas précédent, il est possible d'atteindre la décomposition totale du primaire à des temps assez courts en utilisant des températures plus élevées. Ainsi un passage de 30s à 240°C permet de décomposer complètement l'additif. Il est alors possible d'imaginer une activation de 5s ou moins à 300°C. Bien entendu, il faudrait étudier l'effet d'une telle sollicitation sur l'adhésif et les substrats et s'assurer qu'une température aussi élevée ne dégrade pas les substrats ou le joint de colle.

3.3.2.3.1.2.3 Analyses complémentaires

On note sur la plupart des courbes la présence d'un pic endothermique vers 250°C qui pourrait être dû à une fusion ou une décomposition endothermique. Celui-ci disparaît au second passage, ce qui veut dire que ce n'est pas un phénomène réversible (Figure 44).

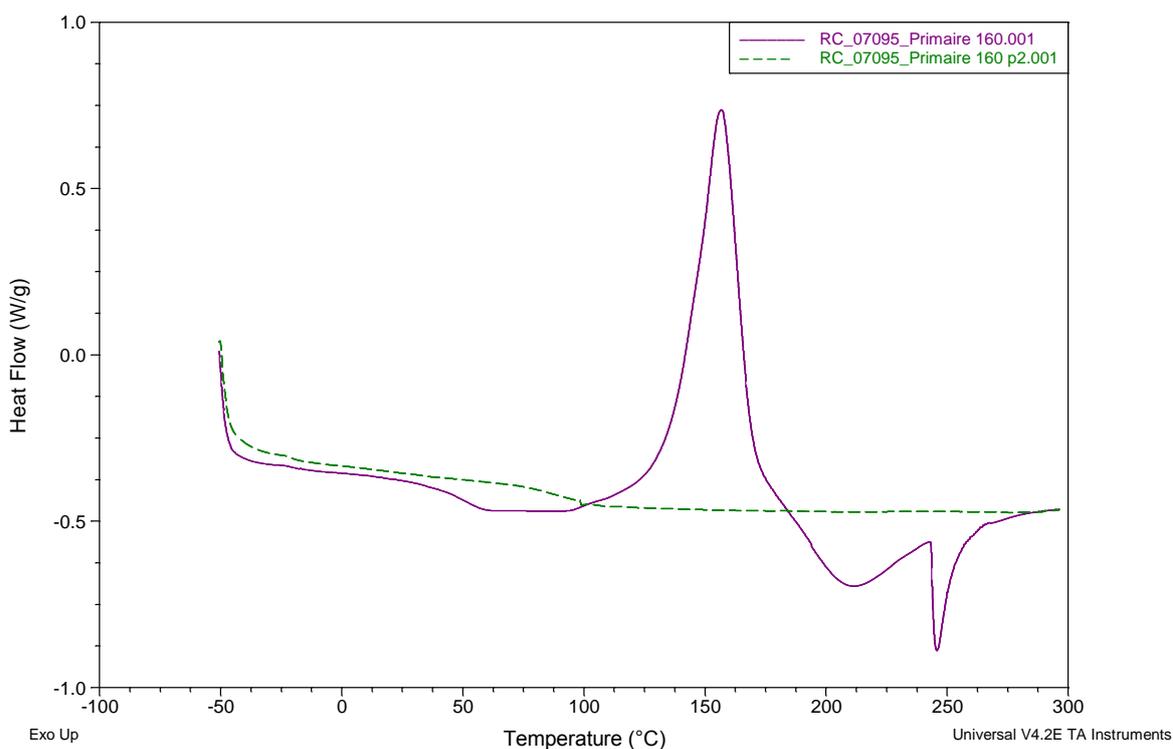


Figure 44 : Thermogrammes complet du primaire 160 après 1 et 2 passages

Lors du second passage le seul phénomène visible correspond à la Tg du primaire (vers 75°C) ; on note d'ailleurs l'augmentation, logique, de cette valeur sous l'effet de la post-cuisson induite par la température atteinte au premier passage. Le pic de décomposition exothermique de l'additif est évidemment absent, mais il en est de même pour le pic endothermique autour de 250°C, on peut donc conclure qu'il s'agit d'une réaction, probablement de décomposition d'espèces issues de la réaction de décomposition précédente.

La même analyse, appliquée au primaire 200, conduit à des conclusions analogues.

3.4 Conclusion

Les travaux de recherche présentés dans ce second chapitre ont permis d'apporter un complément de connaissances pour le meilleur développement de la technologie de démontabilité telle que présentée dans le brevet W0 2004 087829 de RESCOLL.

Nous avons clairement mis en évidence que des mécanismes de migration, soit de liquide (dans le cas de p-TSH), soit de gaz (dans le cas de l'ADA) jusqu'à une interface sont responsables de la fragilisation des assemblages collés, ce qui permet leur démontabilité. Ce concept présente un intérêt certain en comparaison de ce qui a pu être identifié dans l'état de l'art, puisque la démontabilité est interfaciale, et elle ne se produit pas dans le volume du joint (par décohésion de ce dernier par exemple). Ceci permet de faciliter les opérations de désassemblage puisque les substrats sont propres et donc facilement réutilisables.

Les différents travaux menés ont permis d'établir une représentation schématique du processus de démontabilité (Figure 45).

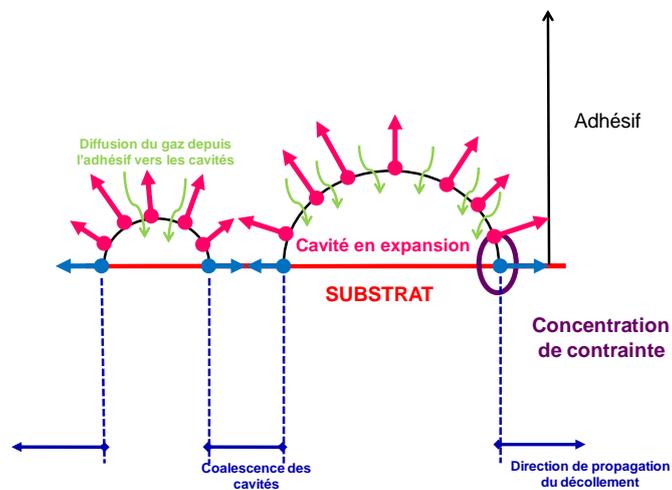


Figure 45 : Schéma global du mécanisme de démontabilité

Ce concept mérite cependant des compléments d'analyse pour parfaire la compréhension des phénomènes qui interviennent dans le processus de démontabilité. La mise en évidence de conditions réduisant ou annulant le phénomène fait clairement apparaître l'existence de paramètres critiques pour le désassemblage, tels que la rugosité de la surface.

D'autres facteurs peuvent également jouer un rôle, la solubilité des gaz dans le réseau tridimensionnel considéré est un bon exemple. Il est en effet tout à fait possible d'imaginer que la solubilité des gaz est directement liée au module d'élasticité de la matrice. Dans le cas d'un adhésif souple (module inférieur à 10^6 Pa), la solubilité des gaz serait assez faible pour permettre le moussage du joint. Au contraire, dans un adhésif rigide (module de l'ordre de 10^8 - 10^9 Pa), la pression induite lors de la décomposition des additifs serait telle que la solubilisation des gaz se trouverait assurée. Cette approche permettrait de mieux comprendre les phénomènes de migration des gaz au sein de l'adhésif. Naturellement le suivi de cette solubilité devra intégrer le facteur température, puisque les propriétés mécaniques des adhésifs varient fortement entre la température de service et celle qui correspond à l'activation du désassemblage.

La compréhension des phénomènes de fragilisation des interfaces nécessite encore des études complémentaires puisqu'un certain nombre de points restent en suspens et doivent être abordés:

- Le mécanisme qui commande la migration des gaz vers l'interface et leur expansion localisée à ce niveau de l'assemblage,
- La nature des sollicitations mécaniques qui, combinées, conduisent au décollement interfacial du joint de colle.

L'étude de ces différents paramètres est alors indispensable pour pouvoir dresser un protocole de sélection des combinaisons additif-adhésif-substrats et mieux maîtriser les processus.

Nous avons également transposé les protocoles de démontabilité à l'élaboration de « primaires démontables », le but dans ce cas étant la fragilisation localisée d'une interface par confinement des additifs. Il reste dans ce cadre à élucider le rôle de la rugosité et à travailler sur la solution technique de l'apport thermique, puisqu'elle suppose l'utilisation d'un moyen qui permettrait de réaliser une activation rapide et homogène. Ce point n'est pas trivial et fait appel à la réflexion combinée de différents acteurs, pour le *design* du joint, son dimensionnement et le développement de la chaîne de chauffage proprement dite.

3.5 *Bibliographie*

- [1] G. Woods, *The ICI Polyurethanes Book*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York (1990)
- [2] A.H. Landrock, *Handbook of Plastic Foams*, Noyes Publications, New Jersey (1995)
- [3] EP-1,814,935 ; Rescoll (2007)

4 Développement du concept de démontabilité sur commande aux joints structuraux polyuréthanes

4.1 Contexte et objectifs du projet Européen ECODISM (ECological DISMantling for next generation of cars)

On recense dans l'Union Européenne environ 160 millions d'automobiles. Une voiture en fin de vie représente une masse d'1 tonne de matière à traiter. Entre 8 et 9 millions de véhicules sont mis à l'épave chaque année en Union Européenne, ce qui génère environ 2 millions de tonnes de déchets non-métalliques destinés à l'enfouissement. Au-delà de leur raréfaction et de leur coût, les sites d'enfouissement posent également des problèmes environnementaux.

La directive Européenne sur les véhicules en fin de vie, adoptée en 2000 (référence 2000/53/CE), contribue à résoudre ce problème. Elle stipule que les fabricants et équipementiers automobile doivent:

- Concevoir et produire des véhicules qui facilitent le démantèlement, la réutilisation et le recyclage en fin de vie,
- Augmenter le taux de matériaux recyclés dans les produits finis,
- S'efforcer à réduire l'usage de substances dangereuses dès la conception du véhicule.

La directive « fin de vie » pourra être mise en œuvre seulement si les industriels du secteur automobile prennent en compte dès la phase de conception des prochaines générations de véhicules, les procédés et méthodologies utilisés pour la maintenance, le démantèlement et le recyclage des différents matériaux. De nos jours, l'industrie automobile souffre d'un manque de solutions rentables, rapides, économes en énergie et sélectives pour les opérations de maintenance, désassemblage et recyclage des pièces automobiles.

Les voitures actuelles sont principalement composées de métaux (75% en masse), mais le pourcentage de pièces non-métalliques (25%), qui est principalement composé de composites, plastiques et de verre, augmente régulièrement et de manière soutenue, notamment pour des raisons d'allègement (optiques de phares en polycarbonate, hayons en composite thermodurcissables, ...). Pour satisfaire la directive fin de vie tout en permettant l'emploi de matériaux variés et d'assemblages complexes souvent problématiques en recyclage, les

concepteurs devront penser, dès le départ, à faciliter la maintenance et le recyclage des différents éléments.

L'introduction de nouvelles technologies pour faciliter les opérations de démantèlement et réduire leur impact environnemental offrira sans nul doute de nouvelles solutions aux concepteurs et de nouvelles alternatives aux techniques de broyage.

Le projet ECODISM (ECOlogical DISMantling for next generation of cars), supporté par le 6^{ème} PCRD, a pour but de proposer aux fabricants et équipementiers automobiles des technologies et des méthodologies innovantes pour le collage et le démontage des véhicules à venir. Ces nouvelles solutions techniques seront intégrées dès la phase de conception afin de faciliter la maintenance et le recyclage des matériaux tels que les polymères, les composites, tout déchet métallique et tout type de verre. Les systèmes développés auront une durée de vie de 15 ans, pour garantir leur activation à n'importe quel moment de la vie du véhicule. Pour relever cet ambitieux challenge, le consortium du projet ECODISM a défini les objectifs suivants :

- Le développement de composés actifs pouvant être intégrés dans des systèmes adhésifs pour différentes applications (collage de vitrages, de composites, de métaux, ...),
- L'intégration de ces composés dans des formulations commerciales (adhésifs, cleaner, primaires). Ces formulations seront naturellement adaptées au type de système actif, à la nature des substrats à coller et aux spécifications du cahier des charges en termes de stabilité et durabilité,
- La validation de la compatibilité de ces formules avec la ligne de production, à l'échelle industrielle,
- La sélection de la source d'énergie la plus adaptée et optimisation de la méthode pour apporter l'énergie au niveau du joint de colle,
- La définition d'un protocole de démantèlement pour la maintenance, la réutilisation ou le recyclage des différentes pièces étudiées. Vérifications de la pertinence des différentes solutions, notamment par des analyses de cycles de vie (ACV) et des calculs de coûts du cycle de vie (CCV).

La directive ELV imposera un taux de résidu enfoui maximum de 5%, soit 5kg de masse enfouie sur 100 kg du véhicule. Actuellement, les plastiques, les composites et le verre sont les principaux constituants du résidu enfoui après broyage et récupération des métaux. Par le développement de liaisons collées démontables, ECODISM vise à réduire le poids de ces matériaux dans la masse broyée et permettre leur réutilisation et leur recyclage. L'objectif du projet est d'atteindre les taux de résidus enfouis présentés dans le Tableau 6.

	Avant ECODISM	Après ECODISM
Taux de résidu enfoui (masse enfouie/masse du véhicule)	20%	12%
<i>Plastiques et composites</i>	<i>13%</i>	<i>8%</i>
<i>Vitrages</i>	<i>3%</i>	<i>0%</i>
<i>Autres</i>	<i>4%</i>	<i>4%</i>

Tableau 6 : Réduction du taux enfoui après ECODISM

Ces valeurs sont réalistes, car la réussite du projet ECODISM permet d'envisager la réutilisation de certains éléments (vitres, ailes, pare-chocs, hayons, ...) ou le recyclage après démantèlement. En effet, l'utilisation d'adhésifs démontables simplifiera les opérations de maintenance et de démantèlement (telles que celles concernant les pare-brise présentées par la suite), mais également le tri de certains assemblages problématiques, car composés de matériaux de nature différentes, comme par exemple les collages thermoplastiques-thermodurcissables.

4.1.1 Etat de l'art du démantèlement des véhicules hors d'usage

Actuellement, les véhicules sont recyclés suivant quatre étapes : démantèlement, compactage, broyage et récupération des substances. Pendant l'étape de démantèlement, l'opérateur récupère les fluides et les composants facilement réutilisables. Ceci inclut la batterie, les roues, les pneus, la colonne de direction, la calandre, l'autoradio, le moteur, le démarreur, l'alternateur, mais également les vitres ou encore le pot catalytique, en résumé toute pièce

pouvant faire l'objet d'une demande en après-vente. Ce qui reste du véhicule est ensuite compacté puis passer au broyeur qui va réduire la masse en morceaux de la taille du poing. Ces morceaux sont ensuite séparés entre ferreux, non ferreux (principalement aluminium) et une troisième fraction destinés à l'enfouissage. Après séparation, les métaux sont refondus et le résidu est enfoui.

L'opération de recyclage en fin de vie inclut le recyclage en tant que tel, mais également la récupération des éléments et leur réutilisation. La force motrice du recyclage automobile résulte de différents facteurs qui ont changé avec le temps. Par exemple, le développement du four à arc électrique dans les années 60-70 a fortement contribué au développement des filières de récupération des métaux pour la refonte. Mais, par la suite la production d'acier de grande qualité a imposé l'utilisation de ferrailles exemptes de non-ferreux, ce qui a favorisé le développement de techniques magnétiques de séparation. Par ailleurs, l'aluminium issu de ce recyclage est beaucoup plus rentable que celui produit directement à partir du minerai, ce qui renforce l'intérêt de cette filière de récupération.

Aujourd'hui, le recyclage des véhicules en fin de vie est conduit par des facteurs économiques et techniques comme ceux décrits plus haut, mais également par des questions sociales et environnementales. En résumé, l'industrie automobile s'inscrit de plus en plus dans une démarche de développement durable, sous l'effet des pressions réglementaires mais également pour développer une image de marque plus proche des nouvelles attentes environnementales développées chez les consommateurs.

En 1965, le poids total moyen d'une voiture Européenne comportait environ 82% de métaux ferreux et non ferreux (dont 2% d'aluminium) et 2% de plastiques. Dans le milieu des années 80, la teneur en métaux avoisinait les 75% (4,5% d'aluminium) et les plastiques représentaient alors 8 à 10%. En 1998, la masse de plastique n'a pas beaucoup évolué (9,3%), mais les métaux ne constituaient plus que 67,5% du poids total dont une teneur plus élevée en aluminium (8%). L'utilisation croissante de matériaux plus légers a permis de diminuer la consommation en carburant et de réduire les émissions.

Il convient par ailleurs de noter que les options de recyclage en fin de vie sont liées aux matériaux utilisés lors de la fabrication ainsi qu'à leurs modes d'assemblage. Les industriels de l'automobile ont concentré leurs efforts sur les pièces métalliques (allègement, recyclage) pour atteindre les objectifs des directives précédentes et ont introduit de manière croissante les matériaux légers tels que les plastiques et les composites. Aujourd'hui, il est essentiel de prendre en compte ces matériaux, jadis négligés en termes de démantèlement et recyclage, car

ils constituent l'essentiel des déchets automobiles enfouis. Ainsi, le verre et les plastiques, qui représentent respectivement 3 et 13% du poids total du véhicule sont clairement identifiés comme des leviers sur lesquels les constructeurs et équipementiers automobiles devront obligatoirement jouer. Cependant de nombreuses limitations techniques compliquent le cas de ces matériaux et de leurs assemblages, compromettant alors fortement leur réutilisation ou leur recyclage.

4.1.2 Limitations technologiques au démantèlement des véhicules hors d'usage

Comme expliqué précédemment, les matières plastiques ont permis de nettes évolutions dans l'automobile, notamment en termes de design, d'économie de carburant, de sécurité, et bien évidemment de coûts. Cependant, la réutilisation ou le recyclage de ces matériaux correspondent à de véritables challenges que l'industrie automobile n'est pas encore prête à relever, pour différentes raisons :

- Les matériaux vierges utilisés pour la fabrication des pièces sont encore relativement bon marché.
- Les techniques de démantèlement sélectif ne sont pas rentables
- Les technologies de séparation après broyage n'ont pas dépassé le stade du laboratoire
- Les infrastructures pour l'identification, la collecte, et le transport des plastiques issus de l'automobile sont inexistantes
- Le marché des plastiques recyclés en provenance et à destination de l'automobile n'a pas été développé, principalement du fait des quatre raisons précédentes.

Le développement d'une colle démontable pourrait apporter un élément de réponse à cette situation en facilitant la réutilisation d'une partie des pièces polymères collées tels que les éléments de carrosserie ou les supports de toit panoramiques.

Dans le cadre des vitrages, le démantèlement est principalement basé sur des procédés coûteux en temps et en main d'œuvre, comme illustré par la suite. Pour cette raison, les vitrages d'un véhicule en fin de vie sont généralement brisés et enfouis. La réduction de ce coût de traitement est une étape obligatoire si l'on souhaite généraliser le recyclage ou la réutilisation du verre. La technologie développée lors du projet ECODISM vise à répondre à cette nécessité en facilitant l'opération de décollage de la vitre tout en réduisant le coût de main d'œuvre.

Exceptionnellement, le vitrage peut être déposé de la caisse, mais la manipulation est délicate et assez longue. C'est le cas naturellement lors des opérations de maintenance, en cas de remplacement de pare-brise par exemple. Cette opération n'est d'ailleurs pas si anecdotique si l'on considère le nombre de pare-brise remplacés chaque année dans le monde, on l'estime en effet à 66 millions !

La méthode la plus répandue porte le nom de corde à piano. Elle tire son nom de l'outil que l'on utilise pour découper le joint de colle, qui est composé de deux poignées et d'un câble en métal dont la rugosité est similaire à celle d'une corde de guitare. Le cliché de la Figure 46 présente cet instrument.



Figure 46 : La corde à piano

Son principe d'action est très simple : on fait préalablement passer le câble au travers du joint par un trou percé à l'aide d'un tournevis ou d'une grosse aiguille et on le fait coulisser de manière à venir cisailer et couper le joint. Bien évidemment, cette technique est assez éprouvante pour les opérateurs qui, le plus souvent par paires, un par poignées, doivent cisailer ainsi une longueur de joint de l'ordre de 6 mètres. De plus, au fil des générations, le design des vitrages devient de plus en plus complexe et ces éléments de plus en plus intégrés dans l'habitacle, ce qui complique fortement le travail de découpe et peut occasionner des ruptures intempestives de la vitre avec des risques de blessures pour le ou les opérateurs. Enfin, les poussières et fumées générées lors de l'abrasion du joint représentent des risques potentiels pour la santé des opérateurs et jouent également en défaveur de cette méthode de désassemblage.

Le protocole de désassemblage complet comprend les étapes suivantes :

- Accès au pare-brise (jusqu'à 15 minutes, 1 opérateur)
 - Démontage des essuie-glaces
 - Démontage des protections latérales du pare-brise (carters plastiques, joint élastomères)
- Préparation de la découpe (de 5 à 7 minutes, 1 opérateur)
 - Protection de la carrosserie avec du scotch
 - Ramollissement du joint par un spray spécial (mélanges de solvants) vaporisé entre la carrosserie et la vitre
 - Mise en place de l'outil
- Découpe du joint (de 5 à 7 minutes, 2 opérateurs le plus souvent)
- Le pare-brise usagé est ensuite placé dans un bac pour le recyclage

Ensuite, dans le cas d'une réparation, intervient la pose du nouveau pare-brise :

- Nettoyage préliminaire (entre 15 et 20 minutes, 1 opérateur)
 - Retrait au cutter, des restes d'adhésifs
 - Aspiration, dans l'habitacle et sur la carrosserie, des débris issus de la découpe (verre, poussières)
 - Dégraissage au solvant de la carrosserie et du pare-brise
 - Mise en place de ventouses de maintien sur le pare-brise
 - Installation des joints élastomères sur le tour de la vitre
- Collage (de 10 à 15 minutes, 1 opérateur)
 - Application d'un primaire d'adhésion sur le verre (le produit doit sécher au moins 10 minutes)
 - Dépose de l'adhésif sur la carrosserie
 - Pose du pare-brise sur la carrosserie
- Nettoyage final (5 minutes, 1 opérateur)
 - Retrait des protections de carrosserie
 - Nettoyage des éventuelles taches d'adhésif

Ces différentes étapes illustrent clairement la longueur de cette opération de maintenance, on comprend aisément que tout procédé permettant de réduire le nombre d'étape et la durée de ce protocole sera le bienvenu. Néanmoins, il est difficilement envisageable de réduire le temps alloué au collage et à la préparation de surface. La corde à piano n'est pas la seule technique utilisée pour la dépose de vitrages, mais c'est une des rares à permettre le retrait sans briser le verre. Les autres techniques font appel à des systèmes de découpe mécaniques (électrique ou pneumatiques) agissant le plus souvent sur le verre. Le vitrage est brisé et donc inutilisable et l'adhésif résiduel présent sur la carrosserie contient une quantité importante de verre pouvant complexifier l'étape de nettoyage. La technique de la corde à piano, ou toute autre technique permettant de récupérer le vitrage intact (comme les collages démontables par exemple) peut présenter un intérêt indéniable dans le cas de la réutilisation de ces éléments. Toutefois, cette question ne se pose pas encore pour les pare-brise pour des raisons de sécurité, le pare-brise joue un rôle structural important et son intégrité est primordiale, mais peut être facilement envisagée pour des vitrages moins critiques (vitres latérales, lunette arrière), à condition bien entendu que la rentabilité de la technique de dépose soit démontrée.

4.2 Présentation de l'assemblage étudié

4.2.1 Le collage des vitrages automobiles

Le schéma d'assemblage le plus couramment utilisé pour le collage des vitrages (pare-brise, lunette arrière, glaces latérales) est présenté en Figure 47.

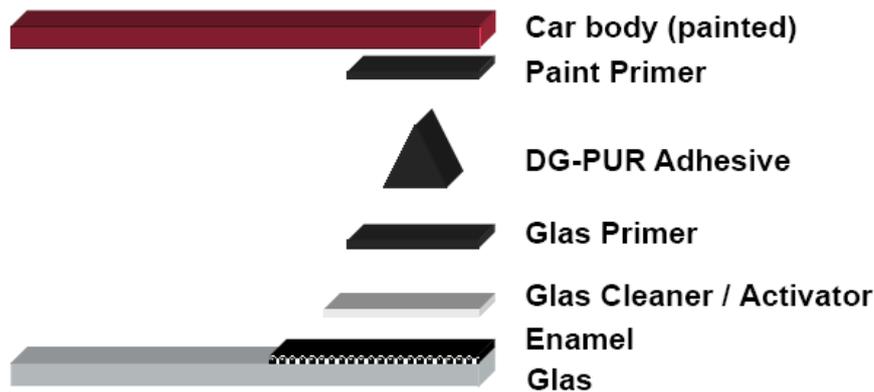


Figure 47 : Assemblage type pour le collage des vitrages automobiles

Le verre employé pour les vitrages automobile est dans la majorité des cas un verre trempé, pour des raisons évidentes de sécurité, puisqu'il est primordial de pouvoir réduire les risques de coupure en cas de bris de glace. La surface intérieure du verre (côté joint de colle) peut alors être nue ou revêtue d'une couche de céramique noire, appelée émail dont le rôle principal est de stopper les rayons UV et infrarouge, tout en cachant le joint de colle ce qui permet d'améliorer l'esthétique de l'assemblage. Comme illustré en Figure 47, le protocole de collage comprend plusieurs étapes.

Lors d'une première étape, la surface du verre est dégraissée à l'aide d'un dégraissant en base solvant qui peut éventuellement contenir des composés actifs dont le rôle est « d'activer » la surface avant collage. Dans ce cas, le dégraissant comprend des produits à base de silanes qui vont promouvoir l'adhésion entre le verre et le primaire enduit par la suite. On représente généralement cette activation par l'obtention, après évaporation du solvant, d'une couche de molécules susceptibles de se lier à l'adhésif et également à la surface.

Ensuite, le verre dégraissé ou activé est enduit d'un primaire, riche en noir de carbone, dont l'épaisseur finale, après évaporation du solvant, se situe entre une dizaine et une vingtaine de

microns. Comme l'émail décrit précédemment, le primaire absorbe les rayonnements lumineux, notamment UV, pour protéger l'adhésif.

Après séchage complet du primaire, l'adhésif est enduit sur la vitre et l'ensemble est positionné sur la carrosserie qui peut également être recouverte de primaire au niveau de la ligne de collage. Le produit utilisé dans ce cas porte alors le nom de primaire pour peinture. Le positionnement de la vitre sur la caisse peut être opéré de manière automatique par un robot ou manuellement par un ou deux opérateurs. Dans les deux cas, l'épaisseur du joint est calibrée par le design des différents éléments et l'emploi de cales adhésives positionnées au préalable sur la carrosserie. La viscosité de la formulation est suffisante pour éviter le fluage du vitrage entre l'accostage et la réticulation complète du joint de colle.

Des assemblages analogues sont utilisés pour d'autres systèmes collés automobiles ; il est possible de citer par exemple, le collage des pièces en thermodurcissable ou thermoplastique, mais il existe des protocoles beaucoup plus simples, comme le collage des éléments de structures (carrosserie métallique) à l'aide de polyépoxydes. Dans ce cas précis, l'adhésif est appliqué directement sur les pièces brutes sans dégraissage préalable et subit rapidement après la dépose une pré-réticulation par induction avant passage en cataphorèse. La réticulation de l'adhésif s'achève alors par la suite lors des étapes de cuisson de la peinture. Il est intéressant de noter que la formulation adhésive étudiée présente de fait deux caractéristiques intéressantes permettant de simplifier le protocole de collage: une forte sensibilité à l'induction et un caractère lipoabsorbant (ce type de formule spéciale est censé absorber les graisses présentes en surface pour les intégrer dans la masse du joint, ce qui permet d'assurer une bonne adhérence et limiter les décollements intempestifs à l'interface).

4.2.2 Description des primaires et adhésifs polyuréthanes

Pour la compréhension des différentes spécifications techniques telles que la compatibilité vis-à-vis des substrats ou de certains produits (dégraissants, fluides moteurs, ...), mais aussi la stabilité en stockage (communément appelée « pot life » ou « shelf life »), il est nécessaire de connaître les grandes lignes de la chimie relative aux formulations polyuréthanes.

4.2.2.1 Adhésifs

Les adhésifs polyuréthanes (PUR) tels qu'ils sont utilisés dans l'automobile pour différentes applications comme le collage des vitrages, des éléments de carrosserie (béquet, hayon) font appel à des groupements isocyanates pour la réticulation du réseau [1, 2].

La Figure 48 représente de manière schématique la réticulation telle qu'elle se produit dans le cas des adhésifs polyuréthanes mono-composant dont la réticulation intervient sous l'effet de l'humidité de l'air. Les points rouges indiquent les groupements isocyanates présents en bout des chaînes de prépolymères.

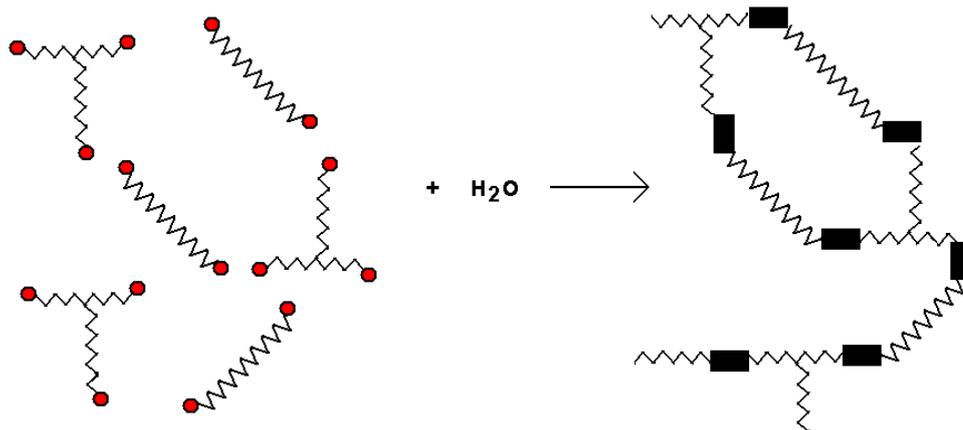


Figure 48 : Représentation schématique de la réticulation

Comme mentionné précédemment, les isocyanates réagissent avec l'eau et l'additif permet la réticulation de l'adhésif, comme illustré en Figure 49.

C'est l'acide carbamique, qui résulte de la réaction entre l'isocyanate et l'eau, qui va déclencher la réticulation. Il se transforme très rapidement en amine, qui attaque les fonctions isocyanates. Le mécanisme, dans le cas du collage des vitres automobiles, est des plus classiques. Néanmoins, le processus de réticulation est complexe et les cinétiques peuvent atteindre une semaine avant que le joint soit totalement réticulé dans son volume.

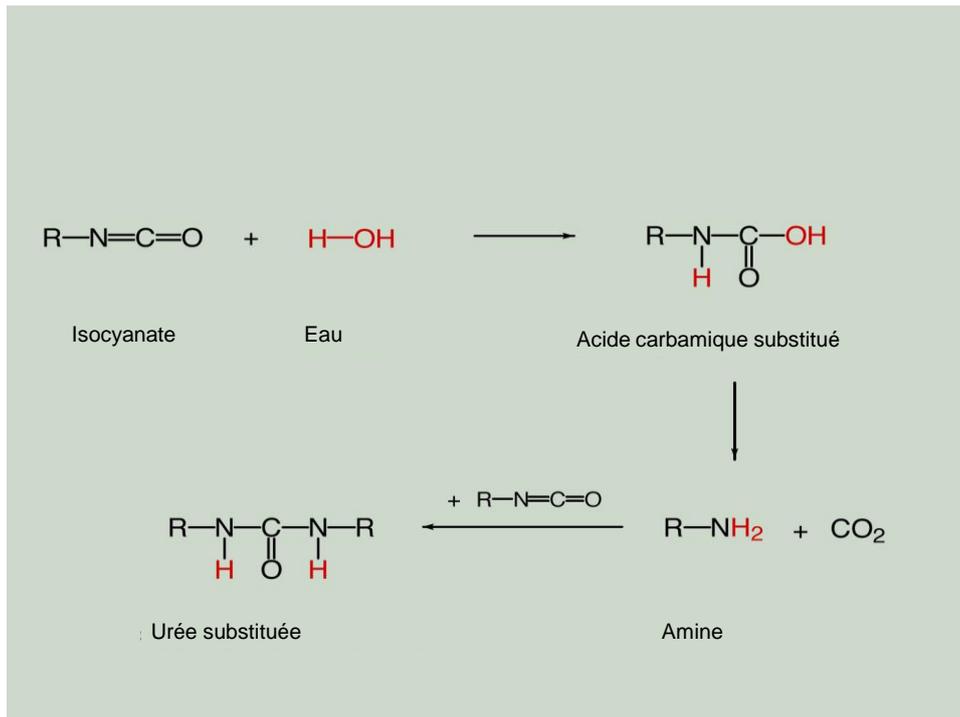


Figure 49 : Activation de l'isocyanate par l'humidité de l'air

Naturellement, les polyuréthanes employés dans l'industrie automobile, ne sont pas utilisés seuls, ils font toujours partie d'une formulation. La composition suivante est un exemple simple de formulation adhésive :

- 50-60% Prépolymère PUR basé sur le di-isocyanate de diphenylméthane (MDI)
- 10-20% Noir de carbone
- 10-20% Charges inorganiques, extenseurs de chaînes
- 10-20% Plastifiant
- <5% Additif (catalyseur, ...)

La réticulation des systèmes adhésifs polyuréthanes peut également faire appel à d'autres mécanismes, notamment lorsque le prépolymère est mélangé (ratio 50:50 en volume) avec des composés sensibles aux isocyanates. On parle alors de formulations bi-composant qui associent des polyalcools ou des polyamines.

En comparaison des systèmes monocomposants, les mélanges bi-composants présentent une réactivité très supérieure (facilement accélérée par la température), ce qui se traduira par une réticulation rapide, compatible avec le collage à forte cadence.

Enfin, il existe une troisième alternative, nommé PUR « accéléré », qui consiste à additionner la formule monocomposant d'une pâte riche en eau (dans des proportions de mélange de

100 :5 en masse), comme illustré en Figure 50. Ceci permet d'accélérer fortement la réticulation puisque l'on passe de 7 jours à quelques heures.

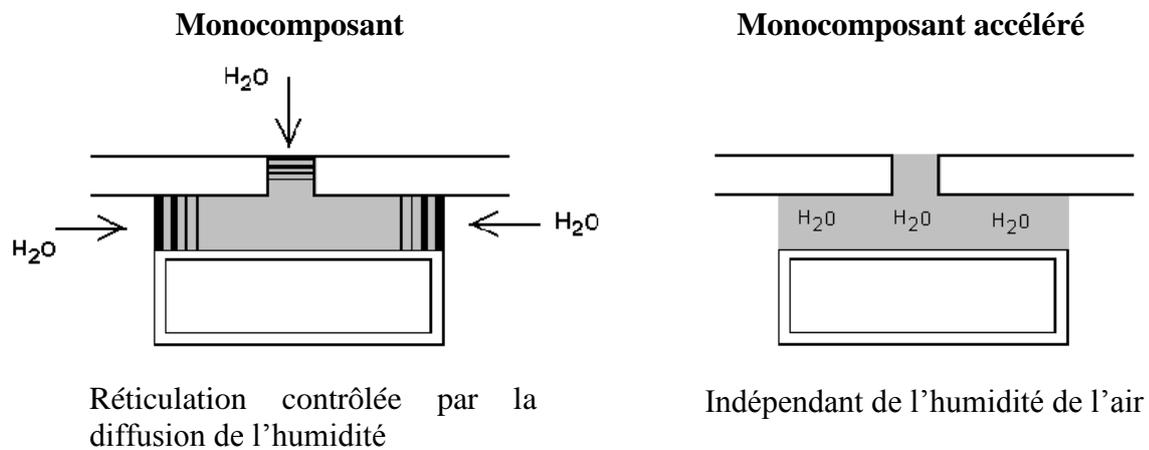


Figure 50 : Principe de l'accélération des formules monocomposant

Dans ce cas, l'eau, présente dans l'épaisseur du joint, permet une réticulation de tout le volume.

Les technologies d'assemblage décrites dans cette partie sont toutes utilisées sur les lignes de production des fabricants ou des équipementiers automobiles. Le développement de systèmes actifs permettant le décollement des formules adhésives doit nécessairement prendre en compte ces technologies, car les utilisateurs ne sont pas enclins au changement et restent naturellement très attachés aux modes de production actuels.

4.2.2.2 Dégraissant/activateur et primaire

Le dégraissant est généralement constitué de solvants organiques comme l'heptane ou des alcools légers comme l'éthanol ou l'isopropanol. Un dégraissant peut être transformé en « activateur » par l'ajout de molécules actives destinées à promouvoir l'adhésion. Les discussions avec les hommes de l'art montrent que, de manière récurrente, l'activateur possède des fonctions analogues à celles portées par les molécules du primaire.

Le primaire utilisé pour le collage des vitrages est une formulation filmogène, basée sur un système proche des formulations adhésives mono-composant. Voici une composition type :

- 40% Solvants
- > 10% Liant non-réactif

- > 10% Isocyanates
- > 10% Promoteurs d'adhésion
- < 10% Additifs

L'utilisation de tels produits reste indispensable pour assurer des niveaux d'adhérence les plus importants. Pour la suite de l'étude, nous garderons toujours la même procédure sans modifier la nature des dégraissants/activateurs. Nous avons la possibilité, en revanche, de modifier le primaire.

La formulation de ces produits reste complexe et il est difficile d'obtenir toutes les informations nécessaires pour bien comprendre le mode de fonctionnement. Il existe cependant deux paramètres communs à l'ensemble des différents systèmes utilisés pour activer les surfaces :

- les structures chimiques de base de ces molécules sont des homologues de celles qui constituent le joint de colle, en l'occurrence des isocyanates,
- la présence de fonctions résiduelles, après dépôts des primaires, est nécessaire, ce qui sous-entend la possibilité de réaliser des ponts chimiques avec les fonctions antagonistes portées par l'adhésif (Figure 51).

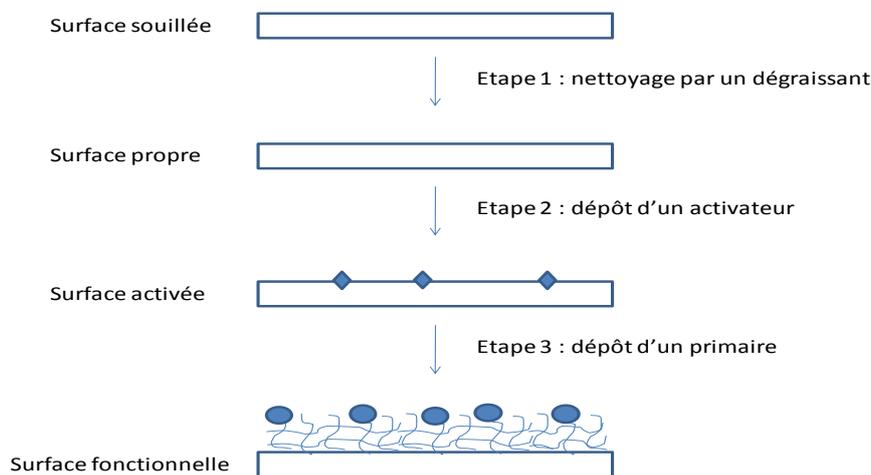


Figure 51 : Activation et fonctionnalisation des surfaces

Le comportement macroscopique du primaire se rapproche de celui d'un polymère et l'activation par la température s'explique par le fait que le primaire peut se « ramollir » et que les barrières d'énergies d'activation liées aux réactions entre fonctions antagonistes peuvent être franchies.

4.3 *Intégration d'additifs dans les systèmes PUR pour applications automobiles*

4.3.1 Méthodologie d'essai pour identifier le désassemblage

La mise au point des protocoles de démontage de joints structuraux a été proposée et validée avec des systèmes polyépoxydes. Le chapitre II de ce manuscrit regroupe l'ensemble des données qui montrent la simplicité de mise en œuvre mais également la facilité de démonter à partir du moment où l'activation des additifs spécifiques est enclenchée.

Nous avons démontré que l'efficacité de notre procédé repose principalement sur la capacité des additifs à générer des gaz, dans des conditions bien précises et maîtrisables à l'interface souhaitée. Evaluer l'intégration de cette technologie dans des assemblages faisant appel à des adhésifs bien plus souples (polyuréthanes) est un passage obligé et les travaux réalisés dans le cadre du projet ECODISM ont permis d'étudier en détail cette possibilité.

Les résultats présentés dans la première partie du document ont été obtenus dans des assemblages qui font intervenir des joints de colles rigides (module d'Young de l'ordre de 10^8 - 10^9 Pa). Il reste à prouver que cette technologie peut être adaptée à d'autres systèmes moins rigides comme les polyuréthanes retenus pour cette étude, mais qui constituent des joints à fonction structurale.

Si l'on s'intéresse à la structure de l'assemblage présenté précédemment (collage d'un vitrage sur la carrosserie), on note qu'il est possible, *a priori*, d'intégrer les additifs à deux niveaux distincts :

- Dans le primaire d'adhésion,
- Dans l'adhésif.

Dans le premier cas, la quantité d'additif incorporée est faible puisque l'on utilise qu'une quantité minimale de primaire sur la surface totale de la liaison collée. De plus, dans cette configuration, l'activation est optimisée puisque la substance à activer est idéalement située aux interfaces. Cela induit donc deux paramètres favorables :

- une zone de faible épaisseur qui pourra être chauffée directement et plus efficacement,
- la localisation de l'expansion gazeuse dans une zone confinée propice à la création de contraintes.

Dans le second cas, la quantité d'additif à utiliser est bien évidemment plus importante et le mode d'activation doit être reconsidéré. En effet, il n'est pas évident que l'activation par lampe infrarouge soit la plus adaptée, un étuvage peut éventuellement donner une démontabilité satisfaisante, comme dans le cas des époxydes. Néanmoins, l'incorporation d'additifs directement dans l'adhésif revêt un intérêt stratégique indéniable, car bon nombre de constructeurs et équipementiers automobiles tentent de supprimer l'étape de dépôt du primaire pour des raisons de productivité bien entendu, mais également pour des questions d'hygiène et de sécurité des opérateurs (les primaires posent d'importants problèmes en termes de composés organiques volatils) avec notamment des traces de toluène et de xylène.

En ce qui concerne le type d'additif utilisé pour apporter le caractère démontable, l'ADA « accélérée » nous a semblé être le choix le plus pertinent, car la température de décomposition est compatible avec le cahier des charges de l'assemblage (température de service, coût, ...) et son rendement gazeux élevé (230 ml/g contre 110ml/g pour le p-TSH).

Comme pour les travaux menés sur les adhésifs époxydes, l'étude de la démontabilité passe nécessairement par l'utilisation d'essais mécaniques permettant de mettre en évidence la perte de tenue après activation. L'identification des méthodes à employer est simple puisqu'il suffit d'utiliser les essais mécaniques mis au point par les fabricants et équipementiers pour qualifier ce type d'assemblage. On retient plus particulièrement deux tests : le pelage et l'arrachement.

On notera que le cisaillement n'a pas été envisagé ici, contrairement à ce qui a été réalisé avec les époxydes, mais il convient de souligner que c'est un test couramment utilisé dans l'industrie automobile, notamment pour quantifier la tenue des assemblages avant et après vieillissement et ainsi valider une référence adhésive pour un cahier des charges donné. Dans le cas précis de notre étude, qui se limite principalement à la démontabilité des vitrages collés, on lui préfère le test d'arrachement qui retranscrit plus fidèlement la sollicitation réelle appliquée au vitrage lors du démontage.

Les différents essais retenus sont présentés par la suite.

4.3.1.1 Essai de pelage

Le pelage est l'une des sollicitations les plus critiques pour les assemblages collés. Cet essai consiste à exercer un effort de traction sur l'extrémité d'un cordon de colle souple déposé sur un substrat (ici le verre émaillé sur lequel est déposé un primaire) [3]. La Figure 52a illustre le montage classique pour ce type d'essai et la Figure 52b notre système.

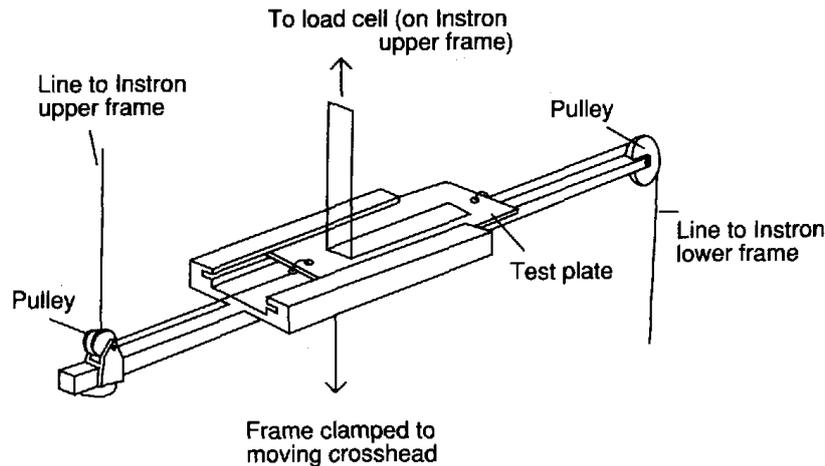


Figure 52a : Essai de pelage (à 90°)

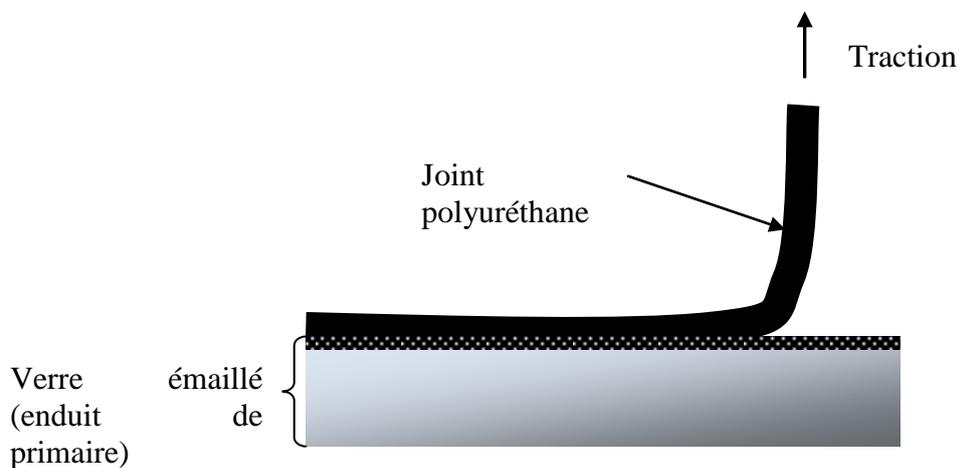


Figure 52b : Assemblage sollicité en pelage

L'angle entre l'axe de traction et le substrat a un impact majeur sur les valeurs mesurées, ce qui signifie que l'angle de pelage doit être constant lors de l'essai. Les courbes de la Figure 53 montrent clairement cet effet [4]. Nous avons vérifié que l'angle de 90° pouvait être maintenu pendant le test.

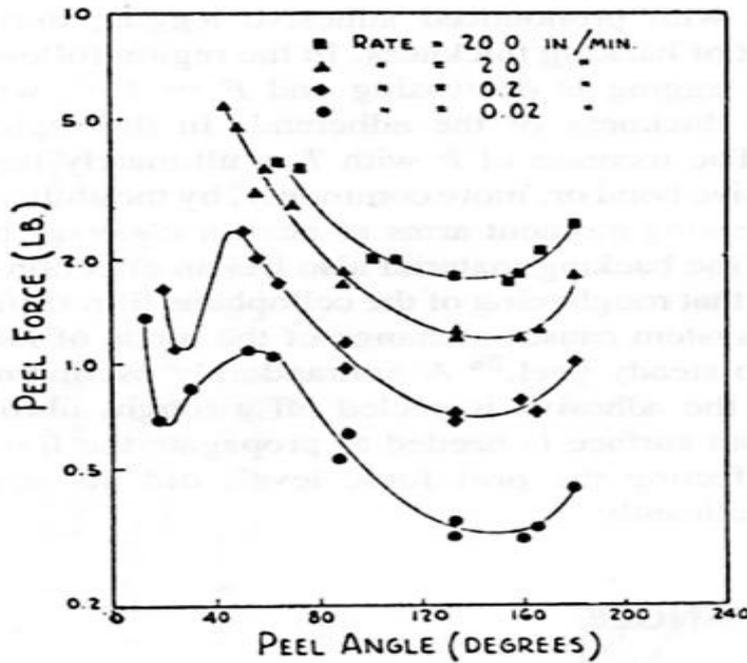


Figure 53 : Effet de l'angle et de la vitesse de pelage

Ces courbes laissent également apparaître l'impact de la vitesse d'essai sur les valeurs mesurées. Cet effet dépend fortement de l'échantillon considéré puisque l'on peut observer une hausse de la force de pelage (jusqu'à une valeur seuil), ou une baisse, tout ceci étant fonction bien évidemment de la gamme de vitesses considérée. Il est possible de tenir un raisonnement analogue si l'on considère des essais à différentes températures pour une vitesse constante. La dépendance en vitesse et en température a été largement étudiée dans la littérature. Les travaux de Gent et Shultz [5], ainsi que ceux de Maugis et Barquins [6, 7] ont tous montré le rôle de la dissipation viscoélastique des interfaces.

Le but de notre travail de thèse n'est pas l'analyse en détail du test de pelage, mais nous avons analysé la bibliographie pour être sûr de la pertinence de ce test dans notre système.

Le montage utilisé pour la réalisation des essais de pelage est présenté en Figure 54. Le pelage de l'échantillon à un angle constant de 90° est garanti, comme spécifié par les standards automobiles, tels que la norme PSA PEUGEOT CITROEN D51 1709 (« Mastic polyuréthane pour collage vitrage, test d'adhérence par pelage »). Pour la vitesse de traction, on choisit 200mm/min, ce qui correspond à une valeur habituelle pour ce type d'adhésif. Les essais sont réalisés à température ambiante.

Il convient de noter que le pelage tel qu'il est réalisé dans l'industrie automobile ne fait pas appel à une instrumentation : il s'agit d'une opération manuelle (on pèle le cordon à manuellement suivant un angle droit après avoir amorcé la rupture à l'interface avec un cutter) dont le résultat n'est pas quantifié mais seulement qualitatif. On se limite en effet à l'observation des faciès de rupture obtenus : cohésif dans le joint de colle (type souhaité) ou adhésif (cas défavorable). En effet, toutes les spécifications issues de l'automobile imposent la rupture cohésive, synonyme d'une bonne qualité de l'interface, ce qui sous-entend que les traitements de surface ont été bien contrôlés. Le défaut d'adhésion indique dans ce cas que c'est l'adhésif le seul responsable. Dans le cas contraire, c'est-à-dire une rupture interfaciale, trop de paramètres peuvent être responsables de ce défaut d'adhésion ou d'adhérence, ce qui complexifie l'analyse de défaillance.

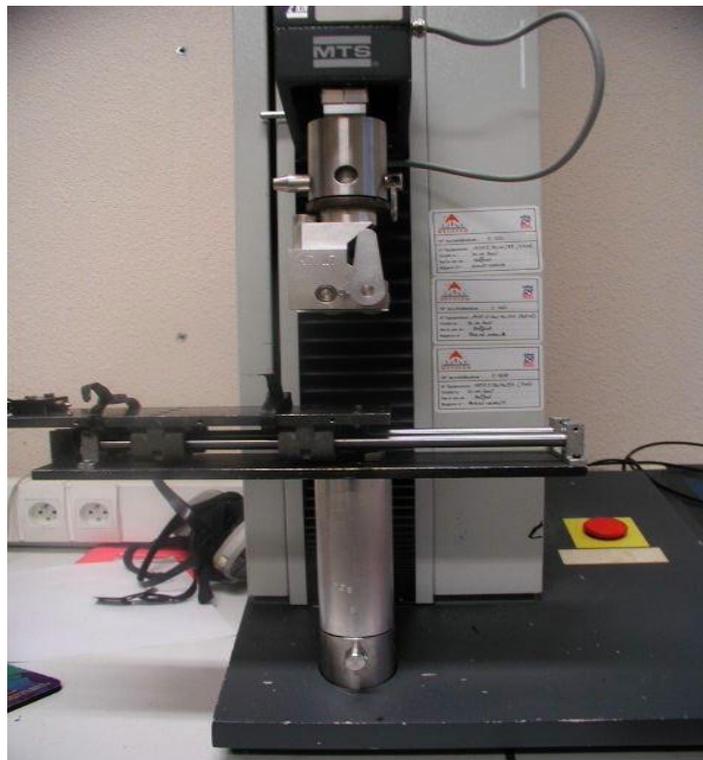


Figure 54 : Montage utilisé pour les essais de pelage

Lors de l'essai, le capteur mesure une force de traction, que l'on ramène généralement à une force linéique (en N/m ou N/cm) en divisant la valeur obtenue par la largeur du cordon de colle et donc du front de rupture. Cette largeur est définie dans les standards automobiles comme 12mm. La force relevée correspond à la force maximale mesurée, on complète l'analyse par le type de faciès observé.

La Figure 55 présente un échantillon qui subit une sollicitation en pelage. La rupture est amorcée à l'aide d'un cutter et l'on place la partie obtenue dans la mâchoire autoserrante. Deux phénomènes pendant la sollicitation peuvent alors se produire :

- rupture du cordon (à la fin de sa déformation élastique) sans propagation du front de rupture : le faciès étant dans ce cas plutôt cohésif dans le joint de colle,
- pelage propre du cordon qui se détache du substrat : on mesure alors un palier de force au cours du pelage, le front de rupture se propage d'un bout à l'autre de l'interface et le faciès obtenu est plutôt adhésif.

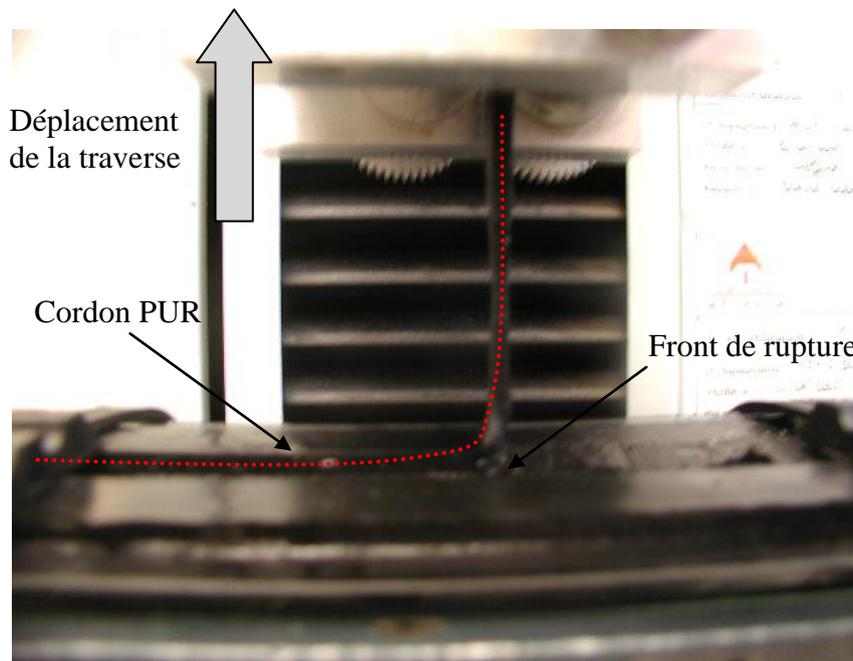


Figure 55 : Essai de pelage

4.3.1.2 Essai d'arrachement

Ces essais permettent de quantifier la force à la rupture en arrachement, notamment la force résiduelle après activation du phénomène de décollement et d'accéder à l'ordre de grandeur des forces nécessaires pour désassembler un vitrage réel. La Figure 56 décrit le type de dispositif et d'échantillon utilisés lors de ces tests. Ces essais sont réalisés à température ambiante et à une vitesse de 100mm/min. Le joint de colle est calibré aux dimensions suivantes : 4mm x50mm x10mm, on divise alors la force mesurée par la surface de collage (500mm^2), ce qui donne la contrainte d'arrachement. Comme dans le cas des essais de pelage, on note le type de rupture observé.

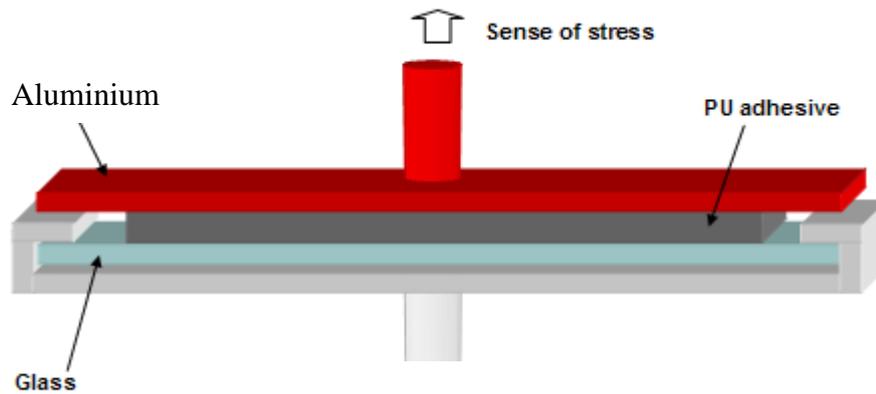


Figure 56 : Essais d'arrachement

C'est un test complexe à analyser sur de tels échantillons en raison des modes combinés de séparation de l'interface.

4.3.1.3 Activation par chauffage infrarouge

L'objectif du projet ECODISM a été de développer un procédé global de désassemblage des vitrages automobiles, qui inclut une formule adhésive (primaire+adhésif) dont l'interface peut être dégradée sélectivement, et un appareillage qui permet un apport thermique adapté à la

configuration de l'assemblage. Dans le cadre du projet, différentes sources ont été envisagées (induction, micro-ondes, ...), mais le chauffage par InfraRouge (IR) s'est avéré être le plus pertinent. On peut en effet apporter rapidement l'énergie au niveau de la face externe de l'émail puisque le verre est transparent vis-à-vis de ce rayonnement. Nous avons conclu le chapitre II sur le fait qu'une activation très rapide est nécessaire pour déclencher la décomposition de l'additif et rendre le procédé plus efficace. C'est pour cette raison qu'une lampe Infra-rouge a été utilisée comme source de chaleur.

La lampe utilisée est composée d'un filament en tungstène baigné dans un gaz halogène, le tout contenu dans une ampoule en quartz. La Figure 57 présente ce type de lampe équipé d'un réflecteur, ainsi que le spectre d'émission du dispositif. On notera que le pic d'émission se situe sur des longueurs d'ondes courtes, inférieures à la limite d'opacité du verre aux rayonnements (que l'on situe à 5 microns), ce qui assure une pénétration optimale dans le verre.

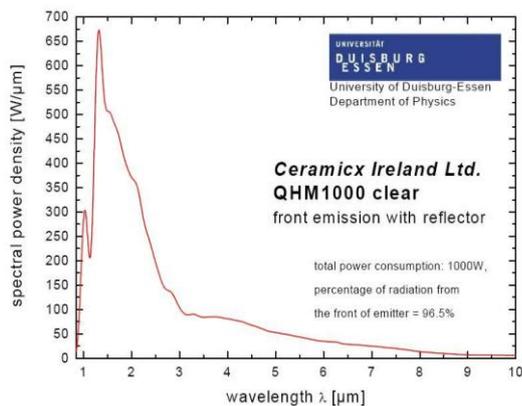


Figure 57 : Lampe infra-rouge quartz-tungstène-halogène

La plupart des essais d'activation menés lors de ce projet ont donc fait appel à des systèmes compacts de chauffage par infrarouge comme celui schématisé Figure 58. La lampe est équipée d'un déflecteur métallique qui permet de limiter les pertes et focaliser le maximum d'énergie sur l'échantillon. L'assemblage testé est maintenu face à la lampe par un système de cales et la distance lampe-échantillon choisie de manière à obtenir une montée adéquate en température.

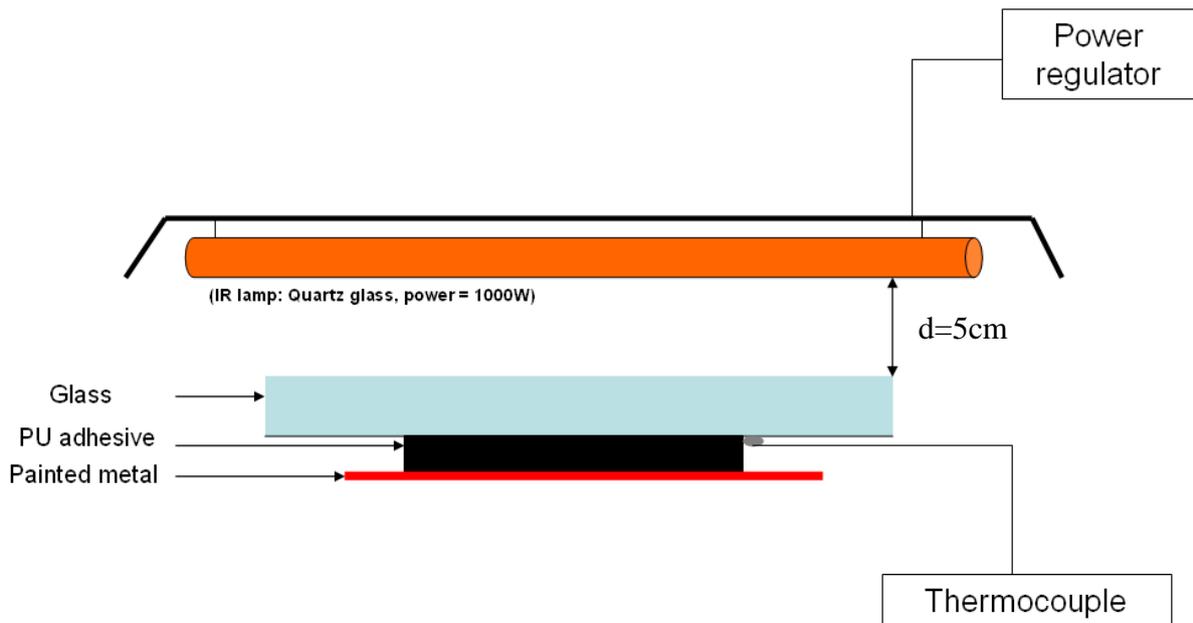


Figure 58 : Système utilisé pour le chauffage infrarouge

Afin de simuler l'activation du joint de colle d'un vitrage (pare-brise, lunette arrière, ...) par un système de chauffage infrarouge externe, on irradie l'échantillon par la face extérieure du verre. Ainsi, comme énoncé précédemment, le rayonnement traverse le verre sans absorption pour venir échauffer l'émail et le primaire et générer de manière rapide et efficace un chauffage localisé de l'interface entre le substrat et l'adhésif. Le dispositif utilisé pour les essais en laboratoire, ainsi que ceux décrits par la suite pour les autres tests (essais chez les partenaires, sur vitrage réel), ne permet pas de réguler la température de l'échantillon lors de la chauffe. Une méthode simple qui consiste à réguler manuellement la température de l'échantillon en éteignant et allumant successivement le système permet d'obtenir un profil de chauffe du type de celui décrit Figure 59.

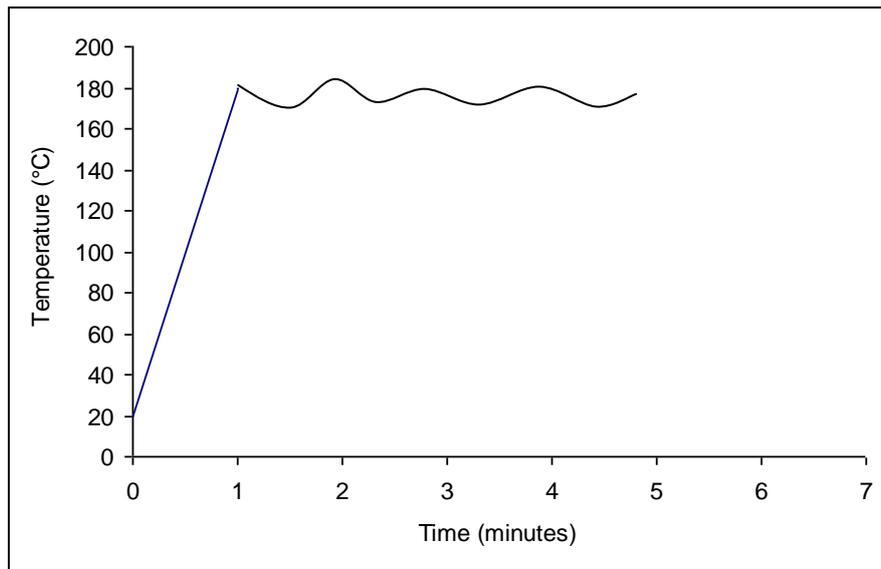


Figure 59 : Profil de chauffage utilisé pour l'activation

Un travail préliminaire a consisté à définir les conditions de l'exposition de l'assemblage à la lampe. Les deux critères, distance et temps, ont été étudiés afin de définir ceux qui sont le plus à même de chauffer l'interface dans des durées compatibles avec le cahier des charges.

Le suivi, en temps réel, de la température en surface de l'émail pour différentes distances lampe-verre ont permis de dresser le profil $T=f(t)$ pour chacune des trois distances (Figure 60).

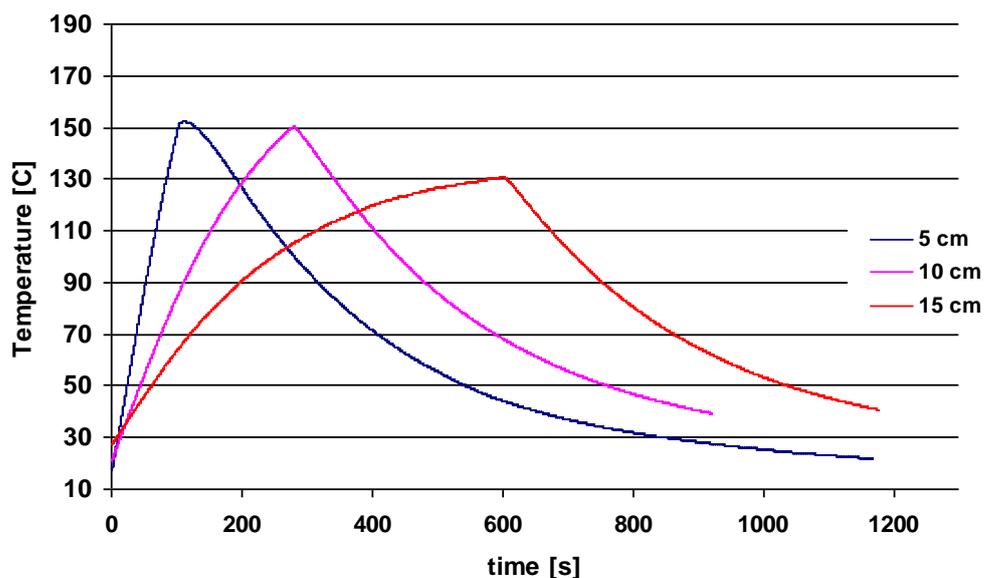


Figure 60 : Profil $T=f(t)$ pour trois distances lampe-verre

L'activation de l'additif requière de se placer à une température de l'ordre de 160-170°C. Les essais conduits à des distances de 5 et 10cm permettent d'atteindre cette gamme de température en des temps acceptables, respectivement 150 et 300s. Lorsque la lampe est placée à 15cm, la perte d'énergie est trop importante, ce qui entraîne un temps de chauffe trop long, supérieur à 10min, incompatible avec le cahier des charges.

Pour les essais d'activation par lampe IR, la distance retenue a été de 5cm, ce qui permet d'obtenir un chauffage rapide à la température désirée tout en facilitant la régulation de la température une fois la consigne atteinte.

4.3.2 Système 1 : primaire d'adhésion formulé avec ADA « accélérée »

4.3.2.1 Mise en évidence de la fragilisation de l'interface

Les essais réalisés en incorporant 10%, et jusqu'à 30% d'additif dans le primaire n'ont pas permis de démonter facilement les assemblages. En fait, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence la présence de cavités à l'interface, comme dans les cas décrits chapitre II.

La première explication concerne la contribution de l'état de surface obtenu après enduction et séchage du primaire. Comme le montre le cliché obtenu par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (Figure 61), la surface paraît poreuse. Cette caractéristique peut permettre aux gaz créés de diffuser dans cette couche et empêcher la création de cavités susceptibles de fragiliser l'interface.

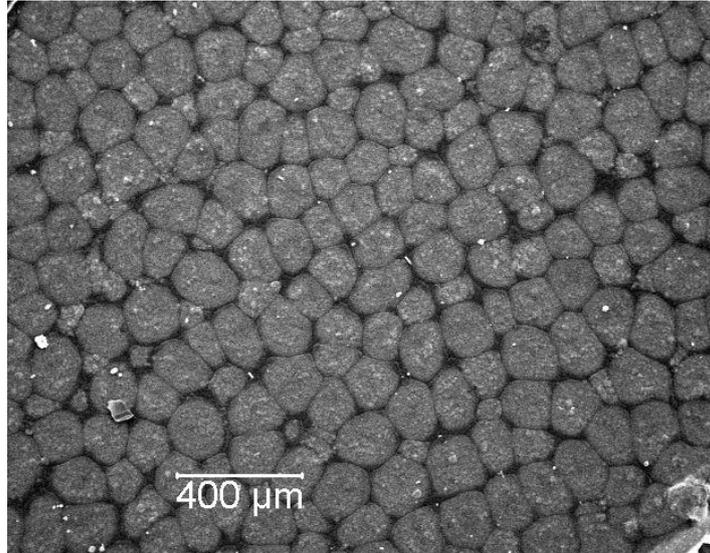


Figure 61 : Cliché MEB de la surface du primaire

Nous avons donc cherché à mettre en évidence le devenir des gaz générés lors de la décomposition et de comprendre le mode d'action de fragilisation envisageable avec cette configuration. Pour cela, nous avons mis au point une méthode qui vise à identifier la présence ou non de bulles pouvant être formées après l'activation. L'immersion de fragments de verre revêtu d'une couche de primaire dans un bain d'huile de silicone chauffée à 175°C laisse clairement apparaître le dégazage, qui se traduit par un grand nombre de bulles générées par toute la surface du primaire (Figure 62), résultat analogue à celui présenté Chapitre II.

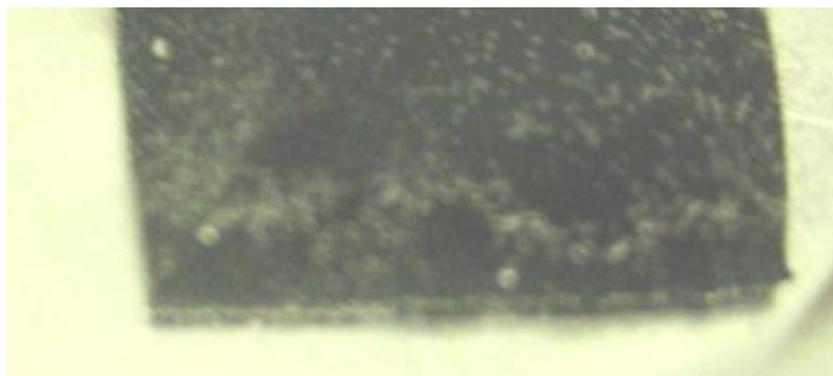


Figure 62 : Bulles générées en surface du primaire

Ce phénomène débute 20s après l'immersion et s'arrête au bout de 4 minutes. La même expérience menée sur un fragment de verre enduit du primaire non reformulé ne permet pas d'observer ce bullage, ce qui confirme bien la provenance de ces nombreuses bulles.

Par ailleurs, le passage de fragments de primaire reformulé en Analyse ThermoGravimétrique (ATG) permet de visualiser d'une autre façon le phénomène observé. On note en effet, à partir d'une expérience en montée de température de 50 à 340°C, une perte de masse débutant après 140°C et centrée autour de 160-170°C (Figure 63). Cette perte de masse n'a pas été observée sur le primaire témoin.

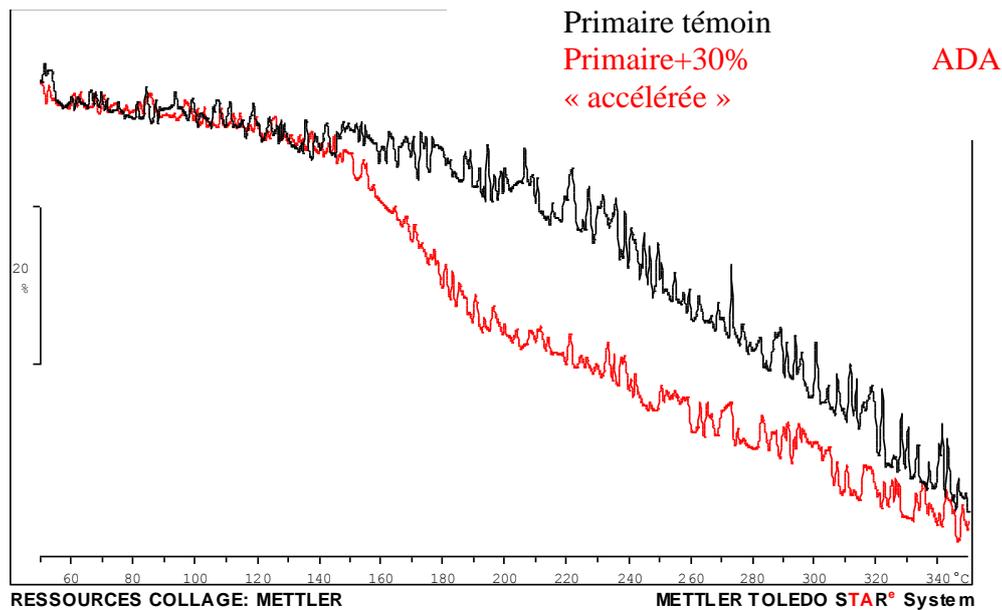


Figure 63 : ATG du primaire reformulé

Une deuxième série d'expériences a été menée en Analyse ThermoMécanique (ATM) afin de suivre une éventuelle expansion volumique. On voit nettement, sur les courbes obtenues (Figure 64), une expansion volumique dans le primaire qui correspond au dégagement gazeux dans une gamme de température tout à fait compatible avec les caractéristiques de décomposition de l'ADAacc.

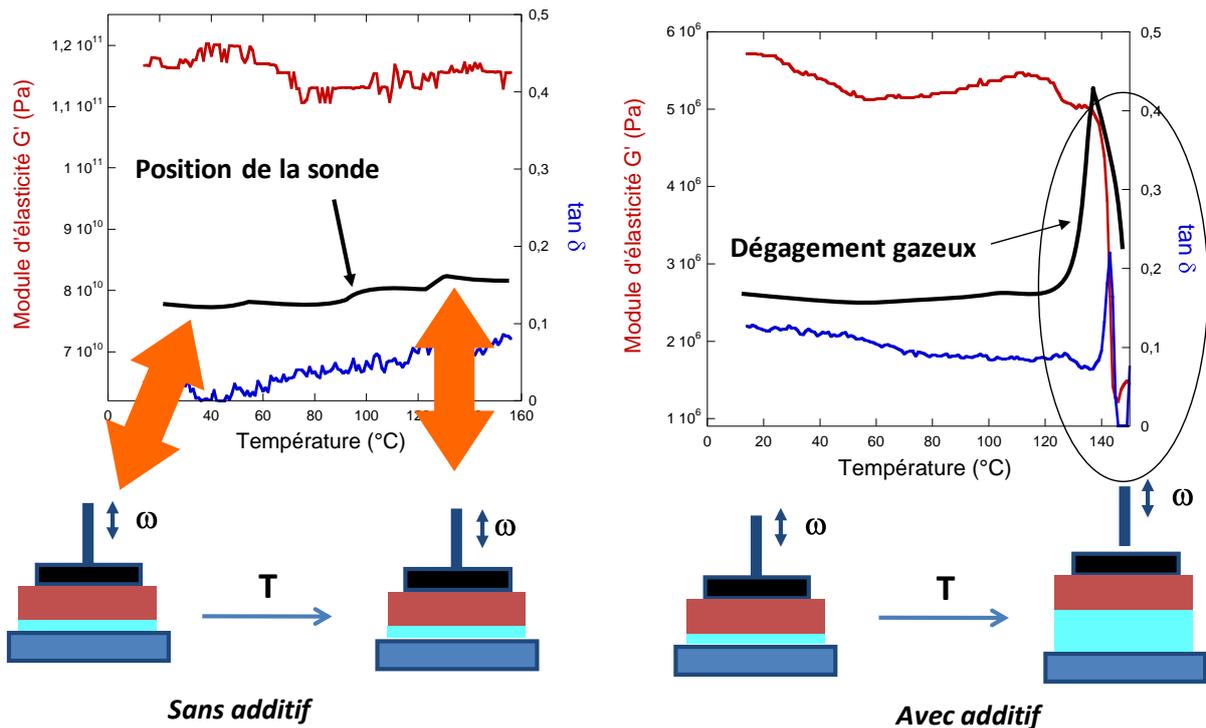


Figure 64 : Suivi de l'expansion volumique par ATM

Ces différents essais permettent de mettre en évidence un phénomène qui ne peut être observé visuellement à l'air libre (contrairement à ce qui a pu être réalisé avec les primaires polyépoxydes) et renseigne sur le mécanisme de démontabilité envisageable avec ce primaire modifié. On démontre qu'une grande quantité de gaz est libérée à la surface du primaire, au contact de l'adhésif et non entre le primaire et l'émail comme imaginé dès le départ. Au fur et à mesure de l'activation, les gaz se dirigent vers cette interface et se trouvent bloqués par le joint de colle qui joue le rôle de barrière imperméable. On observe alors une concentration de contrainte au fil du dégazage et finalement un décollement entre le primaire et l'adhésif.

Ce mode d'action est clairement mis en évidence si l'on chauffe un échantillon de verre recouvert à la fois d'une couche de primaire et d'une fine couche d'adhésif PUR mono-composant. Après 2 minutes sur une plaque chauffante à 160°C , on observe la formation de poches de gaz entre le primaire et l'adhésif, ce qui conduit à des décollements localisés du joint de colle. Ce phénomène est illustré Figure 65.

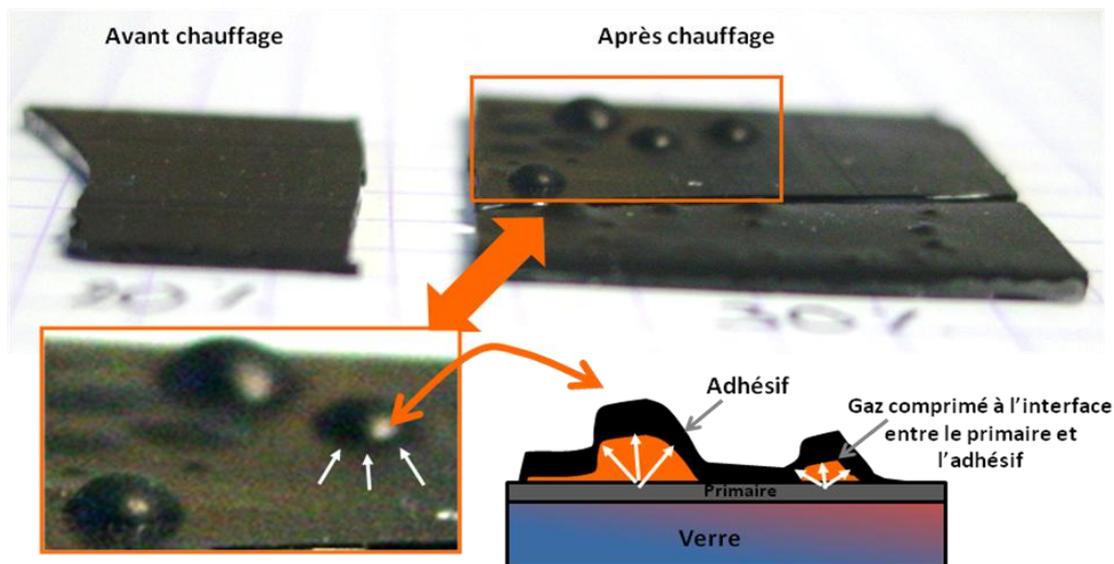


Figure 65 : Mise en évidence du mode de décollement

Cette expérience simple permet de prouver la faisabilité de ce mode de décollement, mais il reste cependant à évaluer l'impact de ce primaire reformulé sur les performances de l'assemblage et quantifier la tenue résiduelle après activation de l'additif. Les essais réalisés sont présentés dans le paragraphe suivant.

4.3.2.2 Essais mécaniques

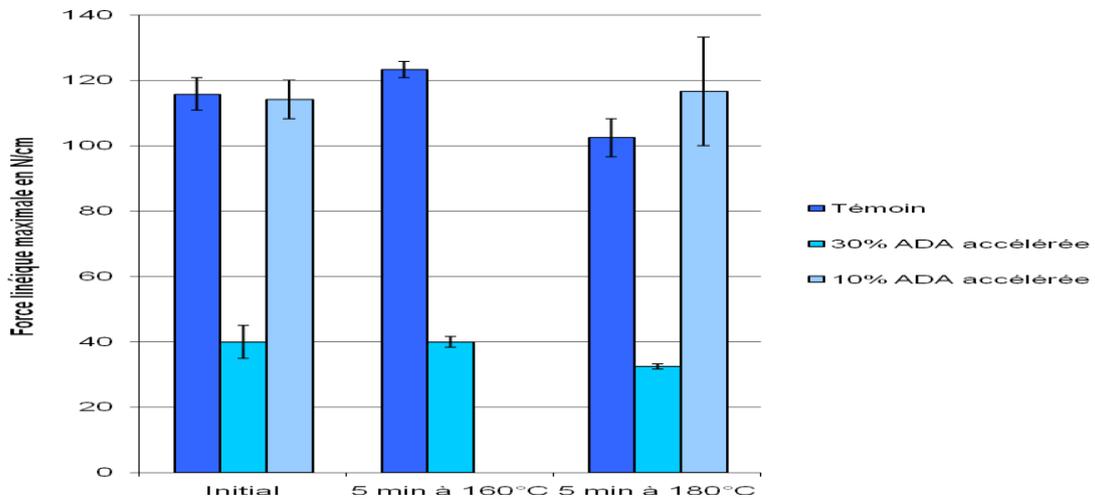
Les essais présentés ont été menés sur des assemblages du type de ceux décrit précédemment à savoir (verre-émailé/primaire formulé/adhésif PUR mono-composant/aluminium « primarisé » pour les essais d'arrachement et sans support d'aluminium pour les tests de pelage). Sauf mention contraire, les échantillons réticulent en une semaine à température ambiante sans contrôle de l'humidité.

Deux concentrations d'additif ont été étudiées :

- 10% masse du primaire,
- 30% masse du primaire.

Les échantillons sont sollicités en pelage et en arrachement dans les conditions très précises déjà présentées. L'activation est réalisée de deux manières : en étuve et par la lampe InfraRouge (IR).

La Figure 66 présente les résultats obtenus en pelage avant et après activation en étuve.



Faciès de rupture observés

	Initial	5min à 160°C	5min à 180°C
Témoïn	CF	CF	CF
30% ADA accélérée	AF	AF	AF
10% ADA accélérée	CF	Non testé	CF

Figure 66 : Forces de pelage et ruptures associées

Ces résultats démontrent que la formulation ne permet pas une fragilisation de l'interface malgré les preuves obtenues par les tests précédents (ATG, ATM). La forte proportion d'additif modifie considérablement les propriétés d'adhérence puisque la valeur de la force de pelage chute de 66% de sa valeur initiale. De plus, le type de rupture change. Si l'on compare la force de pelage initiale et celle obtenue après activation (5min à 180°C), la diminution de la valeur est trop faible pour conclure à la non-efficacité de ce système.

L'effet de l'additif sur la tenue de l'assemblage peut s'expliquer de deux façons. On peut en premier penser que l'ADA, par ses groupements amines, réagit avec les isocyanates présents dans le primaire et modifie les propriétés du réseau PUR. Cette réaction devrait être assez rapide puisque le temps nécessaire pour le mélange, l'enduction et le séchage du primaire est inférieur à une heure. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, une expérience a consisté à introduire l'additif dans un primaire sans noir de carbone (fourni par notre partenaire

formulateur) et de laisser le mélange une heure à température ambiante dans un flacon hermétique. Ensuite, l'échantillon est filtré avec une seringue équipée d'un filtre à 0,4 microns, ce qui permet de récupérer le primaire sans l'additif (qui est insoluble dans la formulation et reste donc dispersé). On dépose le primaire sur du verre et on passe l'échantillon en spectroscopie infrarouge (IRFT) à l'aide d'un dispositif Golden Gate en mode Réflexion Totale Atténuée (RTA), afin de visualiser si oui ou non les fonctions isocyanates ont disparu. La bande caractéristique des isocyanates, vers 2260cm^{-1} , n'évolue pas quelles que soient les conditions, ce qui indique que la formulation ne réagit pas avec l'additif sur cette échelle de temps (Figure 67). L'hypothèse d'une réaction chimique au sein du primaire est donc écartée.

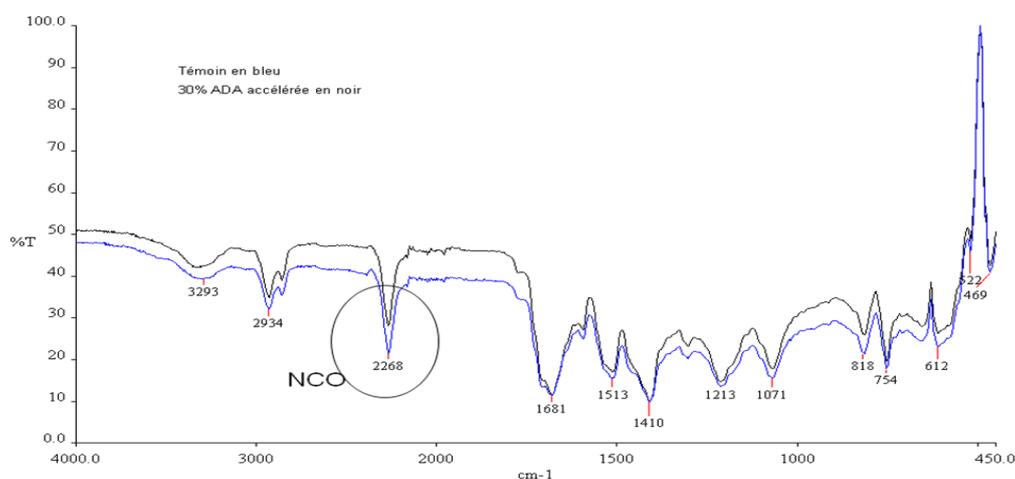


Figure 67 : Spectroscopie IR en RTA d'un primaire formulé

Pour expliquer la perte des propriétés mécaniques, on peut également imaginer que le fait d'introduire une forte proportion d'additif dans le primaire diminue son efficacité en termes d'accroche par un effet de dilution, car on remplace des points d'ancrage pour l'adhésif (groupes isocyanates libres en surface du primaire) par des zones inertes vis-à-vis de l'adhésion. Pour cela, nous avons remplacé l'ADA par des billes de verre de même dimension que les particules d'additif (environ 2 à 3 microns). Ces charges inertes ne réagissent pas avec les composants du primaire mais peuvent se substituer à un certain nombre de points d'ancrage de l'adhésif sur le primaire, ce qui pourrait expliquer la forte réduction d'adhésion du PUR. Les mesures effectuées en pelage sur les échantillons correspondants (Figure 68) confirment cet effet.

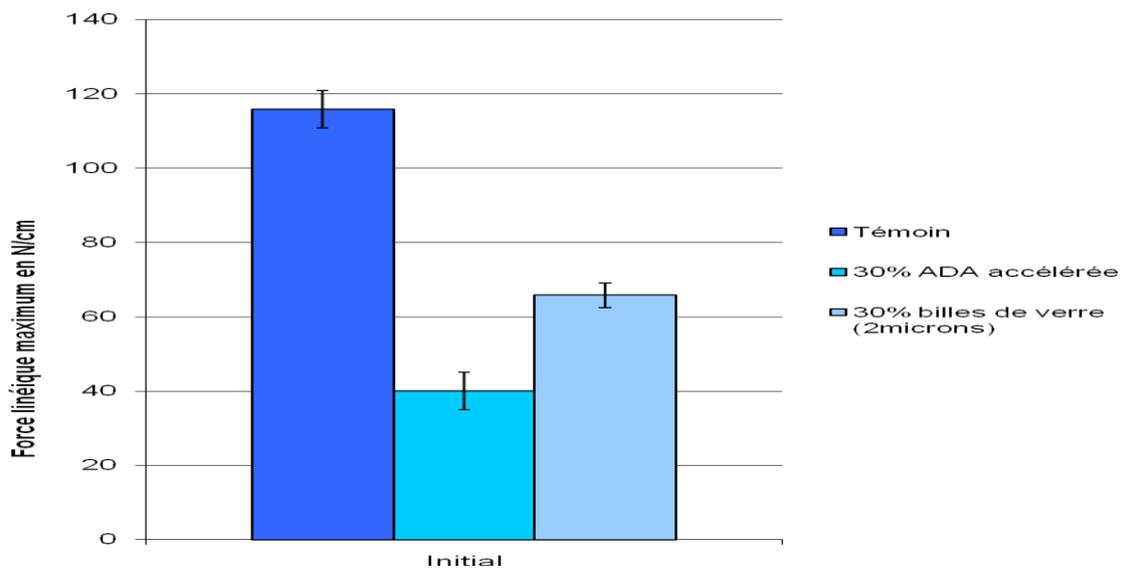


Figure 68 : Baisse de performances en pelage par effet de dilution

Les performances du primaire chargé en ADA « accélérée » (30% en masse) sont insuffisantes tant au niveau de la performance requise qu'au niveau de la démontabilité lorsqu'on les évalue en pelage. Il est également possible de s'intéresser au comportement du joint en arrachement. Les résultats obtenus sont présentés Figure 69. On constate que la démontabilité ne se produit pas. La diminution des contraintes d'arrachement semble être liée principalement à la dégradation de l'adhésif par le traitement thermique notamment avec le chauffage par lampe IR. La différence des valeurs de contrainte à la rupture entre les éprouvettes témoin et celles qui correspondent aux formulations « actives » montrent la non-efficacité de la fragilisation.

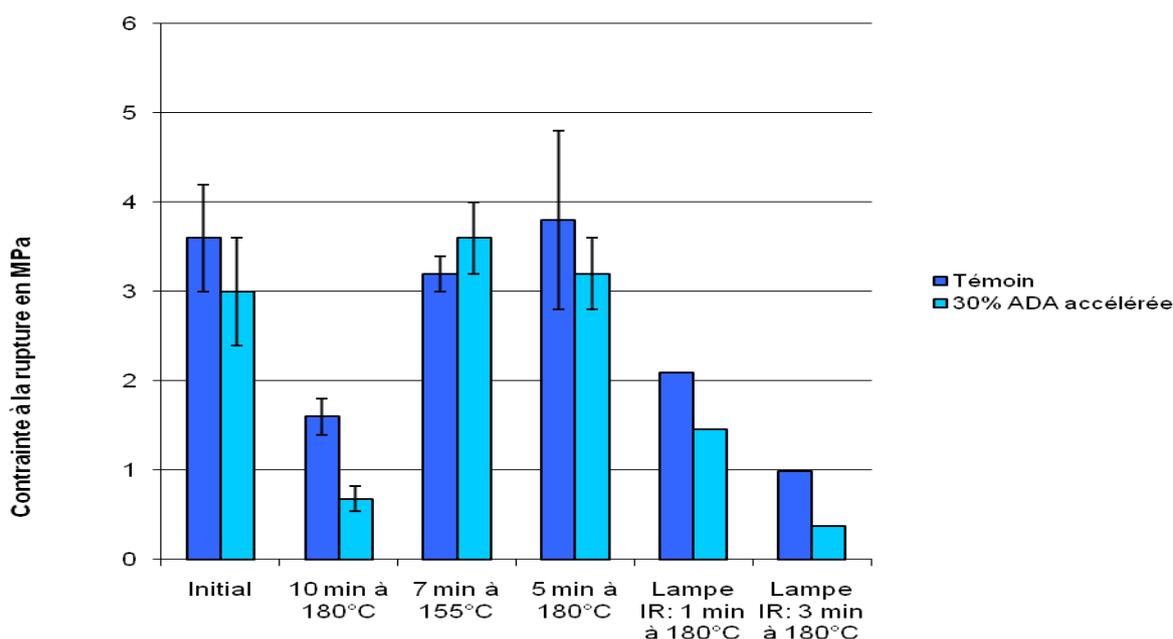


Figure 69 : Evaluation des propriétés en arrachement du primaire formulé

Ces différents essais mettent clairement en évidence que l'intégration de la démontabilité au niveau du primaire, par la reformulation de ce dernier avec de l'ADA accélérée, ne permet pas d'obtenir le désassemblage attendu et impacte fortement la tenue de l'assemblage.

Ces résultats nous ont amenés à réévaluer nos objectifs et en modifiant la stratégie : formuler l'adhésif avec le même additif.

4.3.3 Système 2 : Nouvelles formulations de l'adhésif PUR

4.3.3.1 Principe

La formulation de l'adhésif mono-composant a été réalisée en utilisant un mélangeur planétaire. Nous avons mis en évidence que les fonctions amine ne réagissent pas avec les fonctions isocyanates étant donné que l'ADA est incompatible avec les précurseurs du réseau PUR.

L'utilisation d'un mélangeur planétaire pour la réalisation du mélange permet d'obtenir une matière homogène, plus visqueuse que le témoin, mais dont la mise en œuvre reste néanmoins

possible, même à des concentrations élevées de l'ordre de 30% en masse par rapport à l'adhésif.

Les premiers essais réalisés ont permis de visualiser l'effet de l'ADA et des gaz générés sur le joint de colle. Pour cela, un échantillon composé de deux lames de verre collées avec du PUR contenant 30% d'ADA a été placé dans une étuve à 170°C. Après 2 minutes, l'échantillon commence à s'expanser et le phénomène se termine 30 secondes plus tard. Cet effet est visuel, mais également sonore, car on peut entendre des crépitements lors du moussage ; ces derniers proviennent probablement des multiples ruptures du volume du joint. Après refroidissement, on obtient une mousse entre les deux lames de verre, complètement déstructurée et sans aucune cohésion. On peut alors facilement désassembler les substrats et les nettoyer par la suite avec un chiffon imbibé de solvant. Ce phénomène de moussage a déjà été montré par Sato [8, 9].

Cet essai, malgré son caractère peu scientifique, permet de constater que le comportement de l'additif dans le PUR est très différent de celui qu'il présente dans les époxydes et *a priori* dans les adhésif thermodurcissables possédant des rigidités du même ordre de grandeur. C'est évidemment un point qu'il convient d'étudier, en s'intéressant par exemple au rapport entre la capacité de fragiliser une interface et la rigidité de l'adhésif formulé. Cette partie n'a pu être traitée dans la thèse, mais fait l'objet d'études en cours. Les questions auxquelles nous n'avons pas de réponse sont :

- quelle est la relation entre la formation des bulles et le module de l'adhésif
- existe-t-il un mécanisme qui induit la coalescence des bulles pour donner naissance à des cavités, à l'origine de la fragilisation de l'interface.

Les mécanismes diffèrent entre PUR et polyépoxyde. Dans l'adhésif PUR, les gaz générés par l'ADA induisent la création de « poches » localisées autour des grains d'additif dispersés dans le joint, il se crée un réseau de bulles emprisonnées dans la matrice qui gouverne le gonflement de la colle. Contrairement à ce qui a pu être mis en évidence avec les époxydes dans des conditions similaires d'activation, il semble que les gaz générés par la dégradation de l'ADA restent dispersés dans la matrice de PUR et de ce fait, ne migrent pas vers l'interface. La diminution des performances ne peut être attribuée qu'au seul fait de la diminution de la cohésion du PUR.

Ces constatations permettent alors de réfléchir à la méthode de chauffage du joint collé. Nous pensons en effet qu'il est difficile de comparer des méthodes de chauffage telles que le four, pour lequel l'ensemble de l'échantillon est chauffé, et une lampe IR, pour laquelle le chauffage reste très localisé puisque l'on chauffe sélectivement l'interface externe du joint (situé côté verre). Il en résulte alors une montée rapide en température d'une fine couche de l'adhésif alors que le reste du volume reste « froid ».

Ce phénomène pourrait être utilisé avantageusement pour favoriser la démontabilité, car on peut imaginer que le chauffage sélectif de la surface externe du joint entraîne l'activation localisée de l'ADA (sur une épaisseur minime du joint, Figure 70) et permette la création de poches de gaz à l'interface, comme ce qui peut être observé pour les époxydes. On obtiendrait alors une démontabilité localisée à l'interface, avec un décollement entre le joint et le verre revêtu d'une couche de primaire. Les essais présentés dans les pages suivantes, ont démontré l'intérêt de cette analyse.

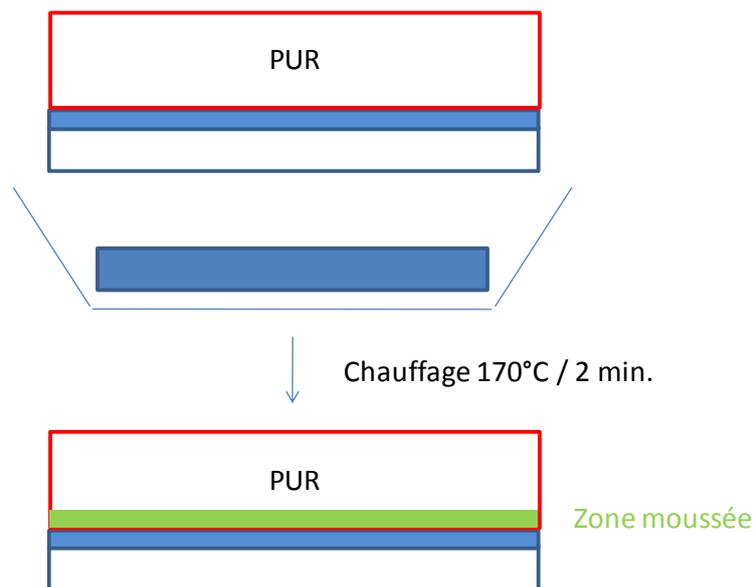


Figure 70 : Activation localisée par chauffage IR

4.3.4 Mise en évidence de la fragilisation du joint PUR

Une méthodologie similaire à celle mise en œuvre pour évaluer la solution « primaire démontable » permet de mettre clairement en évidence l'efficacité de l'ADA pour obtenir la démontabilité du joint de colle.

Le Tableau 7 illustre les résultats obtenus en arrachement sur des échantillons avant et après activation par chauffage avec la lampe IR (les % sont donnés en masse par rapport à l'adhésif).

Plusieurs résultats peuvent être analysés :

- la contrainte maximum d'arrachement ainsi que le faciès de rupture n'évoluent pas quelle que soit la quantité introduite dans l'adhésif. C'est un résultat opposé de celui obtenu avec un primaire formulé avec l'ADAacc,
- la contrainte passe de 3,8 à 0,26 ou de 4,12 à 0,6 ou de 3 à 0,4 en activant avec la lampe pendant 2min à 170°C. Cette chute est due uniquement à la fragilisation d'une zone proche de l'interface.

		Témoin	2,5%	5%	10%
Initial	Contrainte max en MPa	3,4	4,12	3,8	3,0
	Ecart-type	0,8	0,06	0,1	0,2
	Faciès	CF	CF	CF	CF
Lampe IR 4min à 160°C	Contrainte max en MPa	3,2			0,8
	Ecart-type	0,6	Non testé	Non testé	0,4
	Faciès	CF			AF
Lampe IR 2min à 170°C	Contrainte max en MPa	2,4	0,6	0,26	0,4
	Ecart-type	0,6	0,6	0,06	0,2
	Faciès	AF	AF	AF	AF

Tableau 7 : Résultats en arrachement sur l'adhésif reformulé

Ces résultats permettent de confirmer l'intérêt de cette solution. Dans ces conditions, le décollement intervient progressivement (effet visible à l'œil nu) entre le primaire et l'adhésif, ce qui est compatible avec le mécanisme proposé précédemment, pour se caractériser en fin d'activation par une rupture adhésive sur la quasi-totalité de l'interface (Figure 71). La valeur

de contrainte résiduelle mesurée après activation correspond à la tenue de quelques points d'ancrage isolés, situés principalement sur les bords du joint. Dans le cas du PUR témoin, on note une baisse de la tenue (l'apport thermique détruit une partie des interactions primaire-colle) mais la tenue résiduelle est toujours très élevée et largement incompatible avec une opération de désassemblage manuel.

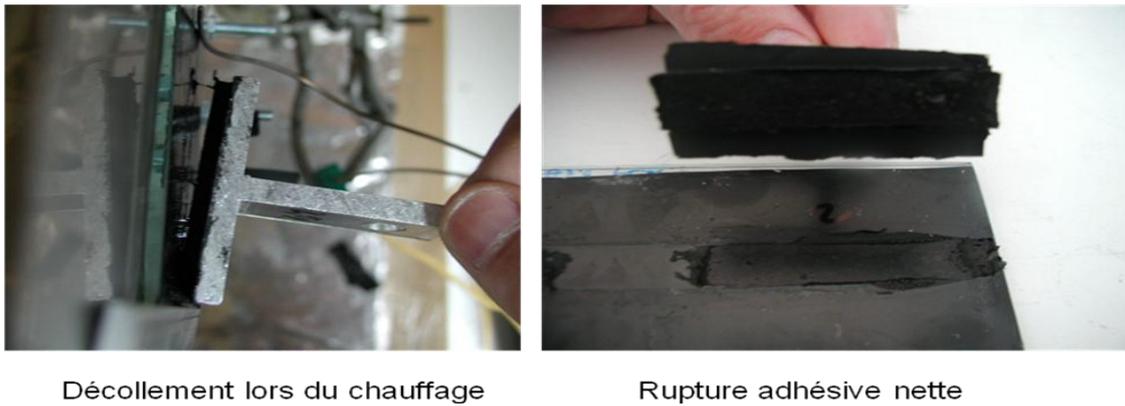


Figure 71 : Faciès de rupture après activation

Si l'on reproduit ces essais en pelage, on obtient des résultats analogues et donc les mêmes observations, comme illustré Figure 72. On retrouve le décollement interfacial entre le joint de colle et le primaire et la rupture adhésive très nette.

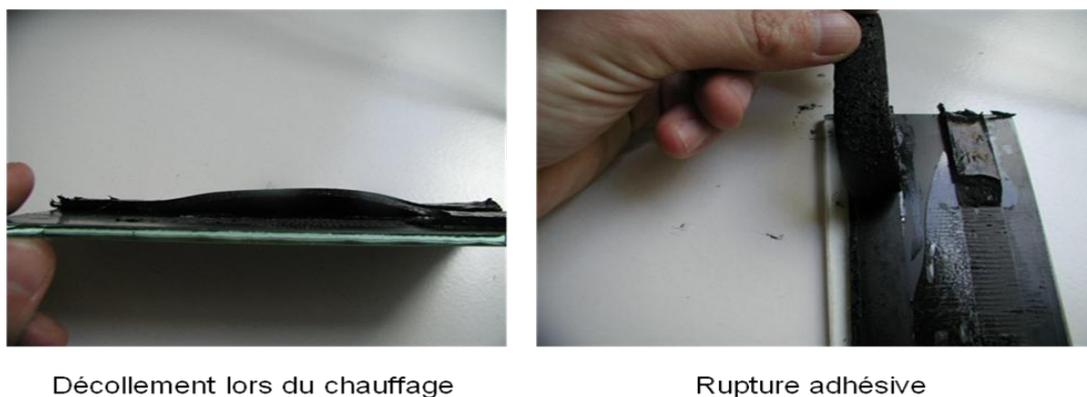


Figure 72 : Echantillons de pelage après activation

Il convient également de signaler que les valeurs initiales de tenue en pelage sont plutôt satisfaisantes, contrairement à ce que l'on a pu observer avec le primaire reformulé. En effet, les valeurs présentées dans le Tableau 8, montre que la résistance au pelage du PUR

reformulé reste suffisamment élevée et est caractérisée par un faciès de rupture cohésif dans le joint de colle en conformité avec le cahier des charges.

		Témoin	5%
	Force linéique en N/cm	116	73
Initial	Ecart-type	5	4
	Faciès	CF	CF
Lampe IR	Force linéique en N/cm	110	0
2min à	Ecart-type	6	0
170°C	Faciès	CF	AF

Tableau 8 : Valeurs de pelage avant et après activation

4.3.4.1 Proposition de mécanisme

Si l'on observe attentivement les faciès de rupture, on remarque qu'ils apportent un certain nombre d'indices aidant à la compréhension du mécanisme de décollement. Par exemple si l'on effectue un zoom sur le cliché de droite de la Figure 72, on note deux détails intéressants Figure 73 :

- La présence de traces sur le primaire (encadré en vert),
- Un aspect bullé du joint de colle (encadré en rouge).

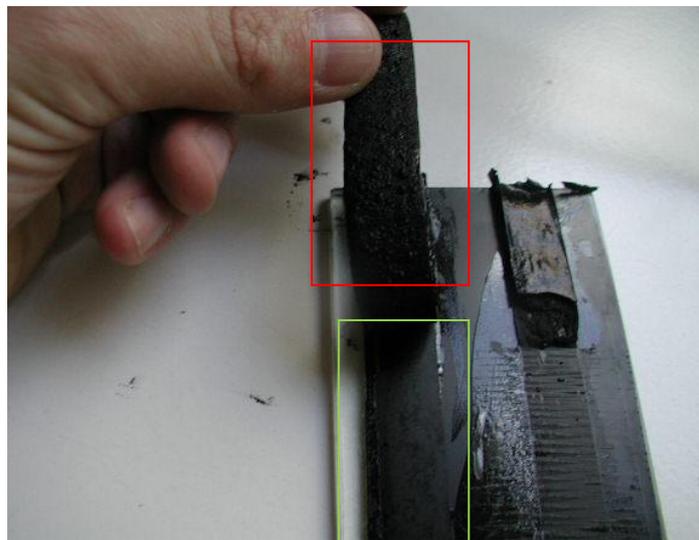


Figure 73 : Vue détaillée du faciès de rupture après activation

L'examen de la surface du PUR avec un microscope optique est encore plus révélateur, puisque les bulles apparaissent très nettement. La différence avec le PUR témoin est alors évidente (Figure 74).

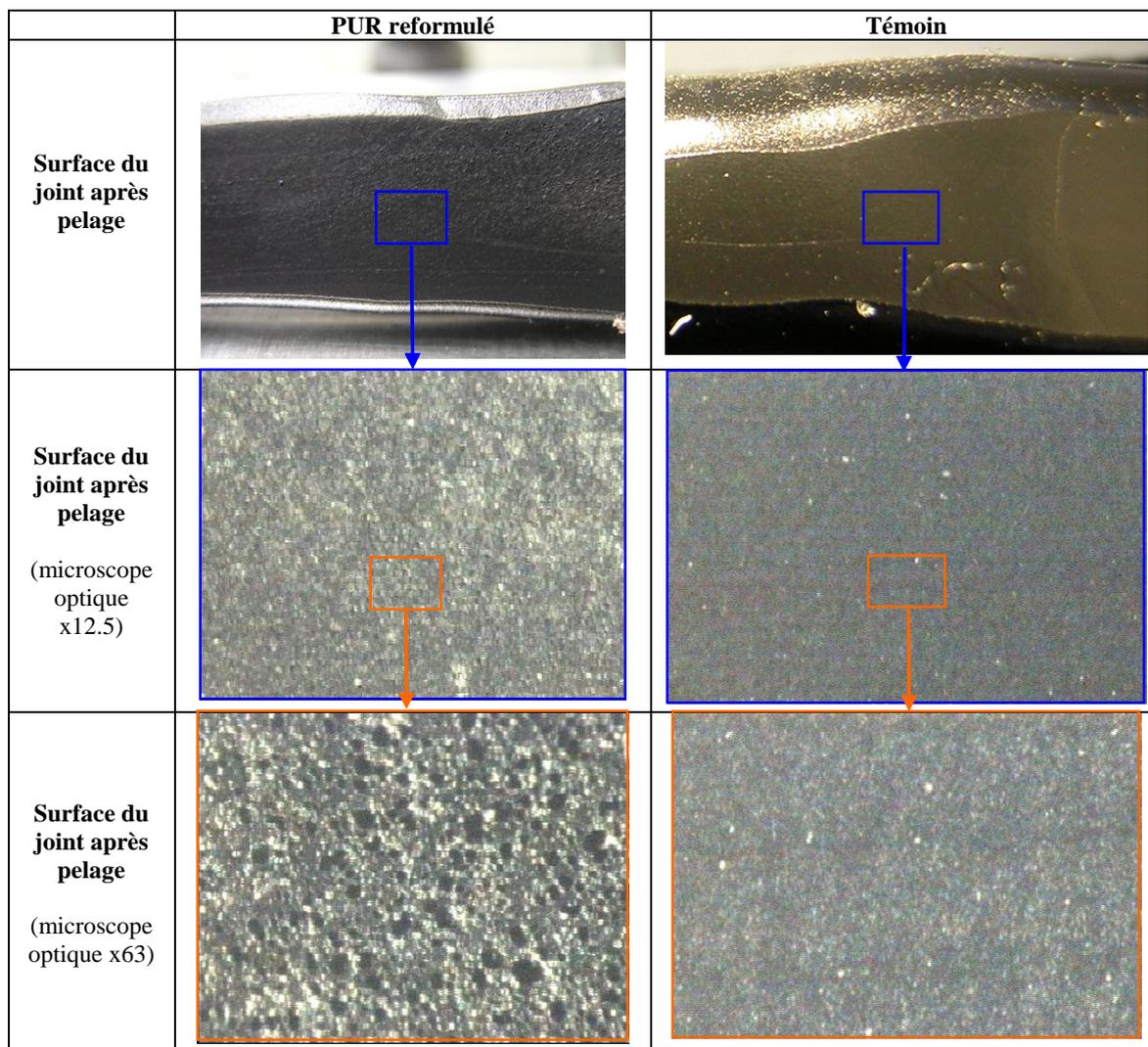


Figure 74 : Visualisation par microscopie optique des faciès après activation

Le faciès de rupture obtenu après activation est purement adhésif entre le primaire et la colle, ce qui signifie que la surface du primaire est exempte de résidu d'adhésif. On observe la présence de traces qui semblent incrustées dans le primaire (Figure 75). La forme de ces marques indique la trace de bulles qui résultent de la destruction des interfaces.



Figure 75 : Traces de bulles en surface du primaire

Si l'on s'intéresse maintenant à l'autre partie de la liaison, c'est-à-dire la surface du joint, on observe des bulles attestant de la décomposition de l'additif. Si l'on étudie plus en détail leur morphologie, on peut comprendre comment intervient le décollement et quelle est l'origine des traces présentes sur le primaire.

Après activation et sollicitation en pelage, 2 zones ont été visualisées (Figure 76a et 76b) :

- la première (B) correspond au volume du joint de colle. Une coupe est analysée au MEB et montre une certaine densité. Les trous de dimension importante proviennent de bulles piégées au moment de la polymérisation (ces bulles ont également été identifiées dans des échantillons qui ne présentent pas d'additif)
- la seconde zone (A) présente les mêmes bulles, mais à une échelle bien plus petite (10 μ m) il apparaît une structure alvéolaire très différente. Nous l'avons attribuée à la dégradation de l'ADA dans cette zone proche de l'interface.

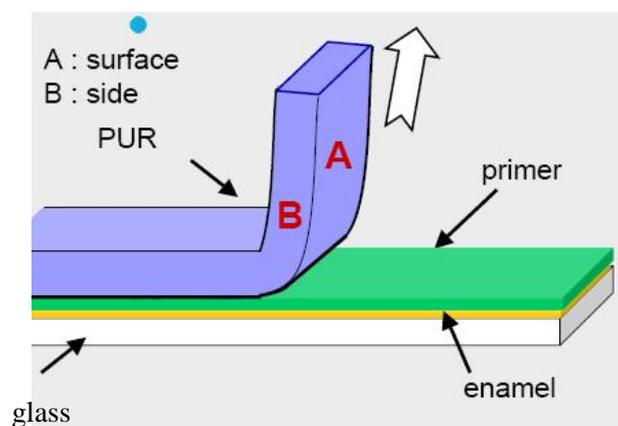


Figure 76a : Zones visualisées au MEB

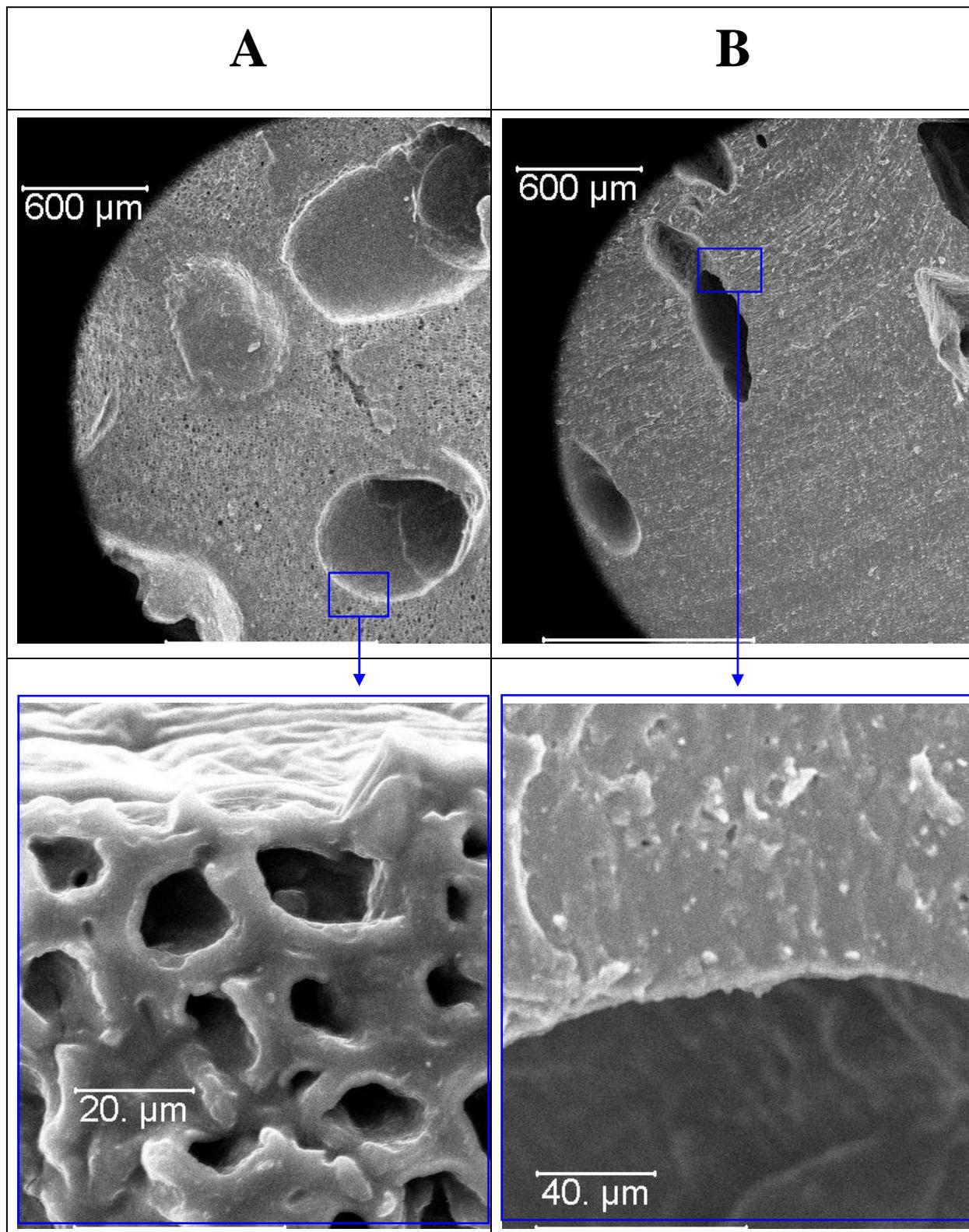


Figure 76b : Clichés MEB des 2 zones

C'est bien le fait de chauffer le joint par une lampe IR qui conduit à n'activer qu'une petite épaisseur de PUR : les bulles qui deviennent ensuite des microcavités sont toutes localisées dans une zone proche de l'interface. Ces microcavités semblent être distribuées de manière homogène.

Ces différentes observations semblent donc confirmer le mécanisme proposé précédemment puisque l'on a pu démontrer que la surface du joint activé est recouverte d'une multitude de cavités microscopiques créées par la décomposition de l'additif. De manière analogue, les gaz produits se concentrent à l'interface pour générer finalement des forces suffisamment grandes pour décoller le joint à l'interface avec le primaire. Il convient par ailleurs de rappeler que la décomposition de l'ADA ne s'accompagne pas que d'azote ou de CO_2 , mais aussi d'ammoniac et de produits de sublimation divers tout à fait susceptibles de laisser leur empreinte sur une surface.

Le mécanisme qui tient compte des différents comportements est présenté Figure 77.

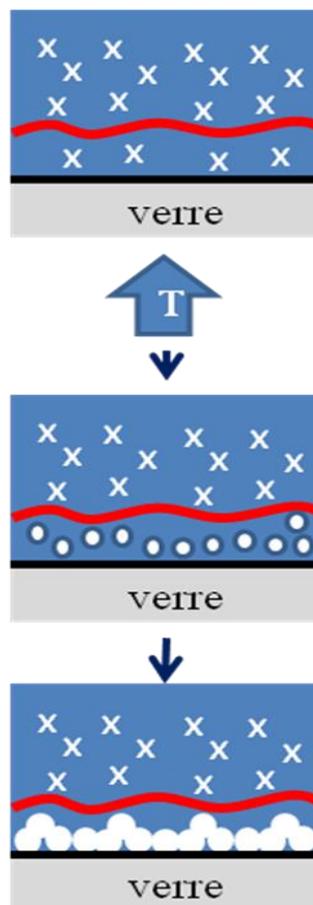


Figure 77 : Mécanisme de fragilisation de la zone d'interface primaire / joint PUR

4.3.5 Essais échelle 1 : collage-décollement sur substrats-réels

Les essais présentés précédemment ont permis de mettre en évidence le phénomène de démontabilité et de comprendre le mécanisme mis en œuvre lors du décollement interfacial entre le primaire et le joint de colle.

Sur la base des résultats obtenus, notamment en ce qui concerne la concentration idéale d'additif, qui semble se situer autour de 5% en masse par rapport à l'adhésif, des essais de formulation ont été réalisés avec le formulateur d'adhésif, la société EFTEC, partenaire de RESCOLL au sein du consortium ECODISM.

Le travail de collaboration a permis de mettre au point un adhésif stable au stockage et présentant des propriétés de mise en œuvre et de tenue mécanique proches de celles de l'adhésif de référence. Les tests de durée de vie au stockage confirment l'absence de réactivité entre l'adhésif et l'additif.

Cette formule démontable a pu être mise en cartouche et utilisée dans des conditions similaires à celles d'un atelier de maintenance traditionnel. Les lignes qui suivent présentent les différents essais réalisés pour coller et démonter une lunette arrière sur un hayon métallique peint.

4.3.5.1 Assemblage des matériaux

L'enduction est réalisée manuellement à l'aide d'un pistolet à cartouche branché sur le réseau d'air comprimé de l'atelier. La dépose de l'adhésif se fait très facilement, comme dans le cas de la colle de référence. Pour des raisons de commodité (centrage du verre sur le joint), l'adhésif est appliqué sur la carrosserie (Figure 78), mais il est naturellement possible de le déposer sur le verre. Après dépôt d'une couche de primaire sur le verre avant collage, le séchage intervient pendant la dépose du cordon de colle sur la carrosserie, ce qui permet de gagner du temps.



Figure 78 : Dépose de l'adhésif démontable sur la carrosserie

Enfin, la lunette, manipulée à l'aide de ventouses de maintien, est posée sur le joint et après avoir exercé une pression manuelle sur toute la longueur du joint, l'assemblage est entreposé pendant 7 jours pour permettre la réticulation de l'adhésif. La Figure 79 donne une idée de l'échantillonnage réalisé pour ces essais.



Figure 79 : Vitrages collés avec le PUR démontable

4.3.5.2 Démontage

Comme dans le cas des essais effectués en laboratoire, l'additif est activé en utilisant une lampe IR. Etant donné la taille des échantillons considérés ici, le matériel utilisé en laboratoire n'est plus adapté si l'on veut démonter la vitre en un temps acceptable. Un appareil a été développé par un des partenaires du consortium, ce qui permet de chauffer tout le joint en une seule opération et autorise également un apport thermique sur mesure adapté à chaque configuration de vitrage. Le principe de ce dispositif est assez simple puisque ce dernier est constitué d'un panneau couvert d'une multitude de lampes pouvant être allumées indépendamment les unes des autres et à différentes puissances. L'intérêt de ce dispositif est de pouvoir s'adapter aux différentes courbures de vitres (en modulant la puissance des lampes) et de pouvoir traiter des vitres de différentes tailles (en allumant préférentiellement certaines lampes de manière à irradier la périphérie du joint, quelle que soit sa taille). Différents essais ont été réalisés de manière à déterminer les meilleures conditions de chauffage. La Figure 80 présente le dispositif utilisé pour ces essais de démantèlement.

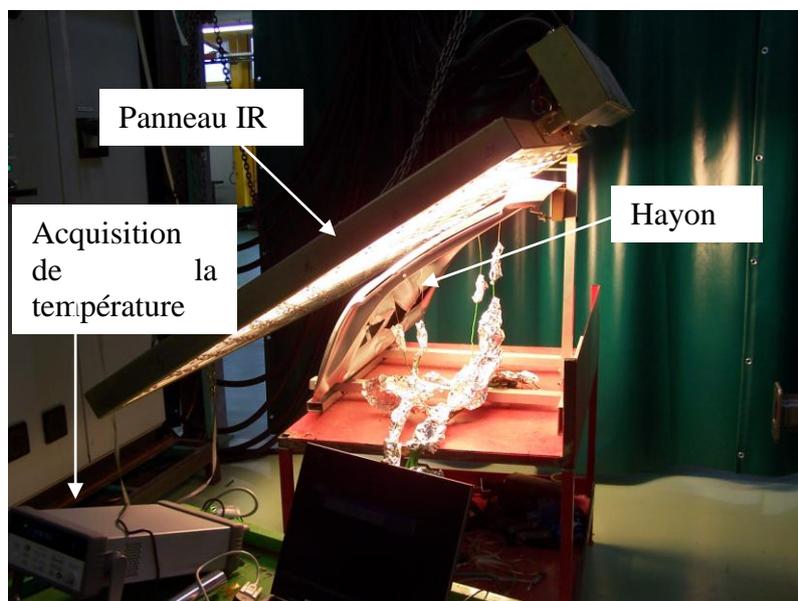


Figure 80 : Dispositif utilisé pour le démantèlement

La simulation du profil de température en fonction de différentes configurations des lampes est nécessaire pour le développement de cette technologie. Lors du premier essai, le décollement mis en évidence en laboratoire a pu être facilement observé sur les assemblages réels puisque la lunette s'est nettement désolidarisée du hayon au niveau des montants

latéraux. Ce qui se traduit visuellement par un décollement entre le primaire et la colle (Figure 81).



Figure 81 : Décollement latéral de la vitre

La Figure 82 présente le résultat le plus satisfaisant obtenu au cours de ces différents essais. On atteint en 150s un niveau de décollement de l'ordre de 75%. La méthode utilisée a permis d'obtenir une température proche de 170°C (sur le primaire, à proximité du joint) sur la partie supérieure de la lunette, mais également sur les côtés. La majeure partie du vitrage est donc décollée, la zone inférieure est la seule à présenter une adhésion résiduelle. Cette dernière peut s'expliquer de différentes manières, par le mauvais positionnement et/ou une puissance insuffisante des lampes situées en regard de cette portion du joint ou encore par l'existence de puits de chaleur dans cette zone du fait de la carrosserie et de la finesse du joint.



Figure 82 : Activation quasi-complète du joint PUR

Néanmoins, le décollement observé sur le reste de la vitre (sur les cotés et le dessus) est tout à fait satisfaisant et compatible avec les observations réalisées en laboratoire. La Figure 83 présente ce décollement. On note clairement, comme précédemment, que la surface du primaire est exempte de résidu d'adhésif mais est nettement marqué à l'endroit du joint par des traces incrustées dans le primaire.

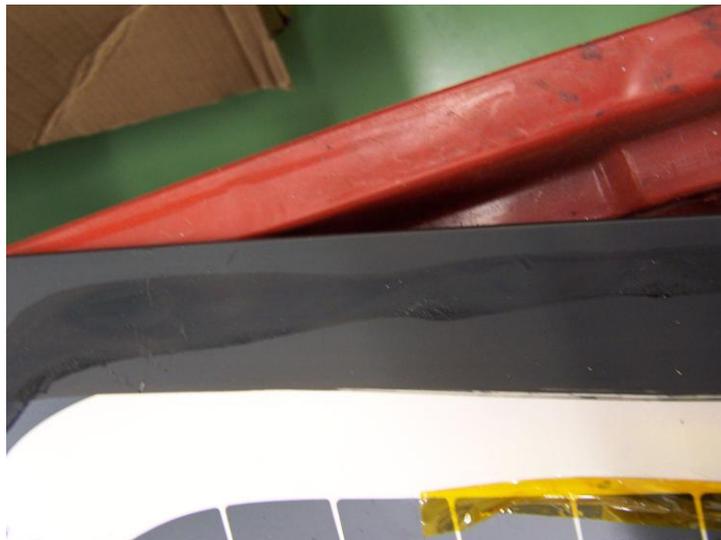


Figure 83 : Décollement observé sur le côté droit du vitrage

Dans l'hypothèse d'une réutilisation du vitrage après démontage, l'obtention d'un faciès de rupture net permet d'envisager un recyclage aisé de la vitre. Bien évidemment dans le cas d'un pare brise, cette éventualité est peu envisageable, car elle suppose de pouvoir garantir l'intégrité du vitrage qui va jouer un rôle structural en renforçant la carrosserie à ce niveau du véhicule. En revanche, pour les vitrages secondaires (lunette arrière, vitres latérales) ceci est tout à fait envisageable et pourrait intéresser assureurs et démanteleurs.

4.4 Bibliographie

- [1] Woods G.; “The ICI Polyurethanes Book”, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York (1990)
- [2] Wirpsa Z. ; “Polyurethanes – Chemistry, Technology and Applications”, Ellis Horwood, New York (1993)
- [3] ISO 4578 : “Adhésifs – Détermination de la résistance en pelage des assemblages à forte cohésion – Méthode des galets mobiles”, Normes Internationales
- [4] Hong D.C. ; Yue S. ; Phys. Rev. Lett., 74, 254-257 (1995)
- [5] Gent A.N., Schultz J. ; J. Adhesion, 3, 281-294 (1972)
- [6] Barquins M., Khandani B., Maugis D. ; C.R. Acad. Sci. Paris II, 303, 1517-1519 (1995)
- [7] Barquins M., Maugis D. ; “Adhesion 12”, K.W. Allen, Elsevier Applied Science, London, 205-222 (1988)
- [8] Sato C. et al. ; Int. J. Adhesion Adhesives, 23, 377-382 (2003)
- [9] Sato C. et al. ; Int. J. Adhesion Adhesives, 25, 193-199 (2005)

5 Conclusion générale

La réversibilité ou la démontabilité d'adhésifs structuraux par l'incorporation d'agents chimiques à expansion thermique est une voie très prometteuse, car elle peut être adaptée à un grand nombre d'adhésifs et de substrats. Elle peut être appliquée à des formules élaborées spécialement pour répondre à ce besoin, mais peut également être mise en œuvre avec des formules commerciales, par reformulation directe, ce qui permet de contourner le problème principal d'un grand nombre d'autres solutions adhésives démontables (identifiées dans l'état de l'art) qui font appel au contraire à des résines élaborées à façon. Grâce à l'ajout d'additifs à expansion thermique tel que le p-toluène sulfonylhydrazide ou l'azodicarbonamide, on peut observer une démontabilité interfaciale rapide des substrats collés. Il faut cependant souligner que cette solution technologique doit être mieux comprise, notamment en termes de durabilité, pour que sa diffusion à l'échelle industrielle soit acquise. On doit également souligner que ce thème de recherche reste confidentiel malgré la nécessité d'un développement imposé par les contraintes environnementales actuelles et futures.

Le mode d'action mis en évidence lors de nos différents travaux de recherche repose sur un mécanisme en deux étapes : 1) activation de l'additif puis migration à l'interface et 2) génération de contraintes interfaciales sous l'action des gaz issus de la décomposition de l'additif. Les essais et caractérisations réalisés ont permis de mettre en évidence le caractère interfacial du décollement, mais il reste encore beaucoup à apprendre en ce qui concerne les paramètres qui gouvernent les différentes phases du mécanisme. A titre d'exemple, comme les phénomènes de migration peuvent faire appel à des critères de solubilité des gaz dans la matrice adhésive, il serait intéressant d'étudier l'évolution de ces paramètres avec la température et les caractéristiques mécaniques de la matrice. De même, la compréhension approfondie du mode de décollement interfacial, par l'étude des différentes sollicitations mécaniques pouvant intervenir successivement ou même de manière combinée, permettrait de mieux appréhender l'effet des gaz et l'évolution des cavités créées durant l'expansion.

Néanmoins la caractérisation « macroscopique » du phénomène a permis de démontrer la possibilité d'obtenir différentes températures d'activation, en changeant d'additif. Ceci permet

alors d'élargir la réponse aux spécifications de nombreux cahiers des charges, qui couvrent un plus grand nombre d'applications. Par exemple, pour certains cas, l'activation à 120°C est envisageable, mais pour les vitrages automobiles, c'est impossible. Dans d'autres cas, la gamme de température de service peut également conduire à un décollement à 200°C. Le contrôle de la température d'activation en fonction de la nature chimique des additifs permet d'assurer la polyvalence du procédé. Bien entendu, on ne peut se limiter à un simple raisonnement sur le paramètre température, il en est d'autres qui peuvent conditionner le choix d'un additif plutôt qu'un autre pour des raisons de compatibilité chimique, de mise en œuvre, de niveau d'adhérence avant activation, etc. L'objectif de cette thèse a été d'établir le mode d'action de ces produits dans le phénomène de démontabilité et de dresser un protocole de sélection des combinaisons additif-adhésif-substrats. Les résultats obtenus ont permis de comprendre globalement le mécanisme, mais beaucoup reste à faire pour pouvoir définir avec précision ces critères de sélection. Le premier point critique qui mérite une étude complémentaire est la relation entre le module des joints et la capacité de former des bulles puis des cavités à l'interface. Le second point concerne le mécanisme de diffusion de poches de gaz à travers un réseau tridimensionnel.

Les deux systèmes que nous avons choisis d'étudier ont été dictés par deux critères principaux :

- la mise en œuvre, qui doit respecter des conditions standards en relation avec la nature des adhésifs. Nous avons choisi d'introduire l'additif dans le primaire, ce qui sous-entend que le système adhésif reste inchangé, ou dans l'adhésif ; dans ce second cas, il est nécessaire de repenser les stratégies de formulation de l'adhésif
- l'interface qui doit être fragilisée ; le fait d'introduire l'additif dans le primaire impose l'interface qui sera détruite alors que dans le cas opposé, cette possibilité est absente.

On peut donc choisir de travailler directement avec l'adhésif ou d'utiliser un primaire démontable. Dans le cadre des primaires reformulés, des essais de suivi en temps réel de l'activation ont permis de mettre en évidence la rapidité de la décomposition, qui peut alors intervenir en quelques secondes si l'apport thermique est suffisamment important. Ceci permet alors d'envisager l'utilisation de cette technologie pour des applications où la vitesse de décollement est primordiale. Nous avons cependant démontré que le niveau de

performance optimal n'est pas forcément atteint, et que la perte des propriétés après activation également. Cette solution n'est pas généralisable à tous les systèmes.

Les résultats obtenus lors du projet ECODISM, ont permis d'étendre le procédé à une autre famille d'adhésifs (les polyuréthanes) aux caractéristiques mécaniques très différentes des celles des époxydes. On a pu mettre en évidence que le mécanisme de migration-crétion de poches de gaz à l'interface peut également opérer avec les polyuréthanes dans des conditions bien spécifiques d'activation. Les travaux réalisés au cours de ce projet ont d'ailleurs permis de confronter la technologie aux réalités industrielles du secteur automobile et de conclure positivement sur la potentialité de cette dernière.

Enfin, ces recherches ont ouvert de larges perspectives pour la démontabilité des assemblages collés structuraux et différentes études d'intégration menées en parallèle de notre travail de thèse ont permis de confirmer la pertinence du procédé et d'établir des relations de partenariat sur cette thématique innovante.