THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. SYLVAIN PADILLA

le jeudi 8 décembre 2022

Titre :

Collage réversible au service de la démontabilité

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire Génie de Productions de l'ENIT (E.N.I.T-L.G.P.)

Directeurs de Thèse :

MME VALÉRIE NASSIET

MME NATHALIE MIGNARD

Rapporteurs :

M. FREDERIC LEONARDI, UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L ADOUR

M. JEAN-PIERRE HABAS, UNIVERSITE MONTPELLIER 2

Membres du jury :

MME XIAOJING GONG, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Président

M. JEAN-FRANÇOIS COULON, ECOLE LOUIS DE BROGLIE, Membre

MME BOUCHRA HASSOUNE-RHABBOUR, ECOLE NATIONALE D'INGENIEURS DE TARBES, Invitée

MME CAROLINE PILLON, UNIVERSITE DE SAINT-ETIENNE, Invitée

MME NATHALIE MIGNARD, UNIVERSITE DE SAINT-ETIENNE, Membre

MME VALÉRIE NASSIET, ECOLE NATIONALE D'INGENIEURS DE TARBES, Membre

REMERCIEMENTS

Avant de remercier personnellement chaque personne ayant contribué au succès de ce travail de thèse, je tiens tout d'abord à dire que j'ai le cœur rempli de fierté, de gratitude et de joie. En effet, la publication de cette thèse ainsi que de mon premier article scientifique signifie, pour moi, la réalisation de mon rêve de gosse absolu qui était celui de devenir un véritable scientifique et de laisser une trace à jamais dans la science. C'est désormais chose faite. Je vous prie à tous de croire qu'au vu de mon vécu, de toutes les grandes épreuves que j'ai dû traverser et de toutes les adversités que j'ai dû affronter dans ma vie, il était loin d'être acquis que cela puisse un jour se réaliser. Mais bon, comme dit le dicton, ce qui ne nous tue pas nous rend plus fort. Je pense que cela se vérifie une fois de plus.

J'en viens maintenant aux remerciements. Je remercie tout d'abord Messieurs Jean-Pierre Habas et Frédéric Léonardi d'avoir accepté d'évaluer mon travail écrit, de m'avoir consacré leur précieux temps de m'avoir prodigué leurs conseils pour les finitions de rédaction. Je les remercie pour leur bienveillance. Je remercie également Monsieur Jean-François Coulomb et Madame Xiaojing Gong d'avoir aussi accepté d'évaluer mon travail dans le cadre de la soutenance. Merci à tous pour ces échanges constructifs sur mon travail ainsi que votre bienveillance.

Vient maintenant le moment de remercier mon entourage. Je souhaite commencer par la personne qui a cru en moi dès le début, une immense chercheuse, Madame Valérie Nassiet. Sachez, Madame, que c'est un honneur que je garderais toujours d'avoir été votre élève et que, comme Olivier Tramis, je souhaite un jour atteindre votre très grand niveau scientifique reconnu de tous. Je me souviendrais toujours de nos premières conversations, durant les pauses de cours d'Endommagement des Matériaux en S8 à l'ENIT, où je vous faisais part de mes envies de faire une thèse. A travers les nombreuses conversations que nous avions déjà ensemble dans votre bureau à ce moment-là, vous m'avez toujours encouragé et soutenu dans ce projet. Je me souviendrais également toujours de nos conversations, alors que j'étais en Erasmus en Espagne, sur la préparation du sujet de thèse par le stage de fin d'études qui en était un prélude. Cela a continué dans les semestres suivants. Je vous remercie sincèrement pour tous vos efforts pour me permettre de réaliser mes rêves car je les sais très gros. Vous avez été une directrice de thèse extraordinaire car, bien que je sache bien que je n'ai peut-être pas été tous les jours très facile (j'ai conscience que j'ai eu tort), vous avez su me comprendre et me permettre de me livrer à vous en me mettant à l'aise pour me redonner confiance. Ce soutien précieux m'a donné une force et une motivation supplémentaires incroyables de travailler. Mille merci pour tout Valérie, vous savez combien je vous admire pour vos qualités scientifiques mais surtout vos qualités humaines. Ces dernières sont certainement les plus importantes au final.

J'en viens à une personne qui m'a été toute aussi précieuse et qui est également, à mes yeux, une très grande chercheuse que j'admire tout autant, Madame Bouchra Hassoune-Rhabbour. Sachez que les toutes aussi nombreuses conversations que nous avons eu ensemble dans votre bureau durant ma thèse où nous parlions de tout et de rien, et durant lesquels vous avez aussi su me soutenir et me pousser, resteront à jamais gravées dans ma mémoire. Vous avez, tout comme Valérie, su me donner beaucoup de forces dans les moments les plus durs grâce à vos qualités humaines qui n'ont d'égales que vos compétences scientifiques. Je n'oublierais jamais tous les efforts que vous avez fait pour moi et, surtout, votre formidable empathie. Je suis un autre homme aujourd'hui, et vous y avez grandement contribué toutes les deux. MERCI POUR TOUT !!!

Ensuite, je souhaite remercier Mesdames Nathalie Mignard et Caroline Pillon. Votre apport dans ma thèse a été considérable dans le sens où vous m'avez permis de découvrir pleins de nouvelles notions de chimie sur lesquelles je n'étais pas formé à la base. J'ai appris pleins de choses et acquis pleins de nouvelles compétences grâce à vous. De plus, vos compétences complémentaires à celles du LGP de Tarbes ont été précieuses pour l'avancement et la rigueur du travail. Je vous remercie également pour nos nombreuses conversations qui étaient bien agréables, j'ai passé de bons moments avec vous. Mille merci à vous d'avoir contribué à l'élaboration de ce sujet de thèse et m'avoir accompagné sur les notions chimiques.

Après, je remercie mes collaborateurs de Corso Magenta, l'entreprise sans qui cette thèse n'aurait jamais été réalisée. Merci à Monsieur Stanislas Chevallier pour avoir soutenu financièrement ce projet (Je n'oublierais jamais votre compliment public sur ma rigueur et mon sérieux au travail que vous avez publié sur Linkedin avant les confinements, cela représente beaucoup pour moi). Je remercie également Madame Chevallier avec qui les conversations m'ont toujours été fort agréables. Je tiens particulièrement à remercier Monsieur Sébastien Roy qui m'a soutenu de bout en bout depuis le stage de fin d'études de Master recherche jusqu'à la fin de la thèse et même après son départ de l'entreprise. Sébastien, l'apport de tes compétences en plus de tes qualités humaines m'ont également été précieuses. Nos nombreuses conversations téléphoniques m'ont toujours été très agréables et j'ai adoré travailler avec toi. Je compte garder contact régulier avec toi, comme c'est encore le cas maintenant, le plus longtemps possible. Je remercie également Mademoiselle Olivia Chan Taw, jeune ingénieure embauchée par l'entreprise en cours de projet. Olivia, je tiens à te remercier aussi pour nos conversations, nos séances vidéos et ta venue à Tarbes. Ces moments étaient aussi agréables et constructifs. Aussi, je te félicite d'avoir su te saisir du projet alors que tes formations ne portent pas forcément sur les sujets abordés et d'avoir su t'adapter pour comprendre les notions et être un interlocuteur de qualité. Cette adaptabilité est une grande qualité qu'il convient de souligner.

Pour continuer, j'ai une grande pensée pour une personne que j'apprécie beaucoup également, Madame Tiphaine Mérian. Je tiens à vous remercier beaucoup pour le travail que vous avez effectué dans la construction du projet avec nos autres collaborateurs et d'avoir donné le meilleur de vous-même quand vous l'avez pu. C'est aussi pour cela que, bien évidemment, vous méritez amplement d'avoir votre nom sur la thèse et surtout la publication. Je suis heureux de constater que, malgré la gravité de ce qui vous est arrivé, vous êtes en train de vous rétablir petit à petit. Quelle force mentale !!! J'en suis très heureux et je vous souhaite un prompt rétablissement pour revenir en force une fois remise sur pied. Nous le souhaitons tous et vous soutenons tous.

Je souhaite remercier également Madame Marina Fazzini, pour le travail énorme qu'elle a effectué sur l'étude de moussage de la thèse. Marina, je sais que tu as été très chargée de travail entre tes recherches et ton rôle à la DFVE qui ont été très chronophages. Tu as eu la gentillesse de m'aider dans les études de Tomographie RX sur mes échantillons de mousses et de m'avoir fourni des résultats d'images et de traitements de données de grandes qualités. Je sais combien j'ai pu être embêtant avec cela, parfois peut-être à paraître exigeant je le reconnais. Je te remercie du fond du cœur pour avoir su accéder à mes demandes et d'avoir grandement contribué au succès de ce travail de thèse, il est aussi le tien.

Mais, me direz-vous, que serait un bon travail de thèse sans les techniciens très compétents que nous avons la chance d'avoir au laboratoire LGP de Tarbes. Je vous remercie donc aussi grandement Amandine et Guillaume. Votre aide pratique sur les essais et votre capacité à toujours m'apporter votre regard critique sur ce que je faisais m'ont été capitales. Vous avez été mes soutiens quotidiens et je n'aurais pas pu réussir sans vous deux. Amandine, je te remercie d'avoir pris le relai sur la fin des essais pour obtenir les derniers résultats. Je sais combien ton agenda est régulièrement rempli mais tu as su prendre ce temps pour moi, je te remercie grandement pour cela en plus !

Pour finir concernant le personnel des laboratoires, je tiens à remercier les doctorants qui m'ont offert leur amitié durant ces années de thèse. Côté Saint-Étienne, je remercie d'abord mon ami Romain pour nos moments au bureau mais aussi en dehors (tu sais de quoi je parle mon pote jajaja), mais il y aussi Benjamin, Dara et Benoît. Merci à vous pour votre sympathie et nos moments agréables.

Côté Tarbes, j'ai la chance de pouvoir dire que la liste est longue !! En commençant par la période de stage, je remercie d'abord Olivier Tramis avec qui les rires ont été très nombreux, je remercie ensuite Nicolas Merlinge pour son aide sur mes essais en stage et sur la gentillesse dont il a fait preuve pour nos conversations et pour m'avoir guidé sur certaines manipulations. Je remercie aussi Laurence Bailly pour la qualité de nos conversations et, enfin, je remercie Léopold Stampfer pour son amitié et nos nombreux conversations et moments passés ensemble au labo du stage jusqu'à ma thèse durant laquelle il a finit la sienne. Je n'oublie pas non plus Shahriar, pour qui j'ai eu l'honneur de travailler sur le sujet de projet tutoré de S8 durant ma scolarité à l'ENIT, mais aussi Imane et Houda, dont la présence m'a donné le sourire plus d'une fois.

Pour parler des autres gens du laboratoire LGP durant la période de thèse. Je tiens à remercier, avant tout, celle qui a été ma collègue de bureau pendant plus de deux ans, Linda, pour m'avoir apporté énormément de plaisir à venir au bureau tous les jours, pour son éternel sourire et nos nombreuses conversations agréables, j'ai adoré. Après, je remercie mes voisins de bureau Mourad et Hedi pour les mêmes raisons. Ensuite, je tiens à remercier chaleureusement Justine pour tous les moments que j'ai passé avec elle durant les pauses dans son bureau ou en dehors, mais aussi en dehors du labo (Je n'oublierais jamais nos moments ensemble). Ensuite, j'aimerais remercier mes chers Abdel, Khouloud, Samia et Hajar avec qui j'ai passé beaucoup de moments magnifiques au labo et en dehors également. D'ailleurs, je souhaite beaucoup de bonheur et présente mes sincères félicitations à Khouloud pour la naissance de sa petite famille (ton ventre de femme enceinte durant ta soutenance de thèse m'a littéralement fait craquer !). J'ai une grande pensée également pour mon ami Serge, mais également Lola et Océane avec qui j'ai eu de bonnes conversations au labo.

Enfin, pour le labo, je termine par les permanents en commençant par France Chabert. France, voilà longtemps que nous nous connaissons depuis vos cours de polymères en S5 en 2015 !! Sachez que c'est entièrement grâce à vous que j'ai développé un goût pour les sciences des polymères et que c'est vous qui m'avez donné envie de poursuivre avec une thèse sur ce sujet quand ma décision a été prise en S7 alors que je vous avais en cours de polymères également !! Je crois que cela a été une des meilleures décisions de ma vie et c'est grâce à votre passion pour ce que vous faites et votre plaisir à l'enseigner que j'ai été tenté, la perspective de vous avoir dans mon entourage m'enchantait également et je ne me suis pas trompé. Un grand merci également à vous pour votre soutien. Je remercie aussi Amevi, qui m'a suivi depuis mon stage jusqu'à la fin de ma thèse et avec qui les conversations ont toujours été enrichissantes également. Nous avons passé beaucoup de temps ensemble et ce fut à chaque fois un plaisir. Je n'oublie pas non plus Jean-Pierre Faye, dont je n'oublierais jamais la grande gentillesse et Messieurs Jean Denape puis Bernard Archimède qui ont dirigé le laboratoire pendant ma thèse et qui ont aussi permis le bon déroulement du projet.

Pour finir sur les enseignants, je terminerais par ceux dont je suis le plus proche. D'abord, Carmen Martin ! Il est vrai que nos origines communes nous ont rapproché dès ma scolarité et mes cours de RDM de S5 avec elle, mais elle m'a été très précieuse dans nos nombreuses conversations, son écoute, ses conseils de vie également et sa gentillesse, Que nunca se vaya tu sonrisa Carmen !!! y lo mismo para tu esposo y tu hijo !! Et pour finir je parlerais de ceux qui sont aujourd'hui devenus de véritables amis. J'ai nommé Monsieur Jérôme Colombani envers qui j'ai une immense reconnaissance pour m'avoir toujours poussé depuis mes cours avec lui, pour ses encouragements et pour son soutien sans faille dans mes périodes difficiles, un monsieur dont l'amitié m'est très précieuse et que je compte bien garder à long terme (ce n'est que le début). J'ai également nommé les membres de ma garde rapprochée que sont messieurs Luis Arconada et Pierre Maga (vous savez pourquoi je dis cela messieurs jajaja) sur qui j'ai toujours pu compter en cas de problèmes, dont la compagnie m'a toujours été précieuse également. Bien évidemment, le lien qui s'est formé entre nous a une origine particulière, et c'est ce qui fait que vous serez toujours présents en moi quoi qu'il se passe, notre amitié proche n'en est qu'à ses débuts messieurs. Mille merci pour tout ce que vous avez fait pour moi !!

Pour la suite, je ne peux pas oublier mes chers petits stagiaires, que j'ai adoré torturer et avec qui j'ai passé beaucoup de moments extraordinaires que cela soit au laboratoire ou en dehors (certaines photos resteront dans les mémoires les amis ! jajajaja). Bien sûr il s'agit de vous Flavie, Yanis et Samy, mais j'ajoute évidemment une mention spéciale à THE STAGIAIRE ! Monsieur Emeric Avoinet !! Vu son nom, c'est clair qu'il aurait pu s'en prendre des belles jajaja, mais il a été un stagiaire exemplaire pour moi, autant sur le plan humain (comme ses camarades précités) que sur le plan technique. Son aide et sa grande efficacité au travail m'ont été très précieuses et ont largement contribué au succès des travaux réalisés lors des 6 derniers mois. Félicitations à toi mon gars !! Félicitations à vous mes chers petits stagiaires et merci pour tout à vous !! Je ne vous oublierais pas !!

Enfin, je termine ces remerciements par ma famille, mes parents, ma sœur, ma grand-mère, mes nombreux oncles et tantes et mes nombreux cousins qui m'ont apporté leur soutien, chacun de leur manière et de près ou de loin, pour la réussite de cette thèse. Il est vrai, surtout pour les gens qui me voient tous les jours/week-ends, que je n'ai pas toujours été facile à vivre, je le reconnais. Mon caractère déterminé et pugnace reprend parfois le dessus jajaja, mais j'aime à penser qu'il en faut pour réussir dans la vie jajajaja. Mille merci à vous pour votre soutien sans faille, votre patience et pour avoir été tolérants quand il le fallait.

Après avoir remercié tout le monde comme il se doit, je souhaite conclure en disant, ou plutôt en criant au monde entier, que tous mes rêves d'enfant sont désormais réalisés !! J'ai sorti mon premier album de rap « Le Disque Solaire » qui a marché bien au-delà de mes espérances, j'ai fais des premières parties de grands artistes historiques du rap français (Swift Guad, Logilo des Sages Poètes de la Rue, Specta du Saïan Supa Crew, Solo d'Assassin, Sidney d'H.I.P.-H.O.P., etc …), j'ai partagé la scène de festivals avec d'autres immenses artistes comme le très célèbre groupe de rock KYO ou encore le salsero Fabian Ordoñez, père de BigFlo et Oli. J'ai fais mes premiers pas en Amérique latine en ayant été danser la salsa au Pérou, la bachata en République Dominicaine, je suis devenu un très bon danseur latino. À cela s'ajoutent de nombreux voyages extraordinaires. Je suis tellement reconnaissant envers la vie de m'avoir apporté tout cela ! Et je finis ce beau parcours par l'accomplissement de mon rêve d'enfant absolu !! Celui de publier ma thèse et un article scientifique dans un journal spécialisé et de laisser mon nom dans la science à jamais !! Mille merci à tous ceux qui y ont contribué, merci à la vie, merci à Dieu !! Quelle fierté !!

Maintenant que tout cela est réalisé, il reste maintenant à accomplir les rêves d'adultes, et les processus sont déjà en marche en ce sens. Une nouvelle vie commence et elle s'annonce très belle !! Accrochez vos ceintures et rendez-vous au bout du chemin !!

Ce que tu veux vraiment, l'Univers conspire à te le donner

L'Alchimiste – Paulo Coelho

Je n'ai que faire des rappeurs qui se prennent pour Dre, car aujourd'hui ils m'appellent tous « Docteur »

Am'N'otep

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le secteur naval requiert un entretien particulier des coques de bateaux et notamment leur protection contre la corrosion liée à l'eau de mer mais aussi aux animaux ou micro-organismes y vivant. En effet, l'accroche de ces derniers sur la coque entraîne l'altération de la santé matière en surface de la coque et donc la protection du bateau contre la corrosion. C'est pour cette raison qu'actuellement les peintures antifoulings pour coques de bateaux comportent des substances biocides, éliminant les micro-organismes accrochés sur la coque ou les empêchant de s'accrocher. Seulement, étant donné qu'il s'agit d'une matière contenant des biocides, le niveau de pollution du milieu marin par ces produits est important et est un danger sérieux pour la biodiversité, et pour l'homme par la même occasion. C'est pourquoi des feuils* de peinture secs sont collés sur les coques de bateaux pour remplacer les peintures antifoulings dangereuses. Ces feuils de peintures ont d'excellentes propriétés anti-corrosion et sont manipulables sans échappement de résidu.

Cependant, l'inconvénient des feuils de peinture est qu'ils ne peuvent être décollés des coques sauf par action mécanique qui induirait plutôt un arrachement qu'un décollement, ce qui peut représenter un danger sanitaire pour les personnes qui les manipulent. C'est pourquoi l'idéal serait de pouvoir les coller sur les coques de bateaux et les décoller sans les altérer et les remplacer à chaque périodicité de maintenance.

L'avantage de cette idée serait double. D'abord, le gain de temps, et donc économique, est énorme car l'étape de projection de la peinture et de son séchage serait réduite au temps de colle de la peinture déjà prête à utilisation. Le temps de ponçage de la coque pour retirer la peinture serait lui aussi réduit, car la surface métallique de la coque pourrait être en partie récupérée de manière relativement propre. De plus, les risques de contaminations dangereuses ou d'exposition à des produits nocifs seraient largement réduits pour les opérateurs, voire inexistants.

Cette thèse fait l'objet d'une convention industrielle de formation par la recherche (CIFRE). Ce projet ANR a pour donneur d'ordre l'entreprise CORSO MAGENTA, jeune PME française œuvrant dans le domaine de la peinture et des films et revêtements de surface fonctionnels. Fondée en 2007, CORSO MAGENTA conçoit, développe et commercialise des films fonctionnalisés à base de peinture. L'objectif principal de ce projet est de développer un système adhésif structural ou semi-structural interfacial stimulable thermiquement et permettant un démontage propre des feuils de peinture secs développés par Corso Magenta. Dans cette optique, la formulation proposée mettra en jeu un système thermosensible basé sur la chimie de DIELS-ALDER pouvant conduire de manière conjointe et synergique à la démontabilité et à la séparabilité de pièces collées. **Ce système associe des réactions thermoréversibles pour la réversibilité du collage, au moussage par voie chimique du matériau pour la séparabilité des pièces assemblées.**

Afin de cadrer les connaissances scientifiques utiles sur le sujet, le **premier chapitre** est consacré à un état de l'art sur les concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la chimie réversible et du phénomène de moussage par voie chimique nécessaires dans notre cas pour la démontabilité des systèmes collés.

**feuil = revêtement de très faible épaisseur*

Le **second chapitre** détaille les matériaux et techniques expérimentales utilisés pour mener à bien l'étude de cette thèse. D'abord, la formule chimique finalement retenue est présentée ainsi que l'intégralité de son protocole de synthèse et de ses constituants. Il s'agit d'une formule d'adhésif à base de résine époxyde utilisant une résine thermosensible par l'incorporation de la chimie de DIELS-ALDER en son sein, chimie réversible finalement retenue pour l'étude. Ensuite, les différentes techniques de caractérisations utilisées au cours de l'étude sont présentées. On peut trouver parmi celles-ci la RMN protonique, l'Infrarouge à transformée de Fourier, la DSC, la rhéométrie, les essais mécaniques par exemple.

Pour suivre, le **troisième chapitre** porte sur l'étude et la compréhension des différentes réactions compétitives qui ont lieu lors de la réticulation de l'adhésif thermiquement démontable présentant des fonctions basées sur la chimie de DIELS-ALDER (DA). En effet, l'étude de la réversibilité du système polymère a mis en lumière que la réaction de Michael peut avoir lieu lors de la transition DIELS-ALDER/rétro-DIELS-ALDER et peut impacter ses propriétés thermomécaniques attendues.

Le **quatrième chapitre** porte sur des propositions de protocole de formation de l'adhésif en faisant en sorte d'éviter cette réaction de Michael. Ce protocole passe fatalement par l'usage d'une réticulation isothermique de manière à faire réagir ensemble la résine thermosensible et son durcisseur sans provoquer de réaction de rétro-DIELS-ALDER et ainsi provoquer l'ouverture des liens thermosensibles symbolisés par les adduits de DIELS-ALDER formés. Les propriétés mécaniques du produit obtenu sont évaluées, puis des pistes d'amélioration des propriétés mécaniques sont proposées afin de trouver un compromis température/temps/formulation chimique qui soit le plus optimal possible.

Enfin, le **cinquième chapitre** est consacré au moussage différé de l'adhésif par voie chimique et à la partie démontabilité. Dans cette dernière partie de la thèse, le but est de pouvoir conclure sur les paramètres qui permettraient d'obtenir une coalescence de bulles la plus grande possible, idéalement à l'interface adhésif/substrat, de manière à faciliter la démontabilité.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE 5

GLOSSAIRE 11

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

INTRODUCTION 14

1. L'ADHÉSION, L'ADHÉRENCE ET LES ADHÉSIFS 14

1.1. LES THÉORIES DE L'ADHÉSION 14

1.2. LES ADHÉSIFS THERMODURCISSABLES 15

1.2.1. Notion de réticulation 16

1.2.2. Les adhésifs époxy 16

1.2.3. Les résines acrylique 18

1.2.4. Les résines polyuréthane 19

1.2.5. Les résines phénolique 20

1.3. LA RUPTURE D'UN ASSEMBLAGE COLLÉ 20

2. LA CHIMIE RÉVERSIBLE 21

2.1. LA TRANSESTÉRIFICATION 21

2.2. LA CHIMIE DE DIELS-ALDER 22

2.2.1. Généralités et principe de base 23

2.2.2. Les réactifs 24

2.2.3. Mécanisme de la réaction de DIELS-ALDER 25

2.2.4. Réseaux formés par chimie de DIELS-ALDER 27

2.2.5. La chimie de DIELS-ALDER dans les systèmes époxy 33

2.2.6. La réaction de Michael dans les systèmes époxy-amines basés sur la chimie de DIELS-ALDER 42

2.3. LA CHIMIE SUPRAMOLÉCULAIRE 43

3. LES MOUSSES 44

3.1. DÉFINITION D'UNE MOUSSE 44

3.2. ÉTAPES MAJEURES DE LA FORMATION D'UNE MOUSSE 45

3.3. AGENTS GONFLANTS PHYSIQUES ET CHIMIQUES 46

3.3.1. Agents gonflants chimiques 46

3.3.2. Agents gonflants physiques 47

3.4. LES PARAMÈTRES INFLUENCANT LE MOUSSAGE 47

4. CONCLUSION BIBLIOGRAPHIQUE ET ORIGINALITÉ DE LA THÈSE 48

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

INTRODUCTION ... 52
1. PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ... 52
1.1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL RÉALISÉ POUR LA FABRICATION DES MOUSSES ... 52
1.1.1. Le moule ... 52
1.1.2. Les substrats retenus ... 54
1.1.3. Le protocole de traitements de surface retenu ... 55
1.2. OUTILS DE CARACTÉRISATION ... 56
1.2.1. RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du proton ... 56
1.2.2. Spectrométrie IRTF ... 56
1.2.3. DSC (Calorimétrie différentielle à balayage) ... 57
1.2.4. Rhéométrie ... 57
1.2.5. Essais de cisaillement sur machine de traction ... 58
1.2.6. Test de goutte sessile (Energie de surface) ... 60
1.2.7. Tomographie à rayons X ... 61
2. MATÉRIAUX ... 62
2.1. LE DURCISSEUR : ISOPHORONE DIAMINE (IPDA) ... 62
2.2. LE PRÉPOLYMÈRE EPOXY : BISADDUIT ÉPOXYDE (BADEPO) ... 63
2.2.1. Le diène : Furfuryl Glycidyl Éther (FGE) ... 63
2.2.2. Le diénophile : Hexaméthylène Bismaléimide (HMBMI) ... 65
2.2.3. Synthèse du prépolymère époxy : Bisadduit époxy (BADEPO) ... 71
2.3. CHOIX DES AGENTS GONFLANTS ... 73
2.3.1. Toxicité des gaz de dégradation ... 73
2.3.2. Température de dégradation des agents gonflants ... 74
2.3.3. Agents gonflants retenus ... 74
2.4. PRÉPARATION DE L'ADHÉSIF ... 75
2.5. CONCLUSIONS SUR LES MATIÈRES UTILISÉES ... 76
3. CONCLUSIONS ... 77

CHAPITRE III : ÉTUDE DE THERMORÉVERSIBILITÉ DE L'ADHÉSIF ÉPOXY-AMINE

INTRODUCTION ... 80
1. ÉTUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DU BADEPO ... 81
1.1. CARACTÉRISATION DU BADEPO PAR DSC ... 81
1.2. ANALYSE THERMOMÉCANIQUE DU BADEPO ... 82
1.3. CARACTÉRISATION DU BADEPO EN IRTF ... 83

2. ÉTUDE DE LA RÉACTION ENTRE LA RÉSINE BADEPO ET LE DURCISSEUR IPDA 85
2.1. ÉTUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE L'ADHÉSIF PAR DSC 85
2.2. ÉTUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE L'ADHÉSIF PAR IRTF 87
2.3. ANALYSE THERMOMÉCANIQUE DE L'ADHÉSIF PAR RHÉOLOGIE 90
3. CONCLUSIONS 93

CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ET MÉCANIQUES DE L'ADHÉSIF ET PISTES POUR LEUR AMÉLIORATION

INTRODUCTION 96
1. DÉFINITION DU PROTOCOLE DE RÉTICULATION 96
1.1. PHÉNOMÈNE THERMIQUE D'OUVERTURE DES ADDUITS EN ISOTHERME 96
1.2. CHOIX DE LA TEMPÉRATURE D'ISOTHERME PAR DSC 97
1.3. CHOIX DE LA TEMPÉRATURE D'ISOTHERME PAR IRTF 98
1.4. RECHERCHE DU TAUX DE CONVERSION DE LA FORMULE ADHÉSIVE APRÈS APPLICATION DU PROTOCOLE DE RÉTICULATION : 24 HEURES À 40°C 98
2. ÉTUDE PARAMÉTRIQUE DU TAUX DE CONVERSION ET DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE L'ADHÉSIF EN FONCTION DU DÉFAUT DE DURCISSEUR IPDA 101
2.1. CARACTÉRISATION PAR IRTF DE L'ADHÉSIF APRES RÉTICULATION EN FONCTION DU DÉFAUT DE DURCISSEUR 101
2.2. CARACTÉRISATION PAR RHÉOLOGIE DE L'ADHÉSIF APRES RÉTICULATION EN FONCTION DU DÉFAUT DE DURCISSEUR 103
2.2.1. Comportement de l'adhésif en fréquence selon le défaut de durcisseur 103
2.2.2. Cinétique de réticulation du mélange selon le défaut de durcisseur 105
3. INCORPORATION D'UN RÉSEAU ÉPOXY/AMINE NON-RÉVERSIBLE À L'ADHÉSIF 109
3.1. ÉTUDE DE L'ADHÉSIF COMMERCIAL : ADHÉSIF 3M7838 109
3.2. FORMATION DU RÉSEAU POLYMÈRE AVEC AJOUT DE LA FORMULE 3M7838 111
3.2.1. Introduction et comparaison de cinétiques de réticulation : 3M7838 et formule réversible 111
3.2.2. Comparaison des propriétés obtenues dans les différents cas de mélanges BADEPO/IPDA + 3M 114
4. CONCLUSIONS SUR LES PERFORMANCES DE L'ADHÉSIF ET DES FORMULES TESTÉES 116

CHAPITRE V : MOUSSAGE DE L'ADHÉSIF

INTRODUCTION 118
1. ADHÉRENCE ET DÉMONTABILITÉ DES ASSEMBLAGES COLLÉS 121
1.1. ADHÉRENCE DES FORMULES BADEPO/IPDA +3M 121
1.2. DÉMONTABILITÉ DES ASSEMBLAGES COLLÉS 122

1.2.1. Démontabilité de l'assemblage BADEPO/IPDA de base 122
1.2.2. Démontabilité des assemblages BADEPO/IPDA + 3M 123
2. MOUSSAGE DE LA FORMULE RÉVERSIBLE 126
2.1. DÉFINITION DU PLAN D'EXPÉRIENCE 126
2.2. PREMIÈRE ÉTUDE : INFLUENCE DU TRAITEMENT DE SURFACE SUR L'INTERFACE MOUSSE/SUBSTRAT 128
2.3. DEUXIÈME ÉTUDE : INFLUENCE DU CONTRÔLE DE LA RAMPE DE CHAUFFE 130
2.3.1. Protocole de moussage retenu 130
2.3.2. Morphologie des mousses obtenues 130
2.4. TROISIÈME ÉTUDE : IMPACT DE LA PRÉSENCE D'UN DOUBLE AGENT GONFLANT 132
2.4.1. Le deuxième agent gonflant : Bicarbonate de potassium 132
2.4.2. Morphologie des mousses obtenues (sans contrôle de rampe) 133
2.4.3. Morphologie des mousses obtenues (avec contrôle de rampe) 136
2.5. CONCLUSION SUR LES OBSERVATIONS SUR LES MOUSSAGES DE LA FORMULE RÉVERSIBLE 139
3. CONCLUSIONS 141

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 147
TABLE DES FIGURES 154
TABLE DES TABLEAUX 159
ANNEXES 160

GLOSSAIRE

DA : DIELS-ALDER

rDA : rétro-DIELS-ALDER

BMI : Bismaléimide

HMBMI : Hexaméthylène Bismaléimide

FGE : Furfuryl Glycidyl Ether

BADEPO : Bisadduit époxy

MEB : Microscope Électronique à Balayage

IPDA : Isophorone Diamine

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

IRTF : InfraRouge à Transformée de Fourier

ATR : Attenuated Total Reflectance

BADEPO : Bisadduit époxy

CHAPITRE I :

ÉTAT DE L'ART

INTRODUCTION

Comme il a été spécifié dans l'introduction, ce travail porte sur la faisabilité du concept de démontabilité de joints collés. Il est connu dans le domaine de l'assemblage par collage que tout se passe au niveau de l'interface qui conditionne sa robustesse ou non. Dans ce chapitre, nous commençons par passer en revue les différentes théories de l'adhésion qui nous permettent de comprendre ce qui se passe au niveau de l'interface. Ensuite, les différentes notions de chimie réversible puis de moussage pour « défaire » un joint structural sont évoqués.

1. L'ADHÉSION, L'ADHÉRENCE ET LES ADHÉSIFS

1.1. LES THÉORIES DE L'ADHÉSION

Sur le sujet du collage, comprendre les phénomènes liés à l'adhésion et leurs mécanismes élémentaires est capital car il faut obtenir une adhésion optimale pour consolider la structure. Le terme « adhésion » est intuitif mais il est compliqué d'en donner une définition claire et précise [1]**.** On constate depuis longtemps qu'il est difficile d'en concevoir une théorie générale permettant de l'expliquer et qu'il est, par conséquent tout aussi difficile de prévoir les propriétés d'adhérence des matériaux. Concernant l'origine du phénomène, l'adhésion peut être définie comme étant l'ensemble des forces faibles de type « physisorption » permettant d'obtenir un contact interfacial intime entre deux matériaux. Pour appréhender les phénomènes d'adhésion, il est nécessaire de connaître différents concepts comme la physico-chimie des surfaces, la rhéologie et la chimie des polymères, la mécanique de la rupture… etc. Les multiples théories de l'adhésion illustrent le caractère pluridisciplinaire de cette science. Le Tableau 1, établi à partir de la thèse de Christophe Derail [2] et repris par d'autres auteurs ([3],[4]), présente de manière complète les principales théories qui ont tenté d'expliquer les phénomènes d'adhésion.

Théorie ou modèle	Auteur(s) (Date) [Réf.]	Principe(s)	Remarque(s)
Ancrage mécanique	Mc Bain et Hopkins (1925) [5]	L'adhésion résulte de l'ancrage de l'adhésif dans les anfractuosités du substrat.	Théorie valable pour les substrats rugueux ou poreux (bois, alliages métalliques anodisés, …) L'adhésion est possible avec des surfaces lisses.
Couches interfaciales de faible cohésion	Bikerman (1947) [6]	Théorie basée sur la présence d'une couche de faible cohésion (notion d'interphase) et sur l'absence de ruptures purement interfaciales.	Ne donne pas une explication du phénomène d'adhésion.

Electrostatique	Deryagin et Krotova (1948) [7]	L'adhésion résulte des attractions électrostatiques à l'interface entre deux matériaux différents.	Analogie avec le condensateur. Théorie controversée : Les phénomènes électrostatiques observés lors de la rupture des joints seraient la conséquence et non la cause d'une bonne adhésion.
Diffusion / Interdiffusion	Voyutskii (1949) [8]	L'interdiffusion des chaines moléculaires à l'interface explique l'adhésion de polymères. Création d'une interphase.	Valable pour les polymères présentant une solubilité mutuelle ou une mobilité suffisante des macromolécules ou des segments de chaînes.
Adsorption / Mouillabilité	Sharpe et Schonhorm (1963) [9]	Le critère d'adhésion est un critère de mouillabilité de l'adhésif sur la surface du substrat. Notion d'énergie de surface, de travail d'adhésion.	Condition en général nécessaire mais pas suffisante.
Rhéologique	Gent et Schultz (1972) [10]	L'énergie de séparation d'un assemblage dépend de l'énergie dissipée au cours du test (déformations viscoélastique, dissipation moléculaire).	Interprétation de l'énergie de rupture cohésive ou interfaciale des matériaux polymères et assemblages des composites.
Moléculaire / Liaison chimique	Ahagon et Gent (1975) [11]	L'adhésion est due à la présence de véritables liaisons chimiques à l'interface.	Exemple du laitonnage et principe des agents de couplage.

Tableau 1 : Les théories de l'adhésion [4]

Dans la pratique, seule la valeur de « l'adhérence » peut être mesurée. Cette grandeur est caractérisée par l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux en contact. Les propriétés de surface du substrat et celles de l'adhésif conditionnent donc l'importance des forces susceptibles d'intervenir à l'interface substrat/adhésif lors du collage structural. Aussi, pour un collage structural, c'est-à-dire un collage où l'intégralité d'une contrainte mécanique est transmise d'un substrat à un autre, les formules habituellement utilisées sont des formules thermodurcissables détaillées ci-après.

1.2. LES ADHÉSIFS THERMODURCISSABLES

Les adhésifs thermodurcissables sont des polymères réticulés. La réticulation désigne la réaction chimique qui permet de former le réseau covalent au sein du matériau pour cette famille de polymère. Elle peut se dérouler par polymérisation d'une molécule avec elle-même ou bien se dérouler

entre une résine et un durcisseur. Les différents types d'adhésifs structuraux qui existent à l'heure actuelle sont au nombre de quatre : Epoxy, Polyuréthane, Acrylique, Phénolique.

1.2.1. Notion de réticulation

Au cours de sa réticulation, un matériau évolutif va passer d'une structure bidimensionnelle de liquide viscoélastique à une structure tridimensionnelle de solide viscoélastique induite par les réactions de pontages entre entités réactives (Figure 1). Cette organisation en réseau 3D est la plupart du temps irréversible car la dé-réticulation ne sera possible que pour des puissances thermiques qui dégraderont le réseau polymérique. Pour cette raison, les polymères thermodurcissables ne sont pas recyclables.

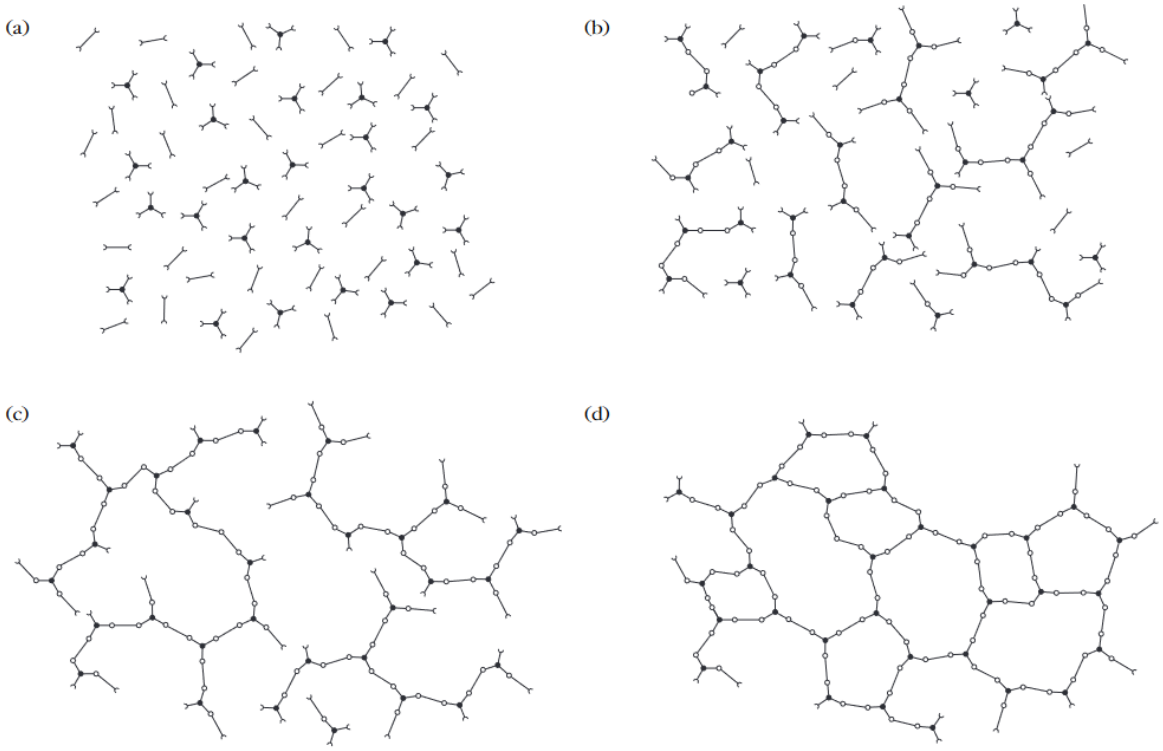


Figure 1 : Schéma réticulation, taux de conversion croissant de a) vers d) [12]

1.2.2. Les adhésifs époxy

Les adhésifs époxy (qui sont nombreux) présentent une formule chimique avec le motif suivant [13]:

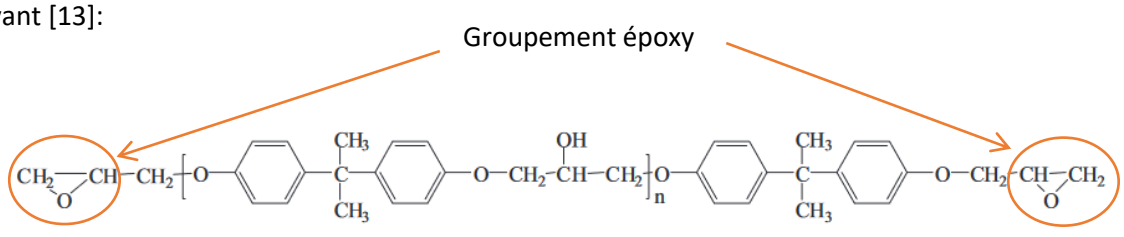


Figure 2 : Groupements époxy [14]

Les adhésifs époxy (Figure 2) ont des caractéristiques très intéressantes parmi lesquelles celles qui sont citées ci-dessous :

- Très bonnes caractéristiques mécaniques
- Faculté d'adhésion exceptionnelle
- Excellente résistance à la fatigue et au vieillissement
- Module élevé
- Incorporation possible d'une phase élastomère pour diminuer la rigidité
- Très bonne tenue à l'eau et aux produits chimiques (utilisées pour les primaires anti-corrosion des bateaux notamment)
- Bonne tenue en température

En collage structural, les adhésifs époxy sont grandement utilisées et notamment dans l'aéronautique qui fait partie des secteurs d'activités concernés par notre travail de recherche. Les polyépoxydes ou époxy sont fabriqués à l'aide d'un pré-polymère époxy et d'un agent de réticulation, appelé durcisseur. Le catalyseur est surtout la température. La gamme des polyépoxydes est très grande car la structure du pré-polymère ainsi que celle du durcisseur peut être aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, permettant de moduler la viscosité, la température de transition vitreuse et les propriétés mécaniques finales [15]. Ils sont ainsi classés des plus réactifs aux moins réactifs :

- Les pré-polymères aliphatiques, dont la structure n'est pas dotée de cycle. Ils ont une faible viscosité ainsi qu'une température de transition vitreuse basse, et ils sont souvent utilisés comme solvant dans un mélange époxy afin de lui faire baisser sa viscosité.
- Les pré-polymères cycloaliphatiques, comprenant dans leur structure un cycle non-aromatique. Ils ont eux aussi une faible viscosité mais ils peuvent atteindre des températures de transition vitreuse élevées.
- Les pré-polymères aromatiques. Leur viscosité est plus importante du fait de la présence de cycles aromatiques et ils ont des températures de transition vitreuse élevées. Le pré-polymère aromatique le plus couramment utilisé est le *diglycidyléther de bisphénol A* ou DGEBA.

Ensuite, les agents de réticulation ou durcisseurs se répartissent en plusieurs catégories : les amines, les anhydrides, les phénols, les thiols, etc [16]. Les amines sont les plus utilisées car elles permettent au matériau d'être plus performant mais plus sensible à l'hydrolyse que les anhydrides. On distingue également trois groupes de polyamines selon leur structure chimique [17]:

- Les polyamines aliphatiques qui ont une bonne réactivité, un bon caractère nucléophile, une faible viscosité et une température de transition vitreuse basse. Elles sont utilisées sur des systèmes à basse température de réticulation et permettent une réticulation à température ambiante.
- Les polyamines cycloaliphatiques, qui ont une réactivité et un caractère nucléophile moyens.

- Les polyamines aromatiques, qui ont une réactivité et un caractère nucléophiles faibles mais qui permettent d'obtenir des matériaux de haute tenue thermique.

1.2.3. Les résines acrylique

Les résines acrylique sont des homopolymères ou copolymères présents dans les formulations d'adhésifs sous deux aspects principaux : sous forme d'émulsion aqueuse ou en solution dans des mélanges de solvants [18]. La structure chimique d'un monomère de type acrylique est la suivante (Figure 3) :

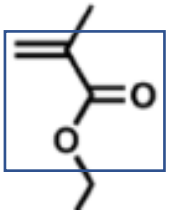


Figure 3 : Formule chimique du monomère acrylate [19]

Il existe plusieurs types de résines acrylique pour l'adhésion, différenciées par le type d'amorçage de leur polymérisation :

- Les acrylique modifiés (auxquels on greffe un autre prépolymère ou un élastomère [20]) : Ils polymérisent avec un activateur et sont utilisables entre -50°C et 120°C.
- Les acrylique anaérobies : Ils prennent en masse en l'absence d'oxygène et en présence de métal à température ambiante. Ils sont utilisables entre -55°C et 230°C.
- Les acrylique photosensibles : Ils polymérisent sous l'action des UV.
- Les cyanoacrylates : Ils sont thermoplastiques et réagissent très vite en présence d'humidité. Cette humidité implique une réaction anionique.

La viscosité de ces polymères peut-être très variable (de 5 à 100 mPa.s). Ils peuvent être utilisés pour les joints adhésifs à faible épaisseur et pour le collage rapide de petites surfaces. En effet, une résistance d'entre 20 et 30 MPa est observée en cisaillement et en traction. Néanmoins, leur tenue en service sous effort permanent est mauvaise au-dessus de 80°C et en général, ils ont un comportement fragile vis-à-vis de la rupture. De plus, ils posent un problème au niveau de l'hygiène car ils sont classés « Irritants ».

Par ailleurs, d'autres points négatifs sont à relever. Concernant les acrylique modifiés, l'activateur peut être onéreux, ce qui peut constituer un frein pour une application industrielle. Les acrylique anaérobies sont incompatibles avec le projet car, dans les conditions réelles d'utilisation, l'oxygène est présent. Enfin, les produits photosensibles sont très contraignants car l'utilisation de rayonnement UV sur des grandes coques de navires ou sur un grand nombre de structures serait trop couteuse et difficile à mettre en œuvre.

1.2.4. Les résines polyuréthane

Ces résines peuvent chimiquement apparaître sous forme de mono ou bicomposant. Le processus de leur synthèse se présente sous la forme d'un cycle dit de « polyaddition » entre un groupe isocyanate et des groupes polyols (Figure 4) comprenant des groupes hydroxyles en leurs extrémités comme s'en suit [21]:

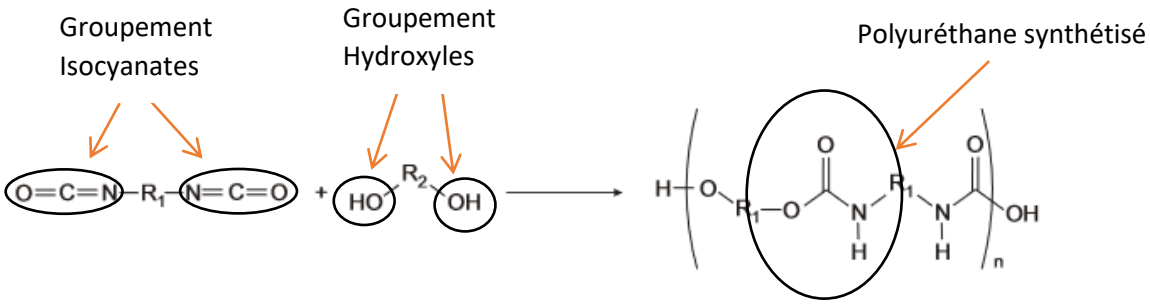


Figure 4 : Réaction chimique de synthèse de polyuréthane [21]

La réaction d'« addition » ou de « polyaddition » se définit par la réaction chimique entre au moins deux molécules donnant un seul produit contenant tous les atomes des réactifs. Deux liaisons chimiques sont formées et la multiplicité des liaisons est réduite pour au moins un des réactifs.

Cette réaction de réticulation est favorisée par une humidité ambiante, les polyuréthane passent à ce moment-là d'un état pâteux à un état élastique. Le gros avantage que possèdent ces polymères réside dans le fait qu'ils peuvent avoir un comportement mécanique souple ou bien rigide selon la chimie employée. Il est ainsi possible d'assembler des matériaux ayant des coefficients de dilatation très différents. Cette capacité a d'ailleurs fait de ce matériau un très bon candidat pour la formation des pièces en composites par sandwich. Ils sont néanmoins un peu moins résistants que les époxy car ils ont une résistance mécanique en général un peu inférieure à 20 MPa. De plus, les adhésifs polyuréthane possèdent d'autres caractéristiques parmi lesquelles figurent :

- Caractéristiques de résilience
- Bonne résistance au pelage
- Bonne tenue à basse température
- Excellente tenue en immersion dans l'eau [22] pouvant se prolonger sur des années sans dégradation pour les polyuréthane polyester. Des modèles de contrôle et de monitoring ont été développés pour l'absorption et la désorption d'eau dans les matériaux polyuréthane [23] et pour l'hydrolyse des groupements esters [24].
- Compatible avec la chimie de DIELS-ALDER (exemple de la synthèse de polyuréthane linéaires avec des anneaux de furane et de la Bismaléimide (BMI) [25]).

1.2.5. Les résines phénolique

Les adhésifs à base de résine phénolique sont créés via la polycondensation entre une molécule de phénol et une molécule de formol pour obtenir une matrice thermodurcissable. La réaction se présente sous la configuration suivante (Figure 5) :

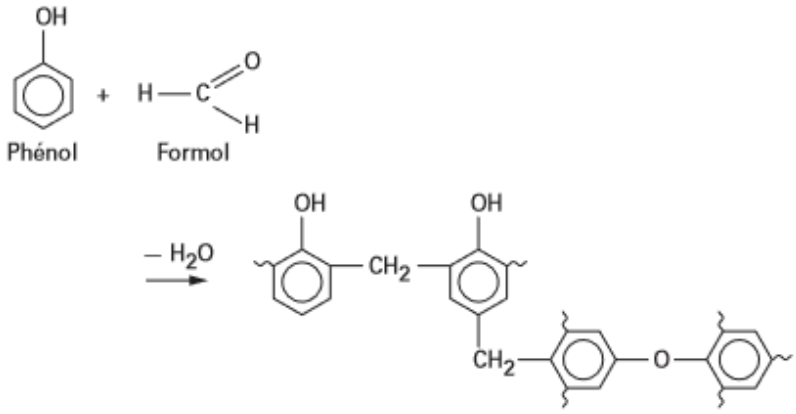


Figure 5 : Polycondensation entre le phénol et le formol [16]

Ces résines ne sont pas compatibles avec notre étude car elles réticulent sous pression et à chaud (aux alentours de 200°C).

1.3. LA RUPTURE D'UN ASSEMBLAGE COLLÉ

Lors de la ruine d'un assemblage collé, plusieurs sites d'amorce de rupture et de propagation de fissure apparaissent. Le faciès de rupture permet donc d'avoir des renseignements qualitatifs sur les propriétés de l'assemblage substrat/adhésif. On différencie alors trois types principaux de rupture (Figure 6 [26]) :

- *Rupture cohésive du substrat* : Substrat inadapté aux contraintes mécaniques imposées au système (a).
- *Rupture cohésive de l'adhésif* : Adhésif sous-dimensionné pour le transfert de la contrainte mécanique (b).
- *Rupture interfaciale à l'interface substrat/adhésif* : La force d'adhérence du système peut être mesurée (c).

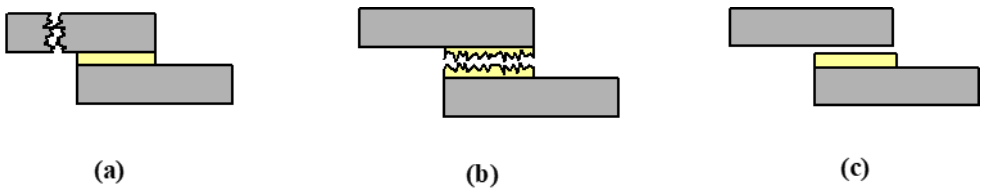


Figure 6 : Cas de ruptures d'assemblages collés [26]

Afin de défaire une structure collée, il faut détruire les liaisons physiques faibles (liaisons de Van der Waals), responsables d'une bonne adhésion entre l'adhésif et le substrat à l'interface. Cependant, les adhésifs utilisés sont structuraux. Il faut donc, en plus, pour une meilleure démontabilité, défaire les liaisons cohésives au sein de l'adhésif, donc défaire les liaisons chimiques fortes telles que les liaisons covalentes. Le concept de cette thèse est donc de combiner une action chimique en utilisant la chimie réversible et une action mécanique en utilisant le moussage pour démonter un assemblage collé réputé « structural » au départ. Ces deux aspects sont traités dans la suite de ce chapitre.

2. LA CHIMIE RÉVERSIBLE

La chimie réversible est employée dans l'étude de cette thèse pour lier et délier le réseau polymère de l'adhésif. Cette chimie est en réalité basée sur la notion d'équilibre, c'est-à-dire qu'elle peut induire des réactions qui peuvent se dérouler pour former des liaisons mais aussi induire des réactions inverses pour retrouver les réactifs de départ séparés. Le stimulus est bien souvent la température mais aussi le pH, la pression, ... etc.

Tout d'abord, elle peut mettre en jeu des liaisons chimiques que l'on peut créer et détruire comme dans la transestérification ou la chimie de DIELS-ALDER. Ensuite, elle peut également ne porter uniquement que sur des liaisons faibles ou physiques, c'est le principe de la chimie supramoléculaire.

2.1. LA TRANSESTÉRIFICATION

Cette réaction est utilisée pour préparer des esters car elle est parfois plus avantageuse que la synthèse d'esters à partir d'acides carboxyliques et d'alcools. Elle peut être conduite dans des conditions anhydres pour permettre l'emploi de matériaux sensibles à l'humidité. La transestérification est applicable non seulement à la synthèse organique pure mais également à la polymérisation. La production d'esters d'huiles et de graisses est un exemple très important pour l'usage de la transestérification, tout comme dans l'industrie de la peinture avec le durcissement des résines alkydes.

La transestérification (Figure 7) est une réaction réversible d'un ester avec un alcool pour obtenir un autre ester [27]. Elle peut être catalysée par un acide ou une base. Elle peut se décliner en trois types de réactions chimiques équilibrées différentes : L'échange ester-alcool (ou alcoolyse : Figure 8), l'échange ester-acide (ou acidolyse : Figure 9), et l'échange ester-ester (Figure 10) [28].



Figure 7 : Réaction de transestérification générale [29]

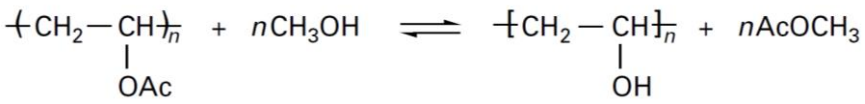


Figure 8 : réaction de transestérification : échange ester-alcool (ou alcoolyse) [30]

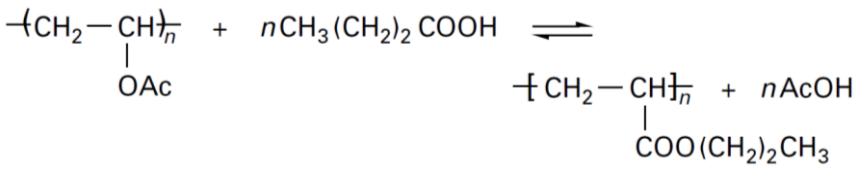


Figure 9 : Réaction de transestérification : échange ester-acide (ou acidolyse) [30]

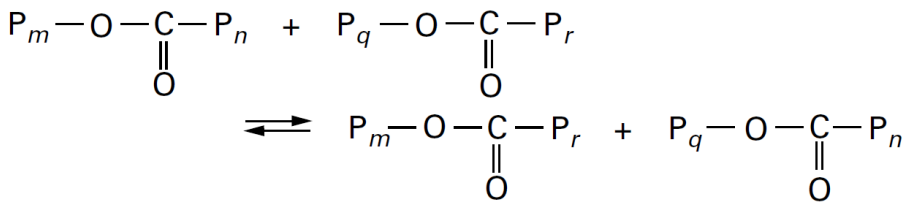


Figure 10 : Réaction de transestérification : échange ester-ester [31]

Cette réaction chimique est très souvent utilisée dans la synthèse de biodiesel en mettant en jeu des huiles et divers alcools. C'est une réaction équilibrée, elle est donc réversible. Le plus souvent, il suffit d'un simple mélange sans autre paramètre influent entre les deux réactifs pour qu'elle se déroule [32], bien qu'elle soit aussi activable par ultrasons [33]. Du point de vue des catalyses possibles de la réaction, elles peuvent être homogènes si le catalyseur et le produit de base ne forment qu'une seule phase après insertion du catalyseur [34] ou hétérogène si deux phases apparaissent quand le catalyseur est inséré dans le produit de base [35]. Les catalyseurs sont très souvent acides [36] ou bien basiques [37]. Ces derniers cas ont fait l'objet d'études approfondies, et leurs principes fondamentaux ont été expliqués au cours des années 1950 et 1960, mais ces procédés ne répondent pas systématiquement aux prérequis de la chimie de synthèse moderne. Enfin, des enzymes spéciales peuvent également être utilisées pour la catalyse de la réaction de transestérification [32]. Il s'agit de protéines créées par des êtres vivants et qui ont des fonctions actives et compatibles avec le processus.

2.2. LA CHIMIE DE DIELS-ALDER

Avant de parler des réactions de DIELS-ALDER, nous allons tout d'abord faire une petite introduction en évoquant des capacités très spéciales qu'ont certains matériaux à s'auto-assembler et/ou à s'auto-réparer. Nous ferons donc ensuite le lien avec la chimie de DIELS-ALDER.

Le concept de matériaux auto-assemblés a été étudié par Cram, Perdersen et Lehn et leur a valu le Prix Nobel de chimie en 1987. Le concept se voulait d'utiliser des matériaux avec des molécules capables de s'organiser elles-mêmes sans aucune intervention extérieure par des liaisons molécule/molécule ou molécule/surface en utilisant la chimie supramoléculaire [38]. La chimie de

DIELS-ALDER que nous allons développer dans cette partie peut également être utilisée comme outil de conception d'auto-assemblages de matériaux. Les réseaux formés sont très organisés, régissant ainsi la cohésion du matériau. L'inconvénient principal est que la température de réaction ne doit pas être trop élevée en raison de phénomènes de diffusions indésirables et du risque de dégradation des précurseurs.

Dans les matériaux auto-assemblés, il en existe certains qui ont la capacité à s'auto-réparer. Aussi appelés matériaux « auto-cicatrisants », ces matériaux ont fait l'objet de larges recherches en laboratoire depuis les années 2000 [39] à partir du biomimétisme et la reproduction du fonctionnement de la cicatrisation du corps humain [40]. Le but principal était d'améliorer les propriétés des polymères mais aussi et surtout d'allonger leur durée de vie. En effet, les matériaux sont régulièrement soumis à différents types de contraintes qui les endommagent d'une façon plus ou moins importante. Sous l'effet d'un stimulus, est déclenché dans le matériau un processus physico-chimique qui lui rend ses propriétés initiales. La majorité des matériaux auto-réparables présente une réticulation réversible due à des liaisons covalentes ou non covalentes comme les interactions supramoléculaires (liaisons hydrogènes entre cycles aromatiques). Ces liaisons qui forment le réseau ont la capacité de se reconstituer quand elles sont rompues puis remises en contact, et les chaînes ont la capacité de s'auto-organiser pour former des composés définis ou fonctionnels [41]. Cependant, la condition pour que ce processus d'auto-réparation fonctionne est que les zones plastifiées autour des microfissures créées par endommagement doivent être les plus minimes possibles, afin que le matériau retrouve son entière intégrité initiale.

2.2.1. Généralités et principe de base

La réaction de DIELS-ALDER est une réaction chimique intermoléculaire. Cette réaction a été mise en lumière pour la première fois par Otto Diels et Kurt Alder en 1928 avec la réaction du furane avec l'anhydride maléique. La suite de ces travaux leur a valu le prix Nobel de chimie en 1950. Elle est souvent utilisée pour concevoir et obtenir des constructions macromoléculaires thermoréversibles distinctes. La réaction de DIELS-ALDER est une cycloaddition qui se produit en présence de deux molécules réactives caractéristiques appelées «Diène» et «Diénophile» [42]. Le diène possède deux doubles liaisons et le diénophile, lui, en comporte au moins une. La réaction entre les deux permet de former un produit d'addition de cyclohexane stable, appelé adduit de DIELS-ALDER ou cycloadduit comme illustré dans la Figure 11.

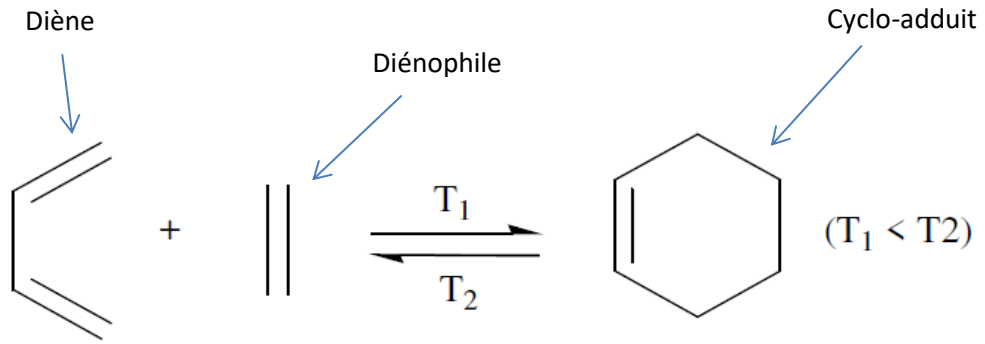


Figure 11 : Réaction de DIELS-ALDER [43]

Il est très important de mentionner que les liaisons mises en jeu dans la réaction de DIELS-ALDER sont des liaisons purement covalentes (donc des liaisons supposées fortes) [[42], [44]], contrairement à la chimie supramoléculaire qui met en jeu des interactions telles que les liaisons hydrogènes entre les cycles aromatiques. Cette dernière conduit à l'obtention de matériaux qui possèdent souvent une température de transition vitreuse basse [45].

La réaction de DIELS-ALDER est réversible sous l'effet de la température, ce qui permet de lier l'adduit et le délier à volonté. La réaction inverse qui permet de retrouver les réactifs Diène et Diénophile de base est appelée réaction de « rétro- DIELS-ALDER ».

2.2.2. Les réactifs

2.2.2.1. La molécule diénophile

La molécule diénophile comporte une double liaison, ou bien une liaison insaturée pour s'impliquer dans une réaction de DIELS-ALDER. L'augmentation de la capacité réactive de cette fonction dépend du nombre de substituants attracteurs d'électrons [43]. L'anhydride maléique et la fonction maléimide, utilisés dans les travaux de cette thèse, sont des molécules/fonctions diénophiles classiques appauvris en électrons par la présence des groupements carbonyles C=O (Figure 12) :

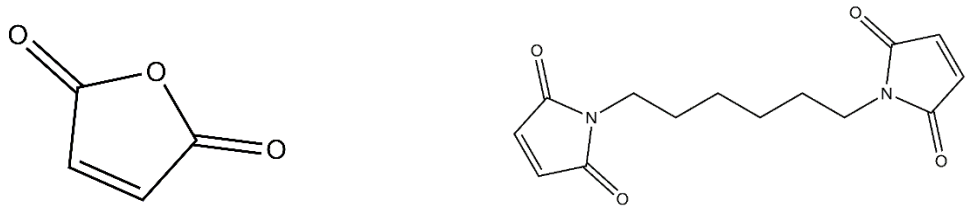


Figure 12 : Anhydride maléique (à gauche), Hexaméthylène bismaléimide (à droite)

2.2.2.2. La molécule diène

La fonction diène porte, quant à elle, deux liaisons doubles ou insaturées en position cis. La réactivité de la molécule vis-à-vis de la réaction de DIELS-ALDER augmente quand elle possède ou quand elle se trouve proche d'atomes électrodonneurs dans le milieu (-OH, -OR, -R) pour créer un échange d'électrons avec la fonction diénophile [43]. Le groupement furane, utilisé dans le cadre de cette thèse, est très fréquemment mis en jeu avec des fonctions maléimides en raison de sa forte réactivité et de la faible énergie d'activation nécessaire qu'il faut pour amorcer une réaction de DIELS-ALDER.

Plusieurs types de fonctions diène existent. Il y a d'abord le diène ouvert comme pour la molécule de 1,3 cis-butadiène **(1)** [46], le diène avec double liaison en extérieur d'un cycle comme pour la molécule de 1,2-bismethylenecyclohexane **(2)** [47]. Il peut y avoir une des deux liaisons à l'intérieur de ce cycle quand la deuxième se trouve à l'extérieur comme pour la molécule de 3-ethenyl-cyclohexene **(3)** [48], et enfin les deux liaisons peuvent se trouver à l'intérieur d'un cycle comme pour le cyclopentadiène **(4)** [49] (Figure 13).

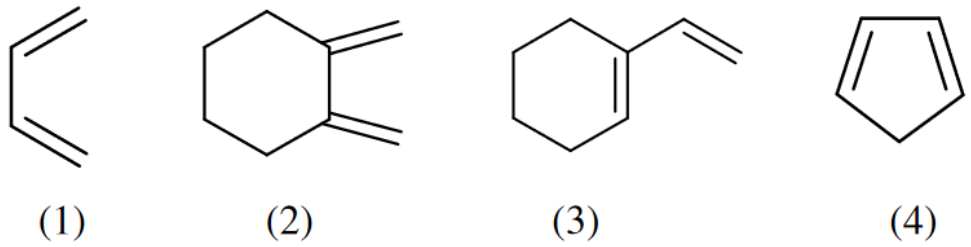


Figure 13 : Les différentes fonctions diènes existantes [43]

2.2.3. Mécanisme de la réaction de DIELS-ALDER

Il existe plusieurs types de réaction de cycloaddition, on les désigne donc par la notation [i + j + …] afin de les désigner chacune précisément. Le i et le j représentent les nombres d'électrons partagés dans la réaction de la part du réactif i et du réactif j. On continue la désignation avec l'indice k ou même plus loin si la réaction fait intervenir plus de deux molécules. Dans le cas de la réaction de DIELS-ALDER, la désignation est [4 + 2], ce qui signifie que 4 électrons sont partagés par la molécule Diène et 2 électrons sont partagés par la molécule Diénophile.

A ces désignations, sont ajoutés parfois après le nombre les symboles a comme « antarafacial » et s comme « suprafacial » pour désigner l'arrangement des atomes dans la molécule de l'adduit dans un plan.

On peut aussi ajouter la désignation σ ou π avant le nombre pour désigner les orbitales des électrons partagés. La réaction de DIELS-ALDER serait alors notée [π 4s + π 2s], car elle met en jeu un système à 4 électrons π provenant du diène et 2 électrons π du diénophile et un processus suprafacial. Les liaisons rompues sur le diène et le diénophile pour la formation de l'adduit sont donc trois liaisons π, et elles formeront deux liaisons σ et une liaison π dans l'adduit (Figure 14 [50]).

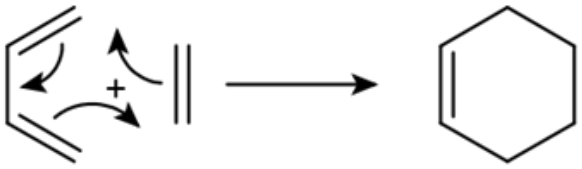


Figure 14 : Schéma du mécanisme de la réaction de DIELS-ALDER, image Wikipédia libre de droit

Il est très important de noter que parfois, l'adduit formé contient un atome participant à la réaction qui n'est pas un atome de carbone mais un hétéroatome, on appelle donc cela un adduit de réaction de « hétéro-DIELS-ALDER » (Figure 15). Cet atome est souvent un atome d'oxygène [51].

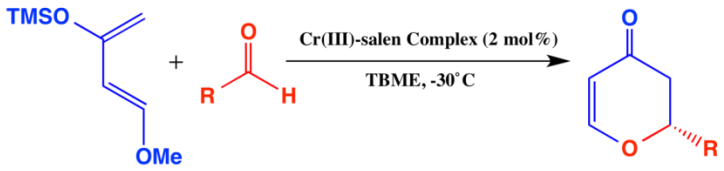


Figure 15 : Réaction de hétéro-DIELS-ALDER, Source de l'image : Wikipédia, image libre de droit

Les adduits de DIELS-ALDER obtenus après réaction peuvent être de deux conformations différentes dans l'espace (Figure 16 [52]) :

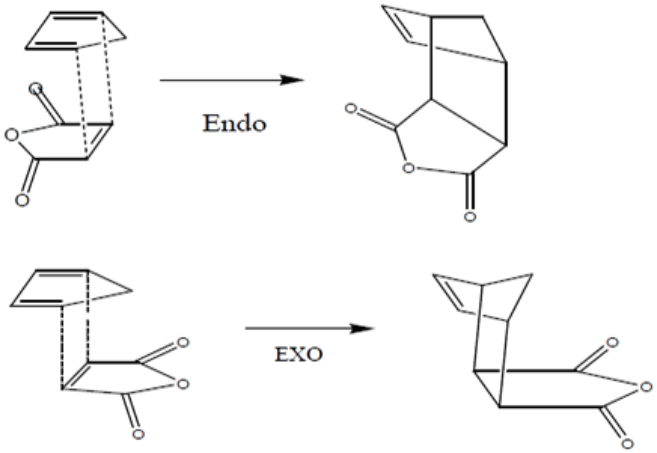


Figure 16 : Conformation "endo" et "exo" des adduits de DIELS-ALDER [52]

La forme « endo » est celle qui cinétiquement favorisée [53] mais elle est moins stable en température que la forme « exo ». La forme « endo » fait donc apparaître une réaction de rétro- DIELS-ALDER plus bas en température [54]. Cependant, si l'on augmente la température de synthèse, la probabilité d'avoir une grande proportion d'adduits de forme « exo » augmente.

La réaction de DIELS-ALDER est une réaction équilibrée et réversible (Figure 17). On définit l'assemblage des molécules comme la réaction de DIELS-ALDER (DA). La séparation des molécules est appelée la réaction de «rétro- DIELS-ALDER» (rDA) [55].

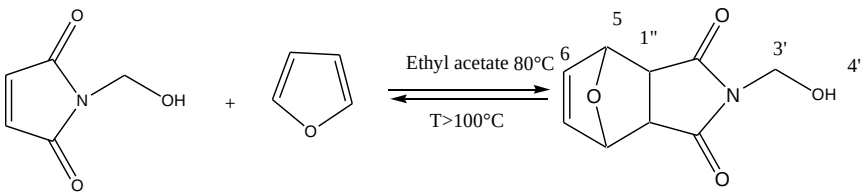


Figure 17 : Schéma représentant la réversibilité de la réaction de DIELS-ALDER [56]

Aussi appelée réaction de « cycloréversion » ou rétro-réaction, la rétro- DIELS-ALDER devient prépondérante sous une élévation de température ou éventuellement à l'aide de micro-ondes. L'adduit se sépare et les réactifs diène et diénophile se reforment. Contrairement à la réaction de DIELS-ALDER, la réaction de rDA a été beaucoup moins étudiée. Son principal problème réside dans le fait qu'avec l'élévation de température, l'adduit a beaucoup plus tendance à se transformer ou à réagir chimiquement avec d'autres corps chimiques qu'à se séparer pour redonner les réactifs de départ. Une méthode a alors été développée pour essayer de maîtriser cette réaction de cycloréversion, il s'agit de la méthode Oxy-anion décrite pour la première fois par Papies et Grimme en 1980 et expliquée dans le cadre de la réaction de rétro- DIELS-ALDER par Bunnage et Nicolaou en 1997 (Figure 18 [57]).

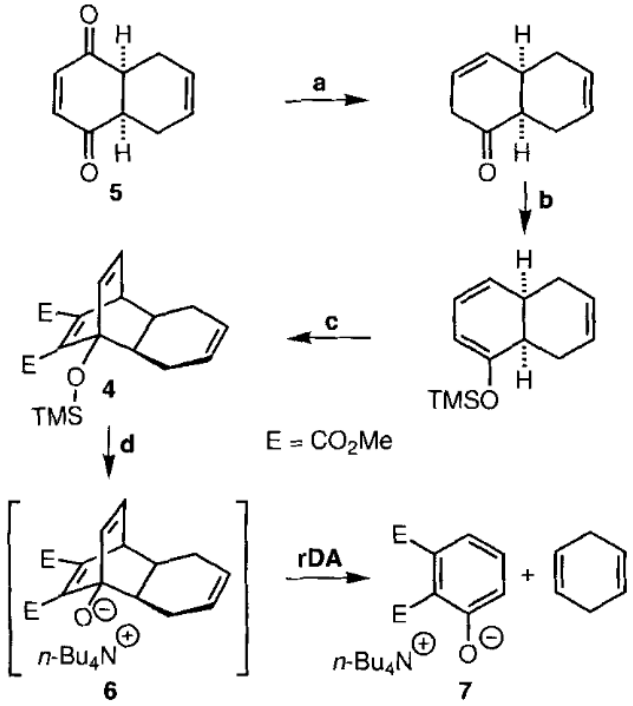


Figure 18 : Réaction de rétro- DIELS-ALDER induite par réaction d'Oxy-anion [57]

Cette méthode peut même permettre, dans certaines conditions, de réaliser une réaction de rétro- DIELS-ALDER à une température proche de l'ambiante, mais son gros inconvénient est que le système n'atteint pas sa stabilité à la fin de la réaction [58].

La catalyse de ces réactions de DIELS-ALDER et de rétro- DIELS-ALDER se réalise grâce à des paramètres procédés bien précis comme le nombre de groupements attracteurs/donneurs, la température et la pression du milieu réactionnel [59]. Des catalyseurs de Lewis peuvent aussi être ajoutés.

2.2.4. Réseaux formés par chimie de DIELS-ALDER

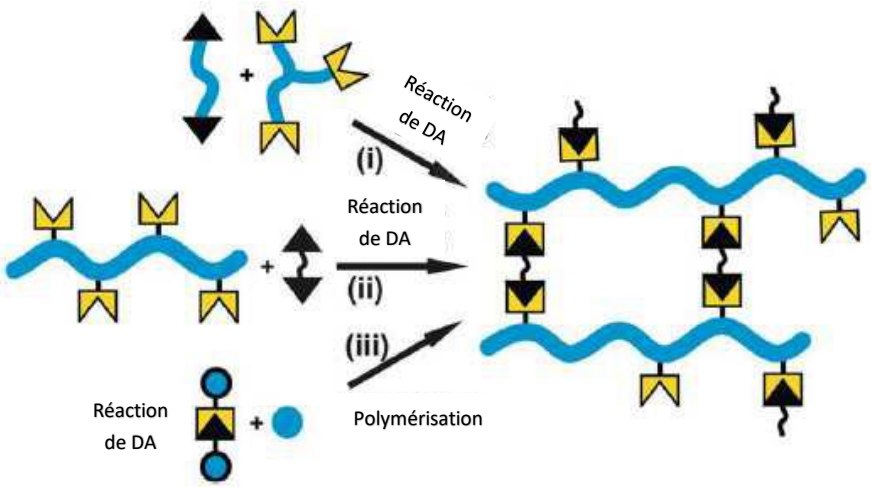


Figure 19 : Schéma des trois voies de synthèses possibles pour la formation de liens de DIELS-ALDER [60]

Les réseaux de DIELS-ALDER peuvent être synthétisés par trois voies possibles (Figure 19). D'abord, la voie la plus classique est de lier deux molécules comportant des groupements diènes pour une et des groupements diénophiles pour l'autre (i). Un réseau peut également être obtenu à partir de deux polymères comportant ces mêmes fonctions diènes et diénophiles respectivement (ii), cette voie de synthèse est celle qui a été étudiée en premier par Gandini [61]. Enfin, une dernière voie possible est de greffer un adduit de DIELS-ALDER à un polymère fonctionnalisé à cet effet (iii) [60].

Un exemple de la première voie est celui d'une réaction entre une molécule comportant plusieurs fonctions furanes et une molécule comportant plusieurs fonctions maléimides (Figure 20) :

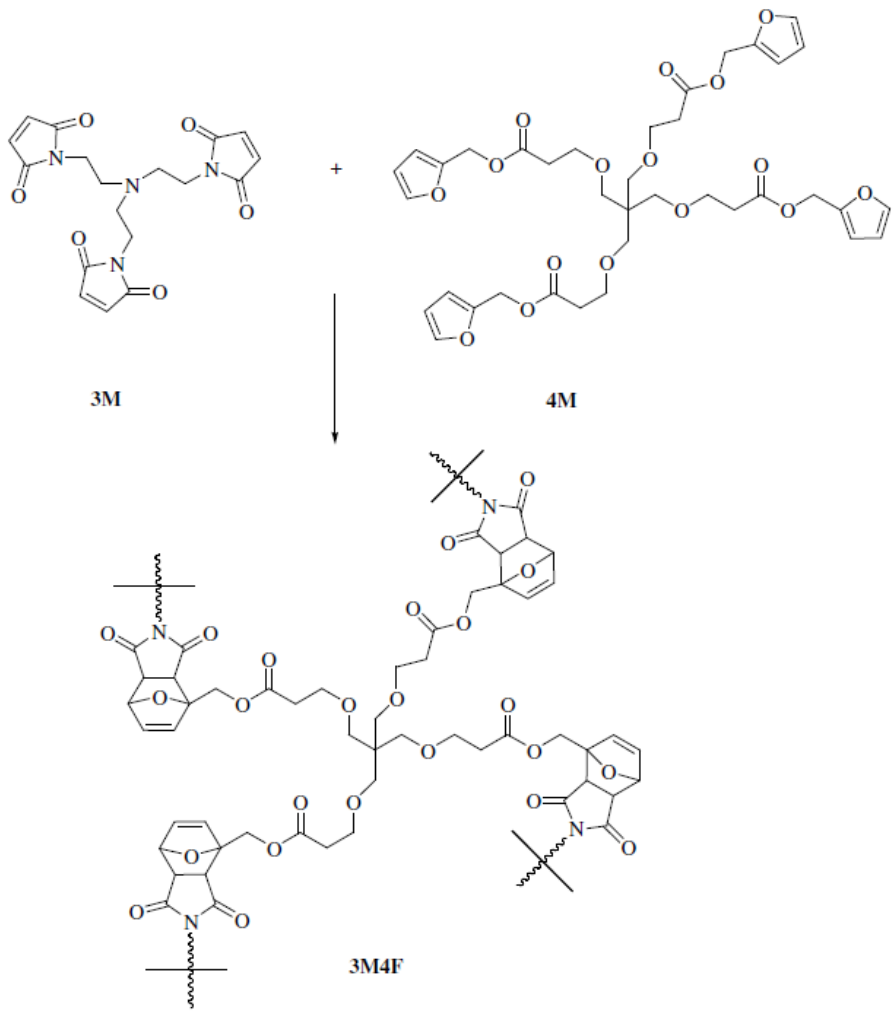


Figure 20 : Réaction de DA entre une molécule fonctionnalisée furane et une molécule fonctionnalisée maléimide [62]

Il a cependant été prouvé par Chen et al. ([62], [63]) que l'efficacité de la réversibilité dépend avant tout de l'encombrement stérique. En effet, dans ces deux études, la formation du réseau par DA après un premier cycle d'ouverture par rDA passe de 57 à 80% selon si la maléimide est trifonctionnelle ou bifonctionnelle. Plus l'encombrement stérique est grand, plus la probabilité qu'une fonction diène rencontre une fonction diénophile diminue. Ce paramètre est donc à prendre en compte pour un critère de thermoréversibilité d'un produit.

Pour le second cas montré par l'étude de Toncelli et al. [64], nous pouvons citer l'exemple de molécules de polycétones pourvues de fonctions furanes qui ont réagi par réaction de DIELS-ALDER avec des molécules de bismaléimide (Figure 21) :

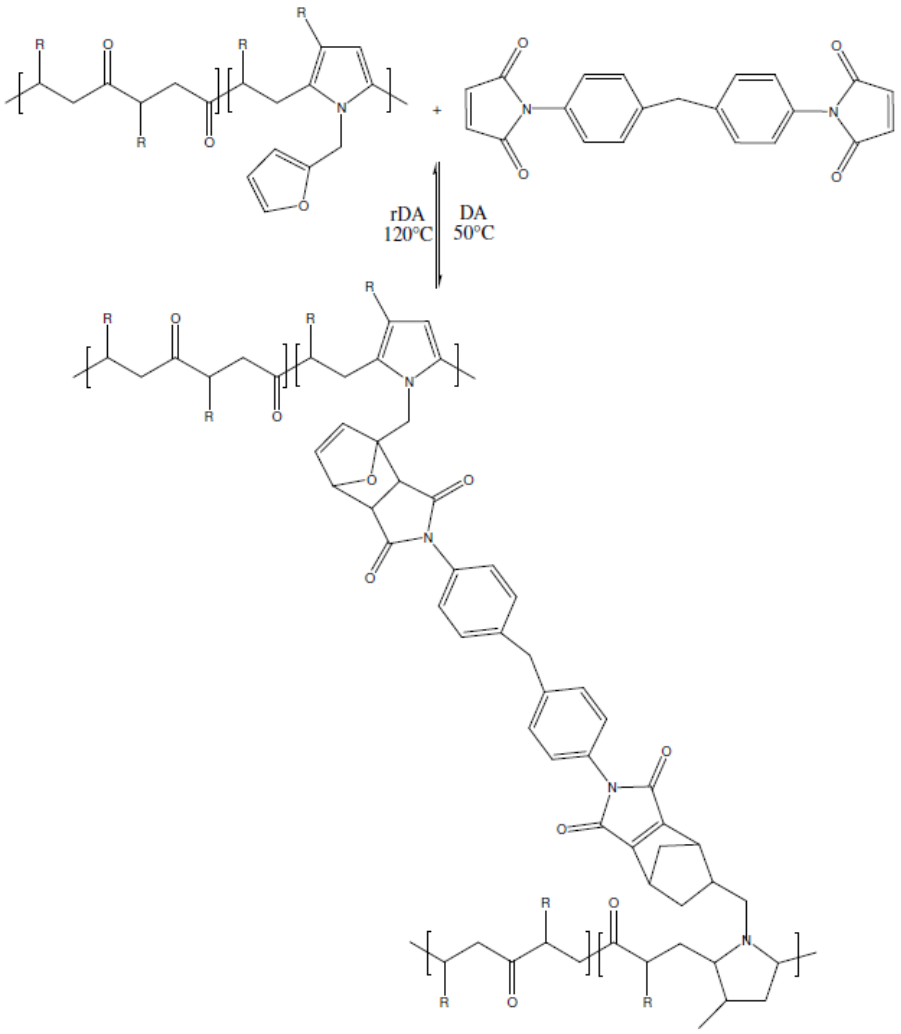


Figure 21 : Réaction de DIELS-ALDER entre polycétones et bismaléimides [64]

Dans cet exemple, la bismaléimide est un agent de couplage. Sa difonctionnalité ainsi que la présence de plusieurs fonctions furannes (f>2) portées par les chaines de polycétones permettent la formation d'un réseau thermo-évolutif.

Enfin, la troisième voie, concernant le greffage direct d'un adduit de DIELS-ALDER sur un polymère fonctionnalisé, peut être représentée par l'exemple d'un adduit comportant deux fonctions acides que l'on fait réagir avec les fonctions oxirane d'un prépolymère époxy. L'étude concernée est celle de Magana et al. [65] (Figure 22) :

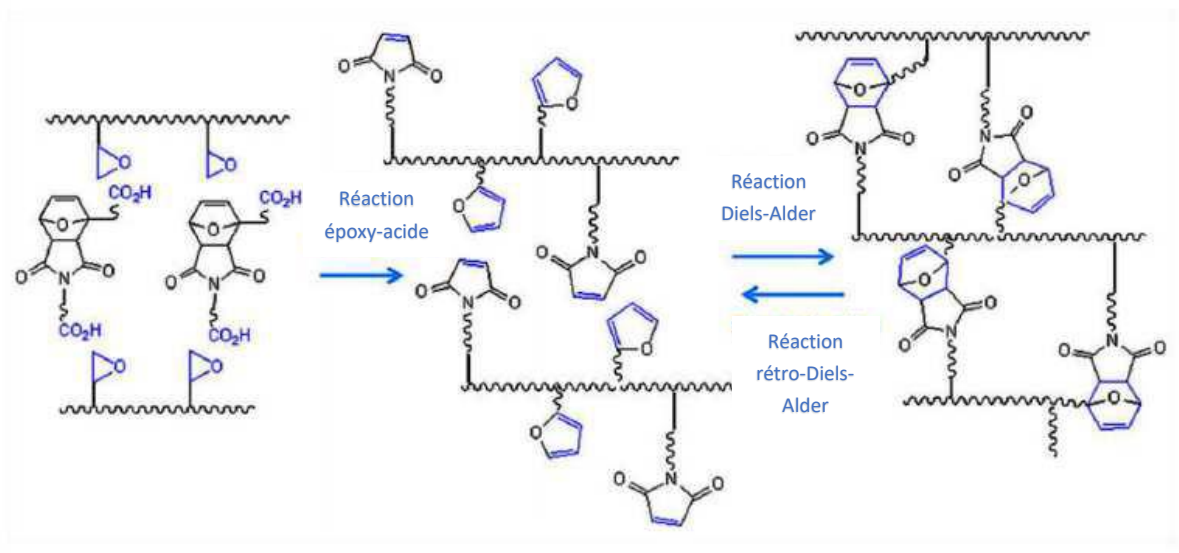


Figure 22 : Greffage d'un adduit de DIELS-ALDER dans un système polymère fonctionnalisé par une réaction époxy/acide [65]

Ainsi, il est possible de lier et délier le réseau polymère après réticulation des fonctions réactives époxy et acides.

Concernant l'étude des phénomènes thermoréversibles, il est possible de les observer de plusieurs façons. Tout d'abord, ils peuvent être mis en évidence via des signatures thermiques en DSC. Froidevaux et al. [53] en montrent un exemple à travers l'obtention de la signature thermique des réactions de rétro-DIELS-ALDER d'adduits « endo » et « exo » formés par une réaction entre des molécules de N-methylmaléimide et des molécules de furfuryl acétate (Figure 23) :

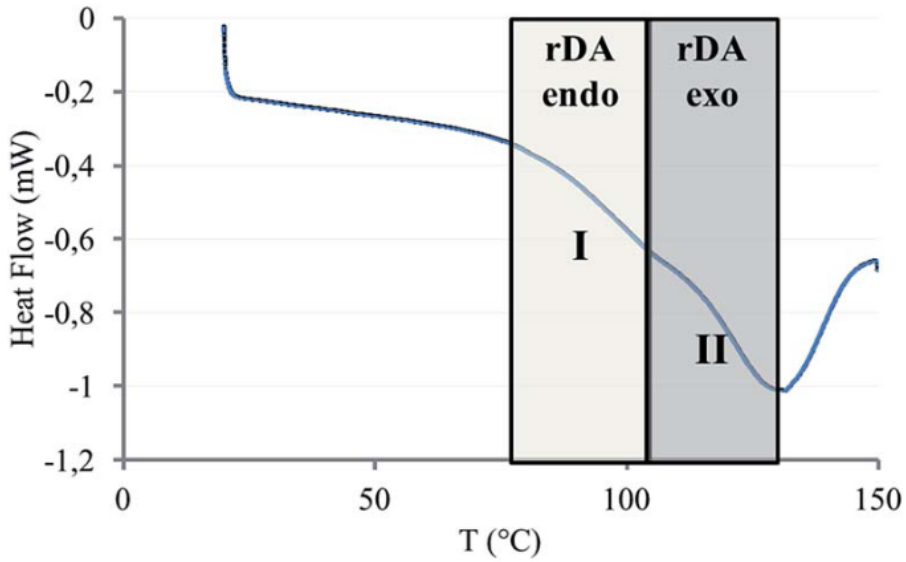


Figure 23 : Signature thermique de réaction de rDA d'adduits "endo" et "exo" en DSC [53]

Il est vérifié dans cette étude la moindre tenue en température des adduits « endo » par rapport aux adduits « exo ». Les réactions de rétro- DIELS-ALDER sont des phénomènes endothermiques, au contraire des réactions de DIELS-ALDER, formation des adduits, qui sont exothermiques.

Ensuite, une étude en rhéologie peut être réalisée pour mettre en évidence les ouvertures/fermetures des adduits (Figure 24).

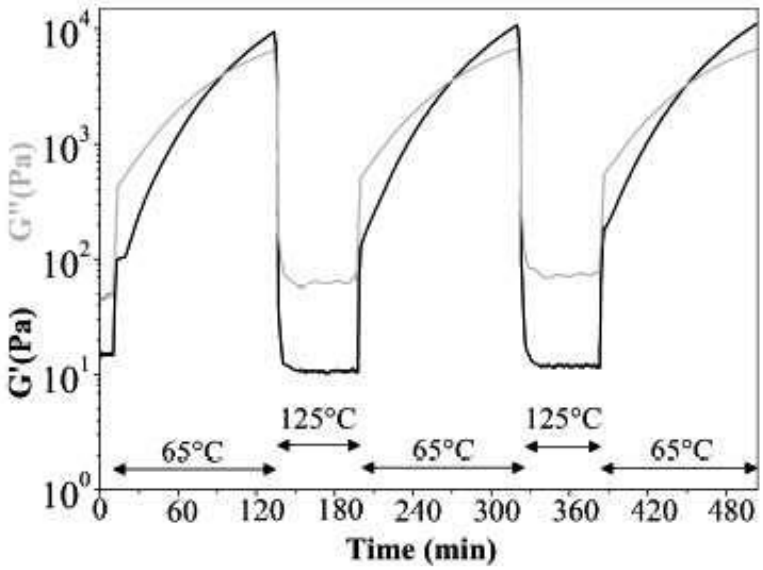


Figure 24 : Signature thermomécanique des réactions de DIELS-ALDER /rétro- DIELS-ALDER en rhéologie [66]

En effet, Defize et al. [66] ont montré les signatures spécifiques de thermoréversibilité des réseaux fondés sur la chimie de DIELS-ALDER à travers l'exemple des réseaux de poly-ε-caprolactone (PCL) à mémoire de forme. On constate que quand les adduits sont séparés, le module de perte G'' est supérieur au module de conservation G' et leurs deux valeurs sont très basses. Dans le cas contraire des adduits formés, les valeurs remontent très significativement au moment de la réaction de DIELS-ALDER pour finalement laisser G' dépasser G'', le réseau est alors beaucoup plus solide.

Une autre manière efficace d'observer les mouvements et cinétiques liés à ces réactions est la méthode de suivi par Infrarouge à Transformée de Fourier. Liu et al. [25] ont réalisé une étude de suivi de réaction de DA entre une molécule comportant des fonctions maléimides et une molécule comportant une fonction furane pour la formation d'un polyuréthane linéaire (Figure 25).

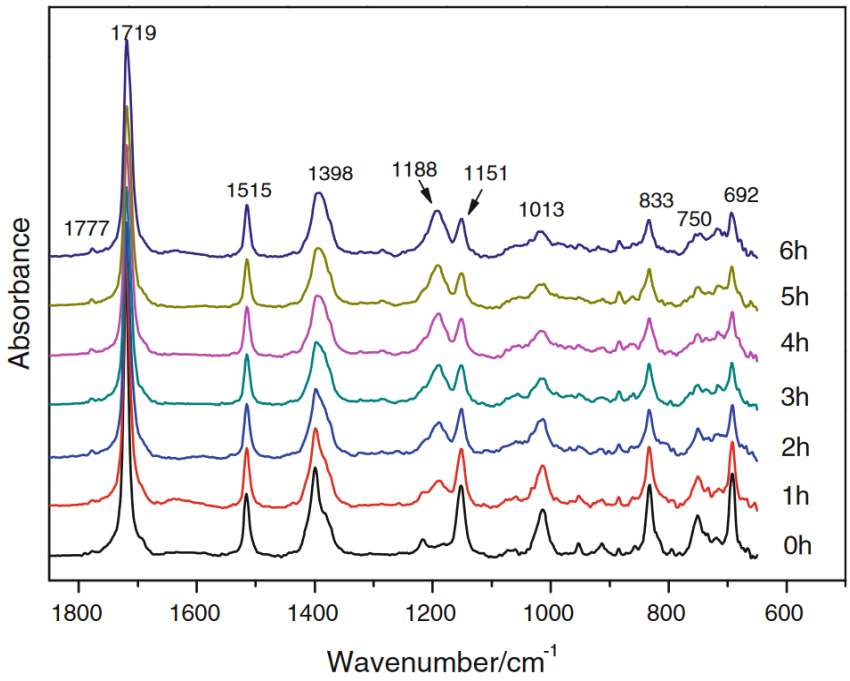


Figure 25 : Mise en évidence en IRTF de la formation d'un polyuréthane linéaire par réaction de DA entre furane et maléimide [25]

Dans cette étude, la présence des adduits de DA dans le mélange est mise en évidence sur l'apparition du pic du groupement éther de l'adduit formé à 1188 cm^{-1}. La disparition progressive des pics de maléimides à 692 et 833 cm^{-1} est également le signe de la réalisation de la réaction.

2.2.5. La chimie de DIELS-ALDER dans les systèmes époxy

2.2.5.1. Les matériaux auto-réparables

Les matériaux dits « auto-réparables » ou « auto-cicatrisants » représentent une grande part des travaux réalisés sur l'utilisation des systèmes combinant la chimie de DIELS-ALDER et la réticulation époxy-amine.

Les travaux de Tian et al. [67] ont porté sur l'influence de l'encombrement stérique sur la réactivité des molécules impliquées dans le système réversible et l'énergie d'activation nécessaire à la réaction de DIELS-ALDER. Dans l'étude mentionnée, il s'agit de former un réseau époxy-anhydride thermoréversible et de mesurer sa capacité à s'autoréparer en fonction du monomère époxy présent dans le mélange. L'impact de deux monomères différents est présenté, d'un côté celui d'une molécule N,N-diglycidylfurfurylamine à laquelle ont été greffés un groupement furane et deux fonctions époxy (DGFA), et d'un autre côté celui d'une molécule de Furfuryl Glycidyl Ether (FGE) synthétisé par les auteurs (Figure 26) :

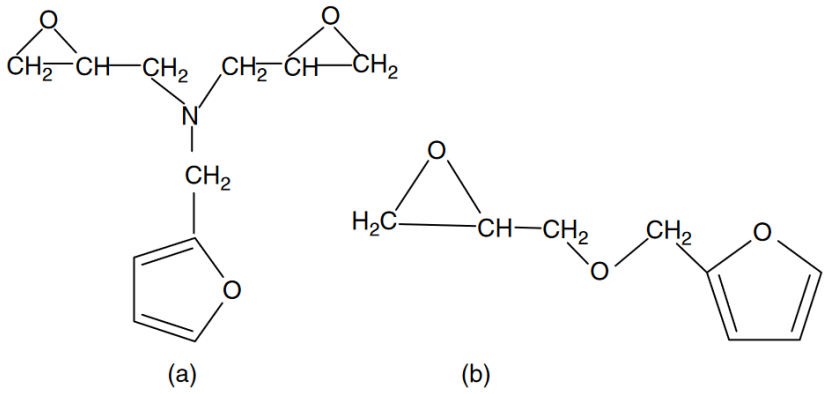


Figure 26 : Structures moléculaires de DGFA (a), FGE (b) [67]

Chacune de ces deux molécules est liée par réaction de DIELS-ALDER à une molécule DPMBMI, une molécule bismaléimide classique. Ce cas est un exemple de la première voie de synthèse d'un réseau thermosensible (Figure 19). Le prépolymère époxy obtenu est alors réticulée avec les groupements anhydride d'une molécule MHHPA.

Les deux systèmes possèdent chacun une fissure déjà réalisée avant de subir un essai de compression pour l'observation du caractère auto-cicatrisant du produit final. Il est apparu que le taux de refermeture après sollicitation et propagation de fissure obtenu pour le mélange contenant du FGE est presque de 100% alors qu'il n'est que de 66% pour celui contenant de la DGFA. L'énergie d'activation mesurée dans le cas du FGE est également beaucoup moins importante pour l'apparition d'une réaction de rDA, puis de DA pour retrouver l'état initial. La différence de forme, engendrant un encombrement stérique différent, entre les deux molécules joue un rôle et le choix du FGE semble être un compromis optimal pour le choix de la molécule avec fonction furane et époxy.

Un deuxième exemple, celui de l'étude de Kuang et al. [68] démonstratif de la troisième voie de synthèse d'un système thermoréversible de DIELS-ALDER, explique une méthode de conception facile d'un système époxy-amine recyclable et autoréparable. Le principe est celui de donner un comportement de polymère thermoplastique à un polymère adhésif thermodurcissable.

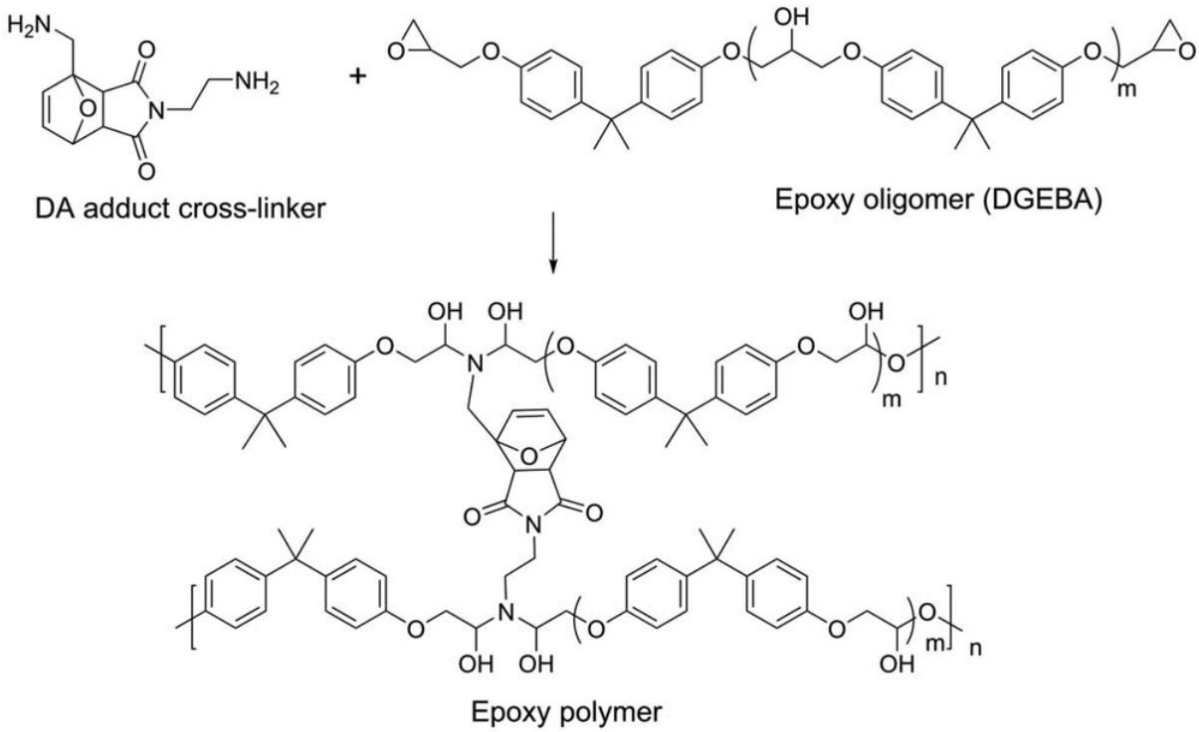


Figure 27 : Synthèse de l'adhésif époxy-amine thermosensible de Kuang et al. [68]

Le prépolymère époxy employée est un oligomère de DGEBA commercial. L'adduit de DIELS-ALDER de la formule est un monoadduit qui lie deux fonctions amines, la molécule thermosensible est donc le durcisseur de l'adhésif (Figure 27).

La partie du monoadduit contenant la partie diène est une molécule de furfurylamine, avec une fonction furane d'un côté et une fonction amine de l'autre. La molécule portant la fonction diénophile, qui est une fonction maléimide, porte également une fonction amine de l'autre côté.

La contrainte à rupture de l'adhésif obtenue après essai mécanique de cisaillement à température ambiante est de 3 MPa. Le polymère peut être fondu à haute température grâce aux réactions de rétro-DIELS-ALDER. Ainsi, il est possible de faire en sorte qu'un polymère thermodurcissable se comporte comme un polymère thermoplastique. En effet, la réaction de rétro-DIELS-ALDER est une séparation du réseau polymère et une liquéfaction du mélange se produit, ce qui peut être assimilé au phénomène de fusion observable chez les thermoplastiques. De plus, en refroidissant, les adduits se reforment et donc le réseau polymère se réassemble, ce qui est analogue à une recristallisation froide chez les thermoplastiques, d'autant que la vitesse de refroidissement agit de la même façon pour les deux matériaux. Pour le thermodurcissable, plus la vitesse de refroidissement est lente, plus les adduits vont avoir le temps de se reformer facilement par réaction de DIELS-ALDER voire d'augmenter leur nombre, de la même manière que les cristaux se reforment pendant la recristallisation froide pour les thermoplastiques.

Cette formule peut faire l'objet de nombreuses applications techniques très intéressantes, notamment l'autoréparation facile et sans limite.

2.2.5.2. Les revêtements anti-corrosion

Il est à noter que la chimie de DIELS-ALDER est utilisée dans des systèmes époxy-amines pour réaliser certains revêtements anti corrosion. C'est le cas pour les primaires anti-corrosion sur les coques de bateaux ou bien même pour protéger du ciment ou du béton contre la corrosion comme dans l'étude de Chi et al. [69]. La particularité est que la réticulation du système se fait par réaction de DIELS-ALDER. Sur ce sujet, il s'agit de considérer différentes formules de revêtements à base d'adhésifs époxy que l'on fait réticuler avec des durcisseurs amines de type Diéthylènetriamine (DETA).

Samples	Composition / (wt%)				
	Epoxy	FGE	BGE	D230-M	FD
Ep-F	37.8	62.2	0.0	0.0	0.0
Ep-B-D	37.8	0.0	37.8	24.4	0.0
Ep-F-D	37.8	37.8	0.0	24.4	0.0
Ep-FD	37.8	19.0	0.0	0.0	43.2

Tableau 2 : Tableau de composition chimique des formules de résines des revêtements anti-corrosion de l'étude de Chi et al. [69]

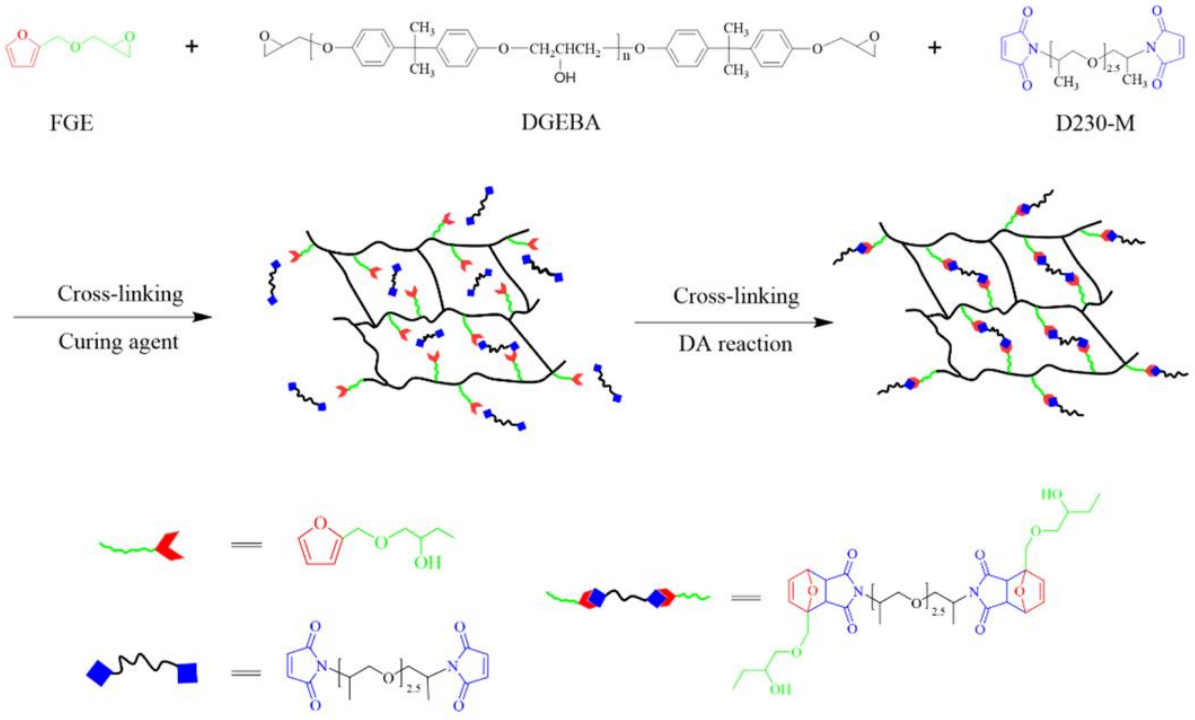


Figure 28 : Principe de fonctionnement du revêtement anti-corrosion de l'étude de Chi et al.[69]

Le terme « Epoxy » désigne une DGEBA commerciale, « FGE » désigne une Furfuryl Glycidyl Ether synthétisé par les auteurs, « BGE » désigne du Benzyl Glycidyl Ether, « D230-M » désigne une bismaléimide synthétisée par les auteurs, et enfin « FD » désigne l'adduit de DIELS-ALDER formé par la réaction de DA entre FGE et D230-M (Tableau 2, Figure 28).

Tous ces éléments sont liquides et les fonctions époxy sont réticulées avec le durcisseur amine. Le but de cette étude est d'évaluer le compromis entre la pénétration du produit dans le béton et la

perméabilité du produit vis-à-vis de substances corrosives. Le paramètre primordial de ce compromis est la viscosité du revêtement obtenu après réticulation.

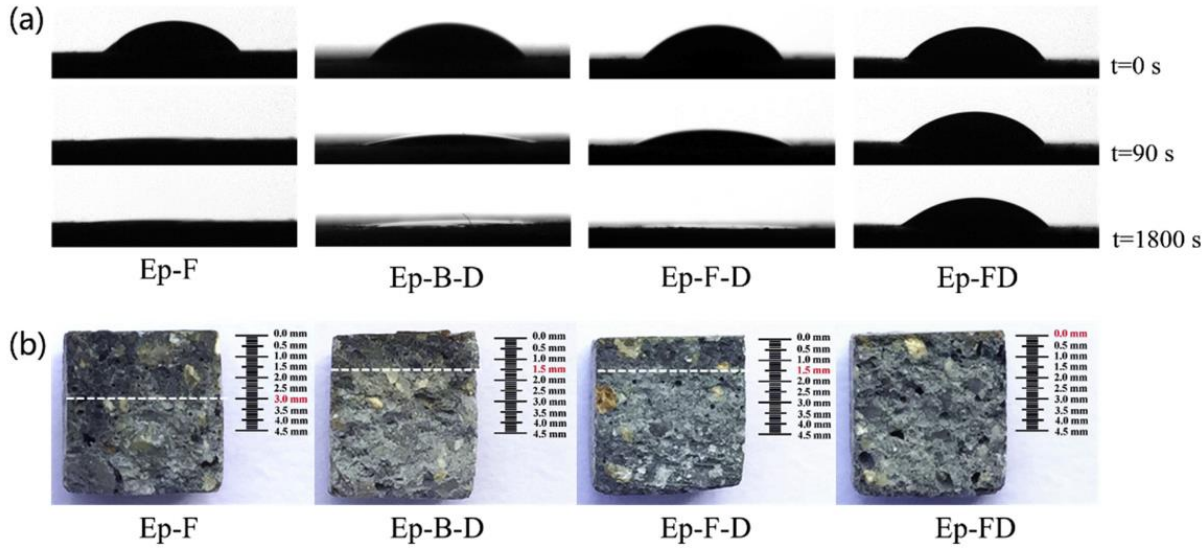


Figure 29 : Profondeur de pénétration dans le béton au bout de 1800s selon le cas de composition chimique [69]

La première chose que l'on peut remarquer est que s'il n'y a que du FGE avec de la DGEBA pour la partie époxy, la pénétration est excellente et rapide dans le béton. Le FGE joue en quelque sorte le rôle de solvant et l'encombrement stérique est très peu important. Elle est beaucoup plus lente si l'on rajoute la maléimide (bien qu'elle ne s'assemble à rien dans ce cas) qui est un liquide très visqueux, ce qui est aussi le cas si l'on remplace le FGE par du BGE. En revanche, s'il y a réaction de DIELS-ALDER entre FGE et D230-M au préalable, le revêtement ne pénètre plus du tout dans le béton à cause de sa très forte viscosité et un fort réseau polymère (Figure 29).

Cette croissance de viscosité est accompagnée d'une croissance de la résistance au pelage du revêtement. En effet, le cas où l'adduit de DIELS-ALDER est formé montre la plus grande résistance, suivi des cas où l'on est en présence de FGE/BGE et de maléimide dans le milieu sans pour autant que cela réagisse ensemble, même si la réaction de DIELS-ALDER est déjà favorisée à basse température en présence de FGE qu'en présence de BGE, ce qui explique la différence de résultat entre les deux cas. L'encombrement stérique et les interactions physiques y sont plus nombreux que dans le cas où il n'y a que la résine commerciale et le FGE.

La conclusion de ce travail est montrée sous forme d'histogramme relatant le taux de charges corrosives qui ont pénétré le revêtement après une exposition au Chloride (Figure 30) :

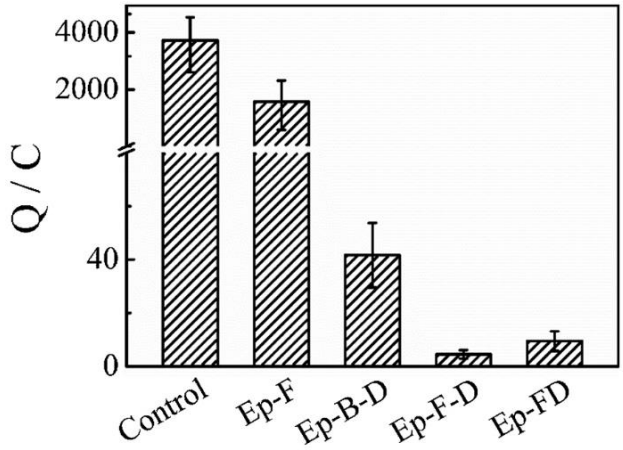


Figure 30 : Taux de charges ayant pénétré le béton après une exposition au chlorure selon le cas de revêtement (Q représentant les charges passées à travers le revêtement) [69]

Il est démontré que la viscosité du mélange induit une baisse de la perméabilité à une substance corrosive. Plus la réaction de DIELS-ALDER est favorisée, plus le système est potentiellement réticulé, plus les liens chimiques se forment et donc meilleur est le revêtement.

2.2.5.3. L'encapsulation des systèmes électroniques

Des systèmes époxy-amine incluant de la chimie de DIELS-ALDER sont parfois utilisés pour des fonctions bien précises telles que l'encapsulation d'appareils électroniques pour leur protection contre des chocs, des vibrations et de la chaleur. C'est le cas de l'étude de Mc Elhanon et al. [70] dont le but est de concevoir une encapsulation chimiquement réversible et la comparer avec une encapsulation réalisée avec une résine commerciale standard Shell EPON 8121. Le système de l'étude peut être dissout dans une solution à base de butanol vers les 90°C pour être retiré, chose qui ne serait évidemment pas réalisable avec une mousse époxy conventionnelle.

Le prépolymère époxy thermosensible porte les adduits de DIELS-ALDER du matériau grâce à l'assemblage de deux molécules via la réaction furane-maléimide. Les molécules choisies sont donc la 4-hydroxyphenyl maléimide et du FGE pour cette réaction. Cependant, pour lier les deux groupements maléimides nécessaires, les auteurs y greffent au milieu soit une molécule de 1,7-dichloroocta-methyltetrasiloxane, soit une molécule de 1,5-dichlorohexamethyltrisiloxane ou bien de 1,6-bis(chlorodimethylsilyl)-hexane en faisant réagir leurs extrémités chlorées avec les fonctions OH de la molécule portant la fonction maléimide. Le résultat donne la molécule bismaléimide utilisée pour former par réaction de DA, à 60°C pendant 24h, le prépolymère époxy thermosensible (Figure 31) :

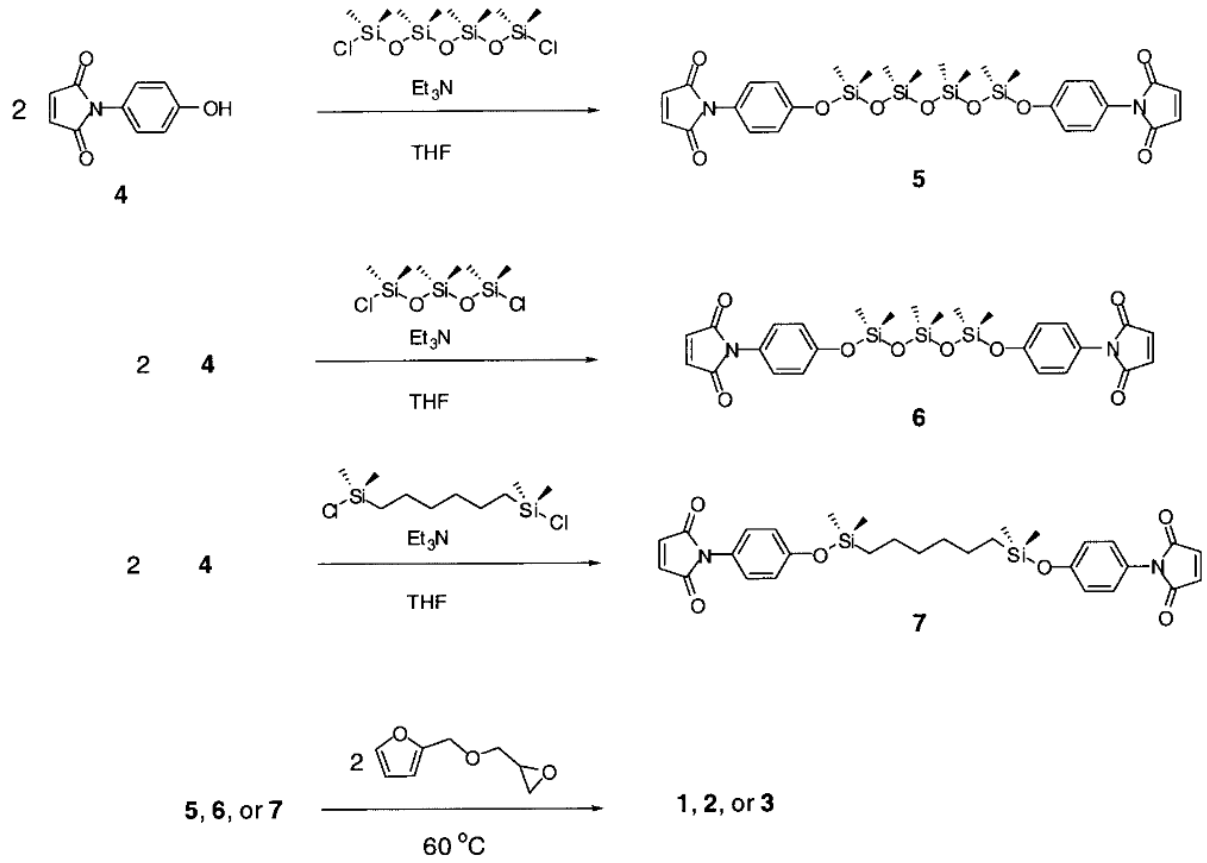


Figure 31 : Schéma de synthèse du prépolymère époxy thermosensible de Mc Elhanon et al. [70]

L'encapsulant est formée simultanément à partir d'une réaction époxy-amine mais aussi de dégagement de gaz de l'agent gonflant (FC-72 de chez 3M) par une mise en température à 60°C pendant 4 heures. Une post-cuisson est appliquée à 75°C pour élever la Tg jusqu'à atteindre une valeur maximale de 85°C de tan delta en DMA, puis l'ensemble est refroidi à température ambiante.

2.2.5.4. Les adhésifs réversibles

Pour parler de la fonction adhésive qui intéresse la fonction de service du sujet de cette thèse, une étude menée par Aubert [71] met en jeu un adhésif thermoréversible époxy-amine dont le prépolymère époxy bifonctionnelle est issue de la réaction de DIELS-ALDER entre une molécule bismaléimide et du FGE. Le durcisseur amine utilisé est une Jeffamine 2000.

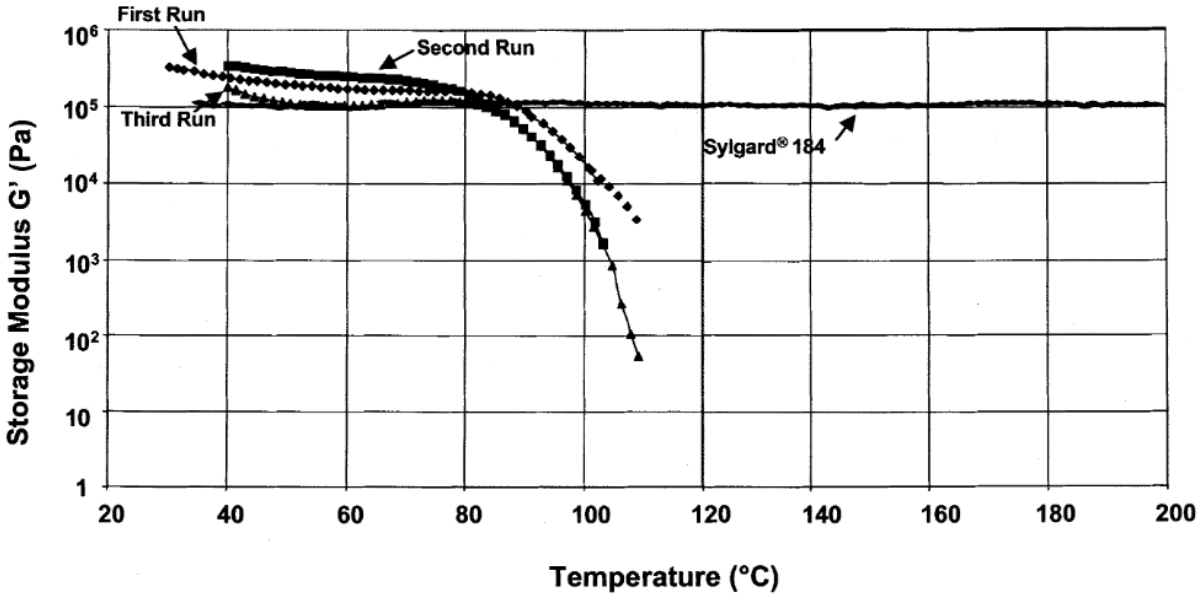


Figure 32 : Evolution du module G' de de l'adhésif époxy-amine après 3 cycles de chauffe [71]

L'adhésif obtenu a une température de transition vitreuse de l'ordre de -40°C et une contrainte à la rupture située en 4 et 5 MPa à température ambiante. La chute des valeurs de G' (Figure 32) vers 90°C est le signe du commencement de la réaction de DIELS-ALDER, et après refroidissement, la valeur de G' de départ est retrouvée. Ce mécanisme est valable sur trois cycles et donc cela signifie que l'adhésif est à l'état caoutchoutique à température ambiante et est en état d'écoulement au-delà de 90°C. D'après l'auteur, le nombre de cycles ne peut être plus grand en raison d'une perte de réversibilité à un nombre de cycles supérieur. Ce serait dû à une réaction secondaire non identifiée dans ce travail qui serait responsable de cette détérioration de réversibilité.

Grâce à cet adhésif, l'auteur peut coller deux plaques de métal en appliquant l'adhésif liquide à 110°C sur un des substrats puis le refroidit pour formation de l'adhésif à 60°C. Cela suppose donc que cet adhésif serait de nouveau liquide à 110°C.

Cependant, certains auteurs ont réussi à donner un nombre de cycles d'endommagement/réparation presque infini à leurs adhésifs. C'est le cas dans l'étude menée par Zhang et al. [72] où le nombre de fonctions furanes est très grand en raison d'une réaction de réticulation entre du furfurylamine et du furfuryl glycidyl éther par leurs fonction époxy et amine respectivement (Figure 33). Le lien du réseau se fait par réaction de DIELS-ALDER avec une molécule bismaléimide.

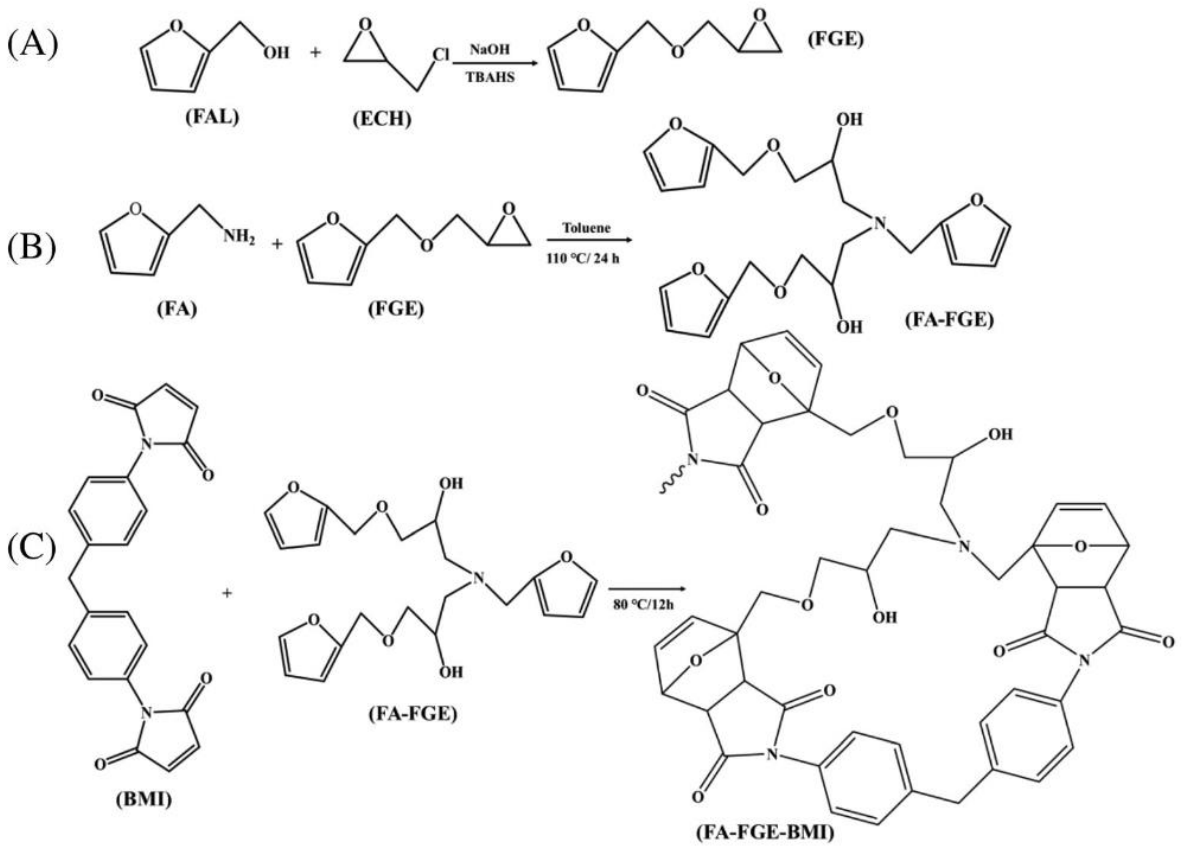


Figure 33 : Schéma réactionnel d'adhésif époxy-amine réversible FA-FGE-BMI par Zhang et al. [72]

La réversibilité du réseau est démontrée par des essais de cisaillement après des traitements thermiques successifs de chauffe du système à 140°C pendant 40 min pour créer la réaction de rDA suivi d'un recuit à 80°C pendant 2 heures pour reformer les adduits (Figure 34).

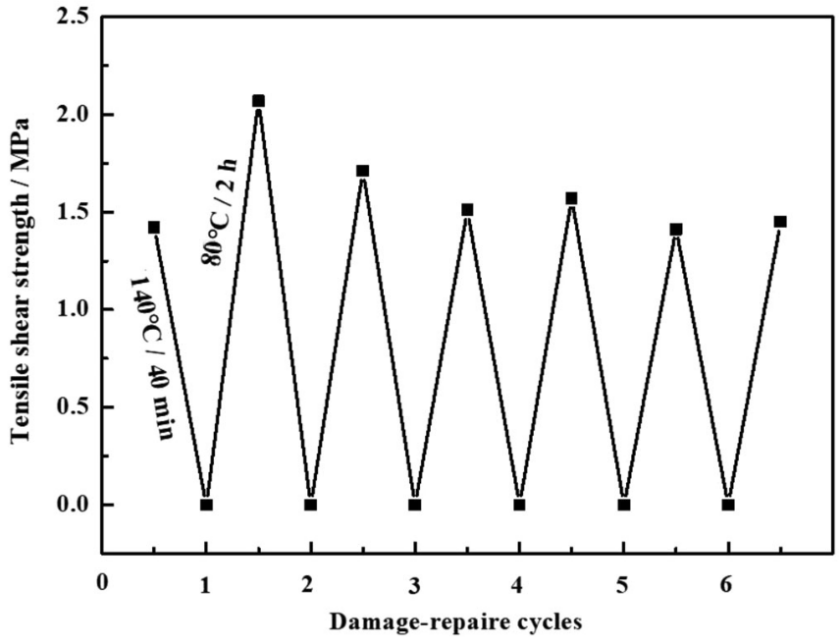


Figure 34 : Essais de cisaillement sur l'adhésif réversible de Zhang et al. (Propriétés obtenues en fonction de l'état séparé ou assemblé du réseau et en fonction du nombre d'assemblage/séparation du réseau appliqué) [72]

On peut effectivement constater qu'après ces essais, les propriétés mécaniques de départ sont toujours récupérées après réparation du réseau polymère.

2.2.6. La réaction de Michael dans les systèmes époxy-amines basés sur la chimie de DIELS-ALDER

Comme il peut être constaté sur l'étude de Kuang et al. abordée auparavant [68], la réaction de Michael peut potentiellement se dérouler entre des fonctions amines et maléimides libres dans le cas d'un mélange époxy-amine utilisant la réaction de DIELS-ALDER. On cherche à l'éviter dans le cas précis où l'objectif est de maximiser la thermoréversibilité du réseau polymère ([73],[74],[75]).

La réaction de Michael est une réaction irréversible de liaison carbone-carbone qui peut intervenir entre deux fonctions chimiques caractéristiques [76]. D'un côté, il faut que l'une des molécules porte une double liaison, et l'autre doit contenir un nucléophile en liaison avec deux autres atomes, souvent deux atomes d'hydrogène (Figure 35) :

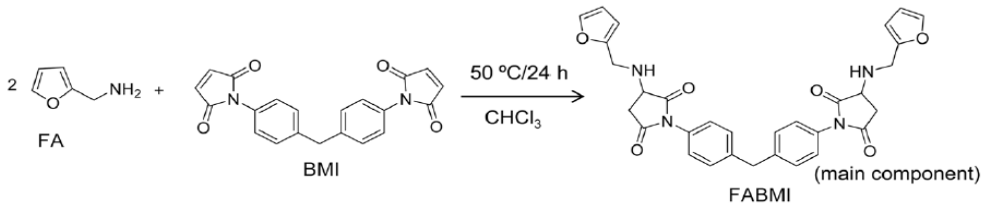


Figure 35 : Réaction de Michael [76]

Il est possible de contrecarrer cette réaction ou de l'empêcher de se dérouler en greffant des fonctions Boc (tert-butoxycarbonyl) sur les amines (Figure 36).

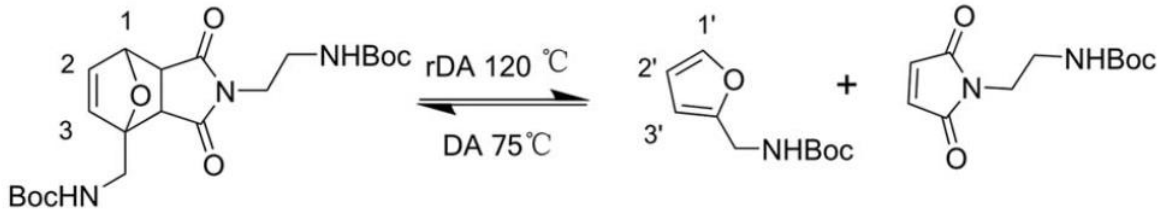


Figure 36 : Fonctions amines avec groupements Boc greffés pour une protection contre la réaction de Michael [68]

Dans le cas de l'étude de Kuang et al. [68], le groupe Boc est donc attaché aux amines pour les protéger. Cela peut se réaliser en plongeant les fonctions amines dans un solvant (ici du dichlorométhane) et en les faisant réagir avec du dicarbonate de di-tert-butyle (BOC_2O). Une fois l'adduit formé, le groupement Boc peut être éliminé en réagissant avec de l'acide trifluoroacétique versé dans le dichlorométhane ou bien du méthanol. On obtient donc un monoadduit avec les deux fonctions amines désirées en vue d'une réticulation époxy-amine.

Néanmoins, elle peut également être utilisée pour de la modulation de propriétés mécaniques et de réversibilité dans l'objectif de l'obtention d'un matériau haute performance et auto-cicatrisant à la fois. Par exemple, dans l'étude de Yasuda et al. [77], un mélange polymère met en jeu une formule avec un prépolymère époxy DGEBA à laquelle on greffe de la furfurylamine par réticulation époxy-amine pour l'obtention de fonction furane. Ensuite, on insère une molécule bismaléimide BMI et une molécule de type triamine. Le ratio molaire entre ces trois molécules varie pour mesurer la place de la

réaction de DIELS-ALDER et de la réaction de Michael sur la formation du mélange polymère pour évaluer les performances de thermosensibilité et de force du réseau formé.

2.3. LA CHIMIE SUPRAMOLÉCULAIRE

La chimie supramoléculaire est une discipline à laquelle on s'intéresse depuis maintenant de nombreuses années [78] et qui se développe jusqu'à aujourd'hui. La définition qui lui est donnée est celle d'une chimie intermoléculaire [79]. Elle est responsable de l'organisation dans l'espace des molécules et de leurs positions relatives les unes par rapport aux autres via des interactions non covalentes, réversibles et de faible énergie.

Elles peuvent être de différents types : π-π-stacking [80], coordination métallique [81], interactions de Van der Waals [82], interactions ioniques [83], interactions hôte-invité [84] ou liaisons hydrogène [85]. Apparait alors une nouvelle classe de polymères : les polymères supramoléculaires [86] qui sont distingués des polymères classiques par leurs réseaux non covalents. Brunsveld et al. décrivent ce type de matériau comme un polymère contenant des monomères liés entre eux par des interactions secondaires réversibles et hautement directionnelles [87].

Malgré cette différence fondamentale, ces polymères peuvent se comporter mécaniquement et rhéologiquement de la même façon que des polymères classiques. En revanche, ces polymères supramoléculaires peuvent être manipulés via des sollicitations externes telles que la température ou même l'exposition à un solvant par exemple [88], ce qui peut les rendre « intelligents » et recyclables.

Leur synthèse peut donc se dérouler par auto-assemblage de motifs à basse masse molaire ou par autoassemblage de macromolécules. On parle alors de polymères « supramacromoléculaires ». Leur énorme avantage est l'association des propriétés intrinsèques de la macromolécule à la réversibilité des liens non covalents, offrant ainsi l'accès à un très grand potentiel de propriétés au matériau désiré allant même jusqu'aux élastomères [89].

Ici est présenté un exemple de réseau supramoléculaire créé entre de l'acide barbiturique et un récepteur d'Hamilton (Figure 37) :

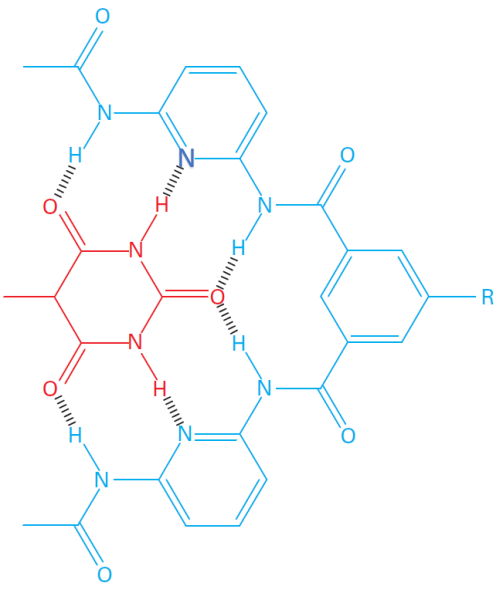


Figure 37 : Réseau supramoléculaire [86]

Trois paramètres d'assemblage de molécules par réseau supramoléculaire ont été définis pour l'obtention d'un réseau supramoléculaire correct [78] : D'abord, les deux molécules, ou parties de molécules, liées doivent avoir des tailles et des formes compatibles pour pouvoir se connecter (une partie mâle et une partie femelle), c'est le critère stérique. Ensuite, le critère d'interaction est rempli quand les emplacements des groupements donneurs et des groupements récepteurs sont positionnés bien en face et de manière complémentaire. Enfin, le rapport récepteurs fixés/récepteurs libres, c'est-à-dire le rapport entre le nombre de récepteurs fixés par liaison supramoléculaire et le nombre de récepteurs disponibles, doit être maximisé pour assurer une tenue mécanique convenable.

3. LES MOUSSES

Dans cette partie, est d'abord donnée une définition d'une mousse (Figure 38), puis sont détaillées différentes techniques d'obtention ainsi que les paramètres à contrôler pour effectuer un bon moussage. Enfin nous allons énoncer les paramètres de la mousse qui vont nous intéresser concrètement.

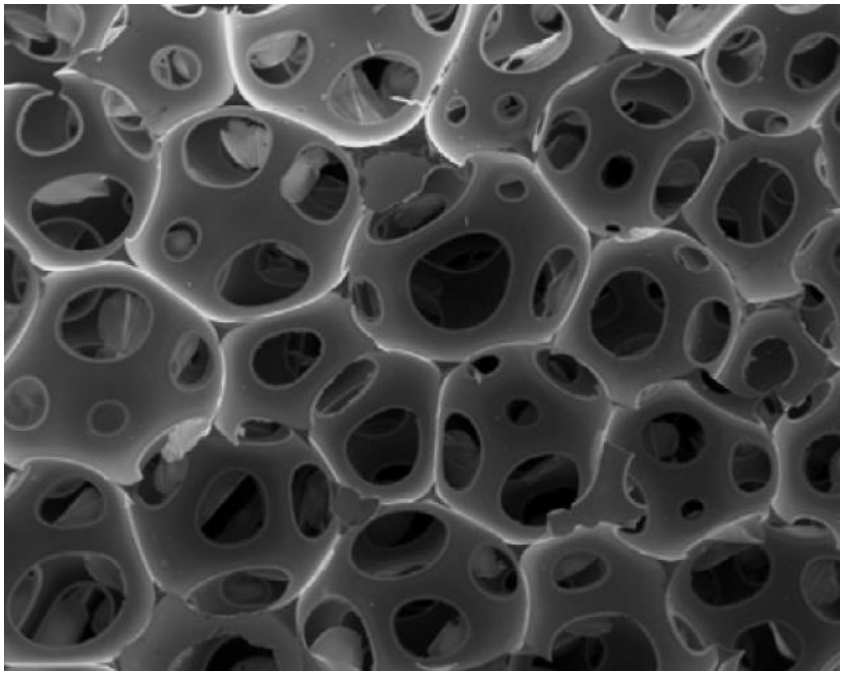


Figure 38 : Photographie MEB de la morphologie interne d'une mousse [90]

3.1. DÉFINITION D'UNE MOUSSE

Une mousse est définie comme un polymère pourvu de multiples alvéoles ou pores (ouverts ou fermés) élémentaires créés par l'emprisonnement d'un gaz à l'intérieur sous l'effet d'une réaction chimique ou d'un processus physique. On les appelle « polymères alvéolaires » au sens général du terme [91].

Dans ces matériaux alvéolaires, il y a deux phases dominantes : une phase gazeuse (pores) et une phase solide (polymère solide). Les propriétés mécaniques des matériaux poreux vont dépendre

de ces deux phases et de leur caractéristiques physiques (tailles, proportions, homogénéité, …etc.) [92].

3.2. ÉTAPES MAJEURES DE LA FORMATION D'UNE MOUSSE

Le moussage se décompose en **trois grandes étapes**. Toutes dépendent de la thermodynamique du matériau [93].

Tout d'abord, nous avons l'étape de **nucléation**. C'est la formation des cellules élémentaires par l'action d'agents gonflants et d'une éventuelle chute de pression. Cette nucléation se fait à cause d'une instabilité thermodynamique entre la phase gaz et la phase solide. D'un point de vue dimensionnel, on définit la nucléation par le nombre de pores créés par unité de volume et de temps.

La nucléation peut être homogène ou hétérogène selon si le polymère est homogène ou divisé en plusieurs phases (polymère non fondu, additifs, solvants, fibres). Dans ce dernier cas, la nucléation apparaît à l'interface entre ces deux phases, donnant une répartition de la porosité complètement aléatoire et désordonnée.

Ensuite, vient l'étape d'**expansion** des bulles qui est la croissance des cellules. Avec la différence de pression entre l'intérieur des cellules et le polymère, il y a diffusion du gaz pour agrandir les alvéoles déjà présentes. Loi de Laplace-Young relie cette différence de pression ΔP, l'énergie superficielle γ et le rayon de la bulle r. La loi de Newton intervient également et définit la contrainte σ exercée par la résine, en fonction de η qui est la viscosité et $\dot{\gamma}$ qui est la vitesse ou le taux de cisaillement. Quand ΔP = σ, le moussage est optimal ([94], [95], [96]).

$$\Delta P = {}^{2\gamma}/_{r} \qquad \sigma = \eta \times \dot{\gamma}$$

Le phénomène de diffusion est décrit par la loi fondamentale de diffusion de Fick, où J est le flux de diffusion, D est le coefficient de diffusion du gaz et ∇Cg est le gradient de concentration du gaz. La diffusion s'accroit avec la diffusivité du gaz et sa concentration [94].

$$J = -D\nabla C_g$$

Un phénomène de coalescence apparaît entre deux cavités voisines afin de toujours minimiser l'énergie totale utilisée et se rapprocher de l'état le plus stable du matériau.

Cette expansion est régie par quatre paramètres [97] :

- La diffusivité du gaz, c'est-à-dire la capacité du gaz à diffuser.
- La concentration de l'agent gonflant : plus elle est élevée, plus le matériau va gonfler par expansion.
- La viscosité du mélange : elle représente la résistance au cisaillement et donc la résistance à la déformation du matériau. Ce paramètre va directement influencer la faculté de notre mousse à subir une expansion. Plus sa viscosité est grande, plus elle aura de mal à s'expanser.

- Le comportement rhéologique du polymère : à savoir si son comportement suit les lois de la mécanique des fluides linéaire ou non ou s'il a un caractère rhéofluidifiant ou rhéoépaississant. En effet le caractère newtonien ou non de la matrice influencera directement sa viscosité en fonction de l'intensité des contraintes de cisaillement internes créées à cause de la tendance à l'expansion.

La dernière étape est la **stabilisation**. Le gaz ne diffuse plus dans le polymère car sa viscosité (donc sa résistance au cisaillement et à la déformation) est trop forte. Elle est atteinte lors d'un stade avancé de la mise en forme de la mousse, c'est-à-dire par refroidissement pour les thermoplastiques et par réticulation pour les thermodurcissables [97].

3.3. AGENTS GONFLANTS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Les agents gonflants sont des substances organiques ou inorganiques permettant de produire un gaz qui fait mousser le polymère. Il existe deux types d'agents gonflants [98] :

- Si l'apparition du gaz est due à la dégradation d'une substance chimique, alors on parle d'agent gonflant chimique
- Si l'apparition du gaz est due à l'évaporation d'un liquide ou la sublimation d'un solide, on parle d'agent gonflant physique

3.3.1. Agents gonflants chimiques

La dégradation des agents gonflants sous l'action de la chaleur produit un gaz. Ce dernier forme alors des cellules qui se fixent lors de la réticulation du système époxy/durcisseur.

Le choix de l'agent gonflant doit se faire en prenant en compte plusieurs points. Le moussage est une réaction thermodynamique. Dans un premier temps, le type de réaction de dégradation que provoque l'agent gonflant est un paramètre important à prendre en compte lors du choix. Cette dégradation peut être exothermique, c'est-à-dire qu'elle dégage de la chaleur, ou au contraire endothermique, qui absorbe de la chaleur. Si tous les composants de la mousse subissent des réactions exothermiques ou si l'endothermie de dégradation de l'agent gonflant est trop faible, un surplus de chaleur peut être dégagé entraînant un endommagement de la matière créant ainsi des tensions internes et des fissures). Les agents exothermiques fournissent généralement plus de gaz et à plus haute pression, et sont préférés pour des applications basse densité, tandis que les agents endothermiques sont préférés pour de bonnes performances mécaniques et une meilleure homogénéité de la mousse [99].

De plus, la puissance du moussage doit être suffisante pour écarter la matière qui, elle, doit être assez molle pour cela et, ensuite, l'agent gonflant doit se dégrader au moment où l'état physique de la matrice le permet.

Il arrive aussi parfois de constater que l'agent gonflant joue un rôle prépondérant dans la réticulation de la matrice. Dogan et Kusefoglu ont réalisé une étude dans laquelle les réactifs sont de l'acide malonique et de l'huile de soja époxydée qui a réagi chimiquement avec l'acide par son groupement époxy. Du CO_2 est formé par décarboxylation par chauffage et c'est précisément ce CO_2

qui constitue l'agent gonflant formé in situ. La température de réaction et la présence de catalyseur ou non sont les deux paramètres influençant le moussage dans cette technique [100]. En outre, l'augmentation du pourcentage d'agent gonflant fait augmenter le nombre de cellules et donc diminuer la densité de la mousse [101].

3.3.2. Agents gonflants physiques

Ceux-ci sont en général des liquides à faibles températures d'ébullition, comme le pentane et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) qui, en s'évaporant, diffusent dans la matrice polymère et s'expansent pour former les porosités nécessaires à la structuration d'un matériau alvéolaire.

On peut aussi utiliser l'Expancel comme agent gonflant physique pour les thermodurcissables. L'Expancel est le nom commercial donné à des microsphères thermoplastiques composées d'un copolymère tribloc renfermant un gaz. Le principe consiste à faire monter en température le matériau pour que les microsphères grossissent par le ramollissement de la coque polymère et la dilatation du gaz qu'elle contient. Ainsi la mousse se crée [102].

On peut également faire absorber un gaz dans une matrice polymère sous l'effet d'une haute pression sous atmosphère contrôlée. La pression s'exerçant de manière homogène sur le matériau, le gaz absorbé par la matrice sera réparti de manière lui aussi très homogène.

Quel que soit le procédé, le contrôle des paramètres température et pression de la matrice et de l'agent gonflant sont fondamentaux pour favoriser une expansion homogène de la matrice au moment du passage à l'état gazeux du fluide utilisé.

3.4. LES PARAMÈTRES INFLUENCANT LE MOUSSAGE

Différents paramètres régissent le phénomène de moussage. La viscosité influe sur différents critères comme la densité des cellules, leur répartition, leur diamètre moyen et leur forme [103]. La diffusion de l'agent gonflant est facilitée en cas de faible viscosité, mais le gaz peut s'échapper. L'inverse se produit en cas de haute viscosité, mais les cellules peinent à se former de façon homogène dans la matière et le phénomène de coalescence est de faible importance, voire inexistant. Une viscosité trop basse ou trop haute conduit alors à une structure de mousse instable non désirée, et ceci est valable pour n'importe quel type de matériau moussé [104]. La viscosité quant à elle, dépend de plusieurs paramètres, comme le système époxy/durcisseur utilisé ou les conditions de cinétique de réticulation dans le cas des résines thermodurcissables.

De plus, la formation des pores et leur stabilisation sont soumises à la condition de proximité des températures de dégradation de l'agent gonflant et de réticulation de l'adhésif [102]. On obtient alors des temps de moussage et de gel proches ; ce critère permet de déterminer une température optimale.

Ensuite, une trop haute température de réticulation provoque une forte réaction exothermique, une réticulation à grande vitesse et donc une rapide montée de la viscosité pouvant limiter ainsi le moussage. A contrario, une plus basse température d'isotherme de réaction induit un temps de réticulation long qui permet au moussage de se réaliser, bien que le risque que le gaz puisse s'échapper existe si la viscosité est trop faible [105].

La vitesse de chauffe a, de ce fait, également une influence sur la cinétique de réticulation de la mousse, et sur les températures auxquelles surviennent les réactions chimiques via l'apport d'énergie thermique au système. En fonction de la nature de la résine expansée, une vitesse de chauffe plus ou moins importante est requise, afin de rapprocher les phénomènes de réticulation et de dégradation de l'agent gonflant [106].

Aussi, Wang et al. ont étudié l'effet du temps du moussage mais aussi l'effet de la température de post-cuisson et l'effet de la gélification à une température de post-cuisson constante (à 160°C) sur la morphologie de la mousse (taille et répartition des pores). Il apparait que le degré de réticulation après moussage et la température du processus d'expansion sont les deux paramètres les plus importants dans leur étude [107]. En effet, d'après leurs résultats, ils influencent la taille des pores (donc le caractère uniforme ou non de la porosité de la mousse) et la densité de la mousse.

Il faut mentionner également que Stefani et al. ont créé des mousses époxy en ajoutant du polysiloxane. Le durcisseur, qui est une amine, réagit avec le polysiloxane pour créer un dégagement de dihydrogène. Cela sous-entend une fonction double du durcisseur [108]. D'abord, il est un réactif chimique avec le polysiloxane pour la création de dihydrogène et donc de l'agent gonflant chimique. Ensuite, il est un réactif chimique avec le prépolymère époxy pour former la matrice.

En conclusion, il est avéré que le degré de réticulation de la matrice et la température d'expansion des bulles de gaz sont deux paramètres importants. Cependant, il a également été montré que la nature chimique des phases en présence et la température de réaction chimique ont aussi un rôle à considérer dans notre processus d'élaboration de mousse. Ces quatre paramètres ont un gros impact sur la taille des pores, leur répartition dans le matériau et la densité de la matrice.

Un bon moussage se définit donc par un bon compromis entre la cinétique de moussage et celle de réticulation.

4. CONCLUSION BIBLIOGRAPHIQUE ET ORIGINALITÉ DE LA THÈSE

Le système adhésif retenu est finalement un système époxy-amine. Il a été montré que ce type de formule thermodurcissable est connu pour son caractère structural dans les assemblages collés [16].

Le cahier des charges indique premièrement que l'adhésif doit être réversible. En ce sens, une recherche bibliographique sur les différents types de chimies réversibles a été menée. La transestérification ne peut être retenue car un groupement OH doit être présent dès le départ avec des fonctions esters pour fonctionner, ce qui ne sera pas le cas dans le cadre de cette thèse. Ensuite, la chimie supramoléculaire ne se base que sur des liaisons faibles, ce qui n'est pas suffisant pour la formation d'un adhésif structural. Notre choix s'est donc porté sur l'utilisation de la chimie de DIELS-ALDER pour remplir ce critère. En effet, cette chimie met en jeu des liaisons covalentes, donc fortes, et elle garantit donc une tenue mécanique supérieure en service avec une énergie de rupture élevée. Le réseau polymère pourra alors être séparé en fin de vie. Il est d'ailleurs démontré dans cette étude bibliographique que la chimie de DIELS-ALDER est déjà utilisée dans le cadre d'application d'adhésifs réversibles et de matériaux autoréparables de types époxy-amine.

Ensuite, le cahier des charges de l'étude spécifie qu'il s'agit d'un adhésif qui servira à coller des feuils de peintures secs sur une coque de bateau. Or, à travers cette recherche bibliographique, il a été démontré que les formules époxy-amine faisant intervenir la chimie de DIELS-ALDER sont compatibles avec le critère anti-corrosion.

Par contre, l'adhésif doit être démontable, dans le but de récupérer l'intégrité du substrat principal, c'est-à-dire la coque de bateau, après décollement de la peinture. La solution retenue consiste à diminuer l'énergie de surface entre l'adhésif et le substrat par le biais du moussage, favorisé auparavant par la création de microfissures avec la séparation du réseau polymère. En effet, les porosités créées à l'interface permettront de séparer les deux parties. L'idée innovante de cette thèse est de mener une étude de faisabilité sur le fait de combiner la chimie de DIELS-ALDER avec le moussage d'un système époxy-amine, afin d'avoir un joint adhésif structural au moment du service et de le décoller au moment du changement de la peinture du bateau, c'est-à-dire de le faire mousser de manière différée.

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET MATÉRIAUX

INTRODUCTION

Dans ce second chapitre, sont rassemblées les caractéristiques des différents composés et les techniques d'analyse utilisées pour atteindre les objectifs de l'étude.

Dans un premier temps, le système adhésif sélectionné est présenté. Cet adhésif, de type époxy-amine bicomposant dont les mécanismes de réticulation sont connus de la littérature, a été choisi car il est adapté aux applications sous-marines proposées par CORSO MAGENTA, partenaire de ce projet de recherche. Ensuite, sont exposées les différentes techniques expérimentales physico-chimiques et d'observation qui nous ont servi à obtenir nos résultats et apporter nos différentes conclusions.

1. PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

1.1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL RÉALISÉ POUR LA FABRICATION DES MOUSSES

1.1.1. Le moule

La technique expérimentale employée pour la création des mousses est la suivante. Le dispositif est un moule avec un substrat métallique et une empreinte de 40 mm * 40 mm. Un schéma du dispositif est représenté avec le logiciel CATIA V5 en Figure 39. Un joint en silicone est positionné entre les deux plaques afin de pouvoir serrer ces deux parties du moule via quatre vis pour garantir l'étanchéité du système. Enfin, du papier téflonné est collé sur les parois du moule de manière à limiter les effets de bords lors de l'obtention de la mousse. Les plaques sont découpées par machine laser dans les conditions suivantes :

- P = 3kW
- V = 10 m/min
- Diamètre spot = 170 µm
- Diamètre buse = 2,3 mm
- Distance buse/pièce = 2 mm
- Pression du gaz N2 = 17 bars

Le substrat (plaque inférieure) a une épaisseur de 2 mm, le joint de silicone a une épaisseur de 1 cm et la plaque supérieure est une superposition de petite plaque usinée dont l'épaisseur totale est de 2 cm. Après moussage, le dispositif est ensuite facilement démonté et l'échantillon récupéré afin d'être étudié.

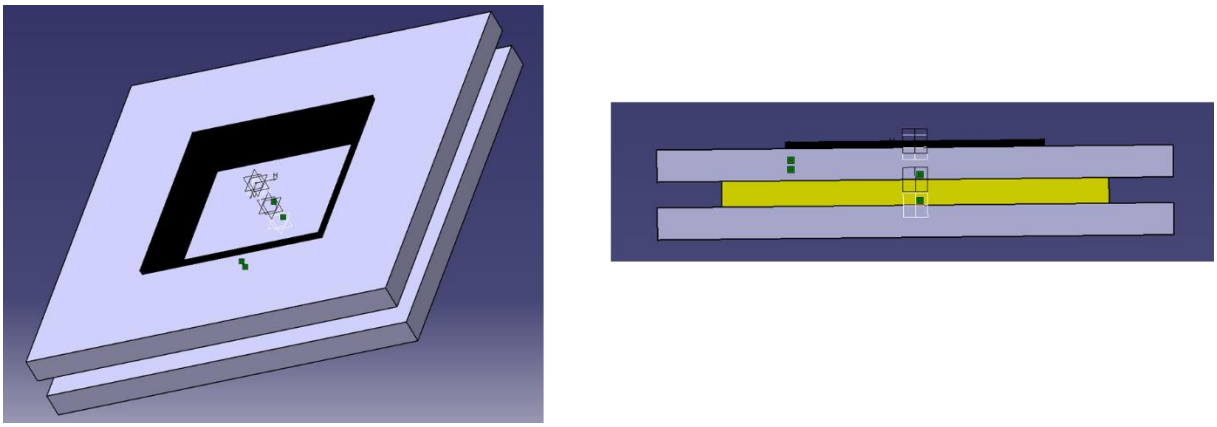


Figure 39 : Maquette virtuelle CATIA V5R19 du moule de moussage

Dans une première étape, l'adhésif est réticulé dans le moule puis moussé en différé par l'action conjuguée de la réaction de rDA et la dégradation de l'agent gonflant sous l'effet de la température (Figure 40). Cette somme de phénomènes entraîne le moussage par écartement de matière sous la pression du gaz libéré par l'agent gonflant. La mousse obtenue est ensuite démoulée facilement grâce au papier téflonné antiadhérent (Figure 41) tout en restant collée au substrat pour analyse en tomographie à rayons X. Ce système a été fabriqué à l'ENIT, tout comme le montage de fabrication d'éprouvettes de cisaillement.

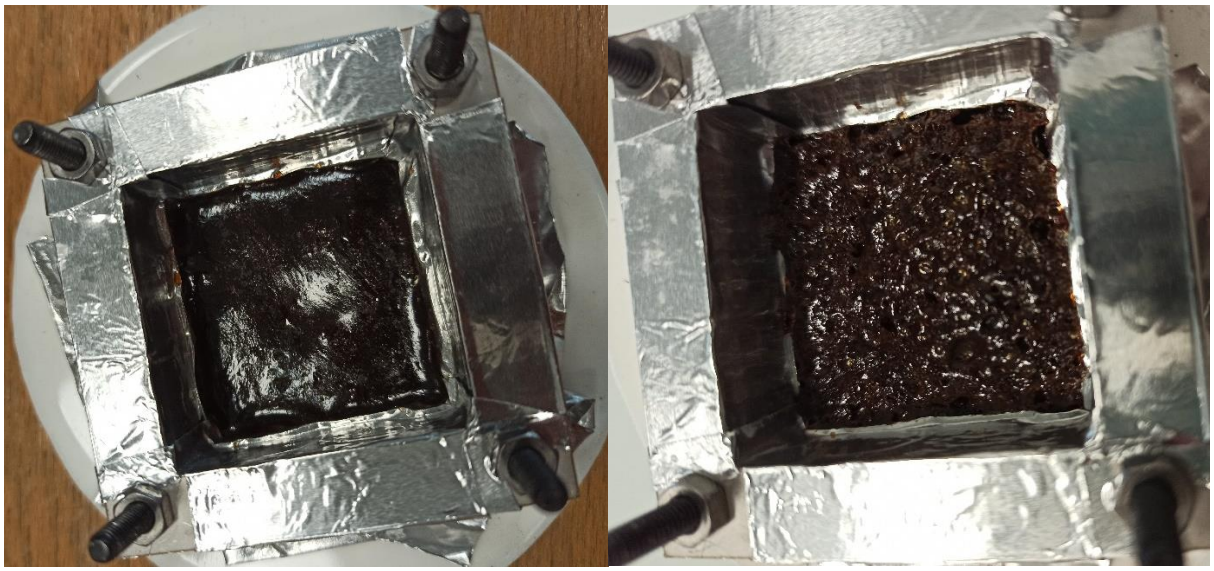


Figure 40 : Adhésif réticulé dans le moule (à gauche), adhésif réticulé puis moussé en différé (à droite)



Figure 41 : Mousse obtenue après démoulage

Dans un souci de ne pas créer d'écrouissage ou de déformation sur la plaque de substrat qui influencerait son énergie de surface, aucun effort mécanique ne doit être appliqué dans la découpe des plaques utilisées. Ainsi, le moyen disponible au laboratoire répondant à ce besoin est une machine de découpe laser. Aussi, pour des raisons de cahier des charges, les substrats utilisés seront des métaux inoxydables.

1.1.2. Les substrats retenus

Pour des raisons de problèmes d'approvisionnement au cours de la thèse, deux substrats ont été utilisés, de l'acier inox 316L puis de l'INCONEL.

1.1.2.1. Acier inox 316L

Le premier substrat retenu est un acier inox de nuance 316L avec une composition chimique standard détaillée dans le Tableau 3 [109]:

Nuance d'acier	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cr	% Ni	% Mo	% N
Inox 316L	0,03	0,75	2	0,045	0,03	16-18	10-14	2-3	0,1

Tableau 3 : proportion atomique en % des substrats en acier inox de nuance 316L

1.1.2.2. Superalliage base nickel inconel

Le deuxième substrat utilisé est un superalliage base Nickel inoxydable dont la composition chimique est détaillée dans le Tableau 4 :

Nuance d'alliage	% Ni	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% Cu	% Fe	% Co	% Ti
Base Nickel	75,58	0,3391	0,3127	18,58	0,0833	<0,005	4,102	0,0419	0,4528

% Al	% Nb	% V	% C	% S
0,3118	0,0378	0,0155	0,1375	0,00584

Tableau 4 : Proportion atomique des substrats en superalliage base Nickel

1.1.3. Le protocole de traitements de surface retenu

Les substrats inox et inconel ont la particularité d'être inoxydables, et donc tout traitement de surface incluant de l'oxydation de surface est inutilisable. Le traitement corona sera donc celui retenu pour notre étude car il est efficace pour une amélioration de l'adhésion adhésif/substrat malgré le fait qu'aucune couche d'oxyde ne soit créée et que la morphologie de surface ne change pas [110]. Son impact a d'ailleurs été mesuré par test de goutte d'eau sessile (eau distillée) avec mesure de l'angle d'étalement de la goutte déposées sur la surface (

Tableau 5). Le but du traitement de surface est de modifier la mouillabilité de la surface du substrat pour observer son influence sur la morphologie de mousse à l'interface mousse/substrat après moussage de l'adhésif (Chapitre 5).

Après l'obtention de ces résultats, il est prouvé que le traitement corona est efficace sur nos substrats. Cela montre donc la pertinence de son usage dans l'étude de la thèse.

	Acier inox 316L	**INCONEL**
Dégraissage éthanol simple	62 +/- 2°	44 +/- 4°
Dég. éth. + 1 passage corona	39 +/- 6°	35 +/- 5°
Dég. éth. + 3 passages corona	26 +/- 3°	27 +/- 2°

Tableau 5 : Angles de contact goutte sessile (eau distillée) par substrat après traitement de surface

1.2. OUTILS DE CARACTÉRISATION

1.2.1. RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du proton

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique non destructive de référence pour l'analyse des structures chimiques de molécules. Elle est basée sur les propriétés magnétiques des atomes. Néanmoins, cette technique est strictement limitée à certains types de noyaux [111]. L'analyse par RMN peut s'effectuer en phase solide, gazeuse ou en solution.

Dans ce dernier cas, après une étape de mise en solution, l'échantillon est placé dans un champ magnétique statique et intense B_0 orientant tous les moments de spin des noyaux parallèlement au champ. Un champ transversal de radiofréquence, intense et de courte durée est ensuite appliqué pendant un temps très court (quelques microsecondes). Lorsque l'impulsion s'arrête, les noyaux relaxent et le système revient à un état d'équilibre en générant un microchamps magnétique. Celui-ci est capté et enregistré par une bobine réceptrice. Le signal obtenu, nommé FID (Free Induction Decay), est analysé puis modifié par transformée de Fourier. Cette opération mathématique permet de passer des temps de relaxation aux fréquences de résonance, dépendantes de l'environnement électronique des noyaux. Le spectre de RMN protonique (RMN-^{1}H) ainsi obtenu comprend des pics ou groupes de pics caractéristiques des types de protons observés dans la (ou les) molécule(s) à analyser. Dans le spectre de RMN, les fréquences de résonance sont exprimées par rapport à une référence, le tétraméthylsilane (TMS) en RMN protonique. On obtient ainsi le déplacement chimique δ exprimé en parties par million (ppm). L'aire des pics est proportionnelle au nombre de mole de protons et permet l'analyse quantitative.

Le déplacement chimique est exprimé de la manière suivante [112] :

$$Déplacement\ chimique = \frac{Déplacement\ par\ rapport\ au\ TMS\ en\ Hz * 10^6}{Fréquence\ du\ spectromètre\ en\ Hz}$$

Le déplacement par rapport au TMS en Hz étant la différence de valeur de fréquence d'adsorption qu'il faut en plus par rapport au TMS pour exciter un autre proton. Cette valeur est propre à chaque proton ou groupe de protons équivalents présent dans l'échantillon étudié.

Dans ce travail, la RMN-^{1}H a permis de vérifier la structure chimique des produits synthétisés et leur taux de pureté ainsi que de déterminer le rendement de synthèse. Tous les essais ont été réalisés dans le solvant DMSO-d_6, avec une sonde de 5 mm dans un spectromètre Bruker Avance III de 400 MHz de fréquence et à 298K. Le nombre de scans choisi est de 64 pour chaque échantillon. Dans le cas du suivi de la rDA, les tests ont été effectués en solution en régime isotherme à des températures de 50, 60, 80, 90, 100, 110, 120°C pendant 2 heures respectivement.

1.2.2. Spectrométrie IRTF

La spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur la vibration spécifique de liaisons chimiques ou groupes de liaisons de moment dipolaire non nul par absorption d'un

rayonnement d'une certaine gamme de fréquence, permettant de détecter les fonctions chimiques présentes dans le composé à analyser.

Dans cette étude, la spectrométrie à Infrarouge a été utilisée pour caractériser le matériau en se concentrant sur les liaisons caractéristiques des adduits de DIELS-ALDER. L'infrarouge permet d'observer les bandes d'absorption spécifiques des adduits formés par la réaction de DIELS-ALDER et confirmer la formation ou destruction du réseau suivant la présence ou non de ces bandes d'absorption. Ces travaux ont été effectués à l'aide d'un spectromètre Nicolet Is50, équipé d'un dispositif d'ATR diamant et d'une plaque chauffante, qui a permis de reproduire les mêmes conditions thermiques que les autres techniques. Les expériences ont été réalisées dans la gamme 4000-650 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} en enregistrant 32 scans. Ces essais ont été effectués sous air. L'IRTF a permis de suivre les transformations chimiques du mélange lors de la réticulation entre le BADEPO et l'isophorone diamine - IPDA - lors de cycles anisothermes à 3°C/min entre 25°C et 160 ou 180°C et de cycles isothermes.

1.2.3. DSC (Calorimétrie différentielle à balayage)

Cette technique consiste à observer des phénomènes au sein des matériaux via des signatures thermiques. Ces phénomènes peuvent être athermiques (cas de la transition vitreuse d'un polymère), endothermiques en absorbant de la chaleur (cas de la fusion d'un polymère ou de son écoulement) ou bien exothermiques en libérant de la chaleur (cas de la cristallisation d'un polymère thermoplastique ou bien de la réticulation d'un polymère thermodurcissable).

Dans notre étude, la DSC a servi à observer le comportement des différents constituants en température, de suivre les réactions de DA/rDA, afin d'optimiser le cycle de réticulation de l'adhésif désiré. Les expériences de DSC ont été enregistrées à l'aide du calorimètre à balayage différentiel TA instruments Q200® avec un système RCS90 de refroidissement. Les creusets utilisés sont en aluminium et ont une capacité de 40 µL. Les gaz utilisés sont de l'air et de l'azote à un débit de 50 mL/min.

Les essais ont été réalisés selon des cycles thermiques de rampes en température de 3°C/min de 25°C jusqu'à des hautes températures, variables selon chacun des nombreux sujets d'essais menés (réversibilité DA/rDA, réticulation époxy-amine, dégradations chimiques des formules et agents gonflants, …etc.) sur la résine et l'adhésif. Ensuite, des cycles comprenant des isothermes puis des rampes en températures ont été réalisés sur l'adhésif de sorte à observer le rôle de ces cycles isothermiques sur les propriétés mécaniques, le taux de conversion, et les compétitions de réactions chimiques mises en jeu dans cette étude.

1.2.4. Rhéométrie

Cette technique permet de mesurer le module de cisaillement complexe G* d'un polymère liquide, gélifié, ou solide. Cette grandeur représente le rapport de la contrainte à la déformation ayant un module et une phase ϕ qui est le déphasage entre la contrainte et la déformation [113].

$$G^* = \frac{\sigma(\omega)}{\gamma(\omega)} = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) * e^{(j\varphi)} = G' + jG''$$

Le logiciel rattaché à l'appareil en déduit le module de conservation en cisaillement G' (ou module élastique) et le module de perte en cisaillement G'' (ou module visqueux). Nous mesurons également le facteur de perte tan δ qui est le rapport de G'' sur G'. Trois paramètres sont à prendre en compte : la température du four du rhéomètre, le taux de déformation appliqué à l'échantillon et la fréquence de sollicitation. Il existe plusieurs configurations possibles selon l'état physique du matériau :

- Torsion rectangulaire si le matériau est solide (éprouvette rectangulaire d'environ 40 mm de hauteur, 10 mm de largeur et 2 mm d'épaisseur)
- Plan/plan, Cône/plan, cuvette/plan si le matériau est liquide ou gélifié (partie supérieure/partie inférieure du dispositif avec l'échantillon entre les deux éléments : Figure 42)

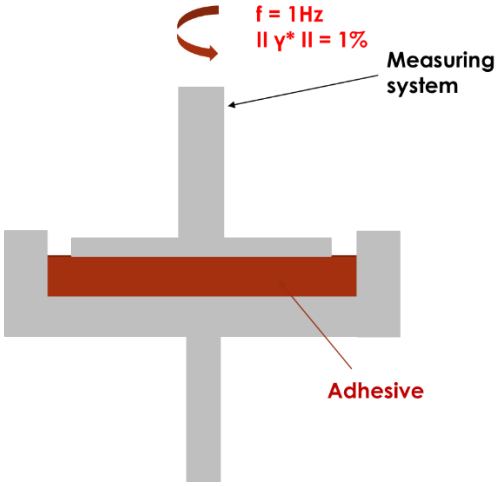


Figure 42 : Rhéologie : Configuration Cuvette/plan

*Il s'agit d'observer le comportement des adduits de DIELS-ALDER à différentes températures, afin de déterminer quelles sont les gammes de températures dans lesquelles il est possible de travailler pour faire réticuler l'adhésif sans ouvrir les liens thermosensibles que constituent ces adduits. Cette technique sert également à l'étude de l'optimisation des propriétés mécaniques de l'adhésif étudié. L'appareil utilisé en rhéologie est un rhéomètre MCR de marque ANTON PAAR en configuration cuvette/plan (*Figure 42*), f = 1Hz et γ = 1%, une configuration qui a été systématiquement utilisée dans tous les essais dynamiques ou isothermes.*

1.2.5. Essais de cisaillement sur machine de traction

1.2.5.1. Réalisation des éprouvettes de cisaillement

Les éprouvettes de cisaillement d'adhésif sont fabriquées dans une configuration de simple recouvrement (Figure 43). Les dimensions des surfaces encollées sont de 25 mm x 15 mm pour une épaisseur contrôlée de joint de colle de 400 µm et les substrats sont nettoyés par dégraissage à l'éthanol avant collage.

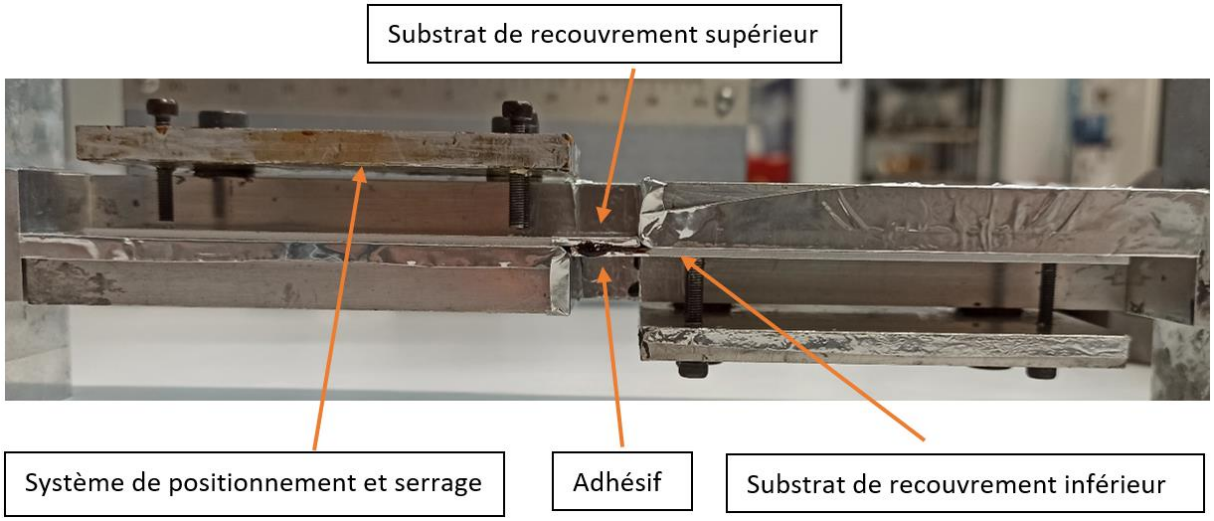


Figure 43 : Montage de fabrication des éprouvettes de cisaillement

L'épaisseur du joint de colle est contrôlée par l'usage de couches de papier téflonné de 100 µm chacune, posées sur le support du substrat. Deux couches de papier téflonné sont déposées sur chaque support de substrat. Le substrat est ensuite serré par points avec des vis. Le système a été conçu et fabriqué au laboratoire en faisant en sorte que les supports des substrats, sans papier téflonné, soient alignés à la tolérance dimensionnelle de la machine outils près. Cela garantit aussi de n'exercer aucune pression sur le joint de colle pendant la pose des substrats et donc de ne pas le précontraindre avant l'essai de cisaillement (Figure 44).

1.2.5.2. Protocole de test de résistance au cisaillement



Figure 44 : Machine de traction utilisée dans l'étude

Dans l'étude menée, les essais de cisaillement servent à mesurer les propriétés mécaniques des joints adhésifs obtenus dans les différentes configurations étudiées. L'appareil de traction utilisée est un banc d'essais mécaniques Instron 3300K5754, avec un bâti dimensionné pour 100kN. Le déplacement de la traverse portant le mors supérieur fonctionne par moteur électrique, les mors sont auto-serrant et manuels à volant avec mordache de calibre 0-6mm. Une cellule piézoélectrique de calibre 5kN est utilisée dans le cas de cette étude car les forces exercées par la machine durant les essais ne dépassent jamais cette valeur. Le logiciel utilisé pour les mesures est le logiciel Bluehill 3. ***Il est à noter que 5 essais sont réalisés pour chaque configuration pour prendre en compte l'incertitude.***

1.2.6. Test de goutte sessile (Energie de surface)

Le principe du test de la goutte sessile (Figure 45) permet de mesurer l'angle de tangence d'une goutte obtenue suite à son étalement sur une surface, ce phénomène reprenant la physique de la théorie de l'adhésion évoquée dans le chapitre 1. Plus l'énergie de surface est élevée, plus l'énergie d'adhésion entre la goutte et la surface est élevée, et donc plus la goutte va s'étaler en donnant un angle petit.

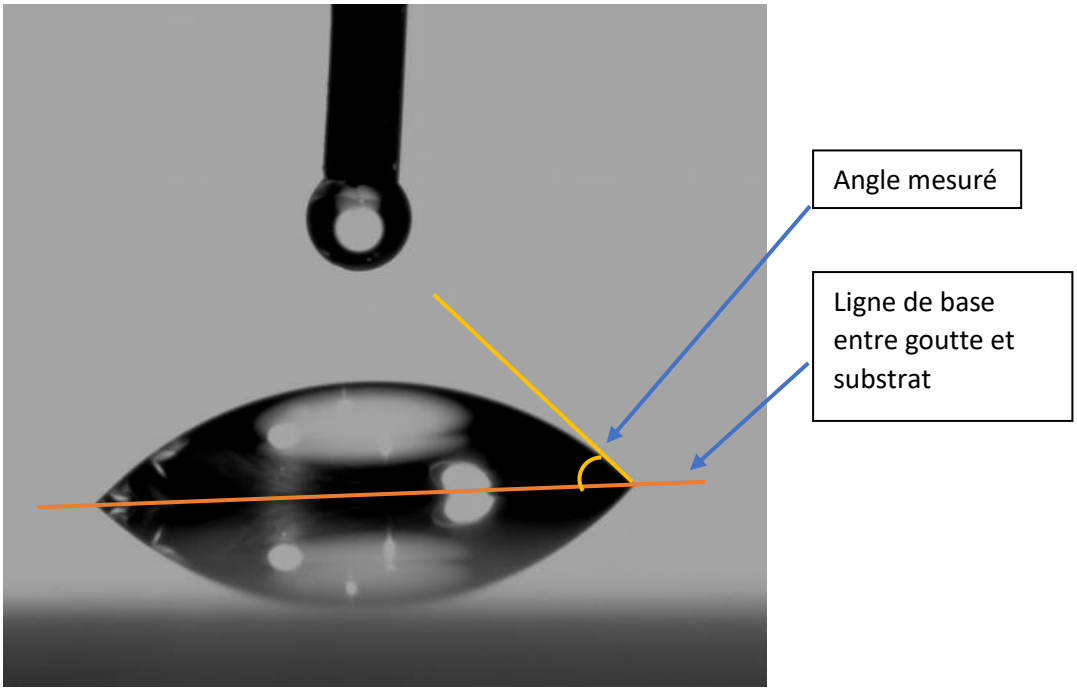


Figure 45 : Test de la goutte sessile sur une surface, image libre de droit

Dans notre étude, ce test est réalisé avec des gouttes d'eau distillée de PH 5,98 afin d'attester de la modification de l'énergie de surface des substrats étudiés lors de la réalisation des essais de moussage suivant le traitement de surface. L'appareil utilisé est équipé d'un goniomètre DIGIDROP du fabricant GBX. Les images sont obtenues grâce à une source lumineuse blanche et une caméra KRUSS. Le logiciel de mesure associé est le logiciel DSA4 du fabricant KRUSS avec une résolution de 0,1°.

1.2.7. Tomographie à rayons X

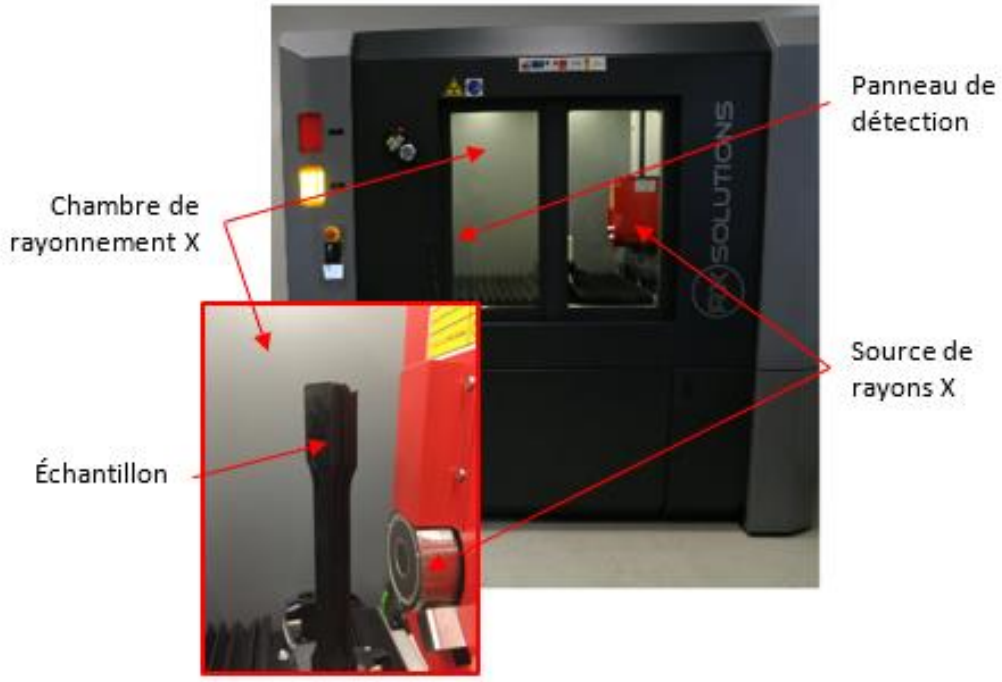


Figure 46 : Tomographe à rayons X utilisé durant l'étude

La tomographie permet d'obtenir des images 3D et en coupes horizontale et verticale des échantillons analysés. L'appareil de tomographie, utilisé pour les études de moussage, est un appareil de laboratoire (Easytom RXSolution). Les paramètres d'acquisition utilisés sont une tension de 120 kV et une intensité de 250 µA. L'échantillon est positionné sur une platine de rotation et 1440 projections du champ d'intensité de rayons X transmis sont enregistrées à chaque pas angulaire de 0,25° par un détecteur à panneau plat (1920 x 1536 pixels) à travers un détecteur de rayons X (Figure 46). Chaque projection est obtenue en faisant la moyenne de dix images enregistrées à la même position angulaire. Une image volumique des variations du coefficient d'atténuation linéaire dans l'échantillon est reconstruite à partir de toutes les radiographies en utilisant un algorithme de rétroprojection filtré. La répartition des niveaux de gris dans les images 3D est due à des différences locales de densité et correspond ainsi à une représentation 3D de la microstructure de l'échantillon étudié. Chaque image volumique est reconstruite avec la même taille de voxel de 35 µm.

Dans notre étude, cette technique sert de contrôle non destructif pour observer la morphologie des mousses obtenues avec l'adhésif moussé en fonction des teneurs en agent gonflant, la proportion des deux agents gonflants utilisés et les différents traitements de surface (Tableau 5) appliqués aux substrats.

2. MATÉRIAUX

L'objectif de cette thèse est de mettre au point un système réticulé thermoréversible de type époxy/amine. Il est obtenu à partir d'un durcisseur portant des fonctions amines et d'une résine formée d'adduits thermosensibles portant les groupements époxy. Pour rendre le système démontable, un ou des agents gonflants sont introduits dans le dispositif pour détruire l'adhésif et le transformer en mousse avant d'être décollé en fin de service.

2.1. LE DURCISSEUR : ISOPHORONE DIAMINE (IPDA)

Le durcisseur choisi pour la formule est l'Isophorone Diamine (N°CAS : 2855-13-2; Formule brute : $C_{10}H_{22}N_2$) fournie par Sigma-Aldrich, de masse molaire 170,33 $g.mol^{-1}$ et dont la pureté est supérieure ou égale à 99% massique (Figure 47). C'est un mélange des deux stéréoisomères cis (76.1%mol) et trans (23.1%mol) du 3-(aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexan-1-amine. Ce choix se justifie par la petite taille de la molécule et par sa structure cyclique qui apportent de bonnes propriétés mécaniques à l'adhésif réticulé. Elle se présente sous forme d'un liquide très peu visqueux, incolore et limpide à température ambiante.

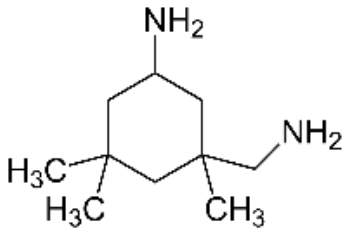


Figure 47 : Structure chimique de l'Isophorone diamine

Pour les besoins de l'étude, ses caractéristiques chimiques ont été identifiées par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (Figure 48). Les bandes d'absorption/liaison de transmittance chimique ont été attribuées dans le Tableau 6.

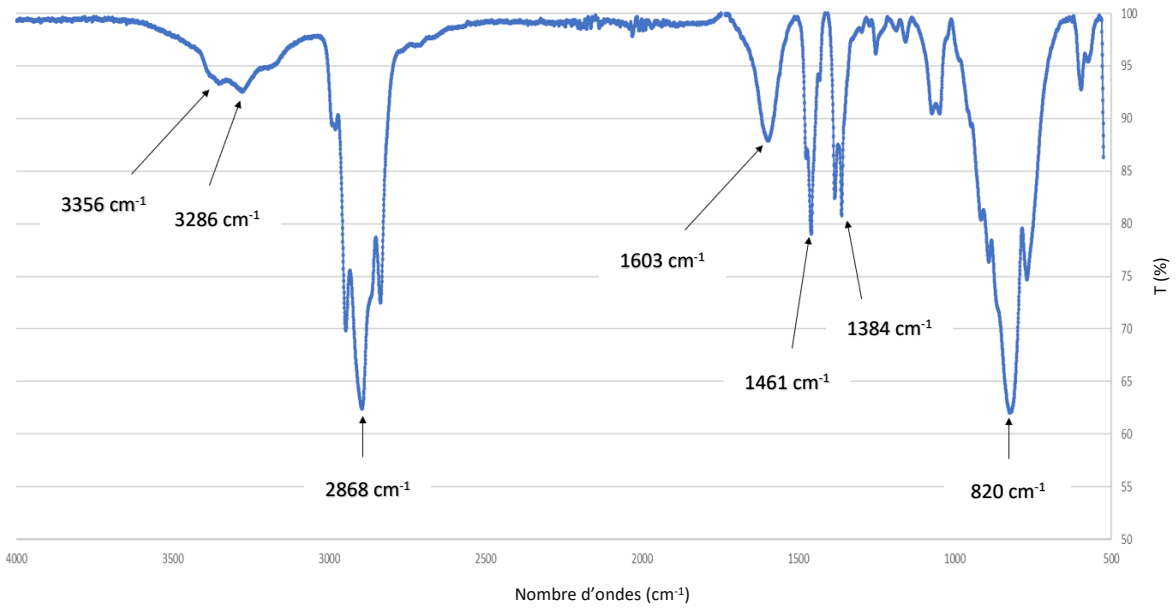


Figure 48 : Spectre IRTF de l'IPDA

Nombre d'ondes (cm^{-1})	**Attribution**	**Nature**
3356, 3286	Elongation N-H	Amines secondaires
2868	Elongation symétrique C-H	Méthyle (CH_3)
1603	Déformation dans le plan N-H	Amine primaire
1461	Déformation de cisaillement dans le plan	CH_2 aliphatique
1384	Déformation dans le plan Symétrique C-H	Méthyle (CH_3)
820	Déformation N-H	Amine primaire

Tableau 6 : Attribution des bandes d'absorption de l'IPDA [114]

2.2. LE PRÉPOLYMÈRE EPOXY : BISADDUIT ÉPOXYDE (BADEPO)

Le prépolymère époxy difonctionnel choisi pour l'étude est synthétisé par réaction de DIELS-ALDER [115]. Cette réaction met en jeu une molécule portant une fonction diène et une molécule portant deux fonctions diénophile (Voir chapitre 1). Le diène est le Furfuryl Glycidyl Ether (FGE) et le diénophile est l'Hexaméthylène Bismaléimide (HMBMI).

2.2.1. Le diène : Furfuryl Glycidyl Éther (FGE)

La molécule diène choisie dans cette étude porte elle aussi une fonction époxyde. Cette molécule est le Furfuryl Glycidyl Éther (FGE) ou 2,3-Epoxypropyl 2-furylmethyl ether (N°CAS : 5380-87-0; Formule brute : $C_8H_{10}O_3$). Elle est fournie par Sigma-Aldrich, de pureté égale à 96% massique et de masse molaire : 154 g/mol; Figure 49). Cette molécule prend la forme d'un liquide jaunâtre et limpide à température ambiante.

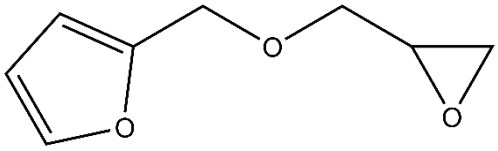


Figure 49 : Furfuryl glycidyl éther (FGE)

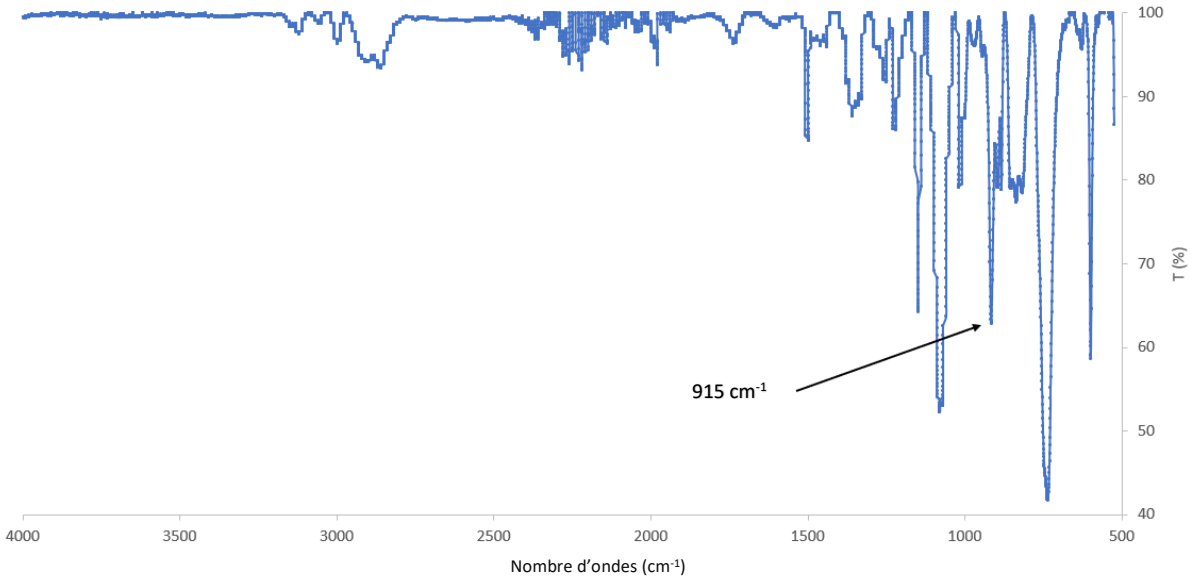


Figure 50 : Spectre IRTF-ATR de la molécule FGE

En IRTF, dont la technique est développée dans la partie « Méthodes », le pic qui intéresse l'étude est celui de la fonction époxy situé à 915 cm^{-1} (Figure 50).

En vue du suivi de la synthèse du prépolymère époxy final, le FGE a été analysé par spectrométrie RMN du proton (Figure 51). Cette technique est développée dans la partie « Protocoles Expérimentaux » de ce chapitre.

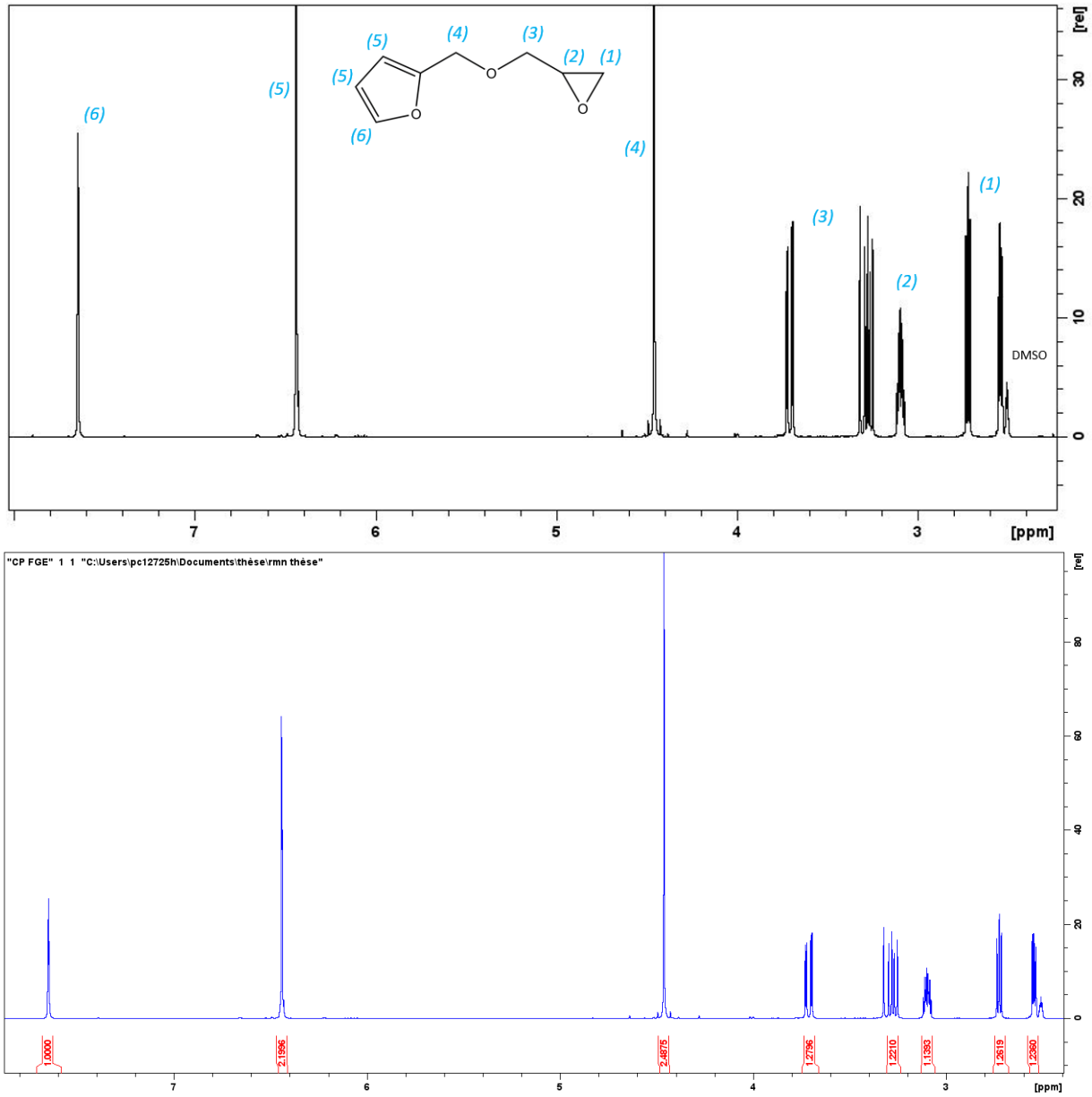


Figure 51 : Spectre de RMN-^{1}H du FGE (solvant : d_6-DMSO)

Les pics 1 (2,6 ppm) et 2 (3 ppm) sont ceux des fonctions époxy. Les pics 3 (3,2 et 3,8 ppm) et 4 (4,5 ppm) représentent les protons des groupements CH_2 et les pics 5 (6,5 ppm) et 6 (7,6 ppm) sont caractéristiques de la fonction furane. L'évolution de ces derniers pics sera suivie lors de la synthèse du prépolymère par DA.

2.2.2. Le diénophile : Hexaméthylène Bismaléimide (HMBMI)

Contrairement au diène, le diénophile, qui est l'hexaméthylène bismaléimide (HMBMI : Figure 52), est une molécule difonctionnelle utilisée dans la synthèse du prépolymère thermosensible.

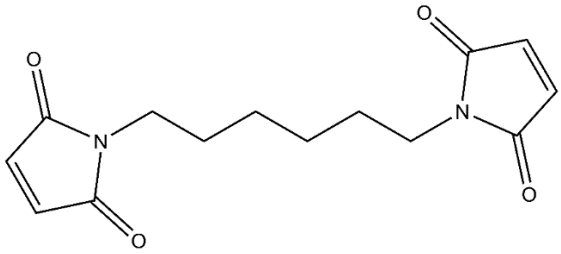


Figure 52 : Hexaméthylène Bismaléimide (HMBMI)

Cette molécule est synthétisée au laboratoire, selon le schéma réactionnel Figure 53. Elle met en jeu une molécule d'hexaméthylène diamine et deux molécules d'anhydride maléique. Le DMF est utilisé comme solvant et l'acétate de zinc, la triéthylamine et l'anhydride acétique sont utilisés comme catalyseurs.

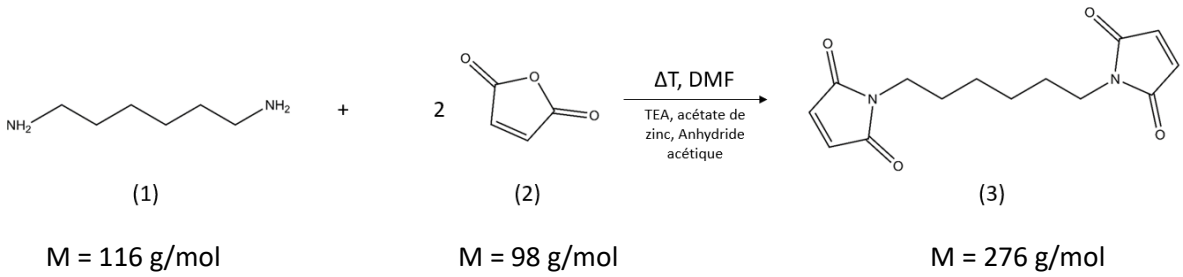


Figure 53 : Schéma de synthèse de l'hexaméthylène bismaléimide (HMBMI : 3) à partir de l'hexaméthylène diamine (1) et de l'anhydride maléique (2)

2.2.2.1. Réactifs de synthèse

La molécule d'hexaméthylène diamine (HMDA) ou 1,6-Diaminohexane; (N°CAS : 124-09-4; Formule brute : $C_6H_{16}N_2$) est fournie par la société Sigma-Aldrich. Sa pureté est de 98% massique et sa masse molaire est de 116g/mol. (Figure 54) :

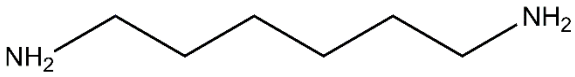


Figure 54 : Hexaméthylène diamine (HMDA)

Cette molécule est un solide blanc à température ambiante. Son spectre de RMN-^{1}H est présenté sur la Figure 55.

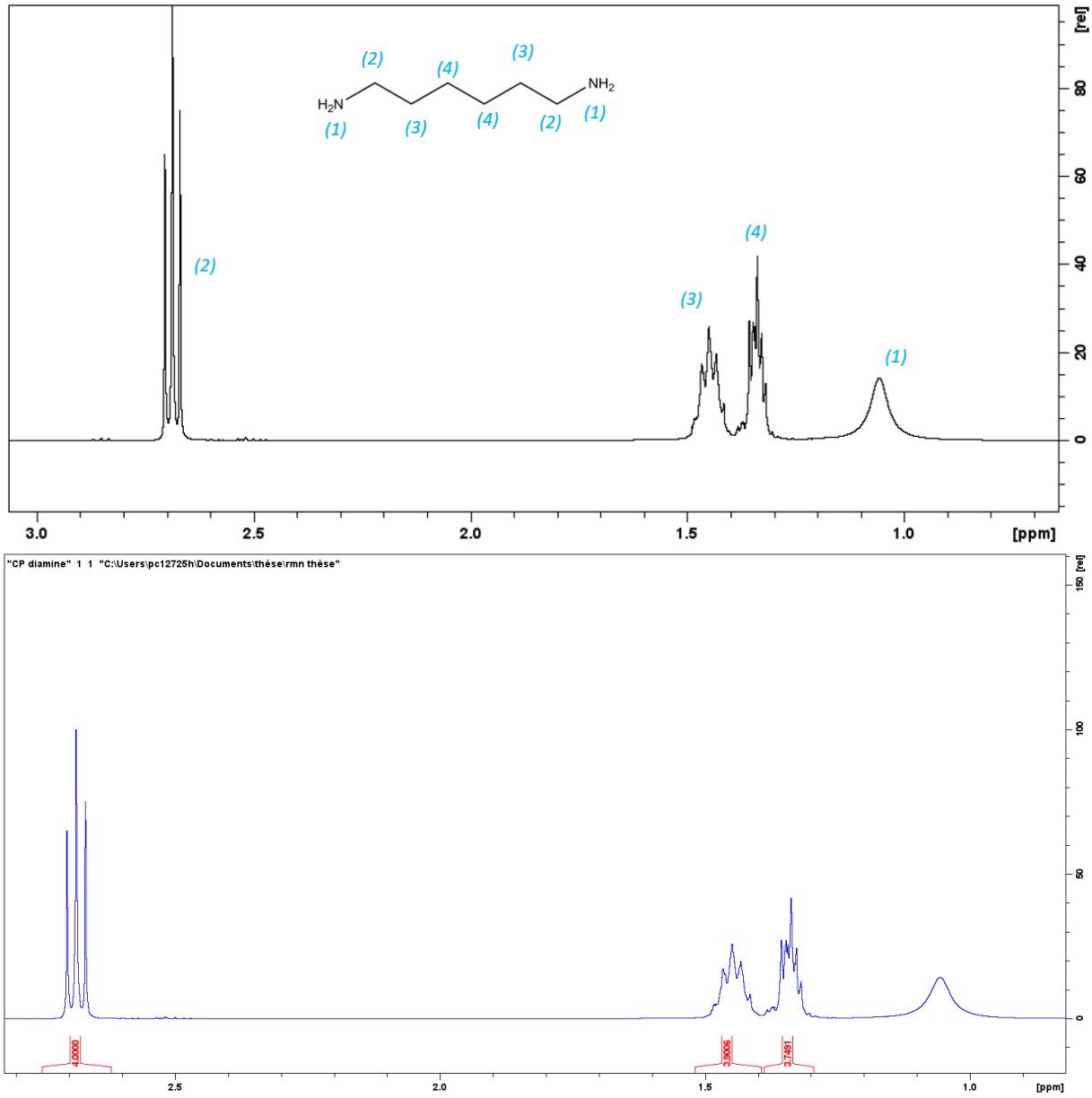


Figure 55 : Spectre de RMN-^{1}H de l'HMDA (DMSO-d_6)

Sur ce spectre de RMN-^{1}H, les protons $H_{(2)}$, $H_{(3)}$, $H_{(4)}$ des groupements CH_2 qui composent cette molécule sont représentés par les pics 2,3 et 4 ; le pic des protons $H_{(1)}$ des groupements amine est situé à 1 ppm. Ces groupements doivent disparaître si la synthèse de la molécule d'HMBMI est réussie.

La molécule d'anhydride maléique (AM) ou 2,5-Furandione (N°CAS : 108-31-6; Formule chimique : $C_4H_2O_3$) est fournie par la société Sigma-Aldrich. Sa pureté est de 99% massique et sa masse molaire de 98 g/mol (Figure 56) :

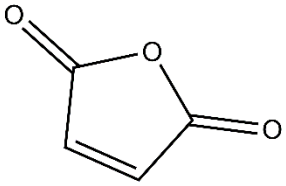


Figure 56 : Anhydride maléique (AM)

Cette molécule prend la forme d'un solide à température ambiante. Son spectre de RMN-^{1}H est présenté sur la Figure 57.

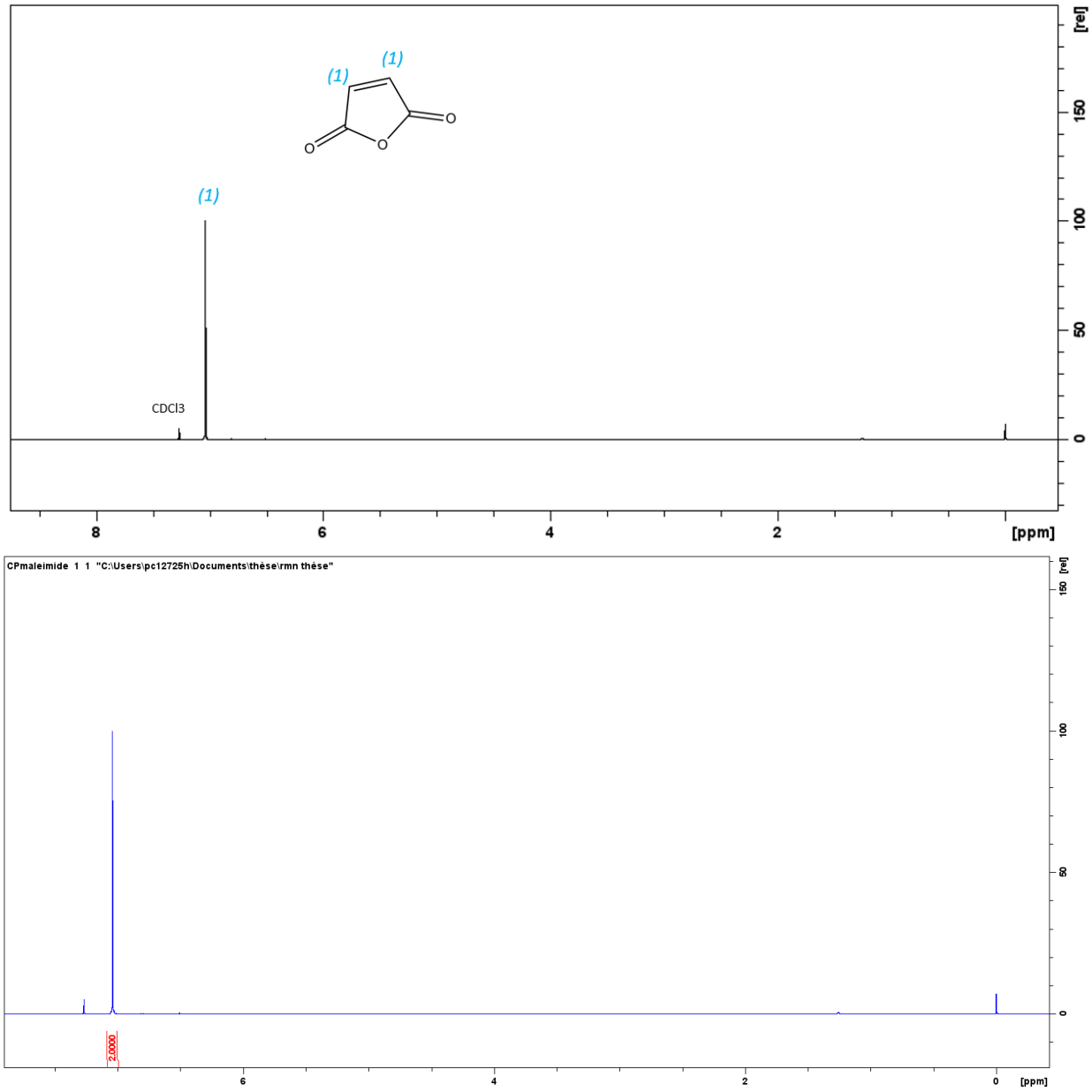


Figure 57 : Spectre de RMN-^{1}H de l'anhydride maléique (solvant $CDCl_3$)

La double liaison qui apparaît à 7 ppm est celle qui doit être obtenue pour la molécule d'HMBMI également.

2.2.2.2. Synthèse de la molécule d'Héxaméthylène bismaléimide (HMBMI)

La molécule d'héxaméthylène bismaléimide est obtenue par réaction entre les fonctions amine de l'hexaméthylène diamine et anhydride de l'anhydride maléique, selon la méthode décrite par Ferenc Balasfalvy (US patent 4138406 [116]).

Les réactifs utilisés (l'hexaméthylène diamine, l'anhydride maléique), les catalyseurs (l'acétate de zinc, l'anhydride acétique et la triéthylamine) ainsi que le solvant diméthylformamide (DMF) anhydre proviennent de chez Sigma Aldrich et ont été utilisés sans purification. La synthèse est réalisée de la façon suivante :

Dans un ballon tricol muni d'une prise thermométrique et d'un système à reflux, 49 g d'anhydride maléique (0,5 mol) sont introduits à température ambiante. 75 mL de DMF anhydre sont ajoutés et l'ensemble est mis sous agitation jusqu'à solubilisation complète de l'anhydride. Le ballon est ensuite placé dans un cristallisoir rempli de glace. On ajoute à la solution refroidie une solution contenant 29g d'hexaméthylène diamine (0,25 mol) dans 75 mL de DMF. La température atteint 80°C du fait de l'exothermie de réaction. Une solution jaune vif clair transparente est obtenue. Lorsque la température atteint 40°C, un précipité blanc apparait.

Le ballon est alors placé dans un bain d'huile et l'ensemble est mis sous agitation à 65°C pendant 30 min. Sont ensuite introduits successivement 100 g d'anhydride acétique, 3 g d'acétate de zinc hydraté, puis 10 g de triéthylamine. Le mélange est laissé sous agitation à 60°C. L'ensemble est ensuite précipité dans un litre de mélange d'eau et de glace (50/50 en masse), puis laissé sous agitation pendant 1h. Le mélange est filtré sur verre fritté et lavé plusieurs fois à l'eau froide. Après essorage, le solide est séché dans une étude à vide à 80°C pendant 36h pour donner un solide marron clair.

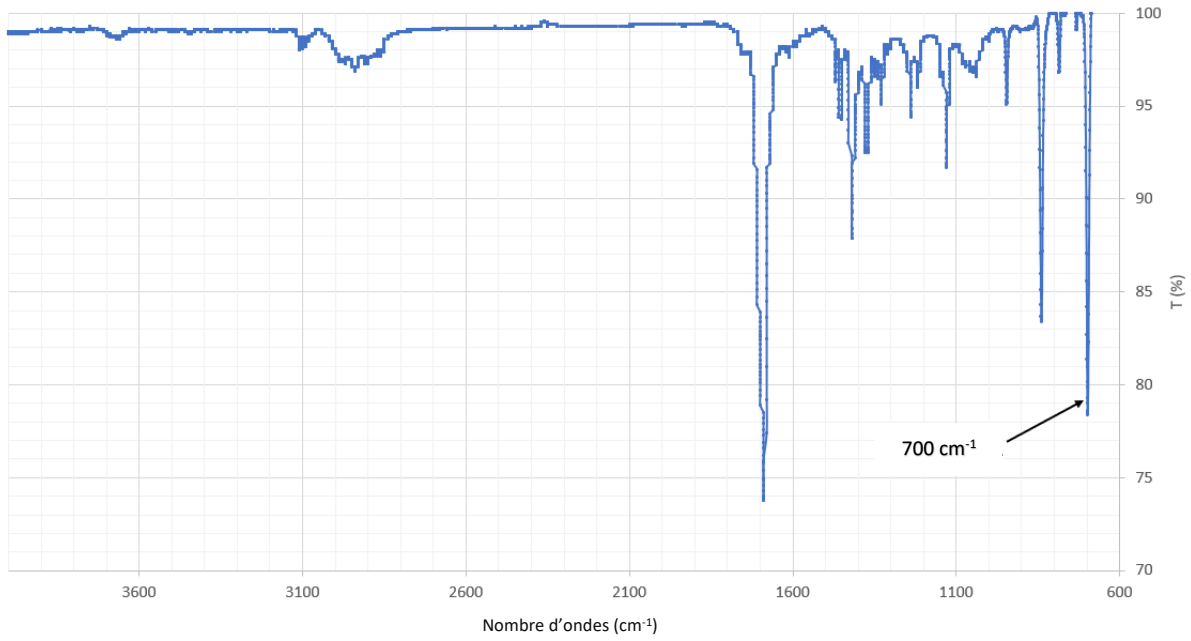


Figure 58 : Spectre IRTF-ATR de la molécule HMBMI

En IRTF, dont la technique est développée dans la partie « Méthodes », le pic qui intéresse l'étude est celui de la double liaison de la fonction maléimide situé à 700 cm^{-1} (Figure 58).

Le spectre de RMN-^{1}H de la molécule d'HMBMI obtenue après synthèse et séchage est présenté sur la Figure 59.

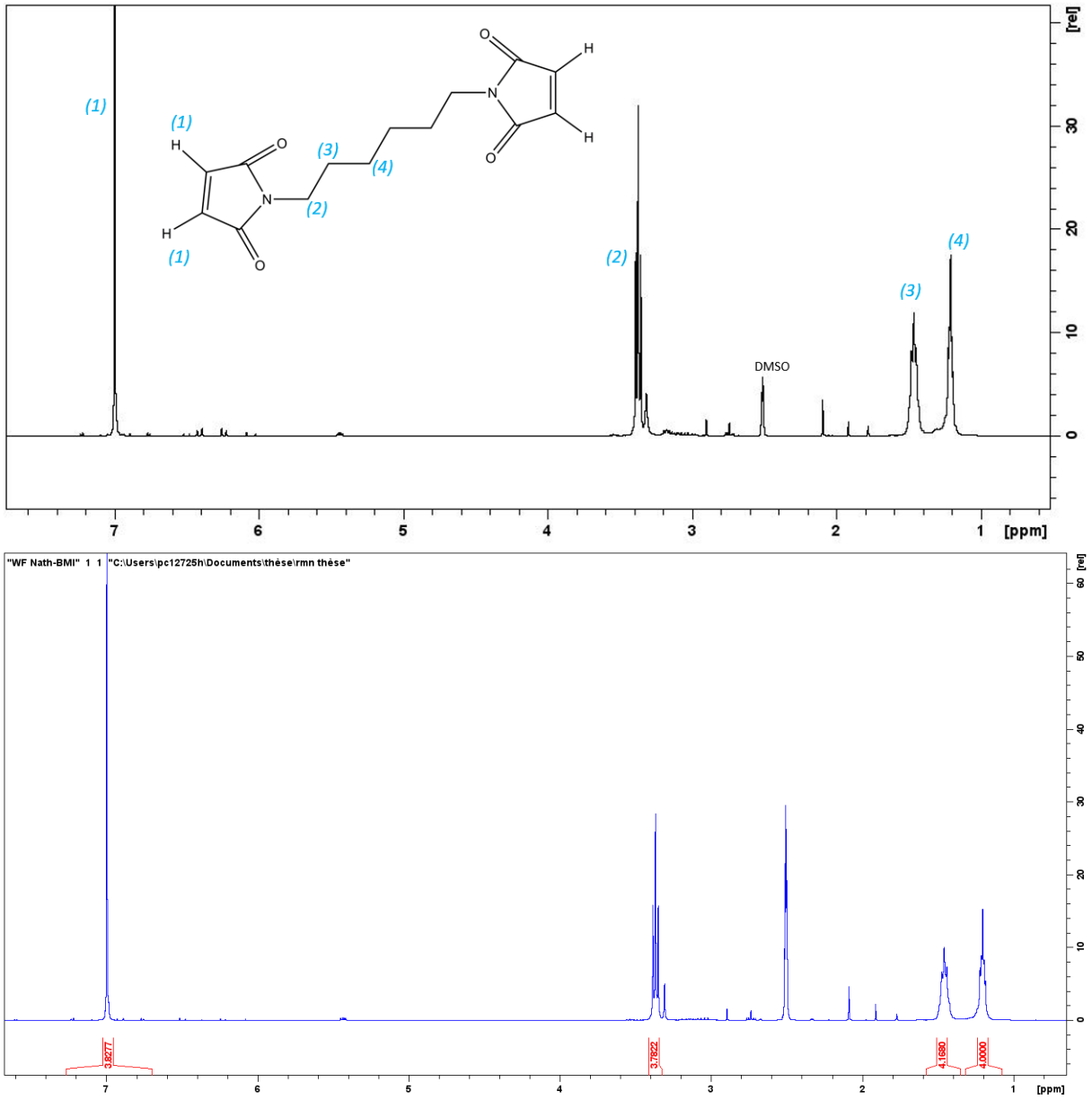


Figure 59 : Spectre de RMN-^{1}H de la molécule HMBMI synthétisée (solvant d_6-DMSO)

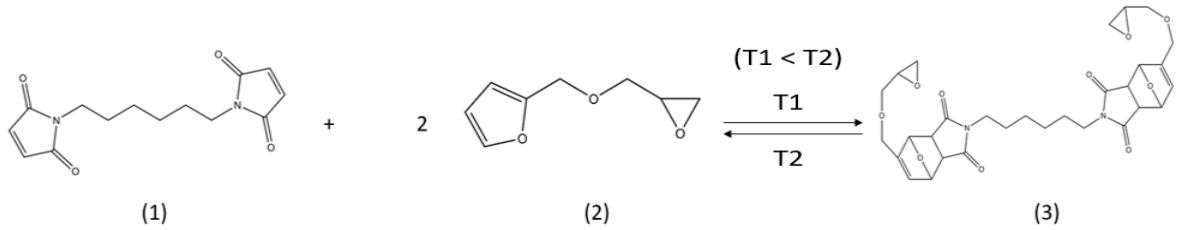
Les pics 3 et 4 représentent les protons $H_{(3)}$ et $H_{(4)}$ des groupements CH_2 de l'HMBMI et sont situés entre 1 et 1,5 ppm. Le pic 2 des protons $H_{(2)}$ a subi un déplacement par rapport à l'HMDA en raison du blindage électromagnétique et se situe à 3,5 ppm. La présence du pic à 7ppm correspondant aux protons $H_{(1)}$ de la double liaison prouve la présence des groupements maleimide.

Enfin, il est à noter que le pic des groupements amines de l'HMDA à 1 ppm n'est pas présent, ce qui signifie que toutes les fonctions amines ont été consommées dans la réaction (Figure 55). D'autre part, il n'y a pas de trace significative d'acide maléique, ce qui signifie que la molécule d'HMBMI a été correctement synthétisée.

A la lecture de ce résultat, on obtient un taux de cyclisation de 100% et quelques traces d'impuretés liées à la synthèse (DMF et acide acétique notamment). Le rendement de la réaction est de 62,5%.

2.2.3. Synthèse du prépolymère époxy : Bisadduit époxy (BADEPO)

Le prépolymère est synthétisé en masse par réaction de DIELS-ALDER entre les molécules de FGE et HMBMI (Figure 60) :



(1) (2) (3)

M = 276 g/mol M = 154 g/mol M = 584 g/mol

Figure 60 : Réaction de DIELS-ALDER entre la molécule HMBMI (1) et FGE (2) pour obtenir la molécule de BADEPO (3)

Tout d'abord, 9,733 g (0,0631 mol) de furfuryl glycidyl éther et 7,982 g (0,0287 mol) de HMBMI ont été mélangés ensemble. Le mélange de bismaleimide et de FGE est porté sous agitation à 110°C pendant 15 minutes puis laissé refroidir lentement jusqu'à température ambiante. Le FGE est introduit en léger excès (15% molaire) par rapport à l'équifonctionnalité entre les fonctions furanne et maleimide en vue de faire réagir toutes les fonctions maléimides du mélange. Le rendement obtenu est de 100%. L'adduit obtenu prend la forme d'un liquide visqueux marron foncé. Le spectre de RMN-^{1}H du produit obtenu est présenté sur la Figure 61.

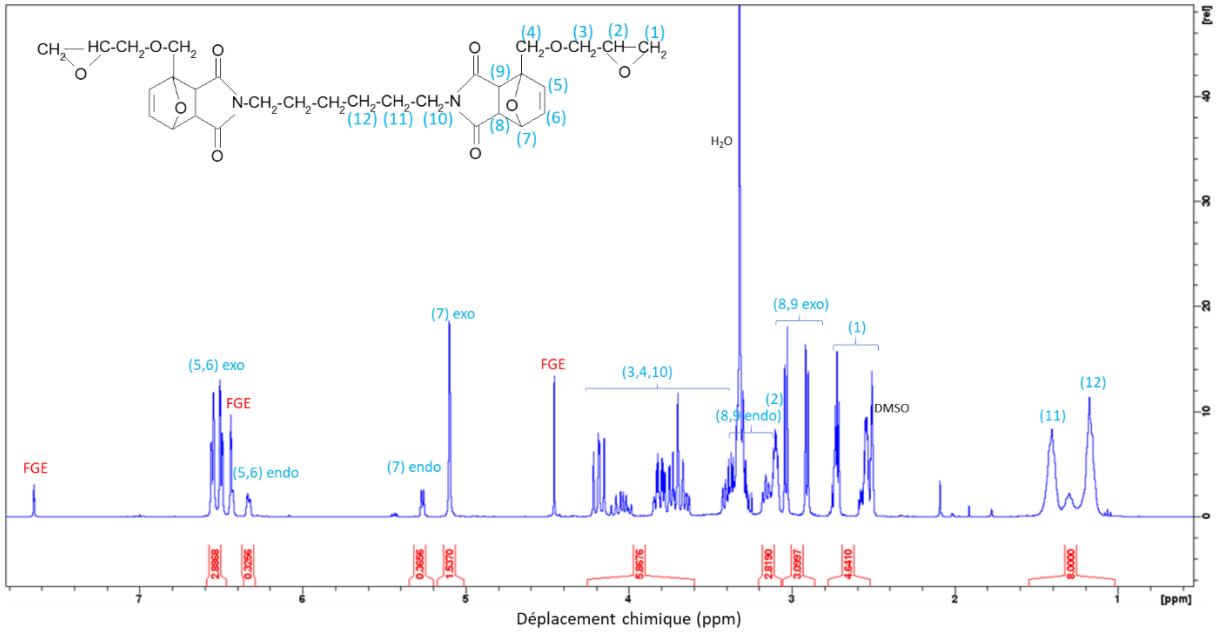


Figure 61 : Spectre RMN-^{1}H du BADEPO (solvant : d_6-DMSO)

Le spectre de RMN protonique montre l'absence de fonctions maleimide et la présence de FGE résiduel (15% mol). L'adduit obtenu se présente sous les deux formes endo et exo, la forme exo étant majoritaire. En effet, 81,2% des adduits sont de forme « exo » et 18,8% des adduits sont de forme « endo ». Les pics « exo » sont présents à 5 ppm pour le proton 7, à 6,5 ppm pour les protons 5 et 6 et à 3 ppm pour les pics 8 et 9, alors que les pics « endo » sont à 5,33 ppm pour le proton 7 et 6,33 ppm

pour les protons 5 et 6. En additionnant les aires sous les pics correspondant à chaque conformation et en faisant le ratio de chacune sur le nombre total d'adduits, ce résultat est obtenu.

En comptant l'excès de FGE, il convient de calculer la fonctionnalité moyenne f_m du BADEPO final, ceci en vue de réaliser les mélanges avec le durcisseur en conditions stœchiométriques. La formule utilisée usuellement est la suivante :

$$f_m = \frac{r_1 * {f_1}^2 + r_2 * {f_2}^2}{r_1 * f_1 + r_2 * f_2}$$

formule dans laquelle r_1 et r_2 représentent respectivement les ratio de molécule monofonctionnelle (FGE) et de molécule bifonctionnelle du BADEPO, f_1 et f_2 leur fonctionnalité.

Avec une valeur de 0,15 pour r_1 et 0,85 pour r_2, 1 pour f_1 et 2 pour f_2, la fonctionnalité moyenne est de 1,9. L'indice époxy obtenu est de 3,5 mol/kg.

Le spectre IRTF montre la présence des groupements éthers liés aux adduits de DIELS-ALDER désirés après synthèse à 1185 cm^{-1}. Les groupements cétones des maléimides et les éthers des cycles époxy sont également présents à 1654 cm^{-1} et 915 cm^{-1} respectivement. Il est important de noter que le pic de la liaison C-H du C de la double liaison C=C de la fonction maléimide n'apparaît pas à 700 cm^{-1}, ce qui montre que la consommation des fonctions maléimides est totale dans la synthèse (Tableau 7, Figure 62) :

Nombre d'ondes (cm^{-1})	**Vibration**	**Nature**
915	Vibration de valence C-O éther aliphatique époxy	Cycle époxy
1185	Vibration de valence C-O éther aromatique	Ether cycloadduit
1654	Vibration de valence C=O	Cétones Maléimide

Tableau 7 : Correspondance des bandes d'absorption du BADEPO

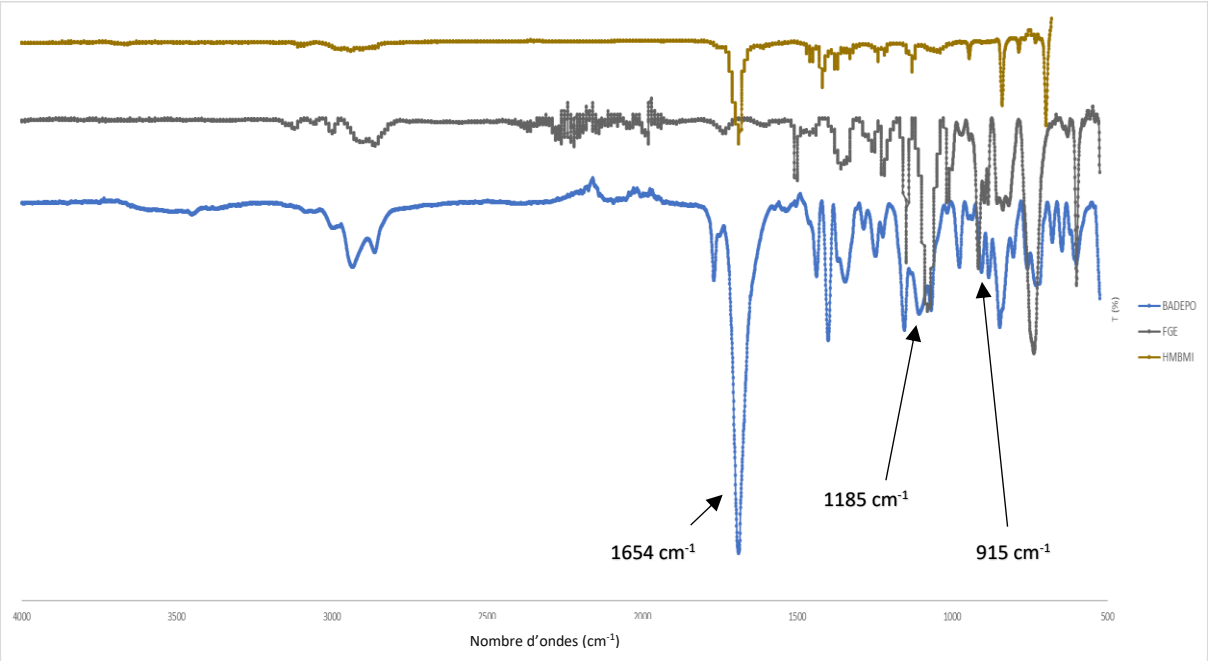


Figure 62 : Spectre IRTF du prépolymère époxy BADEPO

2.3. CHOIX DES AGENTS GONFLANTS

Le choix des agents gonflants utilisés dans l'étude de cette thèse repose sur deux critères. En plus de ne pas être toxiques pour les opérateurs, le critère qui va permettre de combiner les phénomènes de réversibilité chimique du réseau et de moussage de la matière, en vue de la démontabilité de l'adhésif final, repose sur la compatibilité des plages de températures de réaction de DIELS-ALDER/rétro-DIELS-ALDER et de dégradation de l'agent gonflant.

2.3.1. Toxicité des gaz de dégradation

Après avoir pris en compte la plupart des possibilités conventionnelles existantes quant au choix d'agent gonflant chimique, une liste de candidats potentiels qui respectent notre premier critère de dégagement de gaz de dégradation non toxiques [117] a été établie:

- Le p-toluene sulfonylhydrazide (TSH) : évaporation exothermique de N_2 et de H_2O
- Le p,p-oxybis benzène sulfonylhydrazide (OBSH) : évaporation exothermique de N_2 et de H_2O
- Le 5-phényl tétrazole (5PT) : évaporation endothermique de N_2
- L'acide citrique : évaporation endothermique de CO_2 et de H_2O
- Le bicarbonate de potassium : évaporation endothermique de CO_2 et de H_2O
- Le bicarbonate de sodium : évaporation endothermique de CO_2 et de H_2O

2.3.2. Température de dégradation des agents gonflants

Deux possibilités concernant l'énergie de dégradation de l'agent gonflant s'offrent à l'étude :

La dégradation de l'agent gonflant peut être endothermique, elle absorbe de la chaleur. Cela signifie que, de facto, le système global se refroidit et donc sa viscosité augmente, ce qui a tendance à empêcher l'expansion des bulles. Dans ces conditions, il faut alors que les plages de températures des réactions de rétro-DIELS-ALDER et de dégradation de l'agent moussant soient très proches voire confondues pour que le système puisse mousser.

En revanche, si la dégradation de l'agent gonflant est exothermique, cette réaction libère alors de la chaleur. Ceci a pour effet de favoriser le moussage par une tendance du système global à perdre sa viscosité en absorbant la chaleur libérée. La plage de température de dégradation de l'agent peut alors être plus proche.

Le TSH n'est pas exploitable car sa température de dégradation se situe entre 105 et 110°C [118]. Or, dans cette zone de température, les adduits endo subissent la rDA mais se transforment en adduits exo. Aussi, l'expansion des gaz de décomposition risque d'être faible. Le 5PT n'est pas adéquat non plus car sa température de dégradation située entre 240 et 250 °C est trop haute [119]. Il en va de même pour l'acide citrique qui a une dégradation comprise entre 190°C et 250°C, ce qui représente une plage potentielle de températures bien trop large [120].

Les agents gonflants possibles sont donc l'OBSH, qui est exothermique avec une température de dégradation comprise entre 130 et 140°C [121], et le bicarbonate de sodium dont le pic maximal de dégradation endothermique est situé vers 150°C [120]. De plus, leur température de dégradation est proche du pic de la seconde réaction de rétro-DIELS-ALDER selon les résultats de DSC obtenus avec le BADEPO seul.

2.3.3. Agents gonflants retenus

Le choix s'est porté sur le bicarbonate de sodium (BS) et le bicarbonate de potassium (BP) qui, en se dégradant sous l'effet de la température, libère de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone suivant les réactions chimiques suivantes :

$$2\ NaHCO_{3\ poudre} \rightarrow Na_2CO_{3\ solide} + CO_{2\ gaz} + H_2O_{gaz}.$$

$$2\ KHCO_{3\ poudre} \rightarrow K_2CO_{3\ solide} + CO_{2\ gaz} + H_2O_{gaz}.$$

En effet, ce double choix s'explique d'une part par la présence de deux plages de températures de dégradation complémentaires qui se suivent en se chevauchant légèrement et par une enthalpie de dégradation deux fois et demi plus importante pour le BP par rapport au BS d'autre part (Figure 63). L'effet recherché est l'amplification de la porosité par cette combinaison. De plus, les températures de dégradation sont supérieures à celles des réactions de rétro-DIELS-ALDER de l'adhésif qui sont mesurées en chapitre 3.

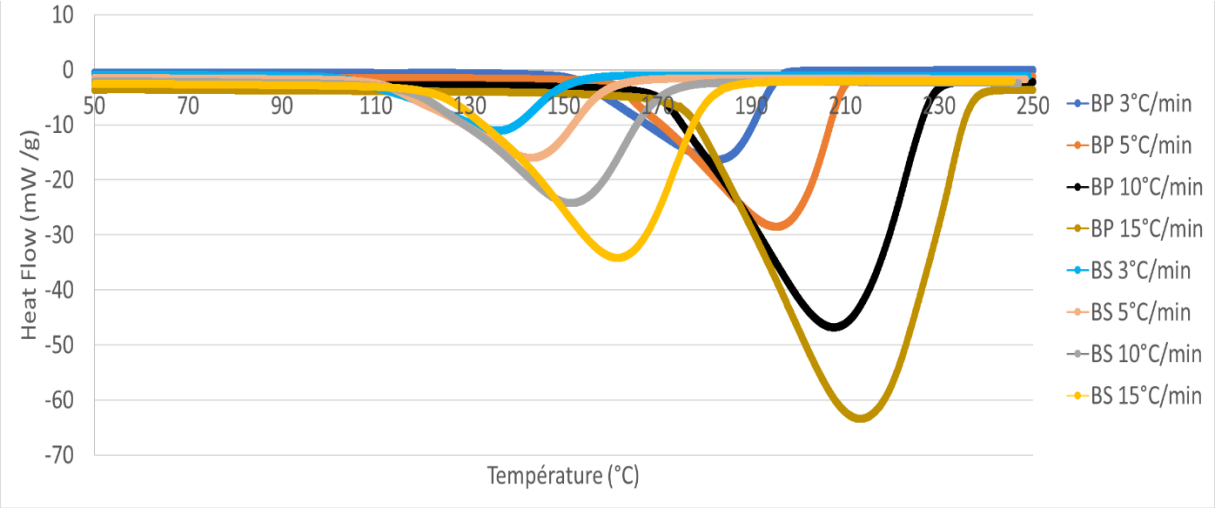


Figure 63 : DSC : Dégradation des agents gonflants BS (couleurs claires) et BP (couleurs foncées) selon différentes rampes de températures

2.4. PRÉPARATION DE L'ADHÉSIF

L'adhésif époxy-amine est formé par la réaction de réticulation entre les fonctions oxiranes du BADEPO et les fonctions amines du durcisseur Isophorone diamine (Figure 64). De manière générale, trois réactions interviennent lors de la réaction époxy-amine, la réaction principale étant l'addition de l'amine primaire sur les fonctions oxiranes. Les 2ème et 3ème réactions font intervenir l'amine secondaire formée par la première réaction, celle-ci étant moins réactive que l'amine primaire avec les fonctions époxy.

Dans le cas de notre étude, cette réaction est réalisée en conditions stœchiométriques, sans solvant et sous l'effet de la température.

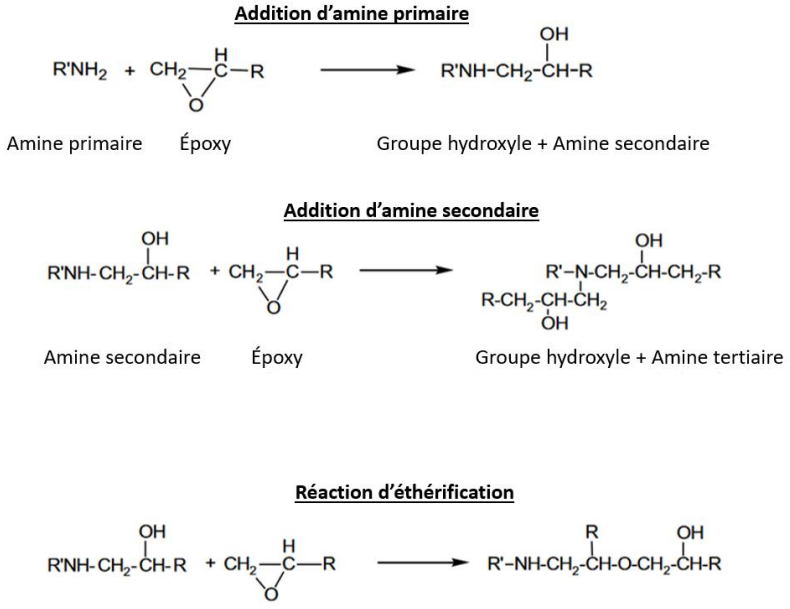


Figure 64 : Réaction époxy-amine [122]

Le taux de conversion théorique au point de gel peut être calculé par la relation de Macosko-Miller [123] :

$$p_{gel} = \sqrt{\frac{1}{(f_m - 1)(g - 1) * r}}$$

Avec r le rapport stœchiométrique des fonctionnalités époxy/amine, f_m la fonctionnalité moyenne du BADEPO, g la fonctionnalité du durcisseur amine et p_{gel} le taux de conversion. Le résultat obtenu dans les conditions de l'étude (f_m=1,92, g=4 et r=1) est un taux de conversion théorique de 0,60 au point de gel. Il aurait été de 0,58 sans l'excès de FGE dans le mélange.

2.5. CONCLUSIONS SUR LES MATIÈRES UTILISÉES

Pour répondre à l'objectif de ce travail de thèse, un prépolymère époxy thermosensible basée sur la chimie de DIELS-ALDER est synthétisée à partir d'un diène, le FGE, et d'une molécule diénophile difonctionnelle, la HMBMI, synthétisée au laboratoire. La résine comporte les deux types de conformation des adduits de DIELS-ALDER, à savoir les formes « endo » et « exo ». Comme cela a été écrit dans le chapitre 1, la conformation « endo » est celle qui est la moins stable en température et donc représente l'élément limitant du projet.

Pour faire réticuler la résine thermosensible, un durcisseur « Isophorone Diamine » a été choisi en raison de sa forte réactivité à température ambiante et de sa structure cycloaliphatique qui peut fournir de très bonnes propriétés mécaniques potentielles.

Enfin, les bicarbonates de sodium et de potassium ont été choisis comme agents gonflants pour la compatibilité de leurs plages de température de dégradation avec celle de la réaction rDA et de l'innocuité des gaz émis (H_2O et CO_2).

3. CONCLUSIONS

Concernant les matériaux utilisés, c'est une formule adhésive de type époxy-amine qui est finalement utilisée dans cette étude. En effet, cette famille de formules est réputée comme résistante à un milieu corrosif et agressif tel que l'eau de mer par exemple pour parler du cahier des charges potentiel de l'étude. De plus, ces formules ont déjà été étudiées dans le cadre de l'utilisation de la chimie réversible via la chimie de DIELS-ALDER. La formule, dont la réversibilité chimique sera finalement portée par le prépolymère époxy, a été entièrement caractérisée par RMN-H et IRTF.

Deux agents gonflants chimiques ont été sélectionnés pour le moussage, du bicarbonate de sodium et du bicarbonate de potassium. En plus de présenter l'avantage de ne pas dégager de gaz toxiques pendant leur dégradation, ils offrent également la possibilité d'être associés en double agent gonflant afin d'augmenter la puissance du moussage et donc, potentiellement, de l'écartement de la matière au moment où il faudra démonter l'adhésif, rendant plus facile cette action pour l'opérateur éventuel. Enfin, comme il le sera montré dans les différents chapitres de cette thèse, leurs températures de dégradation interviendront plus haut que les températures de rétro-DIELS-ALDER.

Au moment d'écrire le sujet de cette thèse, les deux résultats considérés comme les plus importants sont le comportement observé de la formule adhésive en service du point de vue des performances mécaniques d'une part et son comportement de ce même point de vue après moussage d'autre part. Ainsi, une fois les conditions optimales de travail déterminées par des caractérisations thermiques et rhéologiques, ces performances seront mesurées par essais de cisaillement. Dans l'objectif de « récupérer » la surface du substrat dans un état le plus proche possible d'avant son utilisation sur assemblage, le moussage sera étudié à travers la confection d'échantillons dans un moule avec la mise en place de différents paramètres procédés.

CHAPITRE III : ÉTUDE DE THERMORÉVERSIBILITÉ DE L'ADHÉSIF ÉPOXY-AMINE

INTRODUCTION

L'étude bibliographique a montré que les adhésifs époxy possèdent de nombreuses caractéristiques intéressantes telles qu'une excellente résistance chimique, des propriétés d'isolation électrique, une forte adhésion et une résistance à la chaleur, ainsi que de bonnes propriétés mécaniques [124]. Ainsi, en plus d'être utilisés comme adhésifs structuraux, ils ont trouvé une utilisation répandue dans de nombreuses applications, notamment les peintures et les revêtements, l'encapsulation, les matériaux de moulage, les composés d'empotage et les composites renforcés de fibres. Ils sont chimiquement compatibles avec la plupart des substrats tels que les métaux et les céramiques.

Après réticulation, les adhésifs époxy forment des réseaux réticulés insolubles et infusibles, qu'il est très difficile, voire impossible, d'éliminer complètement sans endommager les substrats. Pour contourner ce problème, des liaisons thermiquement ou chimiquement dégradables doivent être incorporées dans la structure du prépolymère époxy afin de permettre la dégradation du réseau polymère réticulé et l'élimination de l'adhésif une fois qu'il ait rempli sa fonction [124]. La solution retenue est la réaction rétro-DIELS-ALDER (rDA) ([125],[71],[126]).

Dans ce travail, une formule époxy-amine est finalement choisie en raison du cahier des charges imposé qui vise à mettre en service le produit dans des conditions marines sur des coques de bateaux. Ainsi, la thermoréversibilité du produit est portée par le prépolymère époxy qui est synthétisée selon le principe de la chimie de DIELS-ALDER, c'est-à-dire avec des liens thermosensibles sous forme d'adduits qui s'assemblent et se séparent de manière infinie sous l'effet de la température. Les différents réactifs mis en jeu dans l'étude ont été exposés dans le chapitre 2, après avoir fait un inventaire des différentes formules chimiques possibles et connues de la littérature dans le chapitre 1. Le durcisseur, Isophorone Diamine, est choisi en raison de sa forte réactivité et de sa petite taille moléculaire afin d'augmenter la densité du réseau polymère au maximum et ainsi tenter de maximiser les propriétés mécaniques finales de l'adhésif désiré.

Ce chapitre va porter sur l'étude des propriétés de réversibilité du BADEPO après sa synthèse et des caractéristiques physico-chimique de l'adhésif (BADEPO et durcisseur). En effet, le phénomène de rétro-DIELS-ALDER doit être maîtrisé au maximum pour éviter son impact sur la bonne réticulation de l'adhésif. D'éventuels autres phénomènes doivent également être étudiés tels que la réaction d'addition de Michael.

1. ÉTUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DU BADEPO

1.1. CARACTÉRISATION DU BADEPO PAR DSC

On rappelle, en premier lieu, que le BADEPO est synthétisée par réaction de DIELS-ALDER entre une molécule HMBMI et une molécule de FGE commerciale. Les synthèses de l'HMBMI, réalisée en laboratoire, ainsi que celle du BADEPO sont détaillées dans le chapitre 2.

Le thermogramme DSC du prépolymère BADEPO, réalisé à une rampe de température de 3°C/min de 25°C à 240°C, est montré dans la Figure 65.

La légère signature endothermique entre 25°C et 100°C peut s'expliquer par plusieurs phénomènes. La première est l'évaporation des FGE présents en excès - 15% molaire - pour garantir la consommation de l'ensemble des fonctions maléimides lors de sa synthèse (Chapitre 2). La Figure 65 représente également le pic endothermique d'évaporation des monomères FGE.

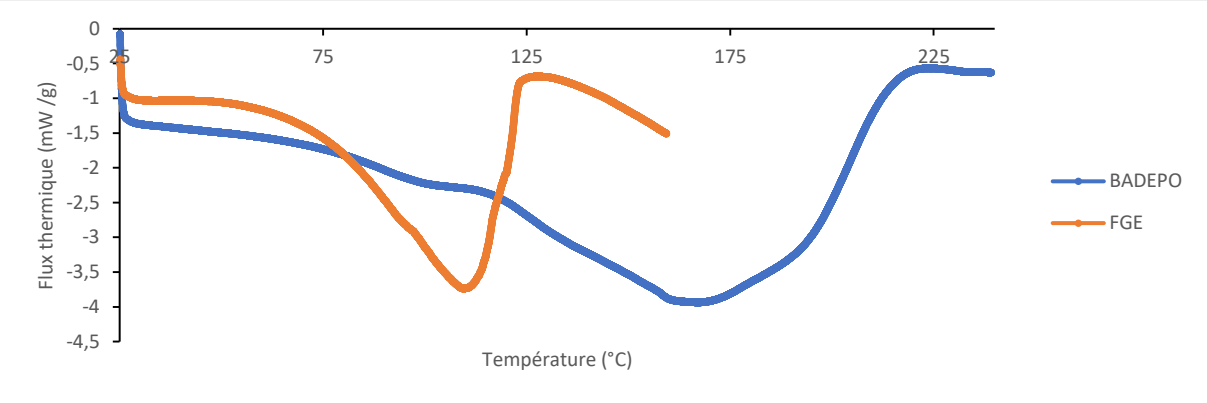


Figure 65 : Thermogrammes DSC BADEPO (bleu) et FGE (orange), 3°C/min de 25 à 240°C, azote

L'évaporation du FGE débute vers 40°C pour avoir une cinétique maximale autour de 80°C avec un pic d'évaporation endothermique maximum proche de 110°C et se termine vers 125°C. L'écart de température d'évaporation correspond clairement au premier phénomène légèrement endothermique entre 40°C et 100°C observé sur le comportement thermique du prépolymère BADEPO. A partir de 100°C, le premier phénomène endothermique témoigne d'une réaction rDA des 18,8% d'adduits de conformation "endo", moins stables en température que les adduits de conformation "exo" [54]. Le phénomène exothermique suivant (pic vers 120°C) montre que les adduits « endo » séparés par rDA se reforment directement en adduits de forme « exo ». Ensuite, les produits réactifs (HMBMI et FGE) sont régénérés car tous les adduits des adduits "exo" se séparent entre 130 et 140°C par réaction rDA [127]. De plus, ce dernier phénomène endothermique peut être en partie attribué à la fusion hautement endothermique des molécules de HMBMI piégées dans le mélange jusqu'alors et régénérées à partir des adduits lors de la réaction rDA (Figure 66).

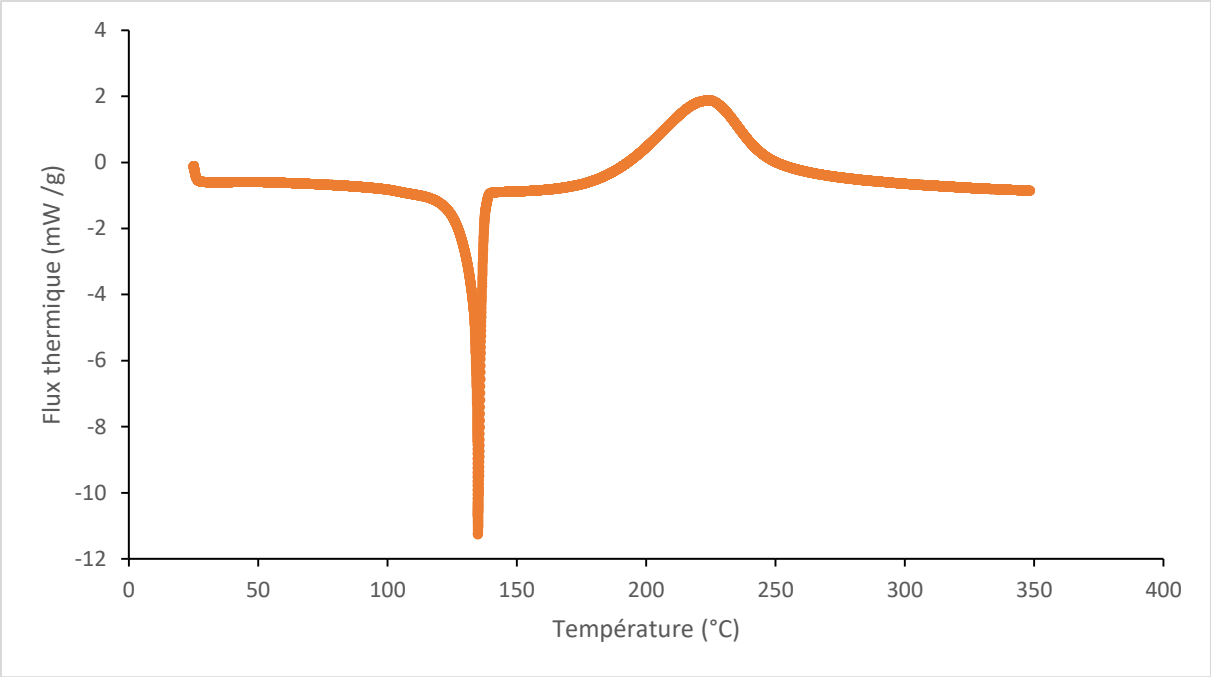


Figure 66 : Thermogramme DSC : Hexaméthylène Bismaléimide (HMBMI), 3°C/min de 25°C à 350°C, azote

En effet, le pic de fusion des molécules de HMBMI se situe vers 140°C, ce qui correspond à la réaction rDA des adduits « exo ». Le pic endothermique final est atteint vers 160°C (Figure 65). Enfin, la montée exothermique au dessus de 160°C peut être attribué à la fin de l'évaporation du FGE, mais aussi à une homopolymérisation exothermique des fonctions maléimides présentes dans le mélange [128], au moins partiellement.

1.2. ANALYSE THERMOMÉCANIQUE DU BADEPO

Pour aller plus loin dans l'identification des phénomènes lors de l'échauffement du BADEPO, ses propriétés viscoélastiques ont été déterminées en fonction de la température en mode dynamique à une fréquence de 1 Hz et à 1% de déformation appliquée. La Figure 67 présente les données enregistrées entre 25°C et 180°C avec une vitesse de chauffe de 3°C/min. Tout d'abord, il faut noter que les capteurs de couple ne sont plus opérationnels et sensibles aux modules viscoélastiques quand les valeurs sont inférieures à 0,1 Pa.

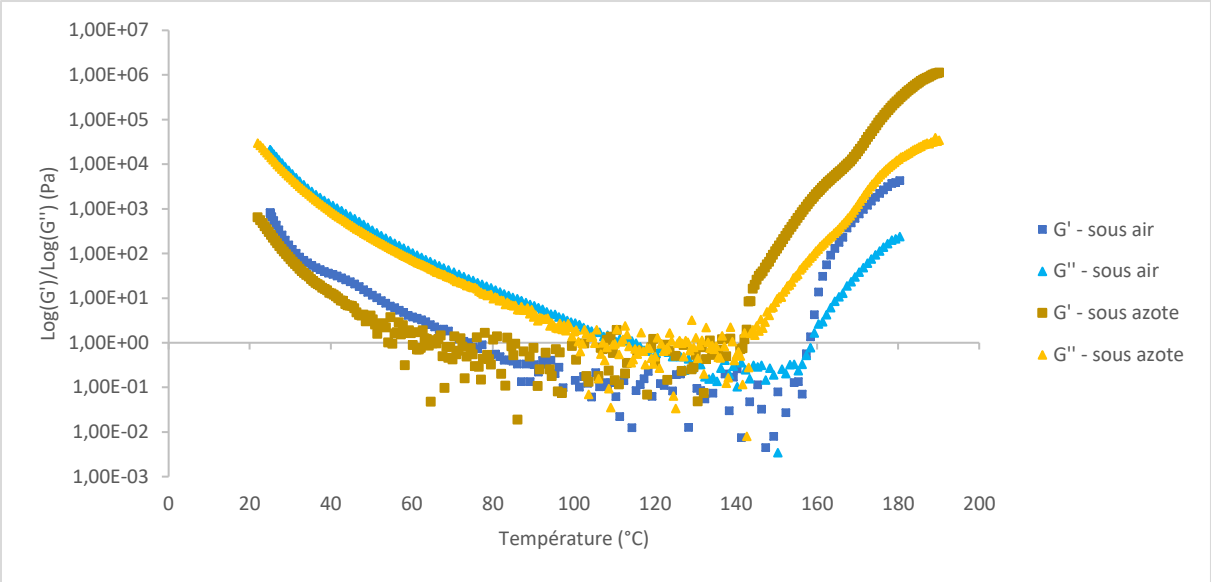


Figure 67 : Analyse thermomécanique du prépolymère BADEPO en fonction de la température, 3°C/min de 25°C à 180°C, f = 1 Hz, γ = 1%, air et azote

Le BADEPO se caractérise par des valeurs faibles de G' et G'' et le caractère visqueux est prédominant (G'' > G') jusqu'à 130°C avec une première forte décroissance au fur et à mesure que la température augmente du fait de la mobilité thermique. Ensuite le signal bruité suivi de la perte de signal sur les modules élastiques et visqueux sont liés à la séparation des adduits « endo » par rDA reformés directement en adduits de forme « exo ». Après cela, l'ensemble des adduits "exo" se séparent jusqu'à 140/150°C comme montré en DSC (Figure 65).

Enfin, à haute température entre 160°C et 180°C (Figure 67), G' et G'' augmentent fortement avec G' > G''. Ce comportement se produit également sous azote. Cela pourrait être dû à l'homopolymérisation des groupes époxy et à l'homopolymérisation du maléimide comme suggéré par le pic exothermique sur le thermogramme de la maléimide (Figure 66).

Pour comprendre la transformation chimique du BADEPO lors des chargements thermiques, des analyses FTIR ont été effectuées dans la section suivante.

1.3. CARACTÉRISATION DU BADEPO EN IRTF

Le spectre FTIR de BADEPO rapporté dans le chapitre 2 montre la présence des groupes éther des adduits de DIELS-ALDER à 1185 cm^{-1}. Les groupements cétones des maléimides et les éthers des cycles époxy sont également présents à 1654 cm-1 et 915 cm-1 respectivement. Il est important de noter que les vibrations d'étirement C-H de l'anneau maléimide n'apparaissent pas à 695 cm^{-1}, assurant la pleine consommation des fonctions maléimides. L'évolution de la composition chimique du prépolymère BADEPO lors du chauffage est réalisée par IRTF en mode ATR.

L'échantillon est placé sur une plaque à température contrôlée et les spectres sont enregistrés à différentes températures pendant le chauffage à 3°C/min de 25 à 180°C. La Figure 68 rassemble les spectres à 25°C, 70°C, 90°C, 110°C, 130°C, 145°C, 160°C et 180°C. Il se concentre sur la bande correspondant aux vibrations d'étirement C-H du cycle maléimide [129]. L'augmentation de l'amplitude de la bande à 695 cm-1 est liée à la réaction rDA qui permet la régénération des fonctions

maléimides à partir de 110°C. Ce résultat confirme que la diminution de G' est due à la rétro réaction de DIELS-ALDER (Figure 67).

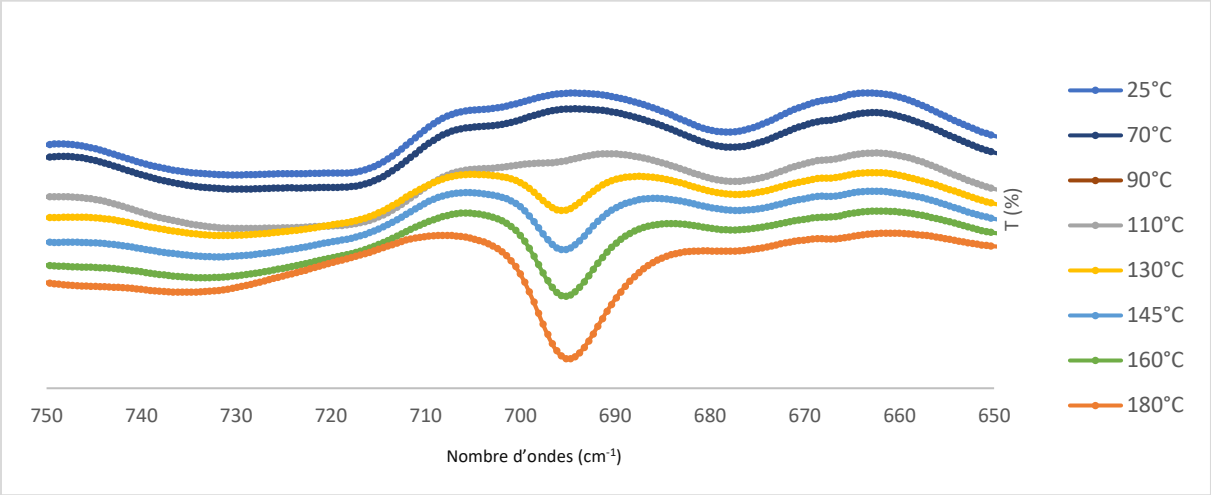


Figure 68 : IRTF : Vibrations d'étirement C-H de l'anneau maléimide du BADEPO pendant le chauffage, 3°C/min de 25°C à 180°C, air

De plus, un fort élargissement de la bande autour de 3500 cm^{-1} attribuée à la vibration d'étirement des liaisons OH (Figure 69) apparaît à 180 °C [130]. L'apparition de cette bande à une température supérieure à 160°C confirme l'homopolymérisation des fonctions oxirannes présentes après rDA ([131], [132], [133]).

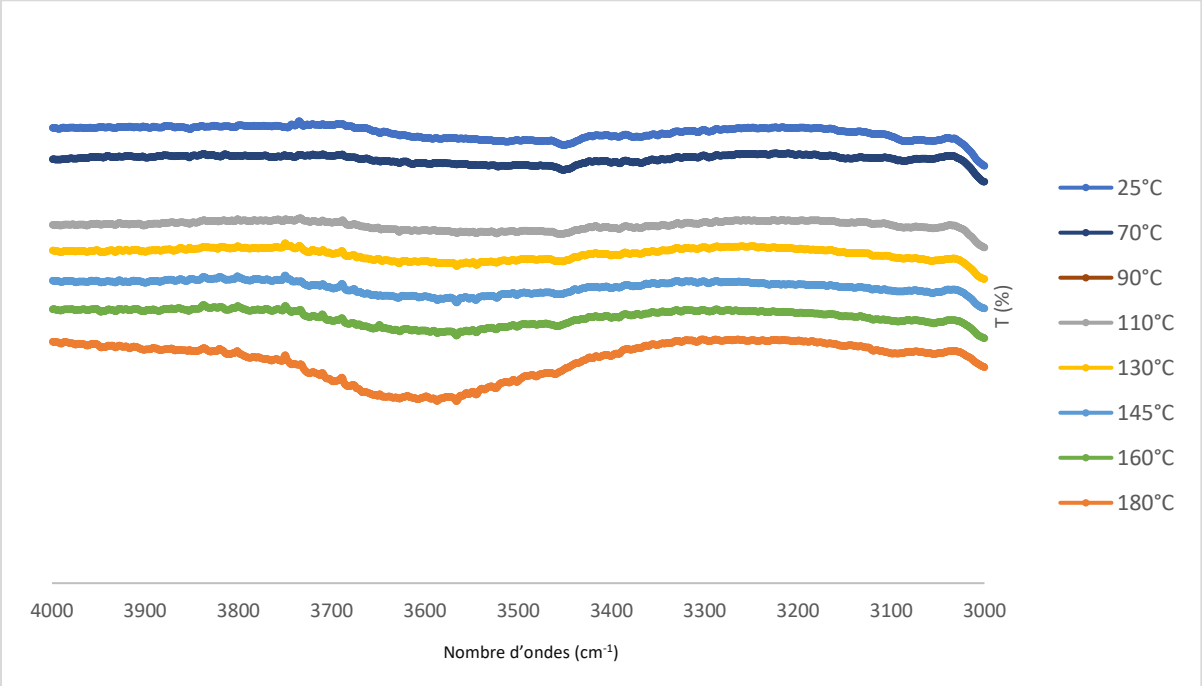


Figure 69 : IRTF : Bandes de liaisons OH du BADEPO, 3°C/min de 25°C à 180°C, air

2. ÉTUDE DE LA RÉACTION ENTRE LA RÉSINE BADEPO ET LE DURCISSEUR IPDA

Comme expliqué dans l'introduction, l'objectif principal est de qualifier et de quantifier les différents phénomènes chimiques et physiques qui pourraient apparaître lors de la réaction de chauffage entre le BADEPO et l'IPDA amine. L'approche expérimentale a combiné des analyses thermiques et chimiques. Ensuite, les réponses thermomécaniques du système BADEPO/IPDA pendant la réaction de durcissement et les réponses dynamiques en fréquence après durcissement ont été réalisées.

2.1. ÉTUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE L'ADHÉSIF PAR DSC

L'étude du système BADEPO-IPDA est d'abord réalisée par des essais anisothermes. Une quantité stoechiométrique d'IPDA par rapport aux fonctions oxiranne a été ajoutée dans le prépolymère BADEPO et agitée à température ambiante. La Figure 70 montre le thermogramme DSC correspondant, réalisé sous azote à 3°C/min de 25°C à 300°C.

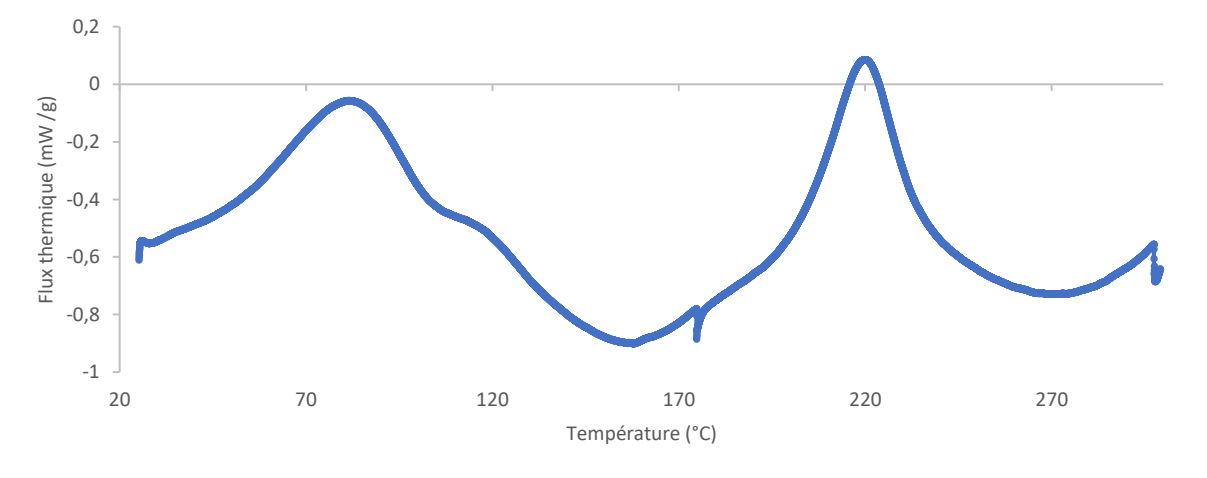


Figure 70 : Thermogramme DSC : réticulation mélange BADEPO/IPDA, 3°C/min de 25°C à 300°C, azote

Le premier signal exothermique détecté à partir de la température ambiante est la signature de la réaction de réticulation BADEPO/IPDA. Le flux thermique qui commence à augmenter à température ambiante et atteint un maximum autour de 80°C, diminue ensuite à cause des trois phénomènes suivants précédemment détaillés : i) la rétro-DIELS-ALDER endothermique, ii) l'évaporation de l'excès de FGE, iii) la température de fusion des molécules de HMBMI régénérées par la réaction rDA.

Dans le même temps, la réaction de Michael (Figure 71) peut avoir lieu entre les fonctions amines de l'IPDA n'ayant pas encore réagi cinétiquement avec les cycles oxiranne du BADEPO et les fonctions maléimides régénérées après réaction rétro-DIELS-ALDER [48]. L'occurrence de la réaction de Michael a été vérifiée en effectuant une analyse DSC à 3°C/min de 25°C à 240°C (Figure 72). Le pic exothermique de la réaction de Michael dans un mélange HMDMI-IPDA est observable en dessous de 40°C. Il existe clairement une compétition entre la réticulation chimique époxy/amine et la réaction maléimide/amine.

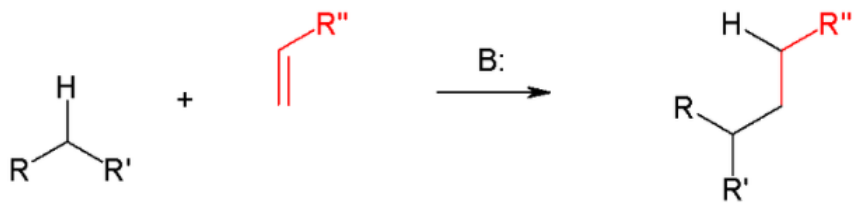


Figure 71 : Réaction de Michael [135]

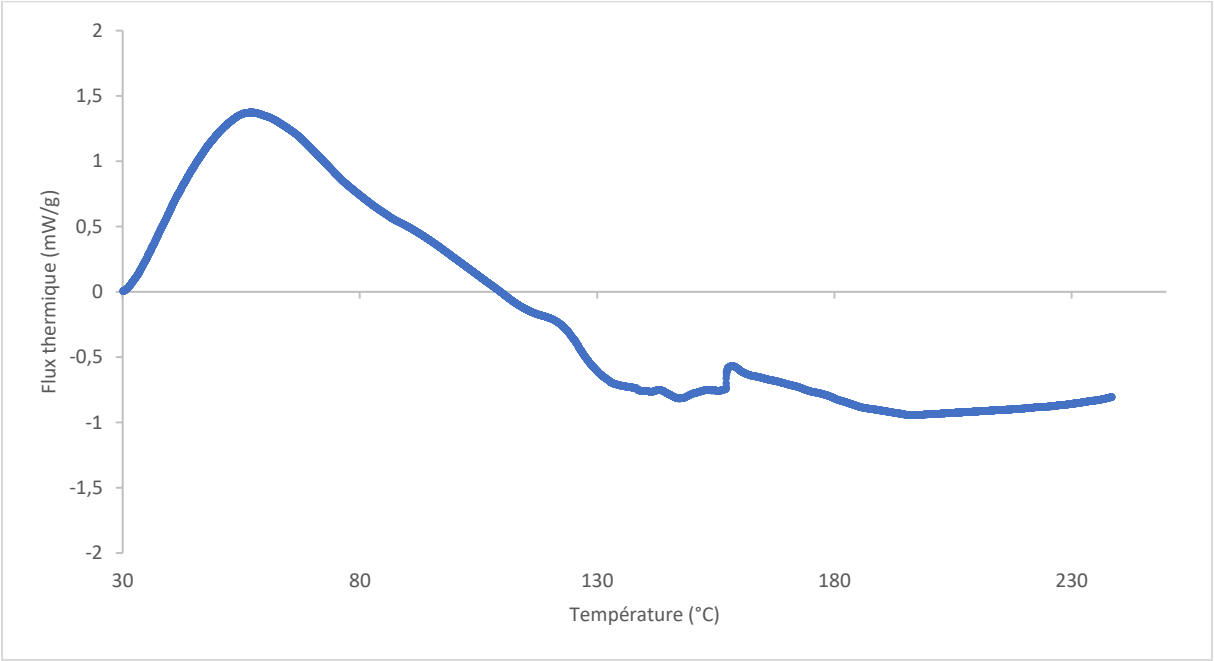


Figure 72 : Thermogramme DSC : réaction de Michael entre HMBMI et IPDA, 3°C/min de 25 à 240°C, azote

De plus, un nouveau pic exothermique apparaît au-dessus de 160°C sur le thermogramme du BADEPO. Il serait du non seulement à l'homopolymérisation époxy sur le BADEPO mais également à l'homopolymérisation des fonctions HMBMI régénérées.

Pour analyser la thermoréversibilité, le mélange BADEPO-IPDA a été réticulé en DSC à 3°C/min et refroidi à 2°C/min. Ensuite, plusieurs boucles de température effectuées avec quatre vitesses de chauffage à 7°C/min et quatre vitesses de refroidissement à 2°C/min ont été effectuées sur le mélange BADEPO-IPDA réticulé. Malgré l'irréversibilité de la réaction de Michael, la forme de la signature thermique des réactions DA/rDA lors des étapes de chauffage semble inchangée après quelques boucles de température comme prévu par la littérature (Figure 73) [136], entre 30°C et 160°C.

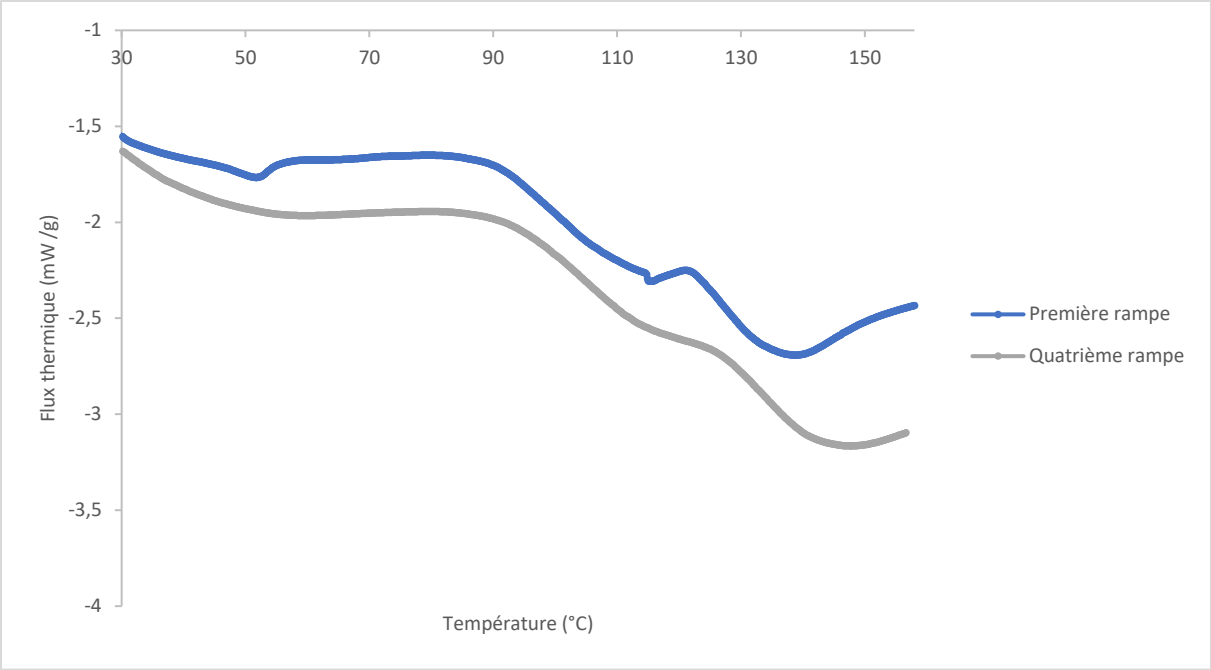


Figure 73 : Réversibilité de l'adhésif après réticulation, 7°C/min pour chaque vitesse de chauffe entre 30°C et 160°C, refroidissement : 2°C/min, azote

Ainsi, pour mieux quantifier la compétition entre la réticulation BADEPO/IPDA et la réaction d'addition de Michael entre l'amine et le maléimide, des analyses FTIR ont été effectuées. Il faut mentionner que la bande oxirane ne peut pas être utilisée pour l'étude en raison de l'excès initial de FGE dans le mélange. Les paramètres les plus pertinents à étudier sont le pic des amines primaires et le pic des maléimides centrés respectivement à 1560 et 695 cm^{-1}.

2.2. ÉTUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE L'ADHÉSIF PAR IRTF

L'évolution de la composition chimique du système BADEPO-IPDA lors du chauffage, puis du refroidissement est réalisée par IRTF en mode ATR. L'échantillon est déposé sur une plaque thermorégulée et les spectres sont enregistrés à différentes températures pendant le chauffage, puis le refroidissement à 3°C/min respectivement de 25 à 160°C et de 160°C à 25°C.

Au cours de l'étape de chauffage, les spectres FTIR du mélange BADEPO/IPDA pris à différentes températures : 25 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C et 130 °C et centrés autour de 1560 et 695 cm-1 sont regroupés sur Figure 74a et Figure 74b.

A 110°C, le pic maléimide est présent alors que les amines primaires ne sont pas encore complètement consommées par la réticulation époxy-amine commencée à température ambiante. Ensuite, cette dernière réaction est partielle avant que la réaction rDA ne se produise et que la réaction de Michael ne soit activée comme prouvé (Figure 72). La réaction rDA démarre exactement entre 100 et 110°C puisque la bande maléimide apparaît à partir de 110°C pour augmenter avec la température jusqu'à 160°C. Ensuite, la forte diminution de la bande amine primaire est due à la fois à la réaction de Michael et à la réticulation époxy-amine créant un double réseau chimique.

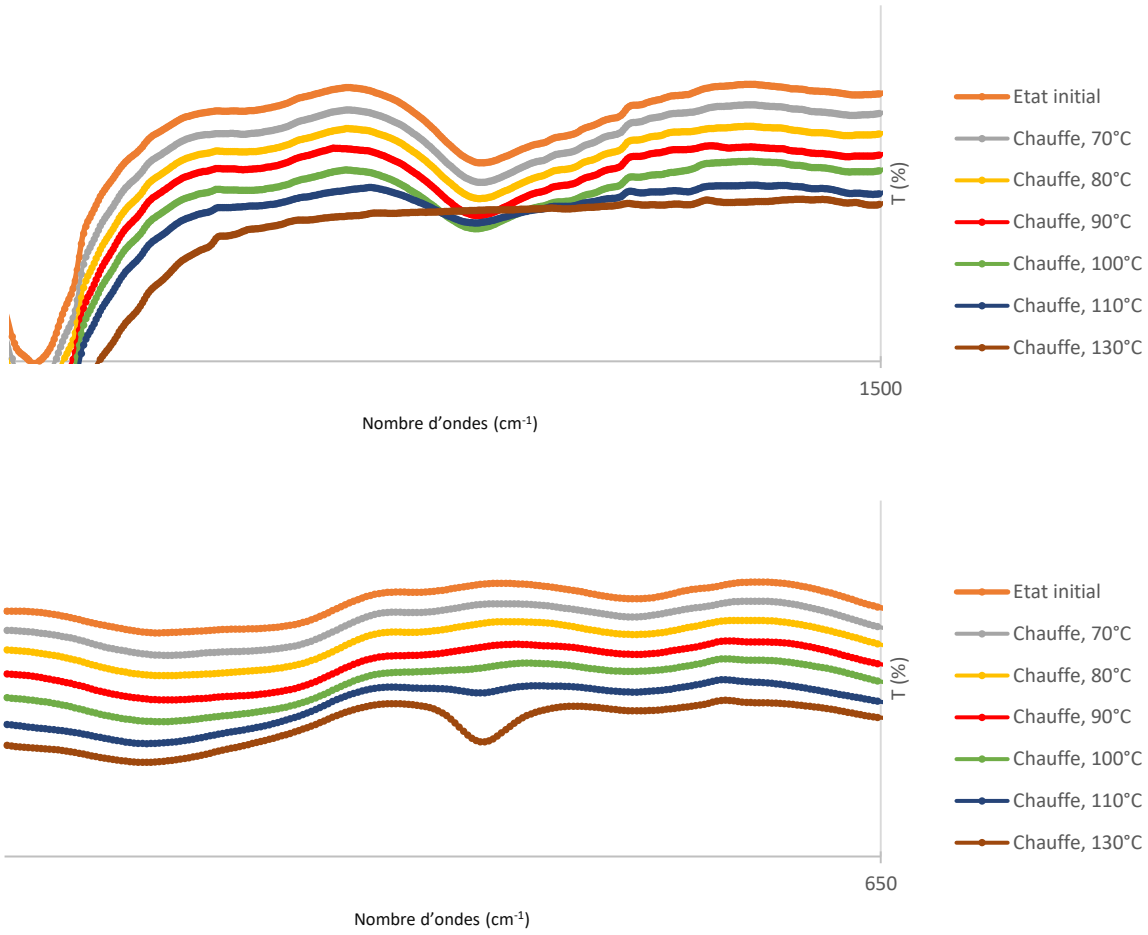


Figure 74 : FTIR : Bande amine primaire (a) et bande maléimide (b) à différentes températures pendant le chauffage entre 25°C et 160°C à 3°C/min, air

Il faut mentionner que la réversibilité chimique de la chimie de DIELS-ALDER ne peut pas être celle attendue car la réaction de Michael a également lieu. Deuxièmement, les taux de conversion de l'époxy-amine et de Michael sont inconnus en raison de leur compétition à haute température.

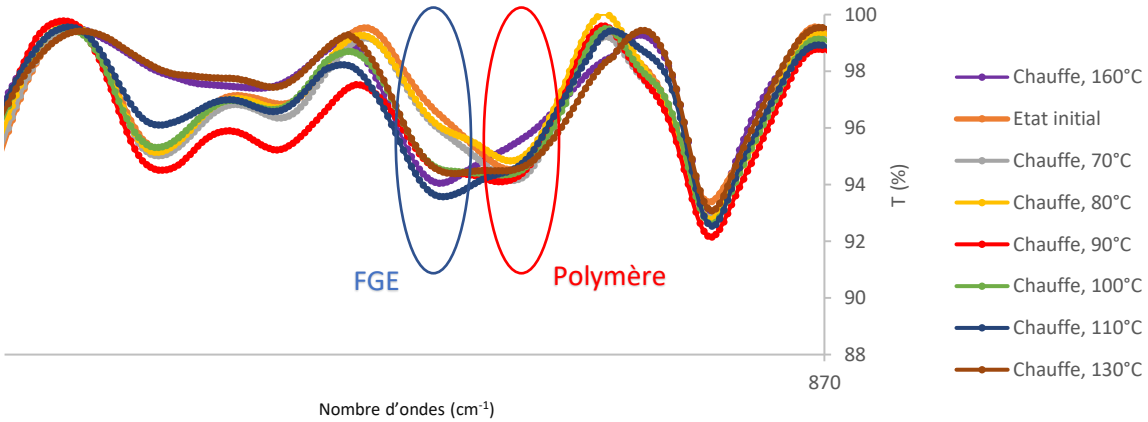


Figure 75 : IRTF : Mélange BADEPO/IPDA : Evolution des pics des fonctions époxy (906 cm^{-1} en rouge et 915 cm^{-1} en bleu) en fonction de la température en chauffe, 3°C/min de 25°C à 160°C, air

Enfin, il n'est pas non plus possible de quantifier la quantité de fonctions époxy qui ont été consommées dans la compétition précitée. En effet, un double pic se présente au niveau des oxirannes du mélange (Figure 75). On distingue alors deux cas :

- Premièrement, le pic à 906 cm^{-1} est attribué à ce que l'on peut qualifier de fonctions époxydes « liées », c'est-à-dire le FGE qui est lié à l'HMBMI
- Deuxièmement, le pic à 915 cm^{-1} est assimilé aux fonctions époxy dites « libres », désignant le FGE en excès ou libéré par rDA.

En effet, on remarque que, durant la chauffe, les fonctions époxy liées dominent entre l'état initial et 80°C car la rDA ne s'est pas encore déroulée, et donc il n'y a que l'excès de FGE qui est libre, ce qui est très peu en proportion. En revanche, à partir de 90°C, la tendance commence à s'inverser avec le début de la rDA des adduits « endo », ce qui explique l'équilibrage entre les deux pics à 90°C et 100°C.

Les adduits « endo » sont tous libérés à 110°C et 120°C car le pic à 915 cm^{-1} domine à cette température, s'en suit un rééquilibrage des deux pics à 130°C car la DA de la majorité des adduits « endo » se déroule pour se transformer en adduits « exo » pour se séparer de nouveau à partir de 140°C et donc redonner un pic des époxy libres dominant.

Ces résultats sont parfaitement cohérents avec les résultats obtenus en DSC concernant le comportement en température du mélange BADEPO/IPDA (Figure 70). Ces interprétations sont validées par le comportement de ce double pic époxy en refroidissement (Figure 76).

En effet, jusqu'à la redescente à 130°C, le pic des époxy libres domine car les adduits sont séparés. Le début des réactions de DA en refroidissement intervient vers 110°C quand les deux pics s'équilibrent pour laisser place au pic des époxy liés au fur et à mesure du refroidissement.

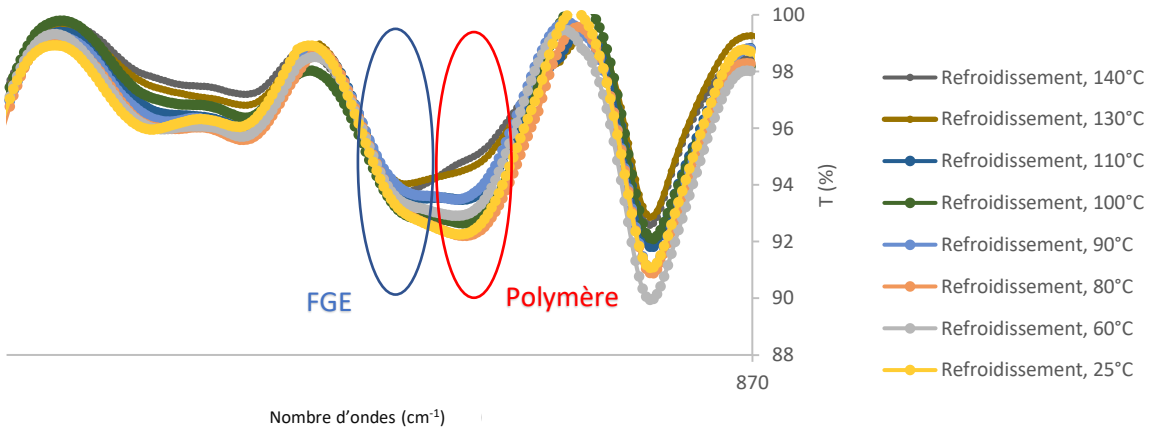


Figure 76 : IRTF : Mélange BADEPO/IPDA : Evolution des pics des fonctions époxy (906 cm^{-1} en rouge et 915 cm^{-1} en bleu) en fonction de la température en refroidissement après chauffe, 3°C/min de 160°C à 25°C, air

Pour quantifier les conséquences de ce cycle de chauffe/refroidissement sur la dynamique macromoléculaire, des analyses thermomécaniques sur le mélange BADEPO/IPDA non polymérisé ont été réalisées lors de la polymérisation et du refroidissement.

2.3. ANALYSE THERMOMÉCANIQUE DE L'ADHÉSIF PAR RHÉOLOGIE

Des analyses dynamiques thermomécaniques en configuration cuvette/plan sont réalisées (Figure 77), appliquant un premier chauffage à 3°C/min de 25°C à 160°C suivi d'un refroidissement à la même vitesse thermique.

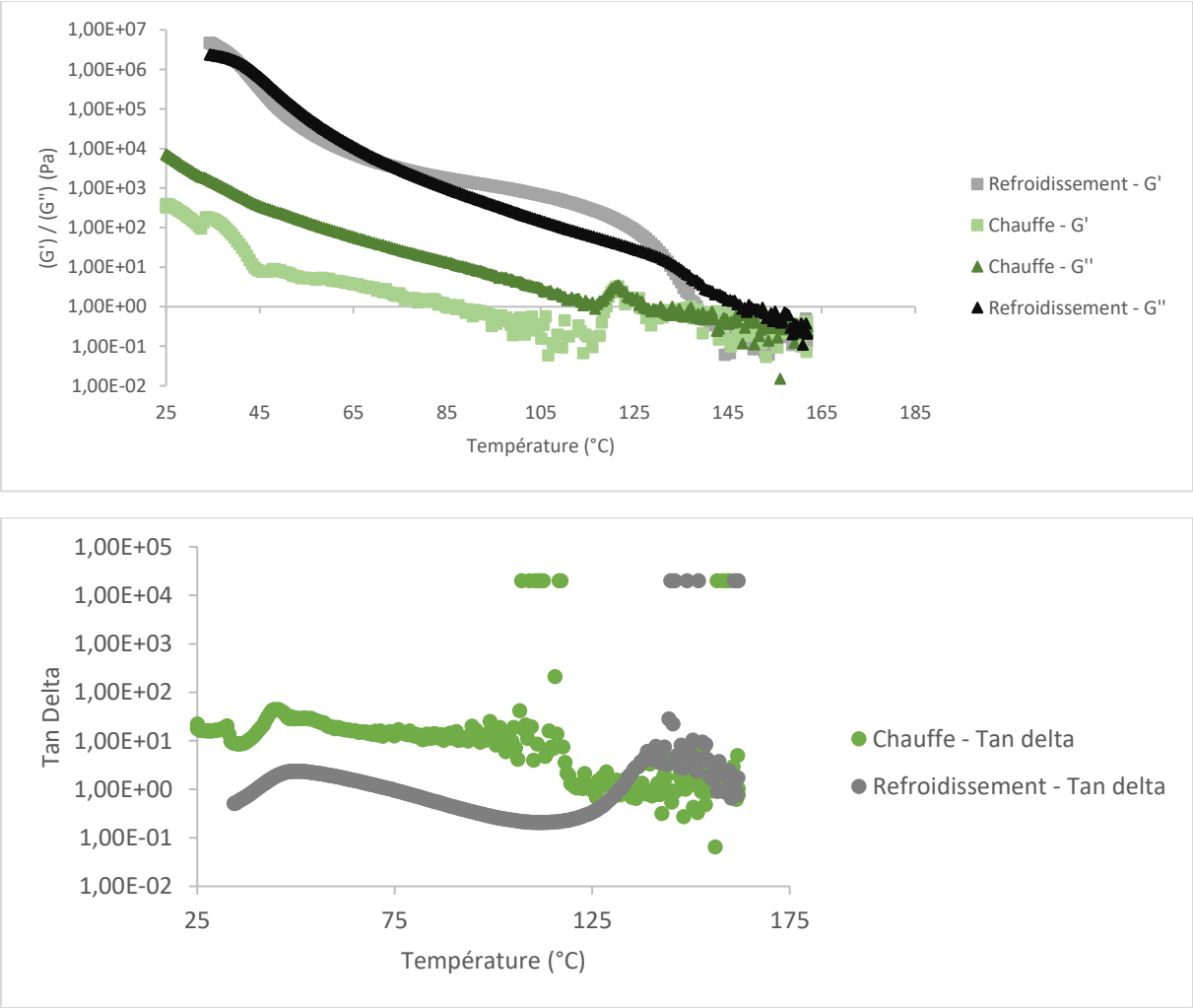


Figure 77 : Analyses thermomécaniques du mélange BADEPO/IPDA initialement cru : étape de chauffage (vert) et étape de refroidissement (gris) à 3°C/min entre 25 et 160°C, f = 1Hz, γ = 1%, air

Lors du premier chauffage on observe une baisse lente mais régulière de la valeur des modules G' et G'' mesurés lors de l'analyse thermomécanique. Ainsi, la mobilité thermique des molécules responsables de la diminution des modules jusqu'à 95°C est plus forte que la réaction de durcissement de l'époxy/amine visible par l'augmentation de la réponse viscoélastique. Le taux de conversion de la réaction de durcissement doit être faible, dans cette première étape de chauffage. Plusieurs phénomènes expliquent l'évolution de la réponse viscoélastique entre 95 °C et 160 °C. En effet, la première chute des modules élastiques et visqueux est liée à la réaction de rDA des adduits de forme « endo » présents dans le système. Dans cet état, le réseau contient des oligomères se comportant comme un liquide viscoélastique. Puis les fonctions maléimides de l'HMBMI qui induisaient des adduits

"endo" sont donc régénérées. L'augmentation des modules entre 120 °C et 155 °C s'explique par la réaction DA qui suit directement la réaction rDA des adduits « endo » pour former des adduits de conformation « exo », plus stables en température. Une deuxième réaction rDA relâche à nouveau tous les adduits juste après. En plus des événements DA / rDA entre 120 et 160 ° C, la compétition entre la réticulation époxy-amine et la réaction de Michael a également lieu, et elles sont toutes deux mécaniquement opposées à la réaction rDA (Figure 77). Cette opposition explique l'apparente stabilité des modules et conduirait à la création d'un gel viscoélastique comme en témoigne l'égalité entre les modules de stockage et de perte. Quoi qu'il en soit, les faibles valeurs de perte et de modules élastiques, respectivement autour de 1 et 0,1 Pa confirment le faible taux de conversion de la réaction de réticulation.

Lors de l'étape de refroidissement, avant 130°C, le polymère se comporte comme un liquide viscoélastique. Ensuite, le module élastique devient supérieur au module visqueux lorsque la température diminue pour revenir à un état liquide viscoélastique vers 70°C jusqu'à 40°C.

Enfin, le polymère se comporte comme un solide viscoélastique lorsque la température est inférieure à 40°C. Comme présenté précédemment, l'évolution de la composition chimique du système BADEPO-IPDA lors du chauffage, puis du refroidissement est réalisée par IRTF en mode ATR.

La Figure 78 se concentre sur l'évolution du pic de maléimide lors de l'étape de refroidissement. Les spectres IRTF du système sont pris à différentes températures : 25°C, 60°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 130°C et 140°C pendant une rampe thermique de 3° C/min de 160°C à 25°C. La perte d'intensité du pic de 695 cm^{-1} à 130°C atteste de la reformation des adduits au fur et à mesure du refroidissement induisant un comportement viscoélastique solide. Néanmoins, le pic IRTF ne disparaît pas et sa hauteur se stabilise entre 80°C et 70°C. La quantité résiduelle d'HMBMI serait due à l'évaporation du FGE possible dès 45°C limitant la quantité d'adduits reformés.

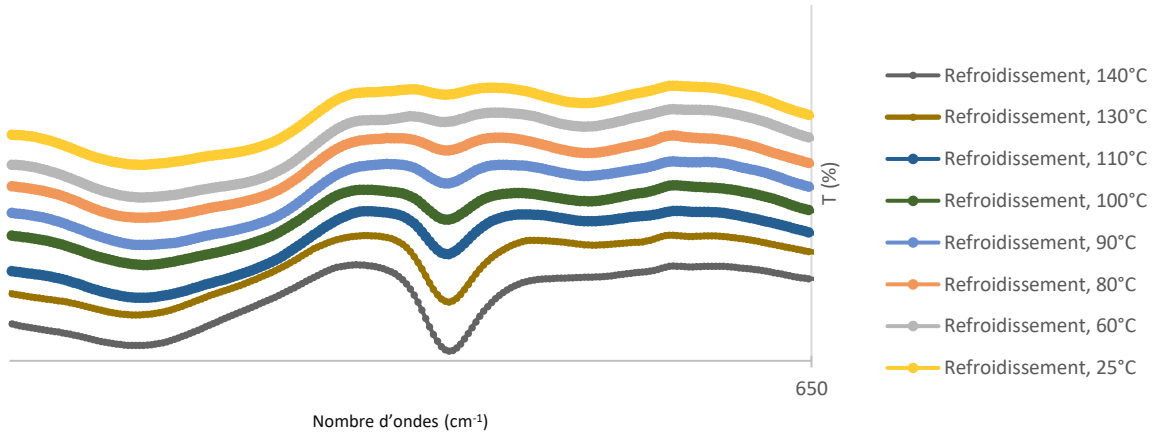


Figure 78 : FTIR: C-H Maléimide à 160°C (rouge), 140°C (gris), 130°C (marron), 110°C (bleu) et 100°C (vert), 90°C (bleu clair), 80°C (orange), 60°C (gris clair) et 25°C (jaune) pendant le refroidissement entre 160°C et 25°C à 3°C/min, air

Au cours de cette étape de refroidissement, la réaction de Michael et la réaction de réticulation entre les groupes époxy et amine ne peuvent être réalisées sans les monomères amines entièrement consommées à 120°C lors de l'étape de chauffage selon les analyses IRTF (Figure 74a). Cependant la réaction de Michael qui a lieu entre les fonctions maléimide et amine forme des liaisons de type amide ([137], [76]), et la réaction de réticulation entre les fonctions époxy et amine forme des liaisons de type alcool ([16], [138]). En présence de ces deux fonctions chimiques résultantes amides et alcools, il se produit la formation de liaisons faibles de type hydrogène ou pont OH ([139], [140],

[141]). Nous avons donc la création d'un réseau physique en partie responsable de l'augmentation des modules en plus de la perte de mobilité due à la baisse de température.

A 70°C, l'inversion des valeurs de modules lors du crossover suggérerait un comportement liquide viscoélastique improbable puisque l'adhésif se comporte comme un solide viscoélastique à des températures plus élevées et que la réaction du rétro-DIELS-ALDER est impossible lors du refroidissement.

Pour expliquer ce comportement en température du mélange, des analyses par balayage de fréquence de 0,1 à 100 rad/s (0,031 Hz à 32 Hz), à 1 % de déformation ont été réalisées à différentes températures entre 60 °C et 80 °C lors de l'étape de refroidissement et la Figure 79 montre les courbes pour 60 et 80°C.

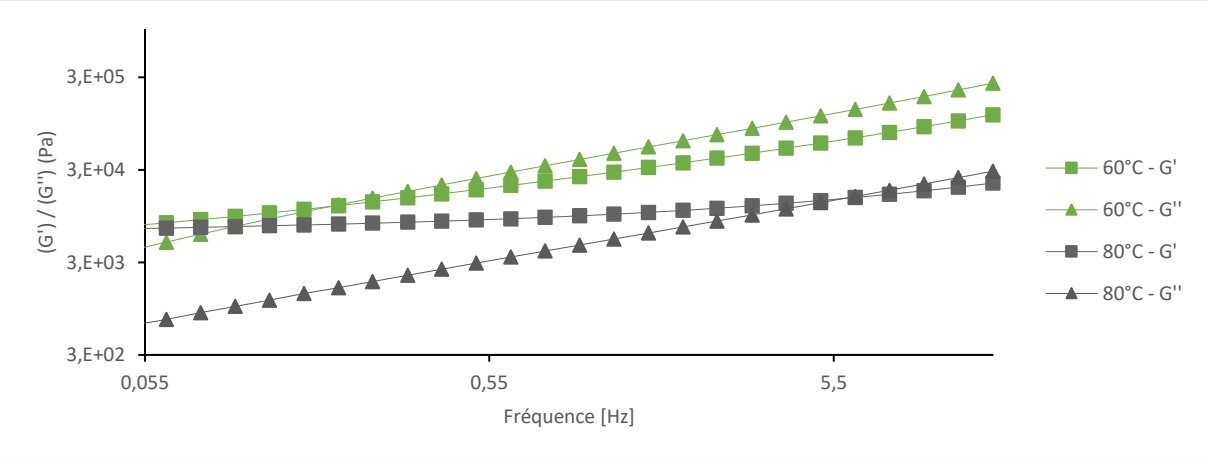


Figure 79 : Analyses par balayage de fréquence sur adhésif BADEPO/IPDA après réticulation et refroidissement à 3°C/min, de 0,1 à 100 rad/s, γ = 1%, air

Le croisement entre G' et G'' se produit pour les deux températures isothermes. Comme prévu, le croisement correspondant à G '> G '' se déplace vers une fréquence plus élevée avec la température. Alors cette superposition température/fréquence explique pourquoi, à 1 hertz (marqué à l'endroit de l'axe des ordonnées) correspondant à la fréquence imposée appliquée sur Figure 77, l'adhésif se comporte apparemment comme un liquide viscoélastique alors que son état est comme un solide viscoélastique à plus haute température.

3. CONCLUSIONS

Ce travail a porté sur l'évaluation des réponses thermiques et mécaniques d'un adhésif structural époxy/amine thermiquement démontable fabriqué en laboratoire et qui présente des fonctions basées sur la chimie de DIELS-ALDER (DA). Le BADEPO est issue de la réaction chimique entre l'hexaméthylène bismaléimide (HMBMI) comme diénophile synthétisé au laboratoire alors que le diène, le furfuryl glycidyl éther (FGE) est un composant commercial. Le durcisseur amine choisi est l'Isophorone Diamine - IPDA.

A travers une démarche scientifique progressive, plusieurs éléments ont été mis en évidence. La fonctionnalité de l'HMBMI contrôlée par RMN-H est 2 comme souhaité, et son poids moléculaire est de 277.43g.mol^{-1}. Grâce à un léger excès de diène par rapport à l'équifonctionnalité entre les fonctions diène et diénophile, la consommation des fonctions maléimide est totale lors de la formation du bisadduct EPOBAD. La fonctionnalité époxy moyenne du BADEPO est de 1,9 et le bisadduit contient 18,8% mol et 81,2% mol de forme endo et exo respectivement.

Les caractéristiques de réversibilité du BADEPO sont étudiées pour trouver les plages de température des réactions DA et rDA entre les molécules HMBMI et FGE. Pour donner les plages de température exactes, l'analyse calorimétrique seule est insuffisante en raison de la compétition entre les réponses enthalpiques de la réaction DA/rDA, l'évaporation du FGE et la fusion du HMBMI une fois régénéré par le rDA. Ainsi, ces plages de températures ont été déterminées par une approche dynamique thermomécanique en mesurant l'évolution du module de stockage en cisaillement G' du mélange et de son module de perte G".

Ensuite, la réaction chimique de cette formulation époxy avec l'IPDA comme durcisseur a été étudiée par des analyses IRTF en température, des études DSC anisothermes associées à des études thermomécaniques en mode cisaillement dynamique à plusieurs fréquences. Pendant la transition DA/rDA, un nouveau réseau chimique lié à une réaction de Michael entre les maléimides libérés et les amines libres apparaît et entre en compétition avec la réticulation époxy/amine pendant le chauffage. De plus, ni la réaction de Michael pendant l'étape de chauffage ni la réaction de DIELS-ALDER pendant le refroidissement n'ont consommé toutes les fonctions maléimides. La thermoréversibilité va alors inévitablement s'atténuer. Dans le chapitre 4, des cycles isothermes de durcissement seront effectués dans l'objectif de mieux réaliser la réaction de réticulation de l'époxy-amine avant la rDA, donc l'apparition de la réaction de Michael. Le second développement porte sur l'étude de l'influence des fractions bisadduit/durcisseur et du mélange de BADEPO avec des systèmes époxy sans fonctions chimiques thermoréversibles.

CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ET MÉCANIQUES DE L'ADHÉSIF ET PISTES POUR LEUR AMÉLIORATION

INTRODUCTION

Suite à la mise en évidence d'un taux de conversion non optimal lors de la réticulation du système époxy/amine au passage de la température de rétro-DIELS-ALDER qui entraine une réaction de Michael, des essais isothermes de mise en œuvre du système sont détaillés dans le présent chapitre.

Le premier travail sur ce chapitre est donc de définir la température de réticulation à ne pas dépasser. Le cahier des charges nous autorise un temps de réticulation de 24 heures maximum, la température sera donc définie en fonction de ce critère et du suivi des apparitions des fonctions maléimides en IRTF pour éviter l'ouverture des adduits de DIELS-ALDER présents dans le mélange.

En suivant, les propriétés rhéologiques et mécaniques obtenues sont discutées et il est tenté de les optimiser par différents moyens que sont l'excès de prépolymère époxy et le mélange avec des systèmes époxy-amines conventionnels non réversible ou encore l'utilisation de charges.

1. DÉFINITION DU PROTOCOLE DE RÉTICULATION

Le but de cette première étude est d'assurer l'évitement de la réaction de rétro-DIELS-ALDER, et donc l'ouverture des adduits, pendant la réticulation de l'adhésif.

1.1. PHÉNOMÈNE THERMIQUE D'OUVERTURE DES ADDUITS EN ISOTHERME

Pour choisir ce cycle isotherme, il faut identifier à quelle température les adduits peuvent s'ouvrir et au bout de combien de temps. Ce premier travail a été réalisé sur le BADEPO seul à laquelle ont été appliqués des isothermes d'une heure en DSC à des températures de 80°C, 90°C et 100°C suivies d'un refroidissement lent de 2°C/min jusqu'à la température ambiante. (Figure 80). Si un signal exothermique résiduel apparaît au refroidissement, c'est la signature qu'une réaction de DIELS-ALDER se déroule en refroidissant et donc que des adduits qui ont été ouverts durant l'isotherme.

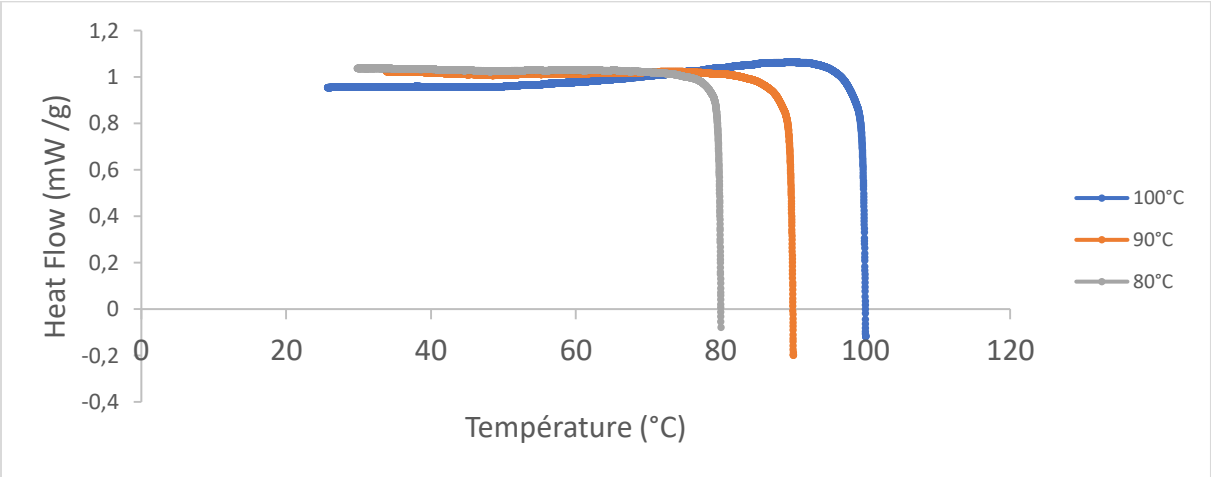


Figure 80 : DSC : BADEPO seul : Signal exothermique de réaction de DIELS-ALDER pour la reformation des adduits en refroidissement, 2°C/min de refroidissement après isothermes d'une heure à 80°C (gris), 90°C (orange) et 100°C (bleu), sous azote

Il est constaté qu'après une heure d'isotherme à 100°C, le thermogramme comporte un signal exothermique très prononcé. C'est également le cas après isotherme à 90°C même s'il est beaucoup moins évident, et aucune exothermie n'apparait après isotherme à 80°C.

C'est donc ce critère qui sera appliqué pour détecter ou non une ouverture des adduits suite à un isotherme, et donc la sélection de la température d'isotherme appliquée au protocole de réticulation du futur adhésif.

1.2. CHOIX DE LA TEMPÉRATURE D'ISOTHERME PAR DSC

Suite au choix de ce critère, différentes températures d'isothermes à imposer au BADEPO ont été testées en DSC pour observer une éventuelle signature thermique de la réaction de DIELS-ALDER en refroidissement (Figure 81). Le temps d'isotherme choisi est de 24 heures car le cahier des charges fixé par CORSO MAGENTA autorise cette durée maximale pour la réticulation de l'adhésif. Les températures testées sont 90, 80, 70, 60, 50 et 40°C. S'en suit un refroidissement de 2°C/min jusqu'à 25°C pour chaque isotherme.

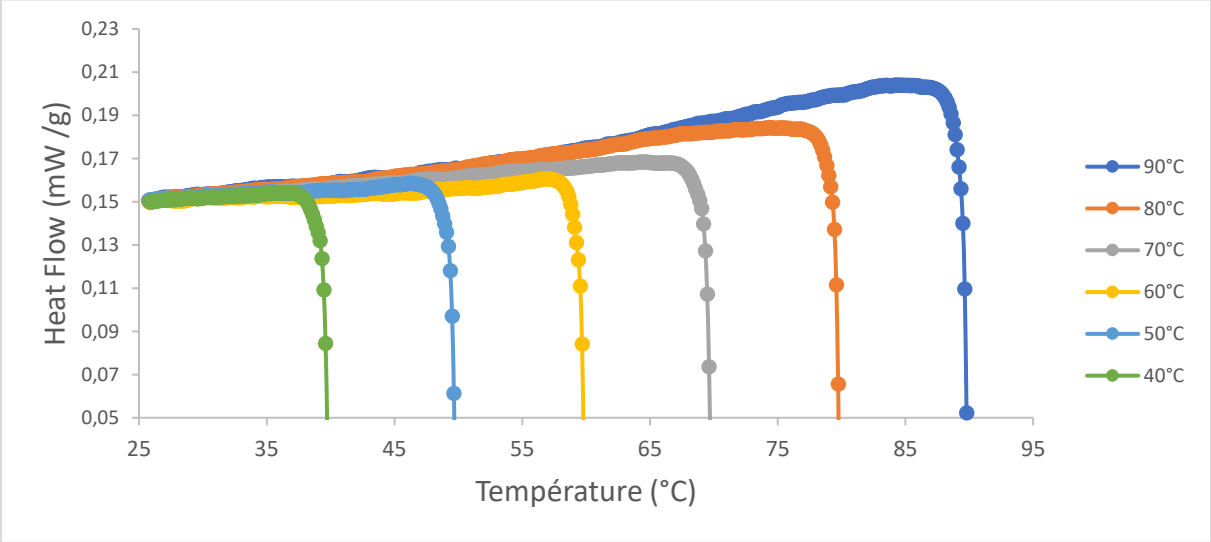


Figure 81 : DSC : BADEPO seul, refroidissement 2°C/min jusqu'à 25°C après isotherme à différentes températures durant 24 heures

Il est observé que des signaux exothermiques apparaissent au début de toutes les courbes de refroidissement de 90°C à 50°C. On constate que pour les températures de 70°C à 90°C, un signal exothermique évident apparaît. En revanche, cela est moins flagrant sur les températures inférieures. Il convient donc d'affiner cette étude par une étude IRTF.

1.3. CHOIX DE LA TEMPÉRATURE D'ISOTHERME PAR IRTF

On sait que, si la réaction de rétro-DIELS-ALDER se déroule, la molécule d'HMBMI va être libérée et retrouver sa double liaison de départ à son extrémité. Le critère défini en IRTF pour cette étude est donc l'apparition, ou non, de la bande C-H de la double liaison maléimide de la molécule de HMBMI à 695 cm^{-1} après les isothermes appliquées durant 24 heures (Figure 82).

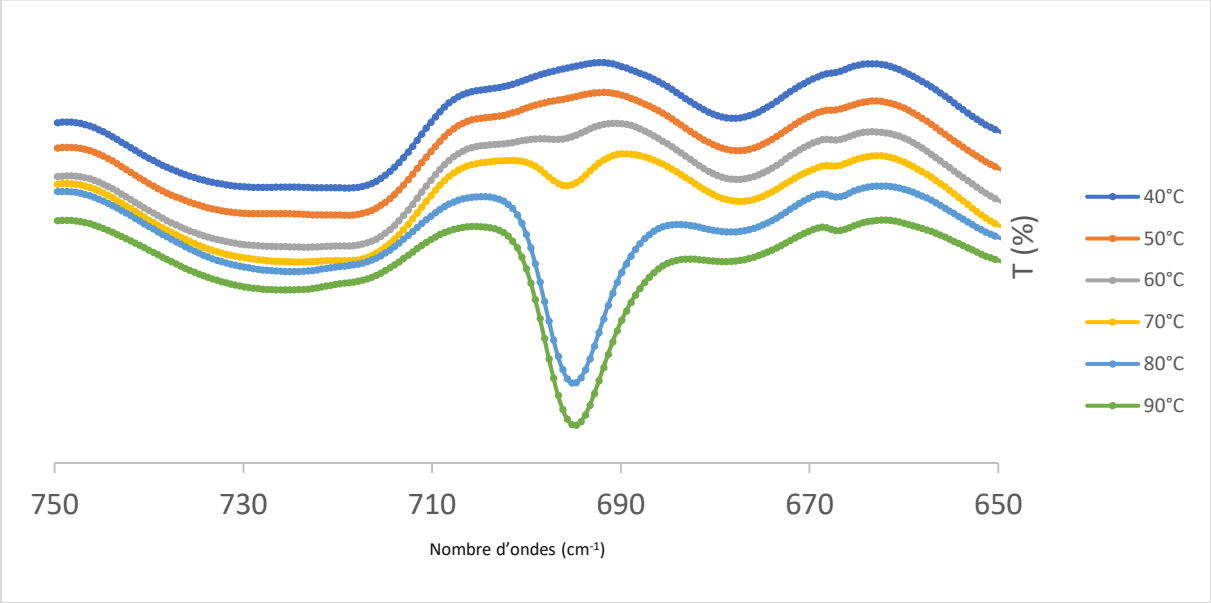


Figure 82 : Moyen IRTF-ATR : BADEPO seul : Bande C-H de la double liaison maléimide (700 cm^{-1}) à différentes températures durant 24 heures sur plaque chauffante

Il est observé que les bandes n'apparaissent qu'à partir de 60°C. Selon notre protocole 50°C est considérée comme la plus haute température avant ouverture des adduits (Figure 81). Pour ne pas subir l'effet des fluctuations des températures des appareils de mesures ainsi que l'effet des inerties thermiques au sein du matériau, une marge de température est prise et donc la température retenue pour la réticulation est 40°C, température à laquelle la réaction d'ouverture des cycles oxirannes par les amines a commencé (Chapitre 3 : Figure 70).

1.4. RECHERCHE DU TAUX DE CONVERSION DE LA FORMULE ADHÉSIVE APRÈS APPLICATION DU PROTOCOLE DE RÉTICULATION : 24 HEURES À 40°C

Pour trouver le taux de conversion obtenu après réticulation à 40°C pendant 24h de l'adhésif, l'étude de suivi de la réticulation isothermique du produit par IRTF s'impose. Il faut déterminer le rapport entre le nombre de fonctions réactives ayant disparus du spectre IRTF et le nombre de fonctions réactives à l'état initial. Cette étude est basée sur le pic des amines primaires à 1560 cm^{-1} dont la proportion d'entités disparues est calculée après réticulation. En effet, en raison du léger excès de FGE présent dans le BADEPO, le pic des époxy à 915 cm^{-1} ne peut être exploité en ce sens. La

Figure 83 représente le spectre FTIR du système BADEPO-IPDA après un cycle de réticulation de 24 heures à 40°C où les bandes résultantes des différents groupements chimiques sont mentionnés et reportés dans le Tableau 8.

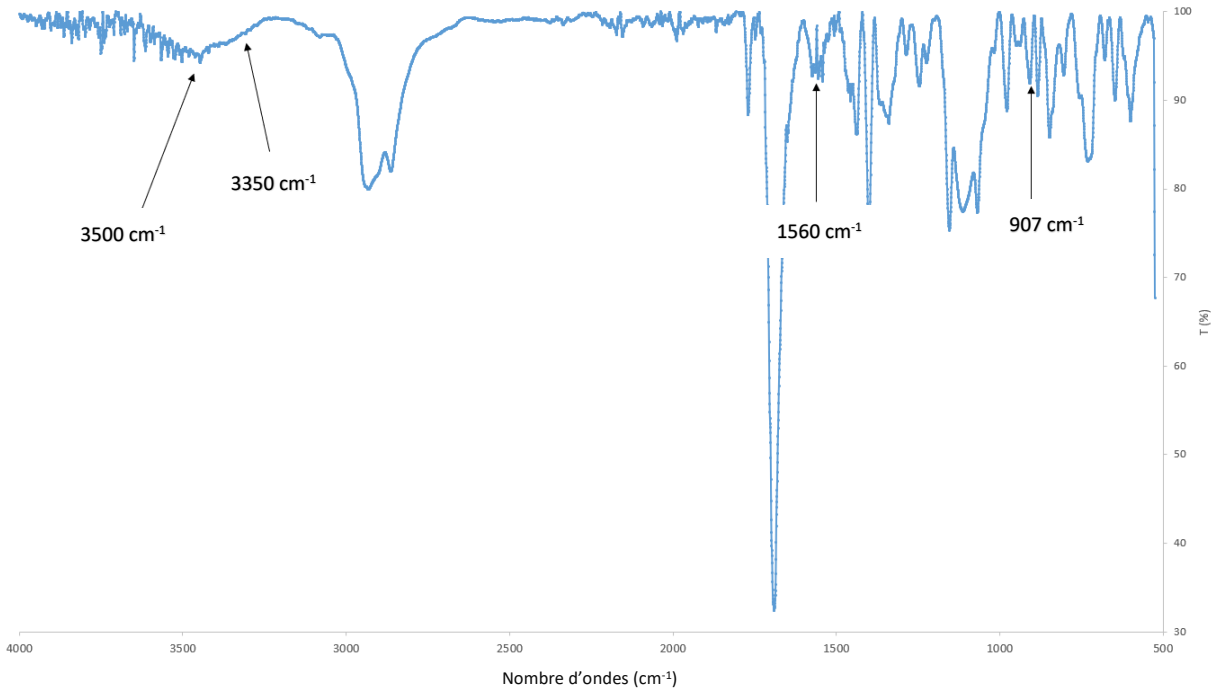


Figure 83 : IRTF-ATR : Spectre de l'adhésif BADEPO/IPDA réticulé après 24 heures à 40°C

Nombre d'ondes (cm^{-1})	**Attribution**	**Nature**
3350	Elongation N-H	Amines secondaires
1560	Déformation dans le plan N-H	Amine primaire
907	Vibration de valence C-O éther aliphatique époxy	Cycle époxy
3500	Elongation OH	OH

Tableau 8 : Table des bandes suivies durant la réticulation de l'adhésif BADEPO/IPDA

Il est tout d'abord constaté que le pic des groupements OH (3500 cm^{-1}), résultant de la réaction époxy-amine, apparait après 24 heures (Figure 84). Les amines secondaires (3350 cm^{-1}) ont ainsi tendance à disparaître. Bien que le signal soit un peu bruité en raison du cristal, sur lequel l'échantillon est posé durant le test, qui est légèrement usagé (vérifié par des tests de calibration de la machine), les résultats restent bien interprétables.

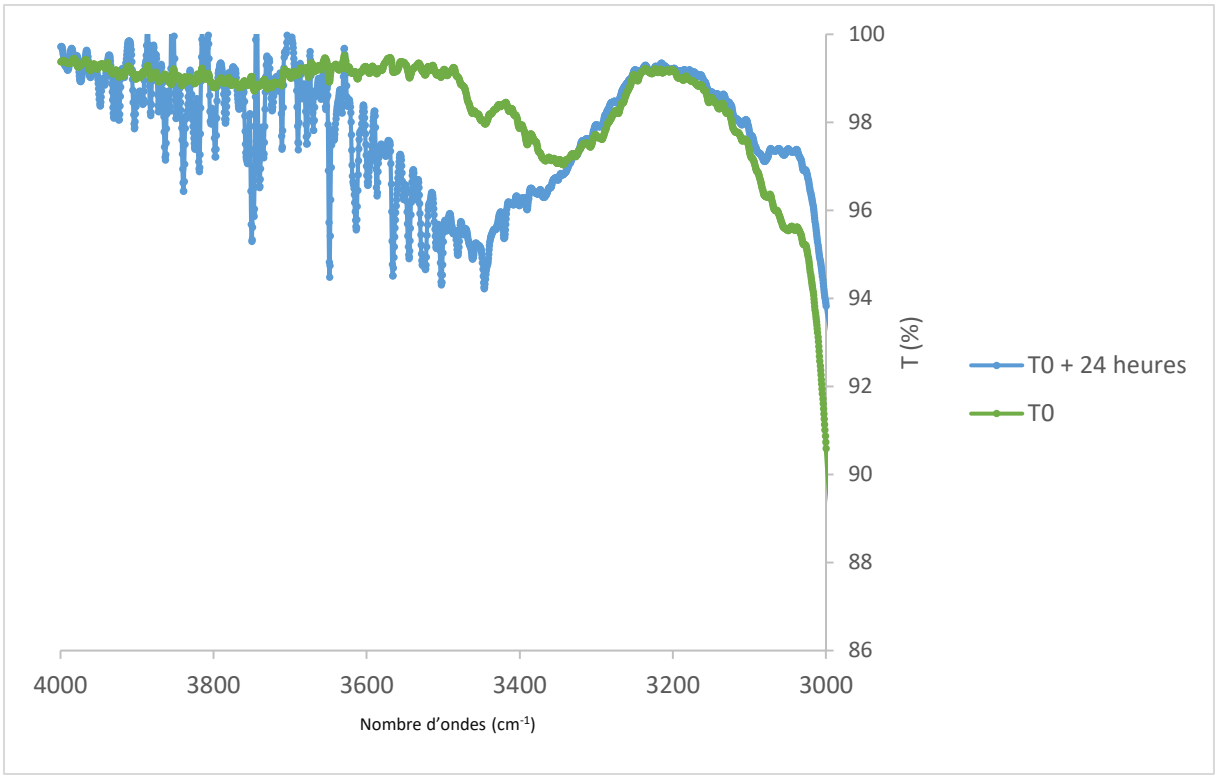


Figure 84 : Moyen IRTF-ATR chauffant : Mélange BADEPO/IPDA, observation de l'apparition du pic OH au cours du temps, 3500 cm^{-1}

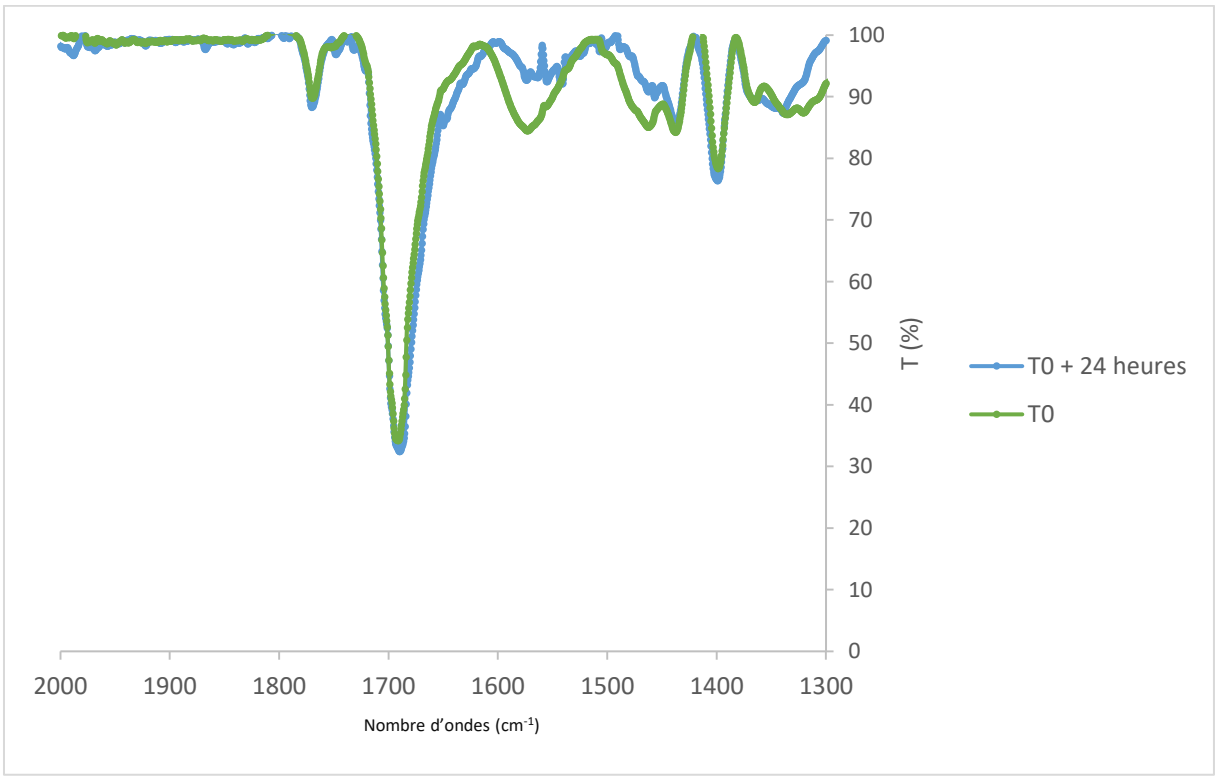


Figure 85 : Moyen IRTF-ATR chauffant : Mélange BADEPO/IPDA, observation de la diminution du pic NH_2 au cours du temps, 1560 cm^{-1}

Après calcul, il apparaît que la proportion de fonctions amines primaires qui a disparu est de 53 +/-6% (Figure 85). Pour améliorer le taux de conversion des fonctions amines dans l'adhésif, il est possible de mettre le mélange en situation non stœchiométrique et de mesurer l'impact du défaut d'IPDA sur les propriétés de l'adhésif, ceci en vue de tenter de trouver un compromis optimal entre le défaut d'IPDA, le taux de conversion et les propriétés rhéologiques et mécaniques de l'adhésif. De plus, cette démarche appuie l'idée de l'évitement de la réaction de Michael par la réduction du nombre de fonctions amines présentes dans le mélange à haute température. La proportion d'IPDA la plus basse est donc 50% molaire par rapport à la situation stœchiométrique. Deux autres proportions de 60% et 80% molaire d'IPDA ont également été testées.

2. ÉTUDE PARAMÉTRIQUE DU TAUX DE CONVERSION ET DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE L'ADHÉSIF EN FONCTION DU DÉFAUT DE DURCISSEUR IPDA

2.1. CARACTÉRISATION PAR IRTF DE L'ADHÉSIF APRES RÉTICULATION EN FONCTION DU DÉFAUT DE DURCISSEUR

Du fait de l'exothermie de réticulation du système BADEPO/IPDA la cinétique de réticulation au démarrage est bien plus rapide qu'en cas de défaut d'IPDA dans le mélange (Figure 86) comme en témoigne la pente à l'origine de l'exothermie de réticulation en proportions stœchiométriques. En sus, plus le défaut d'IPDA est important, plus la réaction est repoussée en température. Notons aussi que, bien que l'enthalpie liée à la réticulation ne soit pas mesurable car diminuée par l'apparition de la signature thermique de la rétro-DIELS-ALDER, elle apparait bien supérieure pour le mélange en proportions stœchiométriques. Afin de confirmer ou d'infirmer cette tendance, une analyse par IRTF a été menée sur les mélanges suite à une réticulation à 40°C pendant 24 heures et le taux de consommation de moles d'IPDA a été calculé en suivant l'atténuation de la bande des amines primaires à 1560 cm^{-1}.

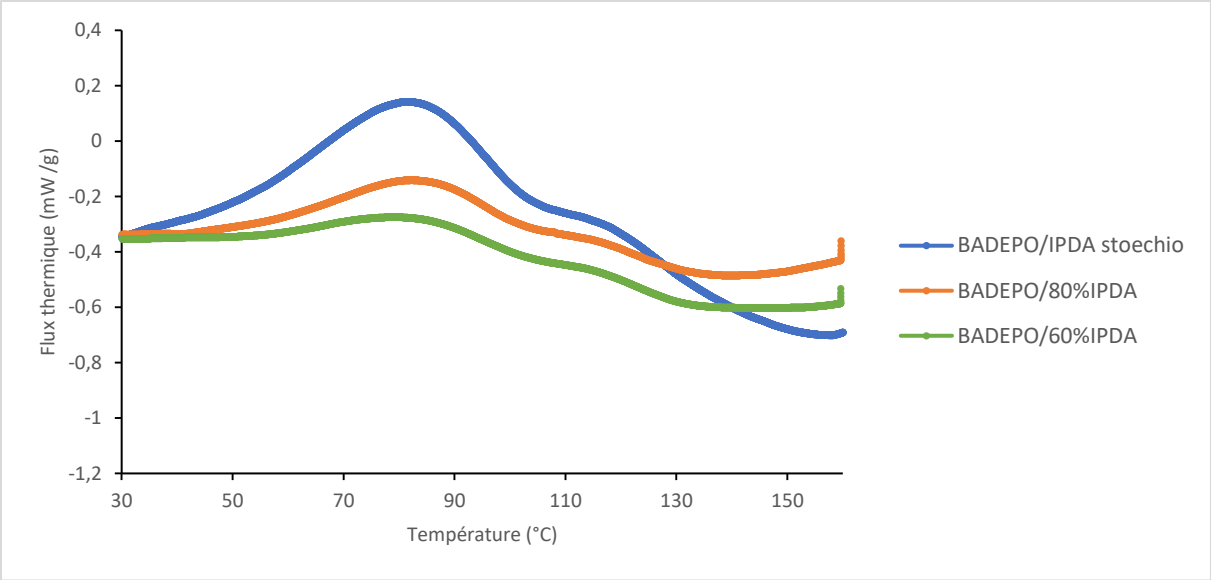


Figure 86 : DSC : Suivi de réticulation du mélange BADEPO/IPDA selon le défaut d'IPDA

Afin de confirmer ou d'infirmer cette tendance, une analyse par IRTF a été menée sur les mélanges suite à une réticulation à 40°C pendant 24 heures. Le taux de consommation de moles d'IPDA a été calculé en suivant l'atténuation de la bande des amines primaires à 1560 cm^{-1}. Sa valeur pour les quatre proportions ainsi que le taux de conversion époxy-amine sont regroupés dans le Tableau 9.

%IPDA dans le mélange de départ	**%amines consommées après 24h**	**Taux de conversion époxy-amine (%)**
50%	73 +/- 4%	37% +/- 4%
60%	66 +/- 5%	40% +/- 5%
80%	55+/- 7%	44% +/- 7%
100%	53+/-6%	53% +/-6%

Tableau 9 : Taux de conversion époxy-amine en fonction du défaut d'IPDA dans l'adhésif

On constate que le taux de conversion réel correspondant au taux de conversion époxy-amine augmente avec la proportion d'IPDA, résultat en accord avec l'analyse qualitative des niveaux enthalpiques de réticulation. Les thermogrammes obtenus par balayage de 25°C à 160°C à 3°C/min suite au cycle isotherme révèlent que la Tg est mesurable entre 55 et 60°C pour le mélange en proportions stœchiométriques mais indétectable pour le mélange à 50% d'IPDA (Figure 87).

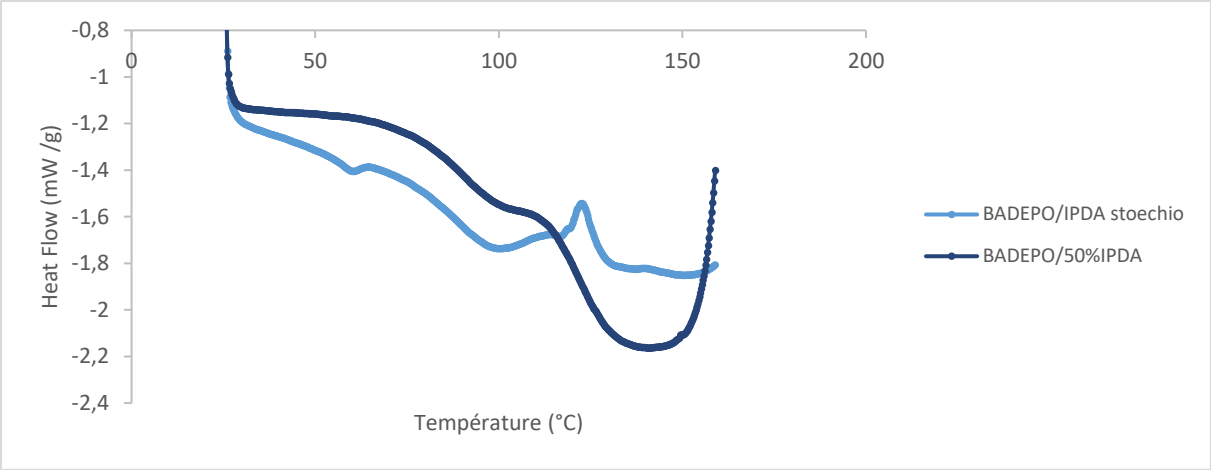


Figure 87 : DSC : Mélange BADEPO/IPDA en condition stœchiométrique et à 50% molaire d'IPDA, rampe de température de 3°C/min de 25°C à 160°C après isotherme de 24h à 40°C puis refroidissement de 3°C/min jusqu'à 25°C

L'analyse du thermogramme du mélange à stœchiométrie montre qu'un signal endothermique semblable à celui du BADEPO seul (chapitre 3) est observé jusqu'à atteindre un pic à 100°C. Il s'agit du pic de la réaction de rDA des adduits de conformation « endo ». Après, s'en suit un signal exothermique qui n'est pas seulement celui de la formation des adduits « endo » en adduits « exo » par réaction de DA, car il est cette fois plus important et plus chaotique. Cela signifie que la compétition entre toutes les réactions possibles que sont la réaction époxy-amine, les réactions de DA/rDA et la réaction de Michael prend de nouveau place car le taux de conversion maximal n'est pas atteint.

Concernant l'adhésif avec 50% molaire d'IPDA, aucun signal exothermique n'apparaît à haute température, ce qui signifie que la réaction de Michael est dominée énergétiquement par la rDA « exo » car elle est diminuée du fait de la présence de moins de fonctions amines libres que dans le cas de la situation stœchiométrique. Le bon compromis pour le taux de conversion face au risque de voir la réaction de Michael se dérouler se trouve donc entre les deux proportions. Il est donc important de connaitre l'état physique des quatre formulations. La démarche est alors de mesurer la viscosité complexe en fonction de la fréquence Au point de gel, la viscosité complexe décrit une droite sur toute la gamme de fréquence balayée, dans un diagramme log (viscosité) en fonction de log (fréquence).

2.2. CARACTÉRISATION PAR RHÉOLOGIE DE L'ADHÉSIF APRES RÉTICULATION EN FONCTION DU DÉFAUT DE DURCISSEUR

2.2.1. Comportement de l'adhésif en fréquence selon le défaut de durcisseur

L'étude menée sur le comportement en fréquence est basée sur la théorie développée par Chambon & Winter en 1987 (Figure 88 [142]) qui représente la viscosité complexe en fonction de la fréquence de sollicitation du matériau.

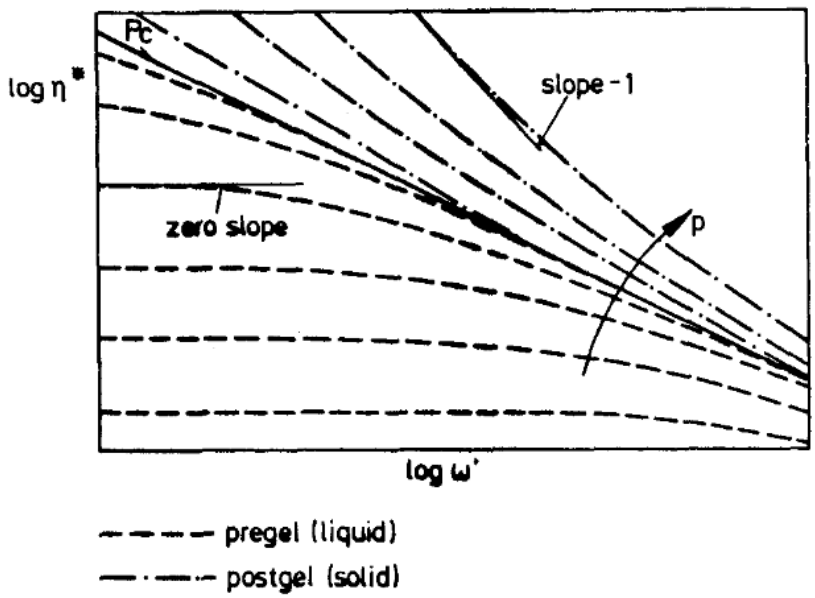


Figure 88 : Représentation de la viscosité complexe en fonction de la qualité du gel formé par le matériau après réticulation selon Chambon & Winter [142]

Selon ces auteurs, on obtient un signal horizontal asymptotique aux basses fréquences lorsque le mélange se comporte comme un liquide viscoélastique. Par contre, quand p = p_c, c'est-à-dire quand le mélange se gélifie, la viscosité complexe suit une loi puissance sur l'intégralité du domaine de fréquences balayé. Enfin, si le mélange étudié se solidifie, une partie droite de pente -1 aux basses fréquences se dessine.

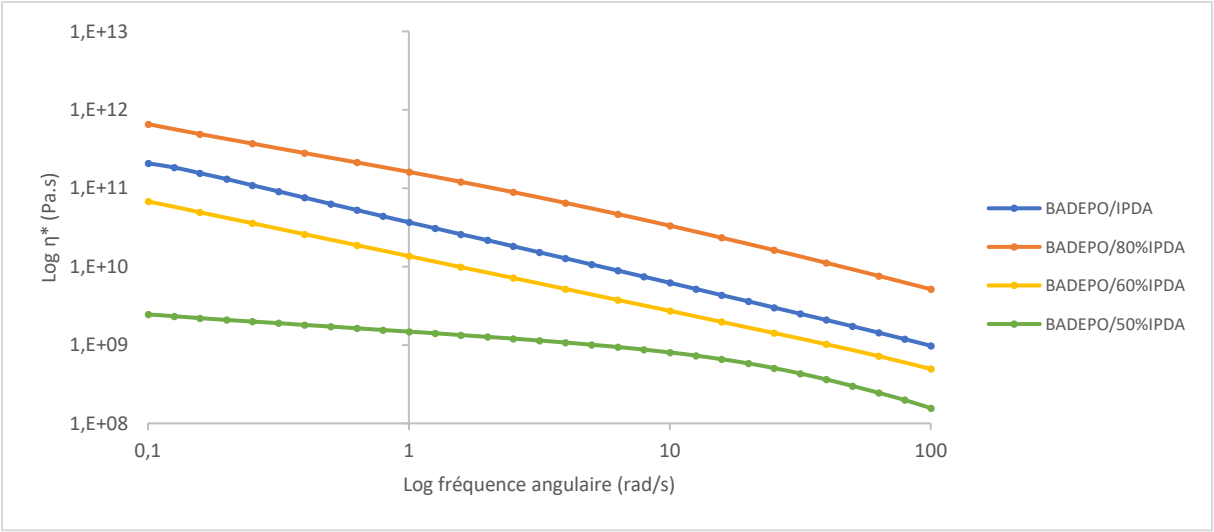


Figure 89 : Rhéologie : Viscosité complexe du matériau à 40°C après réticulation en fonction de la fréquence de sollicitation et du défaut d'IPDA préalable

Il apparait clairement que, dans cette double représentation logarithmique en Figure 89, la tangente de la courbe de viscosité suit une loi de puissance pour tous les mélanges à haute fréquence. Cette pente est d'environ -0,8 pour chaque.

On peut donc considérer que l'adhésif se comporte comme un gel avec un taux de conversion augmentant avec l'augmentation de la proportion d'IPDA. Le comportement de gel continue vers les basses fréquences pour les formules à 60%, 80% d'IPDA et en situation stœchiométrique bien que l'on observe également un fléchissement avec le défaut de durcisseur. Par contre pour une proportion de 50% d'IPDA, cette formulation a clairement un comportement de liquide viscoélastique à basse fréquence.

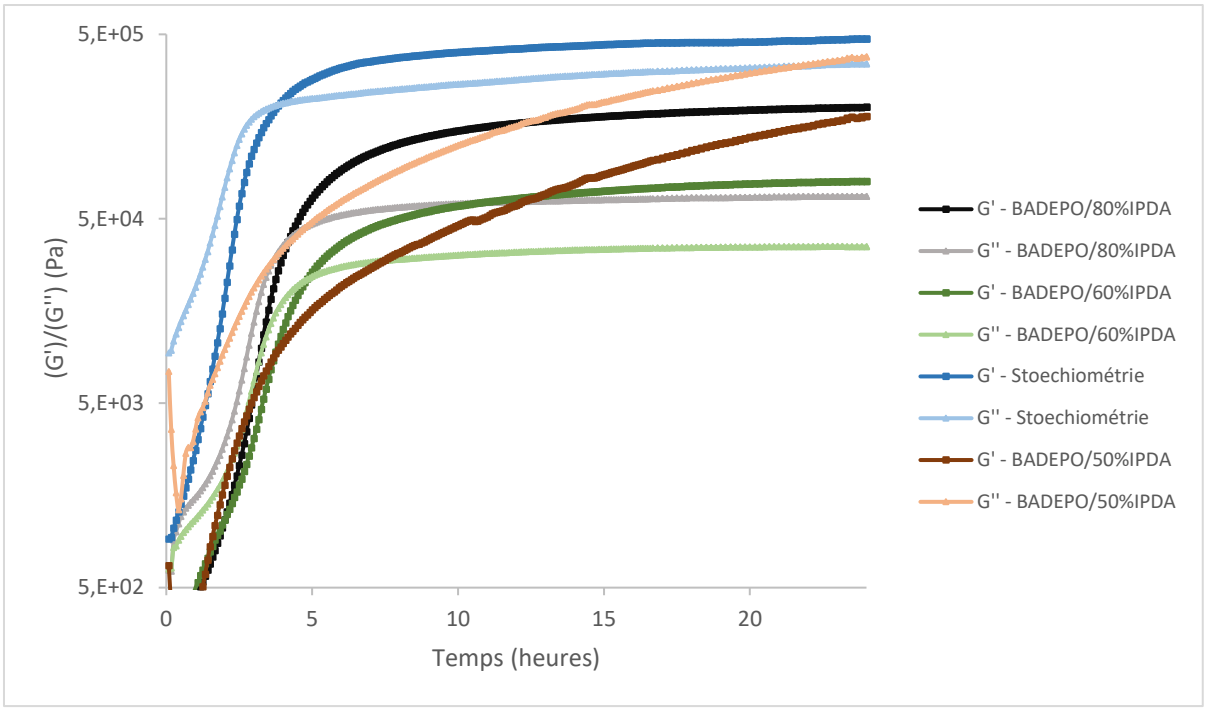
Afin de savoir si la différence des taux d'avancement est liée à une différence de cinétique d'avancement de la réaction de réticulation, des essais de suivi de variation du réseau ont été menés par analyse rhéologique. Des essais cinétiques en géométrie plan/plan ont été réalisés durant le cycle de réticulation à 40°C. Un taux de déformation de 1% a été choisi afin de rester dans le domaine linéaire.

2.2.2. Cinétique de réticulation du mélange selon le défaut de durcisseur

Avec l'augmentation du taux de durcisseur, la réaction de réticulation démarre plus tôt. Grâce à l'énergie thermique, le réseau tridimensionnel commence à se former jusqu'à obtenir un gel viscoélastique représenté par le croisement de G' et G'' pour les formulations contenant de 60% d'IPDA à la stœchiométrie. Pour ces trois formulations, la réticulation continue jusqu'au point de conversion où la température de transition vitreuse du réseau en cours de formation devient du même ordre de grandeur que la température de réticulation. En effet rappelons que, pour le taux de conversion maximal correspondant au mélange stœchiométrique, la température de transition vitreuse qui, de facto, aurait la plus haute valeur vaut autour de 55°C. C'est la vitrification qui induit une mobilité moléculaire restreinte qui fait chuter la cinétique de réticulation. Les plateaux obtenus correspondent à une réponse rhéologique dans l'état vitreux. On comprend alors que le taux de conversion de la réaction de réticulation ne changera que très peu malgré l'apport thermique.

Plus la proportion d'IPDA est élevée, plus la cinétique de réticulation est importante comme en atteste la diminution du temps de gel représenté par le crossover (croisement) entre G' et G''. Une analyse des différences de valeurs de modules est difficile pour plusieurs raisons. Tout d'abord la viscosité initiale varie avec la proportion d'IPDA. De plus sachant que la réticulation commence à température ambiante comme montré en Figure 86, il est probable que la réaction ait démarré avant l'enregistrement des premières valeurs expérimentales de G' et G''. Après le croisement, les trois formulations dans l'état vitreux sont cisaillées entre plateaux. Le risque de glissement rend les valeurs des modules inexploitables.

La formulation à 50% d'IPDA a un comportement de liquide viscoélastique à 40°C puisqu'aucun croisement n'apparait (Figure 90). Ce résultat vient confirmer l'analyse fréquentielle selon Chambon et Winter (Figure 88).



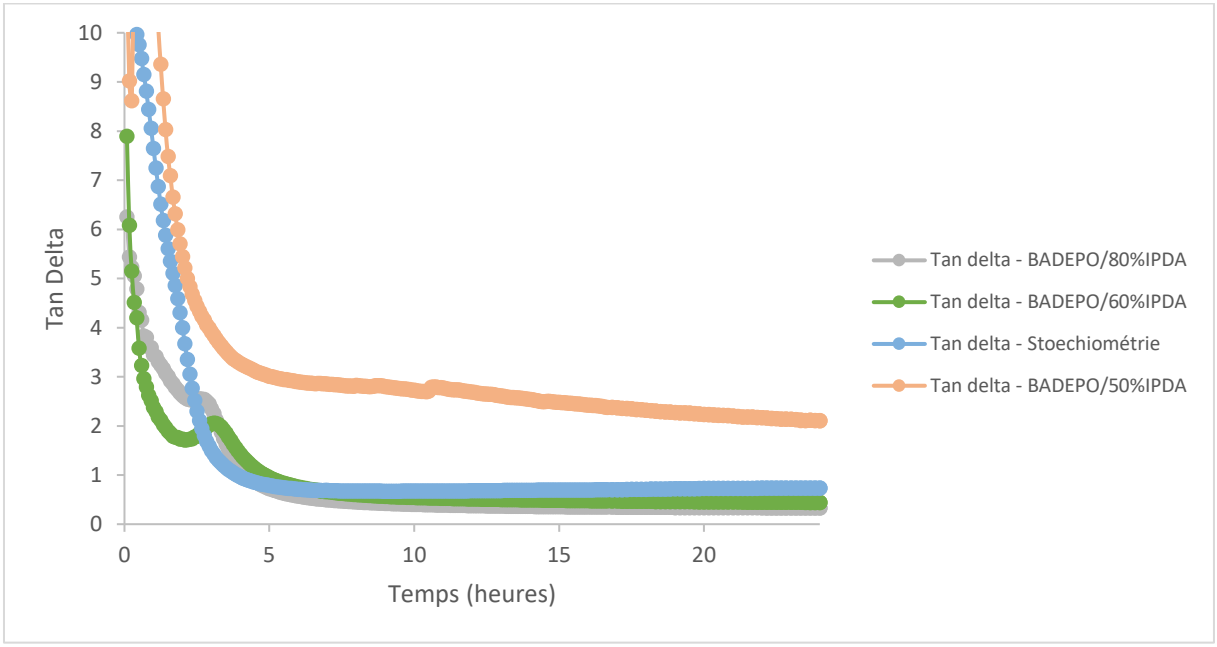


Figure 90 : Rhéologie en cuvette/plan : Mélange BADEPO/IPDA : Isotherme à 40°C selon plusieurs proportion molaire d'IPDA, f = 1Hz, γ = 1%

Pour accéder aux modules viscoélastiques, des analyses thermomécaniques dynamiques en torsion rectangulaire pour les quatre formules à 50, 60, 80 et 100% d'IPDA sont regroupés Figure 92. Les essais sont menés à 3°C/min de -10°C à 90°C pour s'affranchir de la rDA. En préambule est schématisé, Figure 91, la variation des modules élastique et de perte d'un polymère thermoplastique soumis à une sollicitation en cisaillement dynamique à faible déformation en fonction de la température et de la fréquence. On peut définir 4 zones. : le plateau vitreux numérotée 1, la zone de transition vitreuse 2, le plateau caoutchoutique 3 et la zone d'écoulement 4. Les valeurs correspondant à ces quatre zones pour chacune des formules sont reportées dans le Tableau 10.

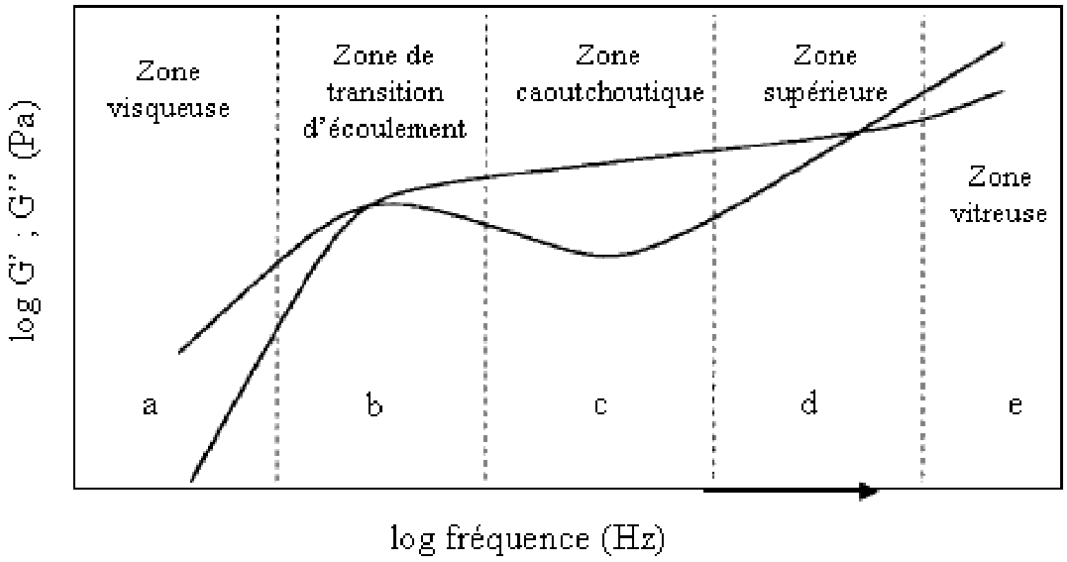
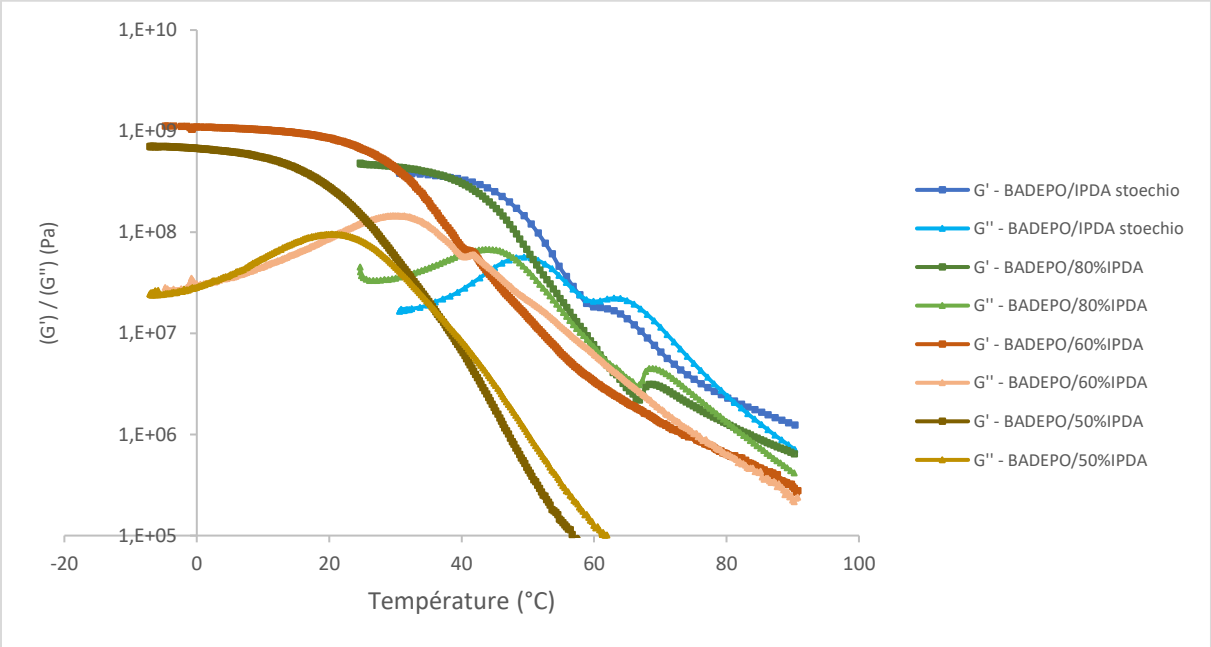


Figure 91 : Modèle théorique de l'apparition du plateau vitreux (e), de la Talpha (d), du plateau caoutchoutique (c) et de l'écoulement (b + a) d'un matériau en rhéologie [143]



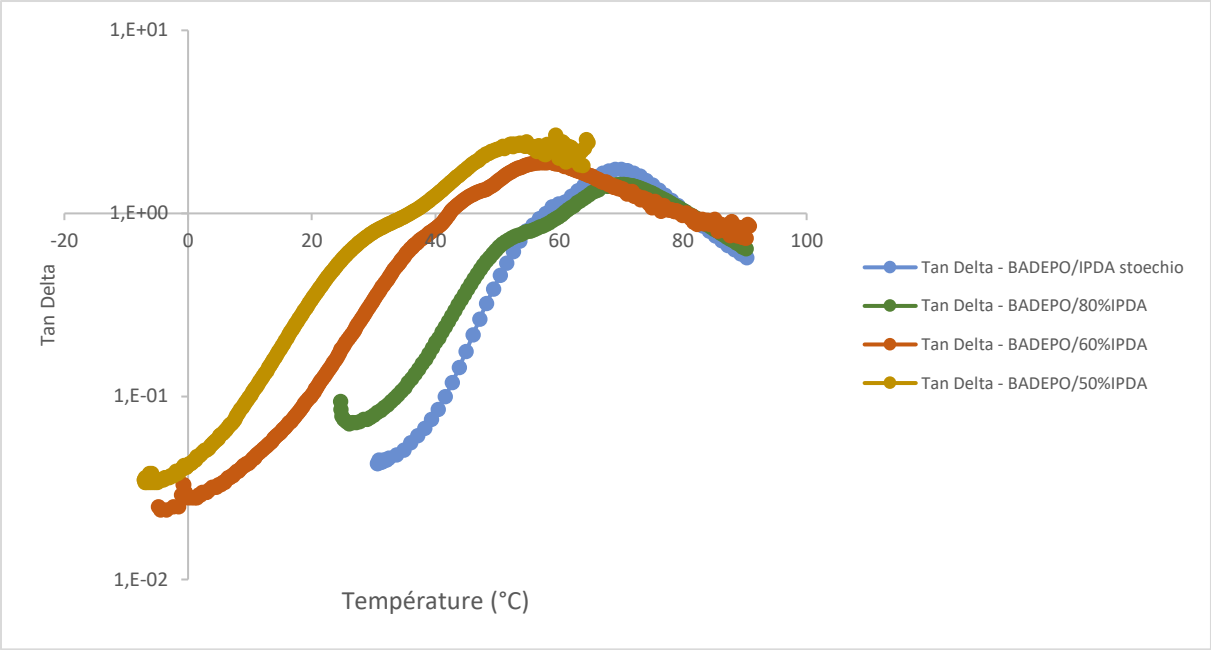


Figure 92 : Rhéologie en torsion rectangulaire : Mélange BADEPO/IPDA : Tα observé sur rampe à 3°C/min de 25°C à 90°C après des isothermes à 40°C selon plusieurs proportion molaire d'IPDA, f = 1Hz, γ = 0,05%

	Plateau vitreux	**Transition vitreuse**	**Début Plateau caoutchoutique**	**Zone d'écoulement**
Stœchiométrie	X < 40°C	40°C < X < 80°C	X > 80°C	
80%	X < 35°C	35°C < X < 80°C	X > 80°C	
60%	X < 20°C	20°C < X < 80°C	X > 80°C	
50%	X < 10°C	10°C < X < 40°C		X > 40°C

Tableau 10 : Tableau des états physiques de l'adhésif selon le défaut de durcisseur et la température

Les valeurs de Tα, signature rhéologique de la transition vitreuse, sont prises au maximum du module de perte G'' (Figure 92, Tableau 11).

Proportion d'IPDA	**Tα**
50%	21°C
60%	31°C
80%	45°C
Stœchiométrie	50°C

Tableau 11 : Rhéologie : Tα en fonction du défaut d'IPDA

Ces résultats corroborent la non-apparition d'un signal de Tg en DSC après réticulation isothermique du mélange à 50% d'IPDA et son apparition vers 50°C dans le cas de la stœchiométrie (Figure 87).

De plus, la différence entre la formulation à 50% d'IPDA et les autres est l'absence d'un plateau caoutchoutique et donc un passage direct à l'écoulement (Figure 92), ce qui prouve que la masse molaire moyenne n'a pas atteint la masse critique dans ce cas, confirmant l'état de liquide viscoélastique de la formulation à 50% d'IPDA à 40°C au moment de la réticulation. Notons que la valeur du plateau vitreux est peu sensible au taux de conversion du système époxy/amine. La valeur du plateau vitreux est en effet commandée par les interactions à courte distance, bien inférieure à la dimension de la masse entre nœud de réticulation. La phase de transition vitreuse s'étale sur une plus grande plage de température pour un taux d'avancement de réaction faible montrant une population polymoléculaire plus importante.

Au passage à l'état caoutchoutique, la valeur du module élastique est d'autant plus grande que la proportion d'IPDA est importante. Sans pouvoir utiliser la théorie de l'élasticité qui postule que la masse entre point de réticulation est inversement proportionnelle à la valeur du module élastique stabilisée sur le plateau caoutchoutique, on peut dire que la diminution de la masse entre points d'enchevêtrement va dans le sens d'une « densification du réseau chimique » quand on se rapproche du mélange stœchiométrique.

Quoiqu'il en soit, le défaut d'IPDA qui va dans le sens d'une diminution du taux de conversion ne permet pas d'éviter la réaction de Michael pour un taux de réticulation de 37% (cas du 50% d'IPDA). Il convient maintenant de se concentrer sur les propriétés mécaniques de l'adhésif à améliorer. La solution envisagée est l'ajout d'une formule époxy-amine commercial non réversible pour moduler les propriétés mécaniques et apporter une augmentation de la Tg également.

3. INCORPORATION D'UN RÉSEAU ÉPOXY/AMINE NON-RÉVERSIBLE À L'ADHÉSIF

L'adhésif commercial proposé par l'entreprise Corso Magenta pour l'étude du mélange est un adhésif de référence 3M7838 (confère fiche technique en annexe). Il s'agit d'un adhésif structural fabriqué par l'entreprise 3M. La condition de la bonne tenue de cette étude est que l'adhésif commercial soit complètement réticulé après une réticulation isothermique de 24h à 40°C.

3.1. ÉTUDE DE L'ADHÉSIF COMMERCIAL : ADHÉSIF 3M7838

Après réticulation de l'adhésif 3M7838 24 heures à 40°C, aucun signal exothermique résiduel n'apparait lors d'une rampe de 3°C/min appliquée à l'échantillon de 25°C à 160°C prouvant que la réticulation est totale (Figure 93).

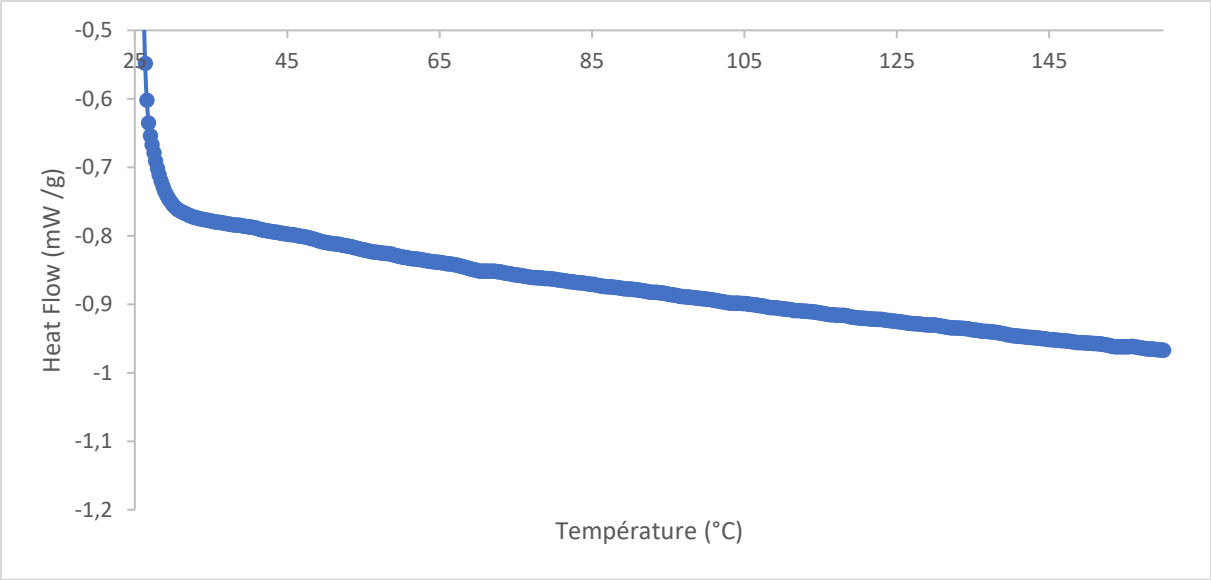


Figure 93 : Rampe de 3°C/min de 25°C à 160°C après isotherme de 24h à 40°C, adhésif 3M seul, azote

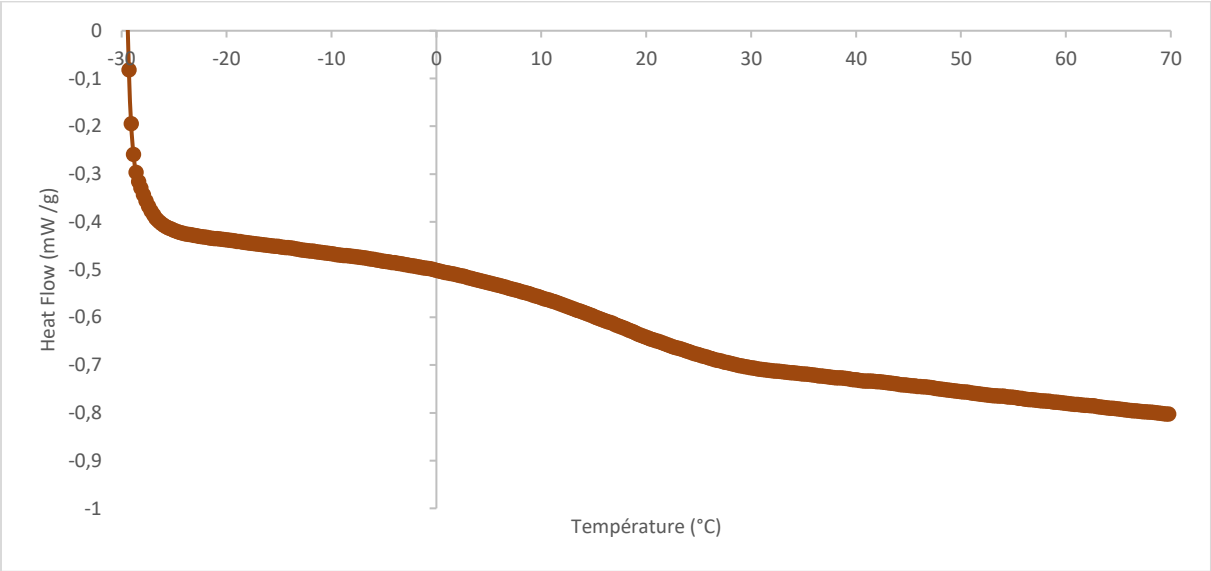


Figure 94 : DSC : Mélange 3M 7838 seul, Tg observée sur rampe de 3°C/min de -30°C à 160°C après réticulation isothermique de 24 heures à 40°C, azote

La Tg de l'adhésif commercial (Figure 94) est mesurée à 18°C selon la méthode de la mi-tangente et son signal est très large sur presque 20°C prouvant une population macromoléculaire très polymoléculaire.

La Figure 95 représente l'analyse thermomécanique dynamique de l'adhésif dont les conditions sont une rampe de 3°C/min de -30°C à 90°C après une isotherme de 24h à 40°C, à une fréquence de 1Hz et une déformation de 0,05%. Cette analyse corrobore que l'adhésif est dans sa transition vitreuse à température ambiante.

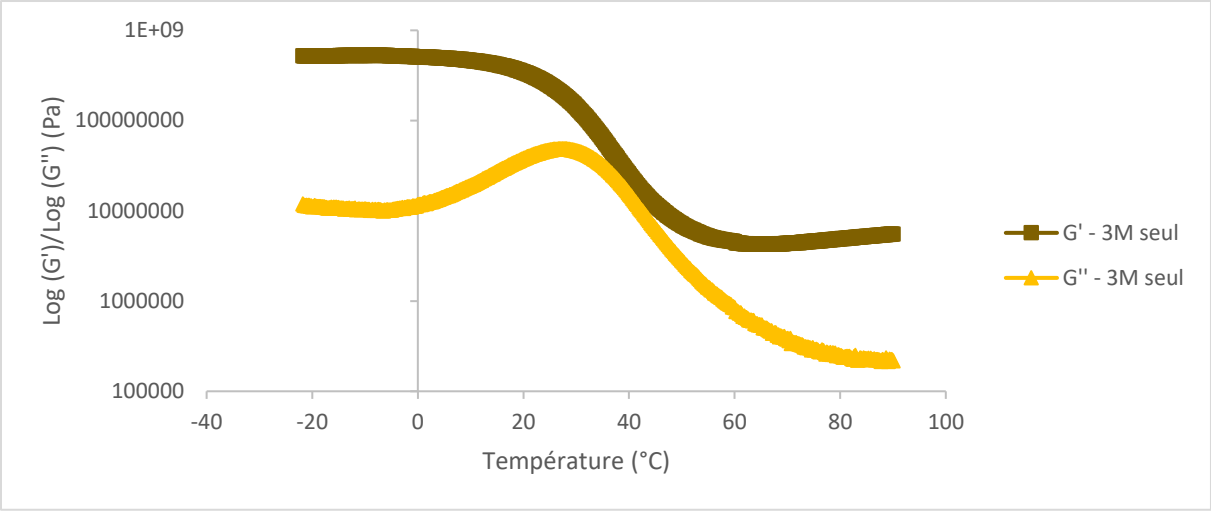


Figure 95 : Rhéologie : Valeurs de G' et G'' en torsion rectangulaire, Adhésif 3M seul, rampe de 3°C/min de -30°C à 90°C après une isotherme de 24h à 40°C, f = 1Hz et γ = 0,05%

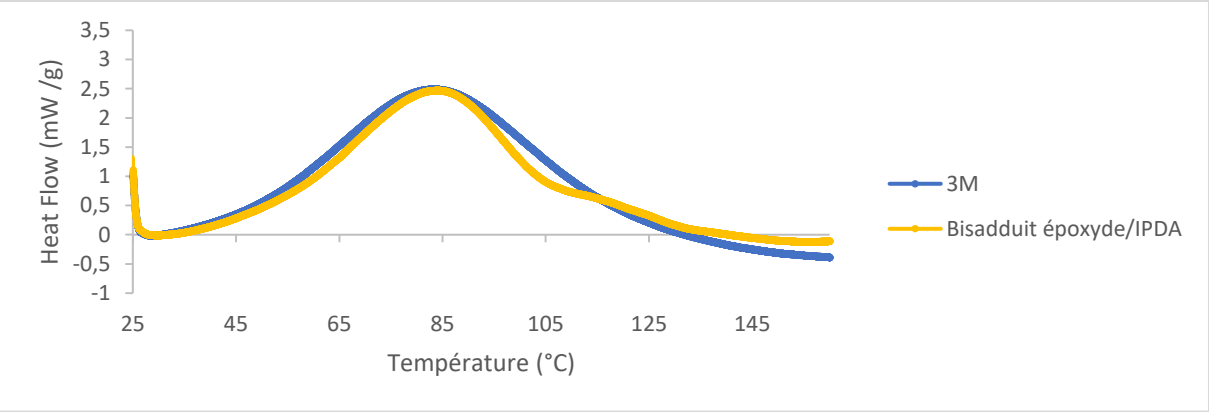
.

Cependant, il a aussi été vu que la Tg de l'adhésif 3M est inférieure à la température ambiante, cela suppose donc que l'adhésif 3M pourrait potentiellement fournir des propriétés en déformation ou en tenue au pelage plus grande, mais cela peut être problématique pour le décollement après moussage si cette résistance est trop grande. De plus, le compromis « propriétés mécaniques/réversibilité » sera changé, et donc il va falloir trouver les paramètres qui feraient tendre vers un compromis optimal.

3.2. FORMATION DU RÉSEAU POLYMÈRE AVEC AJOUT DE LA FORMULE 3M7838

3.2.1. Introduction et comparaison de cinétiques de réticulation : 3M7838 et formule réversible

L'ajout de 3M dans l'adhésif est réalisé sous deux formes. D'abord, l'adhésif 3M est réticulé seul puis broyé en poudre de 200 microns de granulométrie maximale. Il est ensuite incorporé sous cette forme de poudre à hauteur de 10% de la masse de l'adhésif réversible. Il est également incorporé sous forme de mélange non réticulé avec la formule au moment de mélanger afin de faire réticuler l'adhésif final en ayant un pourcentage de 3M et un pourcentage de formule BADEPO/IPDA réversible en son sein. Pour chaque résine, les quantités d'amines sont ajoutées de manière à respecter les proportions stœchiométriques.



Mélange	**Enthalpie mesurée**
Colle 3M seul	143 +/- 8 J/g
BADEPO/IPDA (stœchiométrie)	144 +/- 17 J/g

Figure 96 : DSC, Rampe 3°C/min : 3M seul (bleu), Mélange BADEPO/IPDA (jaune), azote

Les cinétiques de réticulation de la formule thermoréversible et la formule 3M sont identiques au démarrage avant que le signal thermique de la rétro- DIELS-ALDER empêche la comparaison. (

Mélange	**Enthalpie mesurée**
Colle 3M seul	143 +/- 8 J/g
BADEPO/IPDA (stœchiométrie)	144 +/- 17 J/g

Figure 96). La valeur d'enthalpie mesurée pour le système 3M est faible pour des systèmes époxy-amines. le système 3M n'a pas besoin de beaucoup d'énergie pour réticuler complètement contrairement au système BADEPO/IPDA qui, malgré l'endothermie due à la RDA, présente un niveau enthalpique similaire. Donc, dans le cas d'un mélange de matrice 3M et de la formule réversible, les deux matrices vont se former en même temps. Par contre à ce stade de l'étude, rien ne permet d'affirmer que le taux d'avancement de la réaction de réticulation du réseau 3M dans le mélange soit « total » comme pour l'adhésif 3M seul car on peut logiquement envisager des croisements de réticulation entre prépolymères du 3M et du système bisadduit. La Figure 97 rassemble la signature thermique de deux mélanges matriciels pendant la réticulation.

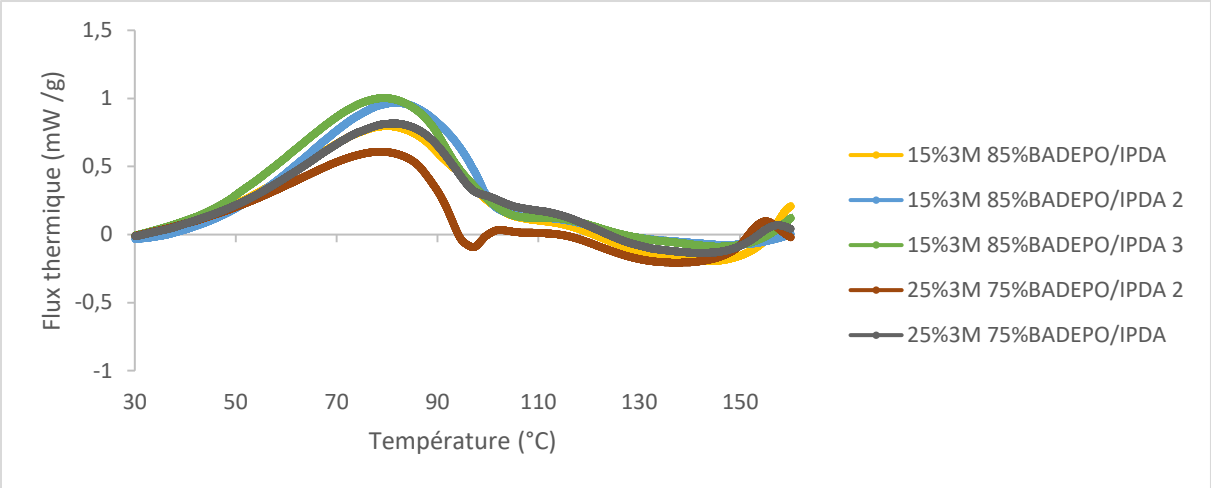


Figure 97 : DSC : Comparaison des cinétiques de réticulation des mélanges 3M/(BADEPO+IPDA) en fonction de la proportion de résine 3M, Rampe 3°C/min de 30°C à 160°C, azote

Les deux proportions de mélange 15% et 25% de 3M sont massiques car les précurseurs époxy et amine de la 3M et donc leur masse molaire ne sont pas connues. Il apparait clairement que la signature thermique est peu répétable en amplitude dès qu'on mélange. Il semblerait que les enthalpies difficilement mesurables sur l'ensemble des thermogrammes diminuent avec la proportion de 3M explicable par la faible enthalpie de l'adhésif 3M. De plus, la faible répétabilité des résultats démontre que le mélange est non homogène. Aucune conclusion sur des différences de taux de conversion ne peut donc être proposée en l'absence de mesure enthalpique. De plus la réaction démarre aux mêmes températures. Il n'ait donc pas possible de hiérarchiser une plus ou moins grande cinétique de réticulation en début de réaction. Quelques soient les proportions, la signature de la rDA apparait dans la même gamme de température que pour le système BADEPO/IPDA seul.

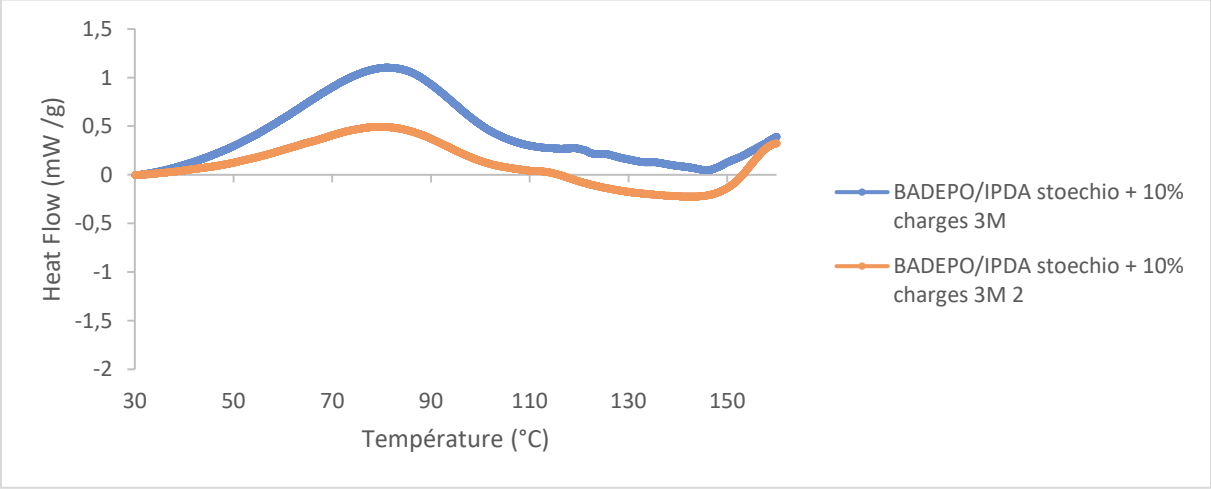


Figure 98 : DSC : Comparaison des cinétiques et enthalpies de réticulation dans différents cas de formules de mélange BADEPO/IPDA + 10% charges 3M, 3°C/min de 25 à 160°C, azote

Sur la Figure 98 sont superposées les deux thermogrammes les plus dissemblables lorsque des charges réticulées de 3M sont mélangées au système BADEPO/IPDA. Là encore, la signature est peu répétable en amplitude mais similaire en forme. On peut qualitativement estimer une différence d'enthalpies et donc de taux de conversion du système BADEPO/IPDA possiblement imputable à une

répartition hétérogène des charges de 3M dans la matrice et/ou à la différence de tailles de charges. Une analyse microscopique des échantillons devra être menée.

Afin de pallier au manque d'exploitation des thermogrammes, des analyses thermomécaniques plus reproductibles sont proposés au paragraphe suivant avec telle proportion pour le mélange matriciel et tel pourcentage de charges pour le l'autre cas (Figure 99).

3.2.2. Comparaison des propriétés obtenues dans les différents cas de mélanges BADEPO/IPDA + 3M

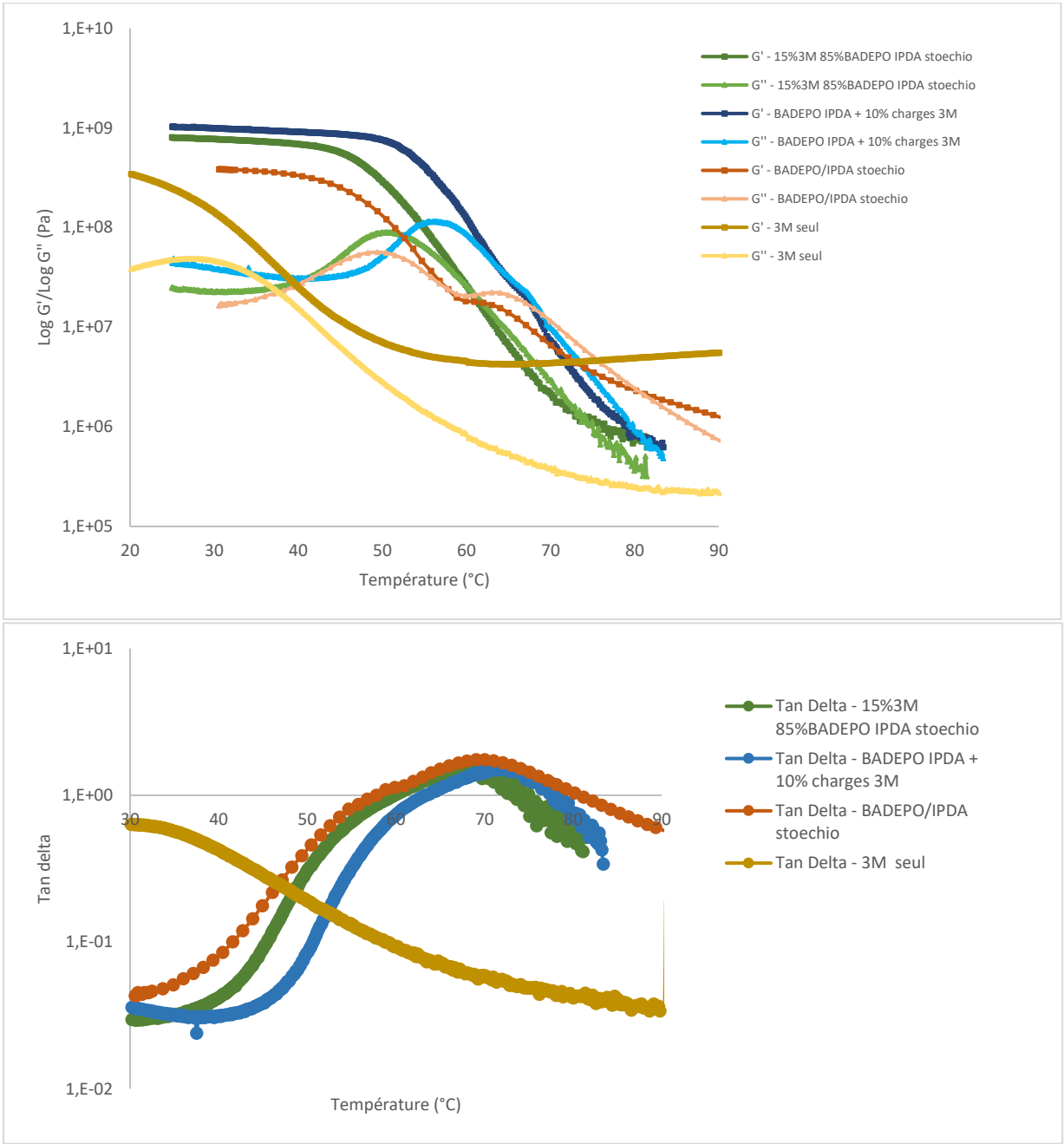


Figure 99 : Rhéologie : Mélanges 3M, BADEPO/IPDA et BADEPO/IPDA + 3M : Tα observé en torsion rectangulaire sur rampe à 3°C/min de 25°C à 160°C après réticulation de 24 heures à 40°C, f = 1Hz, γ = 0,05%

Dans le cas du mélange matriciel, une seule température de transition vitreuse apparait qui s'apparente à celle du système BADEPO/IPDA. Les deux réseaux seraient donc thermodynamiquement compatibles et/ou la faible proportion entre 3M ne permettrait pas de visualiser un épaulement sur le signal thermomécanique indiquant la signature alpha du réseau 3M.

Au passage à l'état caoutchoutique, la valeur du module élastique est inférieure au système seul BADEPO/IPDA prouvant une masse moyenne entre points de réticulation supérieure donc un réseau plus lâche ; Par contre la température de transition alpha est équivalente à celle du système BADEPO/IPDA. Par conséquent, il est probable que les deux réseaux soient peu interconnectés chimiquement mais plutôt forment un réseau interpénétré entre deux systèmes chimiquement indépendants. Cette analyse de l'état caoutchoutique indiquerait plutôt que l'absence de transition alpha du réseau 3M vers 20°C serait due à sa faible proportion dans le réseau.

Dans le mélange de charges 3M dans la matrice BADEPO/IPDA, les charges sont des solides viscoélastiques à l'état caoutchoutique et la matrice est un mélange de monomères constituant une phase liquide et de quelques dimères, trimères… et réseaux polymères à maille très lâche. Lorsque l'on mélange deux types de polymères viscoélastiques, celui qui est en plus grosse proportion constitue la matrice et l'autre la phase dispersée. Sous l'effet d'une contrainte de cisaillement, la phase dispersée va se déformer et ne sera plus à l'équilibre thermodynamique. La rhéologie permet donc d'observer le retour du système à l'équilibre entre les forces viscoélastiques entourant la phase dispersée et la pression de Laplace, due à la tension de surface des gouttelettes. Plusieurs modèles ont été développés et regroupés par Palierne [144] dans son modèle qui établit une relation entre le module complexe du mélange G* et le module complexe de la matrice Gm* et des inclusions Gi*.

Dans tous les cas d'état physique de la matrice et de la phase dispersée- élastique, visqueux ou viscoélastique-, le module complexe de cisaillement du mélange est supérieur à celui de la matrice ; ce qui pourrait expliquer un plus haut module pour le système chargé. Sachant que la réaction de réticulation entre époxy et amine est autocatalytique par formation de liaisons hydrogène, les liaisons hydrogènes en surface des charges de 3M peuvent jouer ce rôle de catalyseur. Il est aussi possible que les liaisons de type amide suite à la réaction de Michael et de types alcool suite à la réaction de réticulation forment des liaisons faibles de type hydrogène ou pont OH ([139], [140], [141]) comme évoquées au chapitre 3. Une autre voie est la possibilité de formations de clusters entre charges qui maintiendraient artificiellement le module vitreux à de plus hautes températures. Ce dernier point devra être vérifié par analyse microscopique.

4. CONCLUSIONS SUR LES PERFORMANCES DE L'ADHÉSIF ET DES FORMULES TESTÉES

Pour conclure ce chapitre, le premier élément à avancer est qu'un protocole de réticulation de l'adhésif thermoréversible a été trouvé pour éviter que la réaction de Michael ne se produise au sein du mélange par une cuisson de 24h à 40°C.

Néanmoins, le taux de conversion obtenu, de l'ordre de 50%, est trop faible impliquant une température de transition vitreuse et un module vitreux faibles.

De plus, si le taux de conversion est aussi bas, cela implique également que la réaction de Michael est susceptible de se passer quand le moussage se déroulera à plus haute température. Une solution est alors de créer un défaut de durcisseur IPDA dans le mélange. Cependant, même à 50% de défaut d'IPDA, ce qui correspond au taux de conversion initial en situation stœchiométrique, le taux de conversion des amines consommées après 24h obtenu n'est toujours pas de 100%, et les propriétés mécaniques baissent de par le défaut d'époxy. Cette méthode ne permet pas d'obtenir un meilleur adhésif car il n'existe pas de bon compromis entre le défaut d'IPDA, le taux de conversion et les propriétés mécaniques dans ces conditions.

Suite à cette conclusion, il a été proposé d'ajouter un adhésif structural commercial dans l'objectif d'augmenter les propriétés mécaniques de l'ensemble. La formule choisie se trouve dans le domaine de transition vitreuse à température ambiante, ce qui pourrait offrir des propriétés de ductilité et de résistance mécanique bien supérieures à celles de la formule initiale. Le second avantage est que cette formule réticule complètement après 24 heures à 40°C, ce qui offrirait une garantie de réseau mieux lié en cas de mélange matriciel. Ce dernier semble former un système de deux réseaux interpénétrés mais chimiquement indépendants ne permettant pas d'augmenter la température de transition vitreuse du système BADEPO/IPDA. Il a également été vu que l'ajout de la formule 3M sous forme de charges améliore la réponse thermomécanique du mélange. Mais il est difficile de conclure sur une plus grande cohésion du matériau.

Dans la suite de ce travail, il s'agit d'évaluer le caractère adhérent et démontable de la formule initiale et de la formule incluant l'adhésif commercial. Enfin, la dernière partie porte sur l'étude d'élaboration de mousses pour voir l'influence de plusieurs paramètres matériaux et procédés. On rappelle que le but est de trouver une manière de réduire au maximum la matière présente à l'interface substrat/mousse après moussage afin de garantir une récupération propre de la surface encollée initiale.

CHAPITRE V : MOUSSAGE DE L'ADHÉSIF

INTRODUCTION

Ce chapitre 5 traitant de la démontabilité de la formule adhésive, la première étape est donc d'évaluer les performances mécaniques des différentes formules employées. Ensuite, il s'agira d'étudier l'impact du moussage sur leurs performances. Les essais de cisaillement en simple recouvrement sont réalisés selon un mode de rupture de type mode II à une vitesse de déplacement de 1 mm/min tel que présenté dans le chapitre 2. La formule contient à chaque fois une masse de bicarbonate de sodium (BS) équivalente à 10% de la masse de l'adhésif.

Deux configurations contenant toutes les deux du BS sont étudiées. La première est l'adhésif réticulé non moussé représentant le service, le second est l'adhésif moussé représentant l'étape de décollement de l'adhésif après service. Tous deux sont réticulés à 40°C pendant 24 heures en étuve, et l'échantillon moussé est ensuite porté à 120°C directement dans l'étuve durant 1 heure.

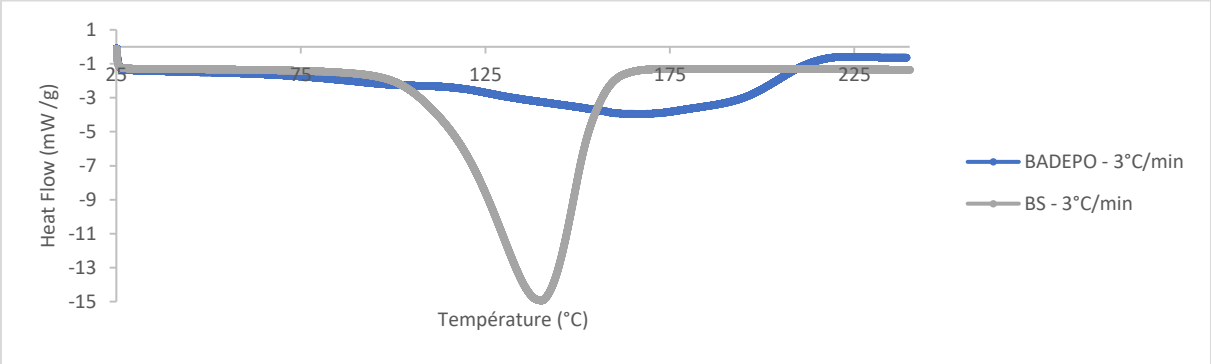


Figure 100 : BADEPO seul et BS, 3°C/min de 25 à 250°C

Ce protocole de moussage se justifie par la superposition des plages de températures de dégradation du BS (dégagement de gaz : courbe grise) et d'ouverture des adduits de DIELS-ALDER par réaction de rDA au sein du mélange (courbe bleue). Ces deux phénomènes combinés au même moment devraient permettre aux bulles de se créer (Figure 100).

Plusieurs formulations d'adhésifs ont été analysées en rappelant que 5 essais sont réalisés pour chaque configuration :

- BADEPO/IPDA en mélange stœchiométrique des fonctions oxiranes et amines
- BADEPO/IPDA mélangé avec une formule époxy-amine commerciale 3M7838

Pour introduire ce chapitre, il convient de mesurer les performances mécaniques de la formule réversible initiale dans ces conditions d'essai. Le résultat est montré en Figure 101 :

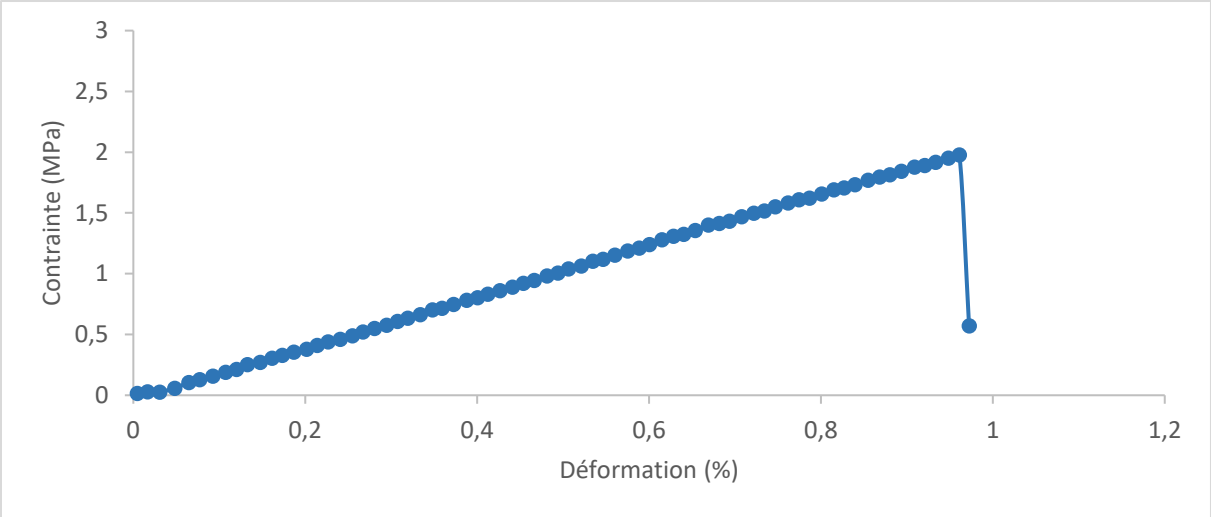


Figure 101 : Mélange BADEPO/IPDA initial avec 10% BS non moussé, réticulé à 40°C pendant 24 heures, courbe de contrainte/déformation obtenue en cisaillement de mode II, 1mm/min, température ambiante



Figure 102 : Faciès de rupture de la formule BADEPO/IPDA seule avant moussage après essai de cisaillement en simple recouvrement, 1 mm/min

Les valeurs obtenues sont un module de 253 +/- 27 MPa et une contrainte à rupture de 1,94 +/- 0,35 MPa pour la formule de base. La rupture est adhésive (Figure 102). Ces résultats sont très en-dessous des valeurs obtenues habituellement pour des adhésifs époxy [145]. Aussi, on constate que le matériau se comporte de manière purement élastique pour aboutir à une rupture fragile. Ce comportement est dû au taux de conversion qui est bas car le caractère plastique du matériau sous sollicitation mécanique est fonction du taux de conversion ; plus le taux de conversion est élevé, plus le matériau sera en capacité de faire preuve d'un comportement plastique sous sollicitation mécanique [146].

Cette affirmation est complètement vérifiée par le comportement de l'adhésif 3M seul en cisaillement qui, lui, est complètement réticulé après 24 heures à 40°C comme démontré en DSC dans le chapitre 4 (Figure 103).

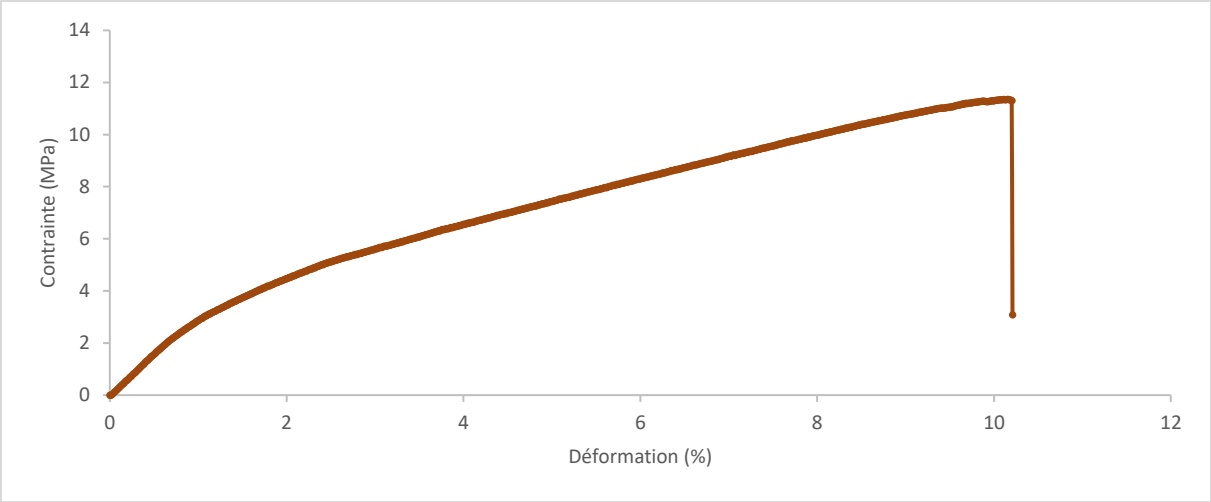


Figure 103 : Adhésif 3M seul réticulé à 40°C pendant 24 heures, courbe de contrainte/déformation obtenue en cisaillement de mode II, 1mm/min, température ambiante



Figure 104 : Faciès de rupture de la formule 3M seule après essai de cisaillement en simple recouvrement, 1 mm/min

La contrainte à rupture de l'adhésif 3M vaut 10,36 +/- 1,39 MPa, ce qui représente environ 5 fois la valeur de celle de l'adhésif réversible initial. De plus, le faciès de rupture est mixte cette fois-ci (Figure 104). Ensuite, la valeur du module élastique à l'origine atteint 306,95 +/- 17,95 MPa, bien supérieure à celle de l'adhésif réversible. Enfin, l'adhésif 3M démontre une très grande plasticité par l'allongement et la forme de la courbe obtenue. Ces résultats s'expliquent par l'état physique de l'adhésif 3M qui est dans son domaine de transition vitreuse à la température ambiante comme démontré dans le chapitre 4.

Ces résultats justifient l'ajout de la formule 3M dans le matériau de base en vue de l'augmentation des propriétés de la formule finale.

1. ADHÉRENCE ET DÉMONTABILITÉ DES ASSEMBLAGES COLLÉS

Après avoir introduit les performances de la formule réversible et de la formule 3M en cisaillement de manière séparée, l'objet de l'étude est maintenant d'observer les comportements obtenus selon les mélanges matriciel et par ajout de charges tels que décrits dans le chapitre 4 pour conclure sur leur apport en tenue mécanique puis sur leur démontabilité.

1.1. ADHÉRENCE DES FORMULES BADEPO/IPDA +3M

On retrouve les résultats dans les trois configurations de joints de colle traités dans le graphe et le tableau suivants (Figure 105, Tableau 12) :

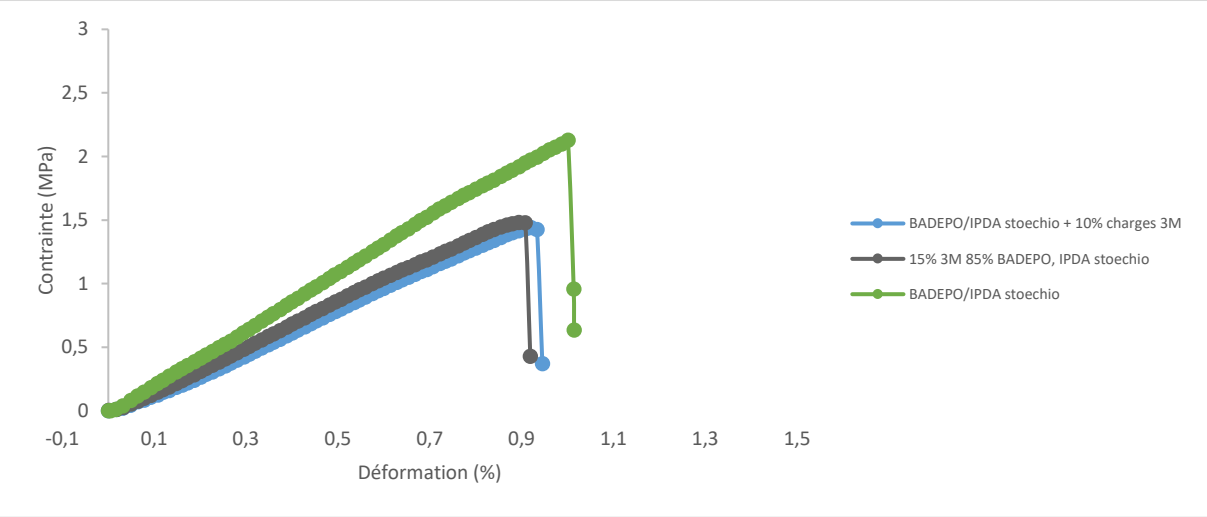


Figure 105 : Courbe allongement/contrainte des éprouvettes de cisaillement avant moussage selon les différentes formules adhésives BADEPO avec et sans 3M, mode 2, 1 mm/min

MELANGE	CONT. RUPTURE (MPa)	MODULE (MPa)	ALLONGEMENT (%)
BADEPO/IPDA stoechio	1,94 +/- 0,35 (606 +/- 109 N)	253 +/- 54	0,90 +/- 0,20
BADEPO/IPDA stoechio + 10% charges 3M	1,56 +/- 0,20 (488 +/- 63 N)	164 +/- 11	1,01 +/- 0,08
15% 3M + 85% BADEPO avec IPDA à stoechio	1,76 +/- 0,54 (550 +/- 169 N)	186 +/- 23	1,08 +/- 0,44

Tableau 12 : Résultats éprouvettes de cisaillement avant moussage selon les différentes formules adhésives BADEPO avec et sans 3M, mode 2, 1 mm/min

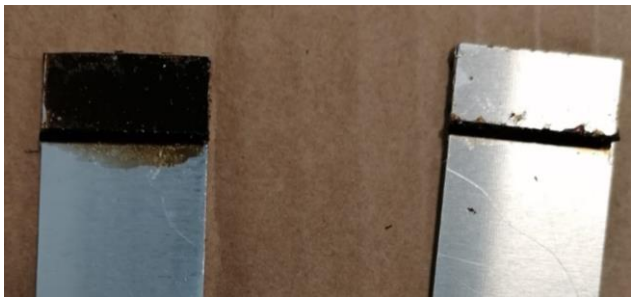


Figure 106 : Faciès de rupture des différentes formules adhésives étudiées avant moussage après essai de cisaillement en simple recouvrement, 1 mm/min

Le comportement observé pour les trois cas est un comportement purement élastique avec rupture fragile de type adhésive (Figure 106). Les contraintes à rupture, les modules ainsi que la force de l'interface sont très faibles. Les différentes valeurs des paramètres mesurées sont très proches voire presque identiques aux incertitudes près. Donc, à priori le réseau 3M que l'on estime réticulé et interpénétré dans le réseau BADEPO/IPDA serait « encagé » par le réseau réversible plus fragile. Le comportement de ce dernier s'explique par son faible taux de conversion chimique. Donc la cohésion du matériau est faible expliquant pourquoi l'adhésif ne plastifie pas et les forces d'adhésion sont faibles par manque de réticulation qui diminuent le nombre d'interactions dipolaires et ponts hydrogènes, expliquant que les ruptures soient adhésives.

En effet, il est connu de la littérature que les adhésifs testés en simple recouvrement par cisaillement présentent en général des ruptures cohésives plutôt qu'adhésive quand le taux de conversion maximal est atteint [147].

1.2. DÉMONTABILITÉ DES ASSEMBLAGES COLLÉS

1.2.1. Démontabilité de l'assemblage BADEPO/IPDA de base

Le premier cas d'étude porte sur la formule initiale. Ainsi, sont d'abord testés des échantillons moussés et non moussés sans adhésif 3M et à proportion stœchiométrique d'IPDA (Figure 107).

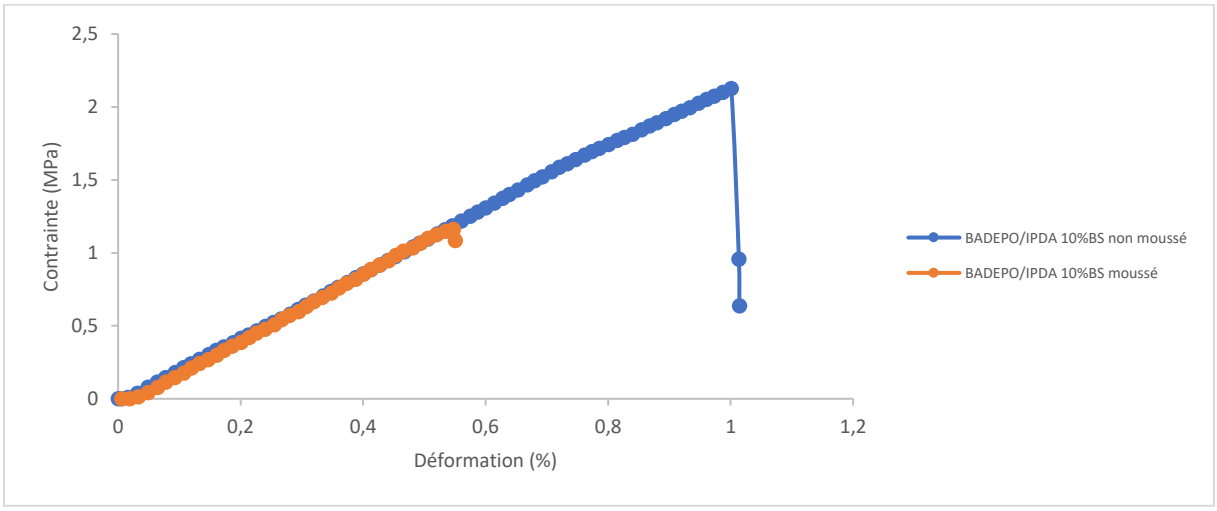


Figure 107 : Mélange BADEPO/IPDA initial avec 10% de BS réticulé à 40°C pendant 24 heures, configuration moussée (orange) et non moussée (bleue), courbe de contrainte/déformation obtenue en cisaillement de mode 2, 1mm/min

La première observation est une tendance de de diminution de la tenue au cisaillement de mode 2 entre l'adhésif non moussé et l'adhésif moussé. En effet, la valeur de la contrainte à rupture de l'adhésif non moussé est de 1,94 +/- 0,35 MPa, tandis que celle de l'adhésif moussé est de 1,35 +/- 0,63 MPa. Le moussage joue donc bien son rôle de destruction des propriétés mécaniques.

Concernant les faciès de rupture (Figure 108), la rupture fragile obtenue pour l'adhésif non moussé est adhésive, alors que celle de l'adhésif moussé est fragile mais mixte. Donc 1,94 +/- 0,35 MPa représente bien une contrainte de rupture interfaciale, alors que 1,35 +/- 0,63 MPa témoigne d'un niveau de cohésion du matériau. Pour comparer l'évolution de la cohésion de l'adhésif entre son état moussé et non moussé, il aurait fallu une rupture cohésive dans les deux cas. Néanmoins, cela confirme que le concept de démontabilité fonctionne car, dans le cas du non moussé, la limite de tenue mécanique de l'adhésif n'est pas atteinte intrinsèquement. Par contre, pour l'adhésif moussé, c'est bien l'adhésif qui a cédé avant l'interface. Cela rend compte de la perte de propriétés mécaniques due au moussage.



Figure 108 : Faciès de ruptures de l'adhésif BADEPO/IPDA seul et en situation stœchiométrique. Rupture adhésive si non moussé (à gauche), rupture mixte/cohésive si moussé (à droite)

1.2.2. Démontabilité des assemblages BADEPO/IPDA + 3M

Après avoir observé le résultat de la démontabilité après moussage de la formule de base, il faut évaluer les performances obtenues dans le cas de l'insertion de la formule 3M.

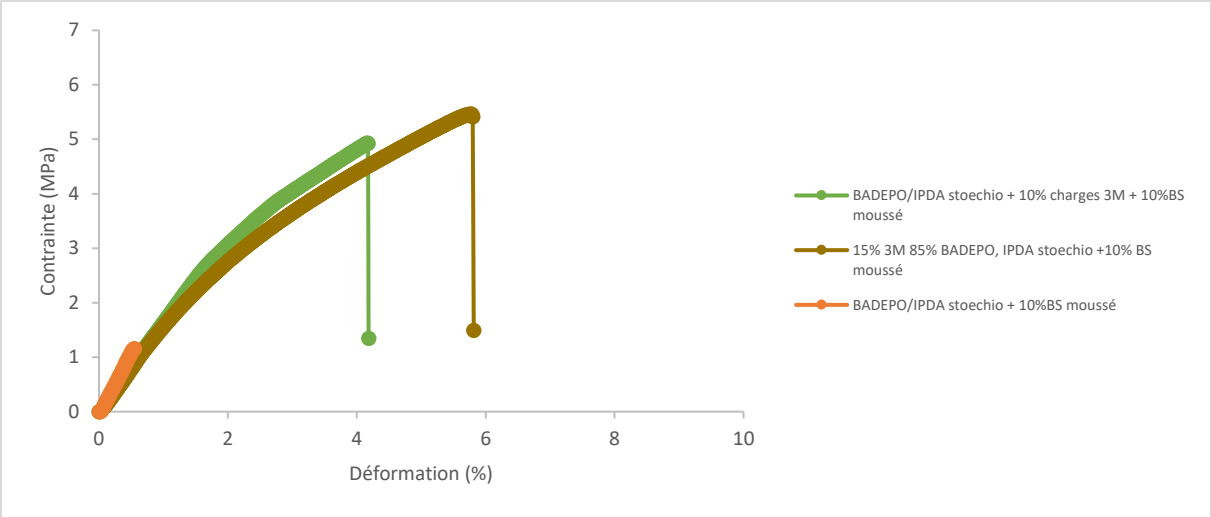


Figure 109 : Courbe allongement/contrainte des éprouvettes de cisaillement après moussage selon les différentes formules adhésives BADEPO avec et sans 3M, mode 2, 1 mm/min

En effet, dans le cas de l'ajout de formule 3M, que cela soit sous forme de charges ou de mélange matriciel, les performances sont nettement meilleures après moussage qu'avant moussage (Figure 109, Tableau 13). Ce résultat porte à réflexion. Les faciès de ruptures sont mixtes/cohésifs pour tous les cas de cisaillement après moussage tout comme pour la formule de base seule (Figure 110).

MELANGE	CONT. RUPTURE (MPa)	MODULE (MPa)	ALLONGEMENT (%)
BADEPO/IPDA stoechio + 10% BS moussé	1,35 +/- 0,63 (421 +/- 197 N)	218 +/- 6	0,67 +/- 0,31
BADEPO/IPDA stoechio + 10% charges 3M +10% BS moussé	3,96 +/- 1,62 (1238 +/- 506 N)	158 +/- 7	3,11 +/- 1,46
15% 3M + 85% BADEPO avec IPDA à stoechio + 10% BS moussé	4,41+/- 0,94 (1378 +/- 294 N)	174 +/- 36	3,90 +/- 1,75

Tableau 13 : Résultats éprouvettes de cisaillement après moussage selon les différentes formules adhésives BADEPO avec et sans 3M, mode 2, 1 mm/min

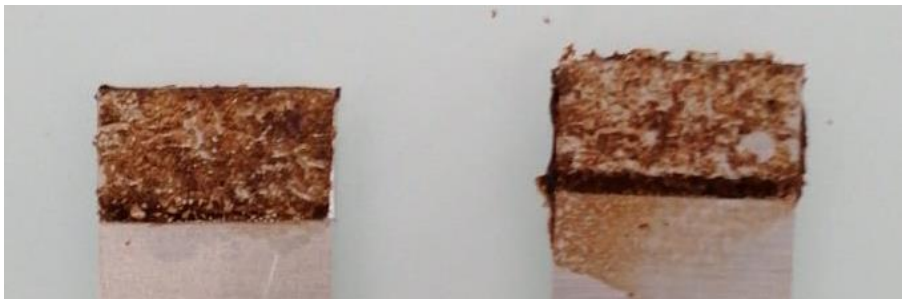


Figure 110 : Faciès de rupture des différentes formules adhésives BADEPO avec et sans 3M étudiées après moussage après essai de cisaillement en simple recouvrement, 1 mm/min

Les performances mécaniques observées après moussage sont expliquées par un phénomène que l'on peut qualifier de « cage ». En effet, durant le service (Figure 105), il est observé que les performances des trois mélanges sont extrêmement proches et fragiles, ce qui signifie que c'est la partie « adhésif thermoréversible » qui domine les propriétés mécaniques.

En revanche, un comportement analogue à celui de l'adhésif 3M est très visible après moussage, ce dernier n'ayant visiblement d'effet que sur la formule sans 3M car la formule 3M n'est pas chimiquement réversible et son réseau ne peut être séparé. Etant donné que les adduits de DIELS-ALDER se sont ouverts durant le moussage et que la matrice thermoréversible est écartée, cela laisse la formule 3M prendre le pas car elle n'est plus emprisonnée dans le mélange réversible. Donc, malgré que les deux réseaux commencent à réticuler à la même température lors d'un cycle anisotherme, la réponse mécanique confirme que les deux réseaux sont interpénétrés et non chimiquement interconnectés. Cette observation est en réalité due au fait que la cinétique de formation de chacun des deux réseaux est très différente, celle du 3M étant largement supérieure à celle du mélange BADEPO/IPDA car l'un est réticulé complètement au bout de 24 heures à 40°C alors que l'autre ne l'est qu'à 50%. Les fonctions époxy du produit 3M vont préférentiellement réagir avec les amines correspondantes. On obtient donc un double réseau. La démontabilité ne peut donc pas être assurée si l'on tente d'ajouter une formule non réversible au BADEPO.

2. MOUSSAGE DE LA FORMULE RÉVERSIBLE

Après avoir prouvé la faisabilité du concept de démontabilité avec la formule réversible de base, il convient d'étudier les paramètres de création de mousses de manière à optimiser la récupération de la surface du substrat après décollement de l'adhésif.

2.1. DÉFINITION DU PLAN D'EXPÉRIENCE

Les essais de moussage vont être effectués pour observer l'influence de 3 paramètres sur la morphologie des mousses obtenues à l'interface mousse/substrat (Tableau 14) :

- La pertinence ou non de l'usage d'un agent gonflant à plage de température complémentaire à celle du premier (Bicarbonate de Sodium et Bicarbonate de Potassium)
- L'influence de la vitesse de chauffe sur le résultat
- L'influence du traitement de surface (voir Chapitre 2 les résultats obtenus sur les substrats en tests de goutte sessile)

On rappelle que les mousses sont réalisées par la réticulation du mélange BADEPO/IPDA + agent gonflant dans le moule pendant 24h à 40°C suivie une isotherme d'une heure avec ou sans contrôle de rampe. En raison des températures de dégradations des agents gonflants choisis (Figure 63), l'isotherme de moussage se fera à 120°C si le BS est seul (protocole basé sur les DSC Figure 100), et il se fera à 160°C si le BP est ajouté. Ces températures de dégradation des agents gonflants sont compatibles avec le phénomène de réaction de rétro-DIELS-ALDER de la formule car les adduits se séparent à température plus basses (confère chapitre 3). Le Tableau 14 résume le plan d'expérience.

	Acier inox 316L	**INCONEL**
Sans contrôle de rampe – agent gonflant BS seul	X	
Sans contrôle de rampe – agent gonflant double : BS + BP	X	
Avec contrôle de rampe – agent gonflant BS seul		X
Avec contrôle de rampe – agent gonflant double BS + BP		X
Traitement corona pleine surface (1 passage et 3 passages)		X

Tableau 14 : Résumé du plan d'expérience mis en place pour les essais de moussage

Comme expliqué dans le chapitre 2, il n'a pas été possible de traiter toutes les configurations sur un seul type de substrat par manque d'approvisionnement. Comme expliqué également en chapitre 2, la morphologie des mousses a été détectée par Tomographie RX. Des images ont été

capturées tous les 35 micromètres -résolution du tomographe RX- à partir de l'interface et pour chaque couche, jusqu'à la surface de l'échantillon. On rappelle également que toutes les images de tomographie ont été prise et représentée à la même échelle. Le taux de porosité est mesuré suivant l'épaisseur et du bord de l'échantillon au cœur (Figure 111).

Les résultats sont présentés comme sur la Figure 112 sous forme de graphique selon les coupes horizontales et transversales avec le taux de porosité associé à chaque couche numérotée individuellement. Le premier numéro de couche (qui n'est pas égal à 1) démarre au niveau de l'interface substrat/mousse, les numéros inférieurs à celui de la couche de l'interface correspondent à des couches liées à des images prises dans le substrat qui ne sont donc pas prises en compte et n'apparaissent pas sur les graphiques.

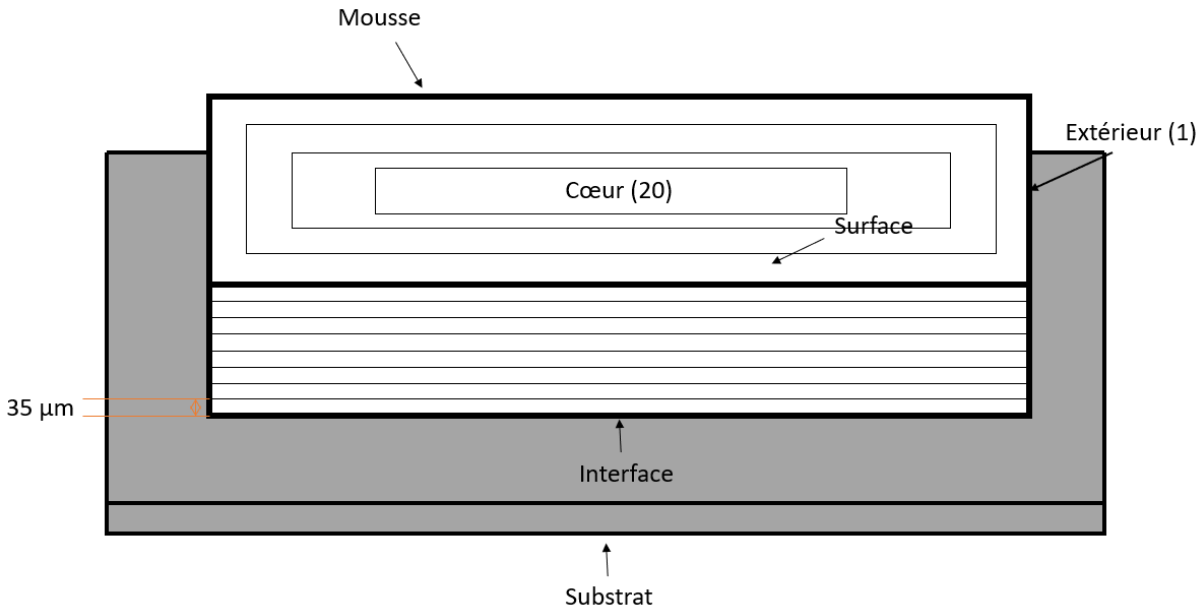


Figure 111 : Schéma de découpe des épaisseurs de mousses pour étude de porosité

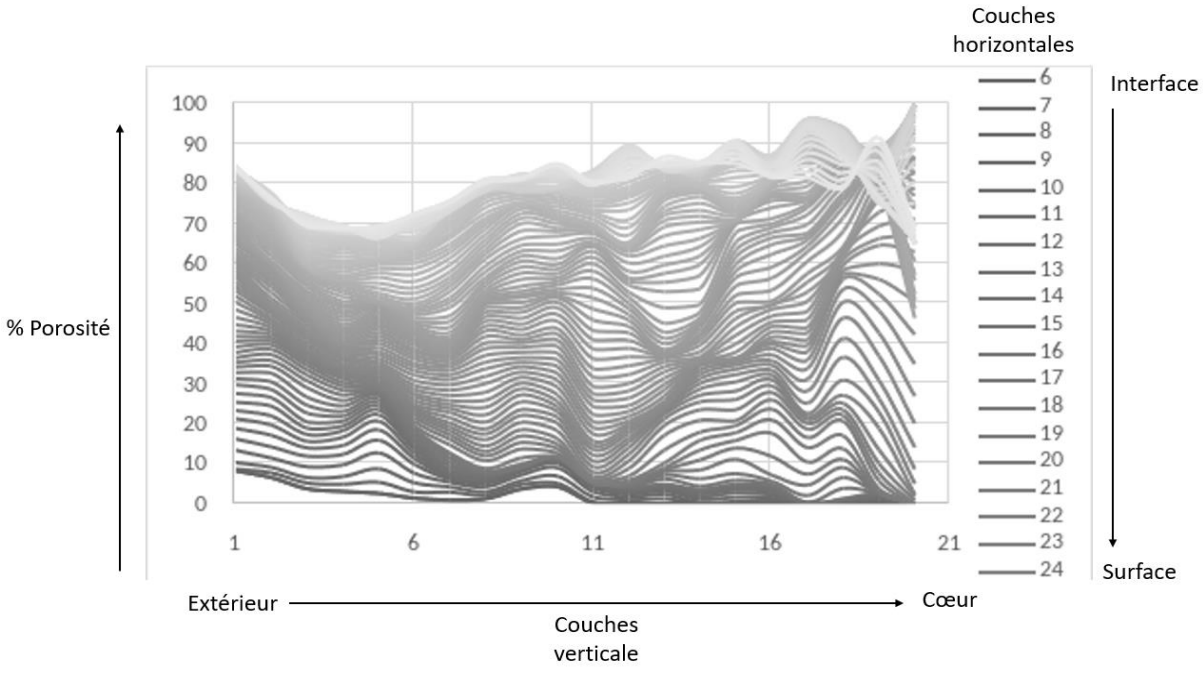


Figure 112 : Graphique analytique de la porosité des mousses couche par couche

Sur ces résultats de tomographie présentés sous forme de courbe de porosité en fonction du point d'intérêt, les courbes d'un gris plus foncé sont celles qui désignent les porosités proches de l'interface, les plus claires désignant les porosités plus proches du haut de la mousse (La courbe 6, qui est la plus sombre, désigne la porosité de l'interface, et plus le numéro est élevé, plus on est proche du haut de la mousse).

2.2. PREMIÈRE ÉTUDE : INFLUENCE DU TRAITEMENT DE SURFACE SUR L'INTERFACE MOUSSE/SUBSTRAT

Le Tableau 15 regroupe l'ensemble des valeurs d'angle de contact suivant les traitements appliqués :

Angle de goutte d'eau distillée	**Acier inox 316L**	**INCONEL**
Dégraissage éthanol simple	62 +/- 2°	44 +/- 4°
Dég. éth. + 1 passage corona	39 +/- 6°	35 +/- 5°
Dég. éth. + 3 passages corona	26 +/- 3°	27 +/- 2°

Tableau 15 : Angles de contact goutte sessile par substrat après traitement de surface

Il apparait clairement qu'un dégraissage à l'éthanol suivi de 3 passages corona est le traitement qui augmente le plus la mouillabilité, donc l'énergie de surface. **Les deux traitements de surface retenus pour l'étude seront donc le « simplement dégraissé » et le « trois passages corona ». Le substrat utilisé est l'Inconel pour l'observation de l'impact de ce paramètre.**

Une rampe de 3°C/min de 25°C à 120°C, avant isotherme d'une heure, est appliquée sur ces échantillons. Le résultat analysé est celui obtenu à l'interface substrat/mousse (Figure 113, Figure 114, Figure 115). On compare la porosité obtenue à l'interface dans le cas du substrat traité par rapport au cas du substrat juste dégraissé.

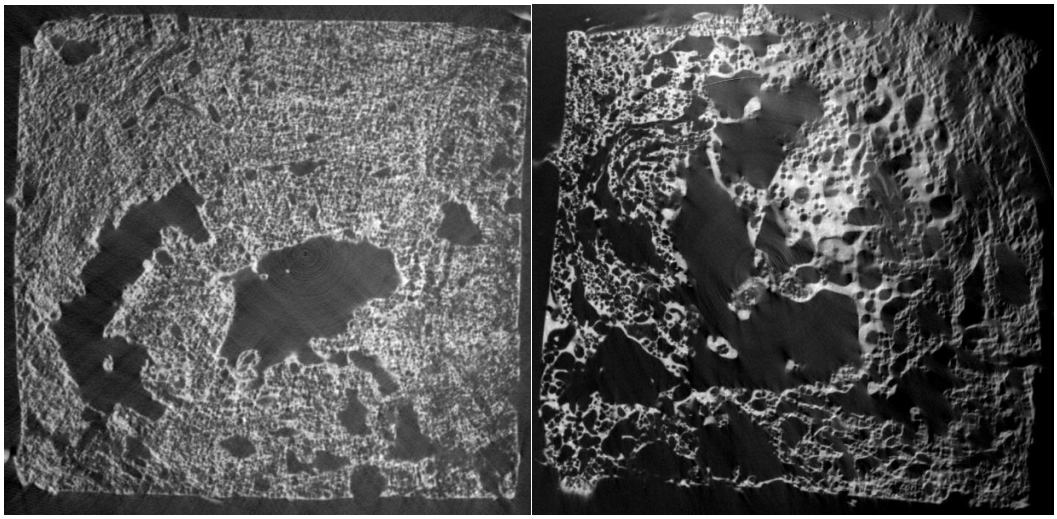


Figure 113 : Tomographie RX : Morphologie des mousses avec 10% BS seul à l'interface mousse/substrat, substrat traité avec 3 passages corona (à gauche) et dégraissé à l'éthanol (à droite) : rampe de 3°C/min de 25°C à 120°C avec isotherme d'une heure (lente)

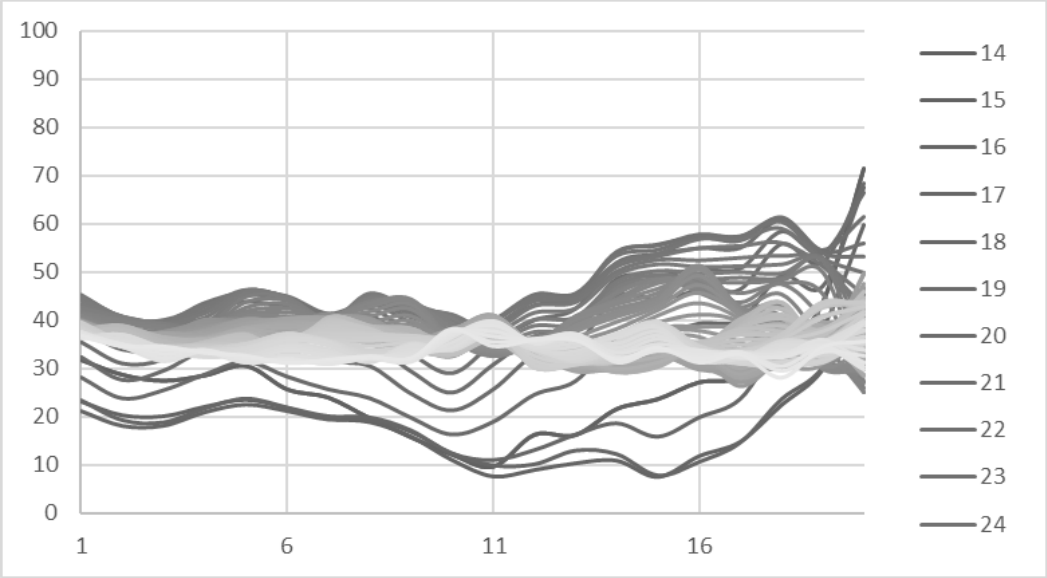


Figure 114 : Graphique analytique de la porosité des mousses avec substrat traité couche par couche, 10% BS, avec contrôle de rampe à 3°C/min de 25°C à 120°C puis isotherme durant 1 heure (lente)

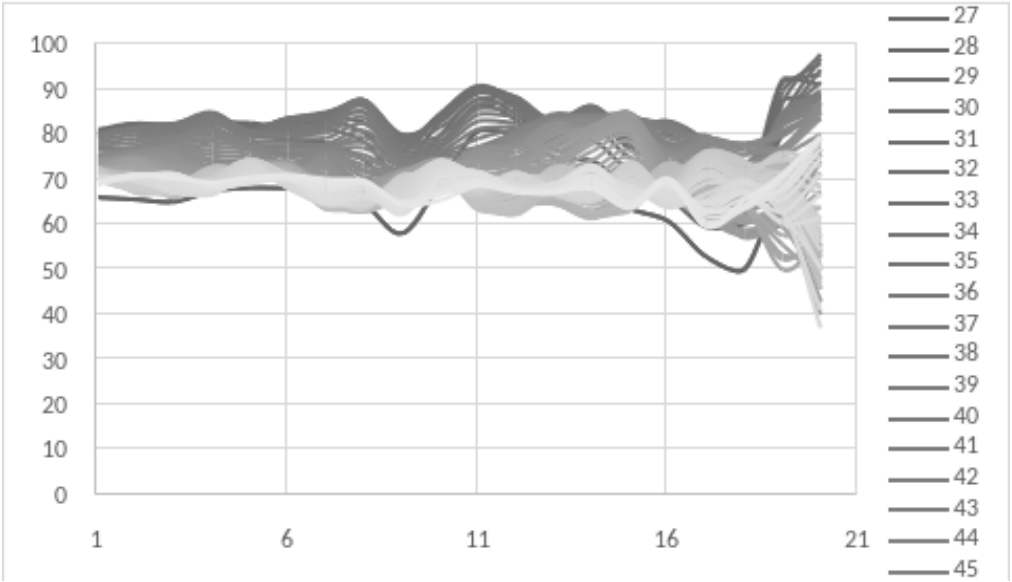


Figure 115 : Graphique analytique de la porosité des mousses avec substrat seulement dégraissé couche par couche, 10% BS, avec contrôle de rampe à 3°C/min de 25°C à 120°C puis isotherme durant 1 heure (lente)

Chaque image est prise en vue de dessus pour chaque couche de 35 µm. Dans ce cas, l'image prise est à 35 µm du substrat. La surface noire représente le substrat et la surface plus claire témoigne de la présence d'adhésif.

Il apparait clairement qu'une augmentation de mouillabilité et donc d'énergie de surface du substrat diminue le taux de porosité qui passe de 65 ± 6 % à 18 ± 7 %. Une meilleure énergie de surface a pour logique conséquence d'augmenter l'hydrophilie de surface et donc les forces d'adhésion à l'interface substrat/adhésif. Il en résulte une augmentation de l'affinité chimique entre le substrat et le polymère lors de la réticulation de ce dernier. De plus une réduction de l'énergie de surface aura pour conséquence directe de diminuer l'énergie nécessaire à la formation d'une cellule de gaz. Les sites d'adhésion et l'augmentation d'énergie de surface sont autant d'obstacles à la nucléation hétérogène et donc à l'apparition des pores et leur coalescence. Cela est observable en comparant la morphologie poreuse entre surface traitée et non traitée.

Hormis le traitement de surface, On peut donc aussi évoquer d'éventuelles solutions alternatives en agissant sur d'autres paramètres comme la vitesse de chauffe, donc la rampe en température, pour influencer la porosité à l'interface.

2.3. DEUXIÈME ÉTUDE : INFLUENCE DU CONTRÔLE DE LA RAMPE DE CHAUFFE

2.3.1. Protocole de moussage retenu

Pour cette seconde étude, il est étudié la morphologie de la porosité obtenue à l'interface selon le paramètre d'une rampe de température rapide ou lente. Les deux cas font l'objet d'un moussage dans la même étuve, mais la rampe est fixée à 3°C/min de 25 à 120°C pour le cas de la rampe lente, et le produit est directement introduit dans une étuve déjà portée à 120°C dans le cas de la rampe rapide. L'agent gonflant est toujours du BS seul pour le moment. Le traitement de surface appliqué est un simple dégraissage à l'éthanol pour les deux.

2.3.2. Morphologie des mousses obtenues

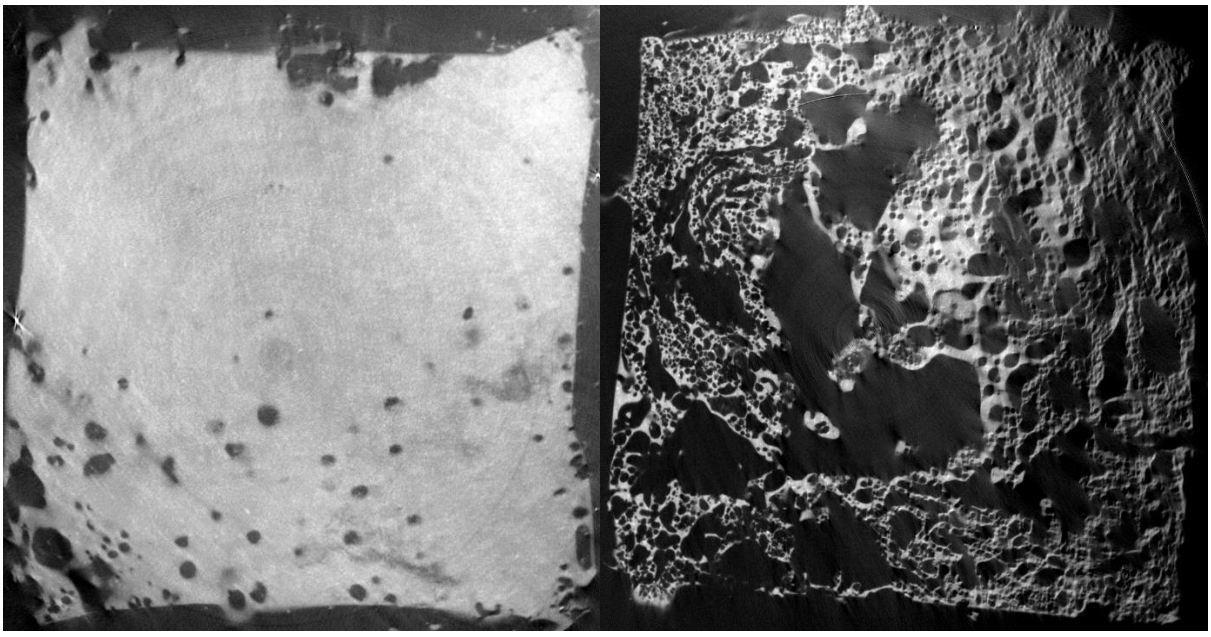


Figure 116 : Tomographie RX : Morphologie des mousses avec 10% BS seul à l'interface mousse/substrat, dégraissage à l'éthanol simple : rampe de 3°C/min de 25°C à 120°C (à droite), rampe rapide à gauche

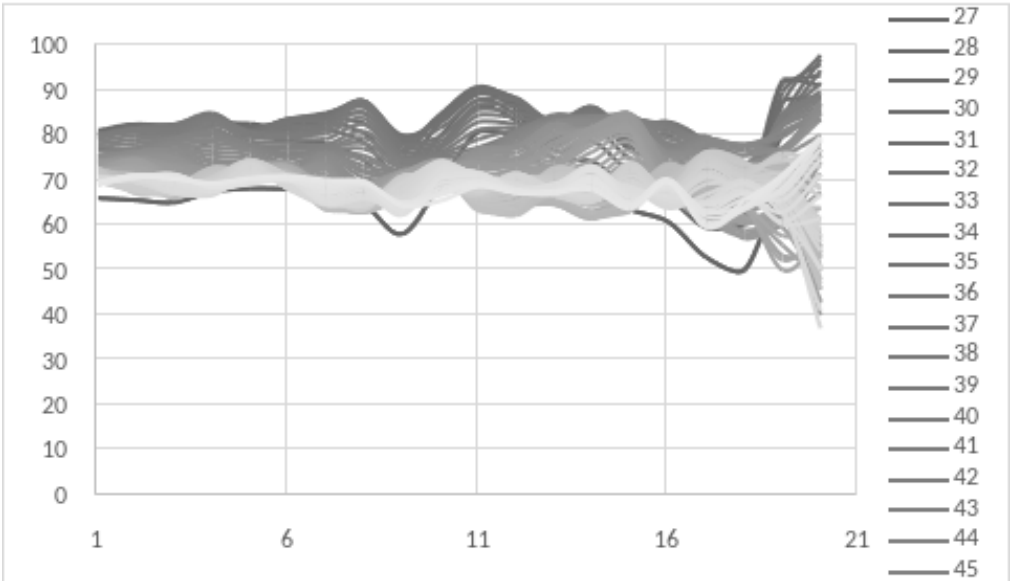


Figure 117 : Graphique analytique de la porosité des mousses avec substrat seulement dégraissé couche par couche, 10% BS, avec contrôle de rampe à 3°C/min de 25°C à 120°C puis isotherme durant 1 heure (lente)

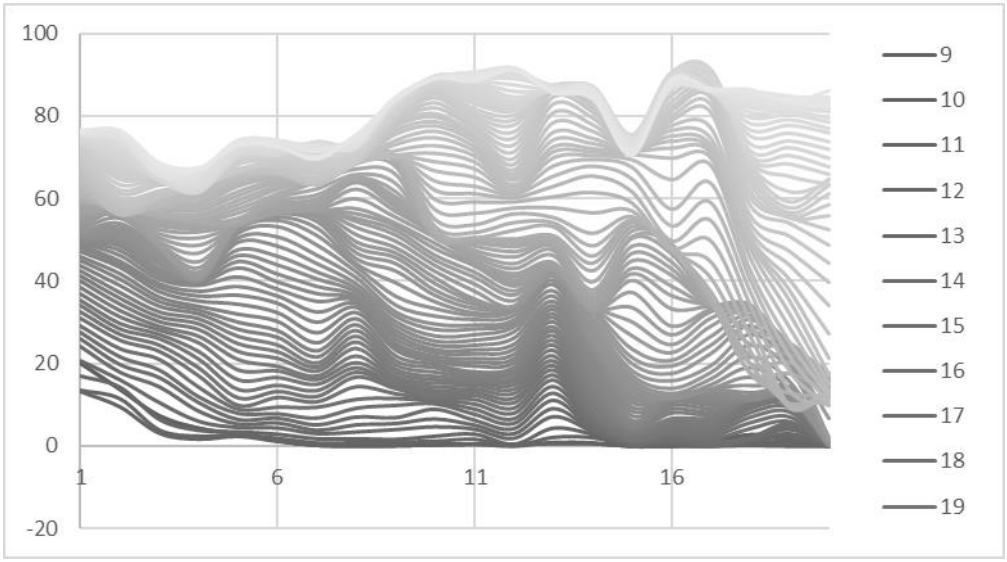


Figure 118 : Graphique analytique de la porosité des mousses avec substrat seulement dégraissé couche par couche, 10% BS, sans contrôle de rampe de 25°C à 120°C puis isotherme durant 1 heure (rapide)

Concernant la morphologie des mousses à l'interface substrat/mousse, on peut observer que les bulles ont pu apparaitre avec le contrôle de la rampe, contrairement au cas de la rampe non contrôlée (Figure 116). Le taux de porosité mesuré à l'interface est même quasi nul à l'interface dans ce second cas (Figure 118) malgré une surface simplement dégraissée peu hydrophile.

Rappelons tout d'abord les dimensions du moule : Le substrat (plaque inférieure) a une épaisseur de 2 mm, le joint de silicone a une épaisseur de 1 cm et la plaque supérieure qui crée l'empreinte du moule est une superposition de petite plaque usinée dont l'épaisseur totale est de 2 cm.

La chaleur s'évacuera d'abord par l'élément le plus conducteur qui est le moule métallique, pour finir par l'interface air/polymère et métal/polymère. Cette hiérarchie d'évacuation thermique sera d'autant plus prononcée que la puissance thermique délivrée par le four sera élevée. Par conséquent, dans le cadre d'une montée en température sans contrôle de rampe, la conduction par le moule et les échanges par convection avec l'air seront plus intenses que dans le cas d'une montée lente en température qui permettra d'équilibrer plus vite les échanges entre l'air, le métal et le polymère. Dès lors contrairement à la consigne, le flux thermique traversé par le polymère est moindre aux premiers temps de chauffe que dans le cas de l'application d'une rampe de température. Par conséquent le polymère sera plus sollicité en température pour une rampe de 3°C/min que sans rampe de température.

Samira el Gazzani [94] a prouvé que, lors de la réalisation de mousse de résines thermodurcissables époxy/amines, l'augmentation de la vitesse de chauffe permettait le moussage pour un taux de conversion de la réaction époxy/amine de moins en moins avancé. En effet une chauffe rapide éloignait les phénomènes exothermiques de gélification du réseau époxy/amine et endothermique de décomposition/moussage des particules de bicarbonate de sodium utilisées comme agent gonflant. Il en résultait que la chaleur nécessaire au moussage limitait le taux de conversion de la réticulation. Sachant que la réaction de Michael entre les fonctions maléimides et amines et la réaction d'ouverture du seul cycle oxirane de l'époxy FGE monofonctionnel par l'amine sont deux réactions exothermiques, il est très probable que les mécanismes précités s'opèrent. Ainsi une rampe de 3°C/min, vu l'outillage utilisé, rapprochera les réactions exothermiques et endothermique entrainant un ralentissement de la réaction de Michael et l'extension de chaine du FGE monofonctionnel. Le moussage pourra alors se développer dans une matrice moins visqueuse après l'apparition de la rDA contrairement à la chauffe sans contrôle de rampe.

D'un point de vue pratique, il est quand même difficile de contrôler la rampe en température de moussage sur de très grandes surfaces de type coque de bateau. On peut alors évoquer l'idée d'ajouter un second agent gonflant, complémentaire en termes de plage de températures de dégradation au premier, dans le but d'apporter plus d'énergie de création de gaz pour essayer d'atténuer l'effet de la rampe rapide sur la porosité de l'interface substrat/mousse.

2.4. TROISIÈME ÉTUDE : IMPACT DE LA PRÉSENCE D'UN DOUBLE AGENT GONFLANT

2.4.1. Le deuxième agent gonflant : Bicarbonate de potassium

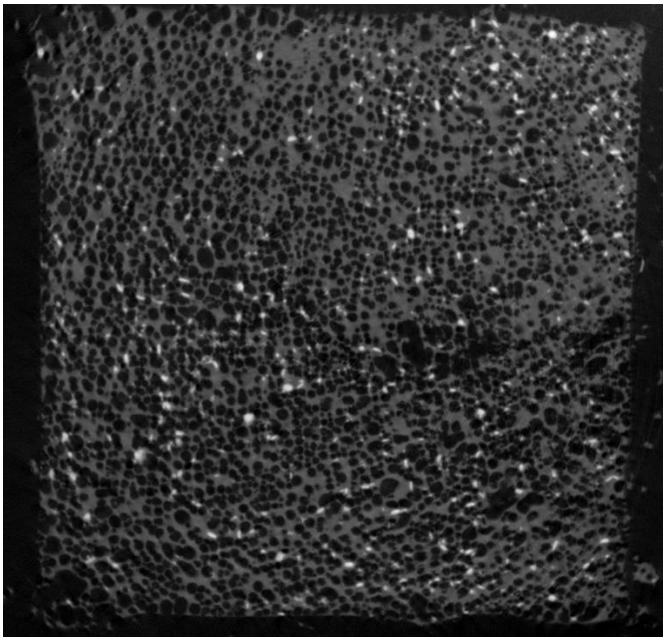
Dans cette étude avec double agent gonflant, du bicarbonate de potassium (BP) est ajouté. Le but visé est donc l'agrandissement des bulles générées par le BS auparavant par un plus grand apport énergétique sur une plus grande gamme de températures de dégradation. Son influence est étudiée par l'insertion dans le mélange de différentes proportions BS/BP qui sont d'abord de 33%BS/66%BP, puis 50%BS/50%BP, et enfin 66%BS/33%BP (proportions massiques).

Etant donné que la température de dégradation du BP est plus éloignée que celle du BS, il est convenu de remplacer l'isotherme de moussage de 120°C par une isotherme à 160°C, limite de la dégradation du mélange et température durant laquelle la transformation en gaz du BP peut commencer (Chapitre 2). Le paramètre étudié est alors l'absence ou la présence d'un contrôle de rampe de 3°C/min de 25 à 160°C pour finir sur une isotherme d'une heure à 160°C.

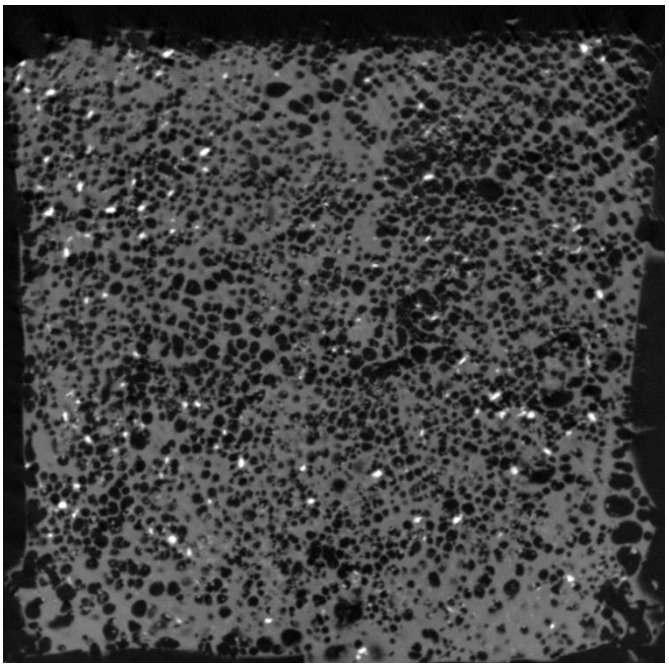
2.4.2. Morphologie des mousses obtenues (sans contrôle de rampe)

Tout comme pour l'étude à agent gonflant unique, les clichés à analyser ont été relevés à l'interface substrat/mousse (Tableau 16).

33%BS/66%BP



50%BS/50%BP



66%BS/33%BP

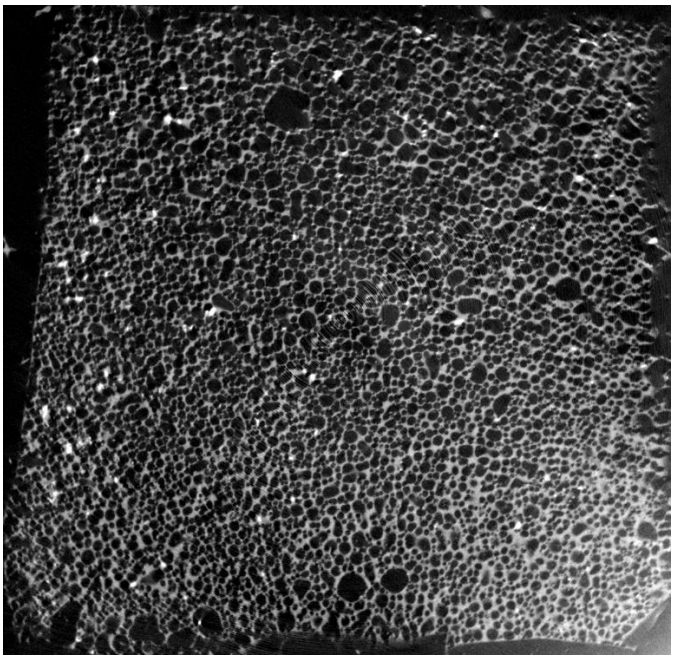
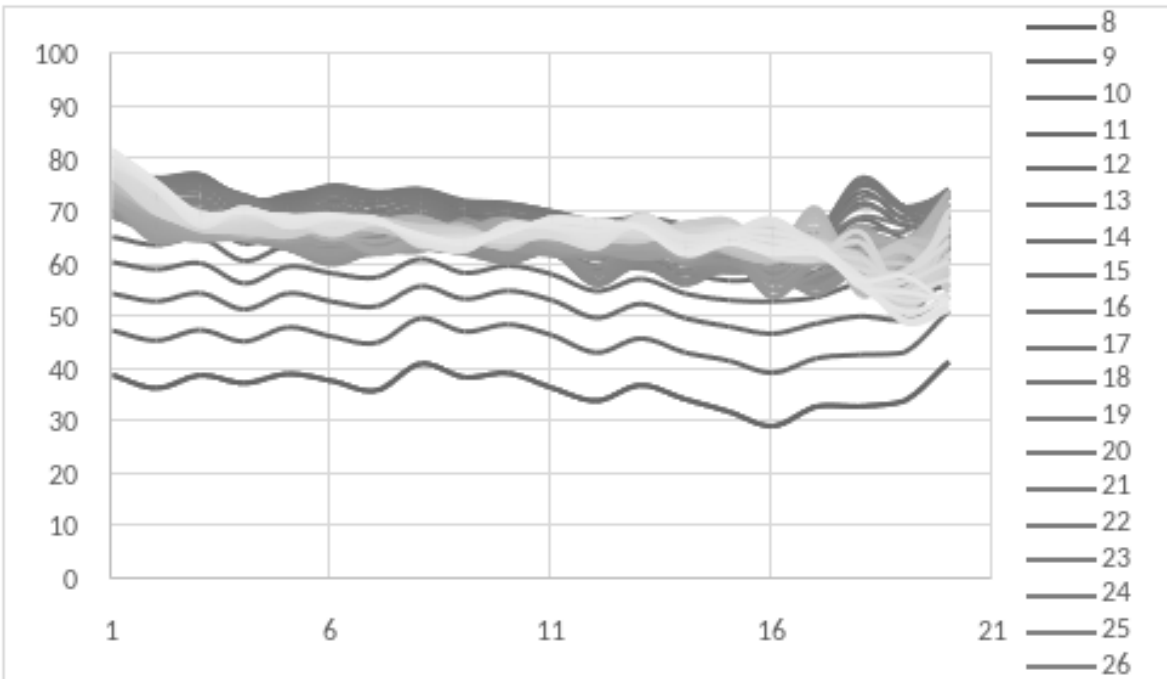
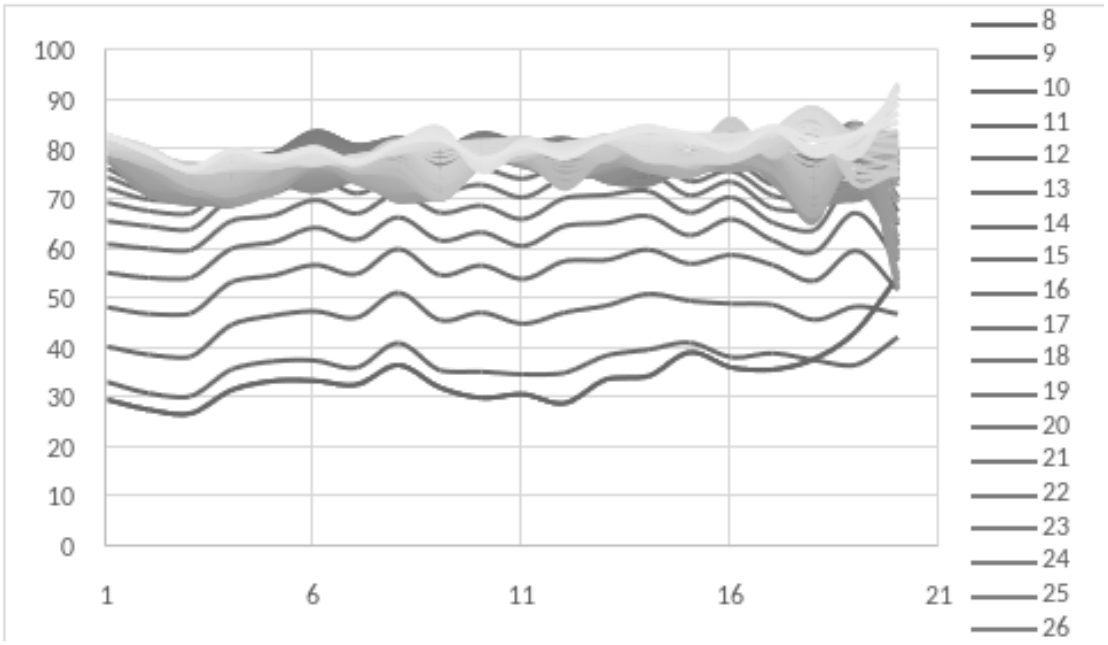


Tableau 16 : Tomographie RX : Morphologie des mousses à l'interface mousse/substrat dans différentes proportions de 10% BS/BP et sans contrôle de rampe

33%BS/66%BP



50%BS/50%BP



66%BS/33%BP

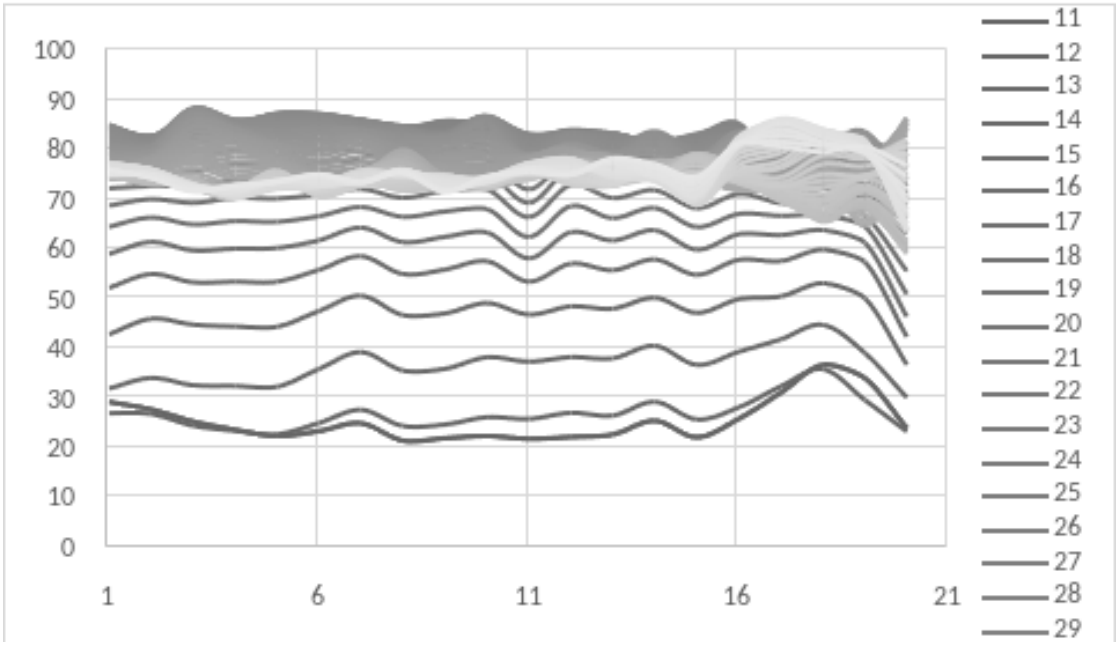


Tableau 17 : Graphique analytique de la porosité des mousses couche par couche à différentes proportions BS/BP, sans contrôle de rampe en température (rapide)

Notons, tout d'abord, l'apparition de porosité en présence de BP pour une chauffe sans contrôle de rampe comparativement au cas du mélange avec du BS seul sans contrôle de rampe, cas pour lequel la porosité est presque nulle. Le taux moyen de porosité à l'interface est de 40 +/-2% pour la proportion 33%BS/66%BP, 22+/-4% pour la proportion 50%BS/50%BP et 26+/-3% pour la proportion 66%BS/33%BP. Notons ensuite une présence très importante de petits points blancs ; il s'agit du

bicarbonate de potassium qui ne s'est pas dégradé, au moins en partie. Rappelons, en effet que, par le jeu des transferts thermiques dans l'outillage, le flux thermique traversé par le polymère est moindre aux premiers temps de chauffe sans contrôle de rampe. Le BP va alors jouer le rôle d'agent nucléant en créant une instabilité thermodynamique au sein du mélange polymère/gaz et ainsi « forcer » la nucléation, puis la croissance et la stabilisation de la mousse.

Il semble donc plus avantageux pour la démontabilité de l'assemblage et la récupération du substrat d'ajouter du bicarbonate de potassium en cas de moussage sans contrôle de rampe car il « force » les bulles à se former à l'interface par effet nucléant.

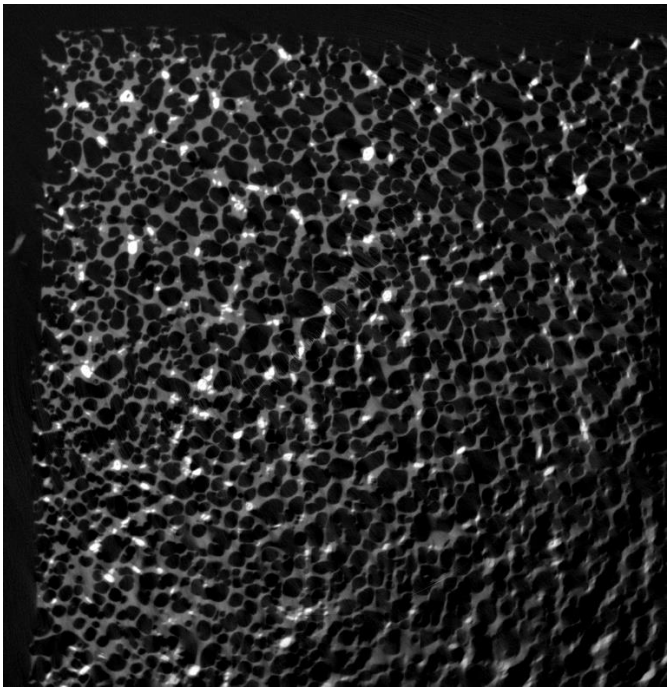
Ce résultat est très important car, malgré les phénomènes qui viennent contrecarrer le moussage à l'interface en cas de non-contrôle de rampe, la création de bulles est rendue possible en cas de présence d'agent nucléant. Cela signifie que l'effet de l'agent nucléant est prépondérant devant ces phénomènes et favorise thermodynamiquement le moussage.

Regardons maintenant si l'effet de la rampe de chauffe et l'effet nucléant sont synergiques.

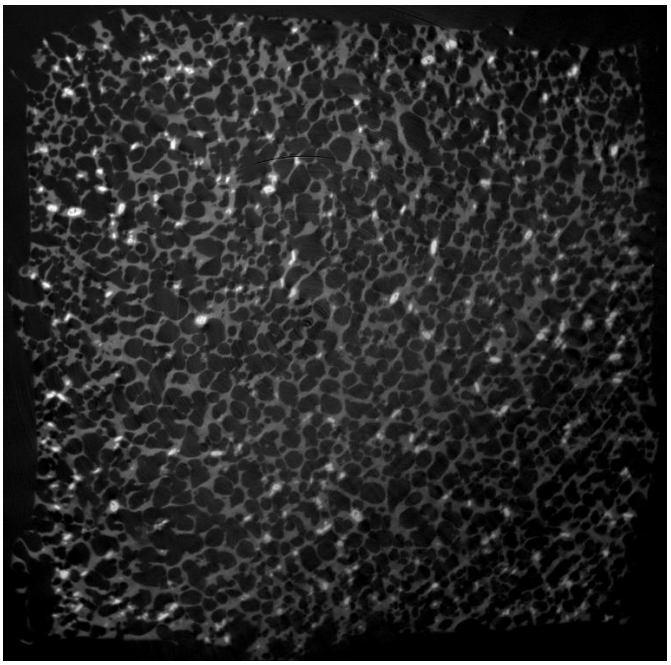
2.4.3. Morphologie des mousses obtenues (avec contrôle de rampe)

Résultat à l'interface substrat/mousse

33%BS/66%BP



50%BS/50%BP



66%BS/33%BP

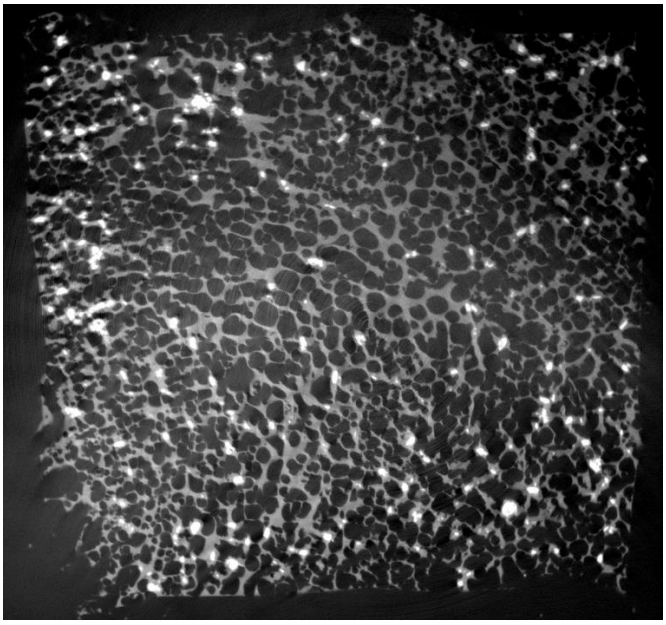
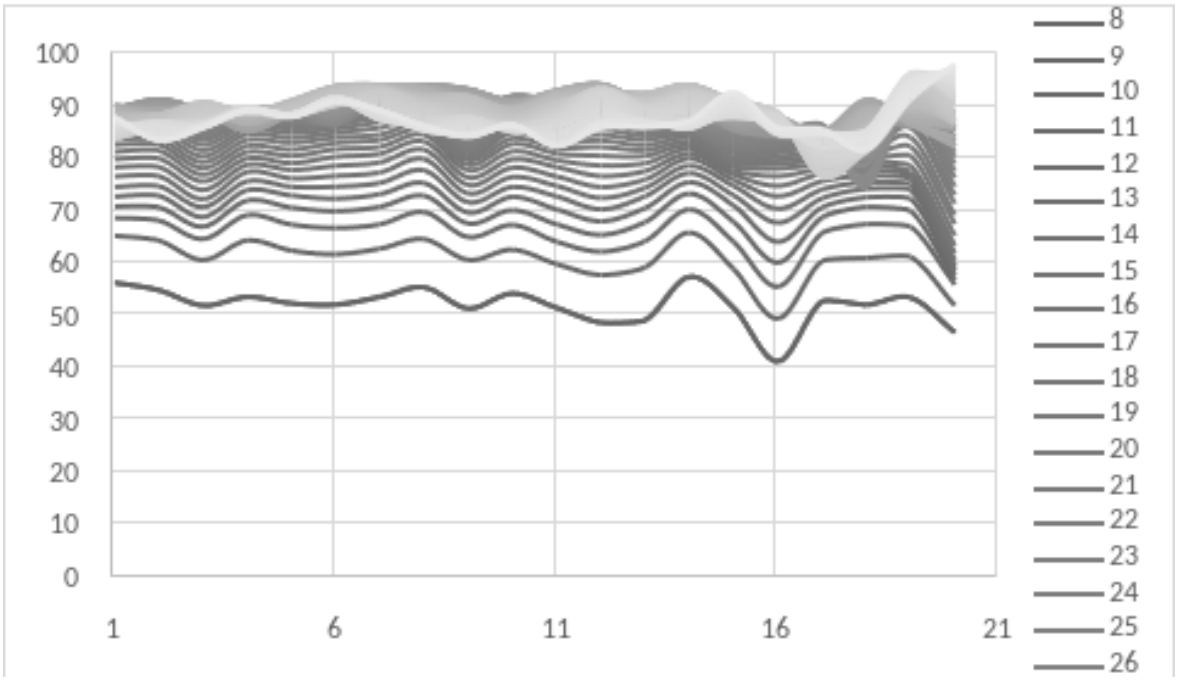
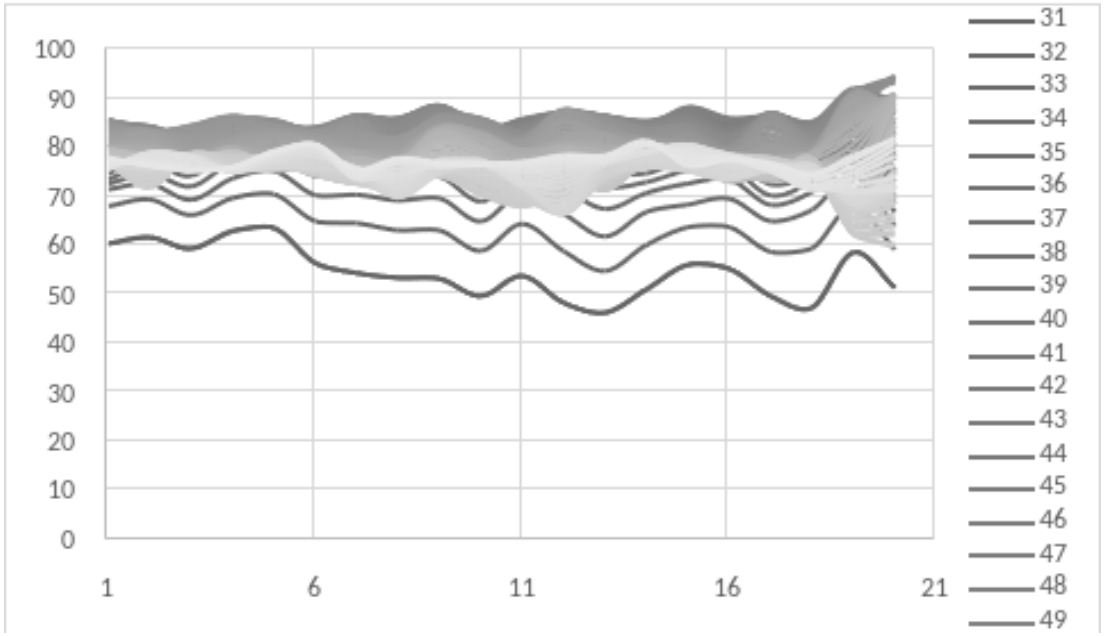


Tableau 18 : Tomographie RX : Morphologie des mousses à l'interface mousse/substrat dans différentes proportions de 10% BS/BP, rampe 3°C/min de 25 à 160°C

33%BS/66%BP



50%BS/50%BP



66%BS/33%BP

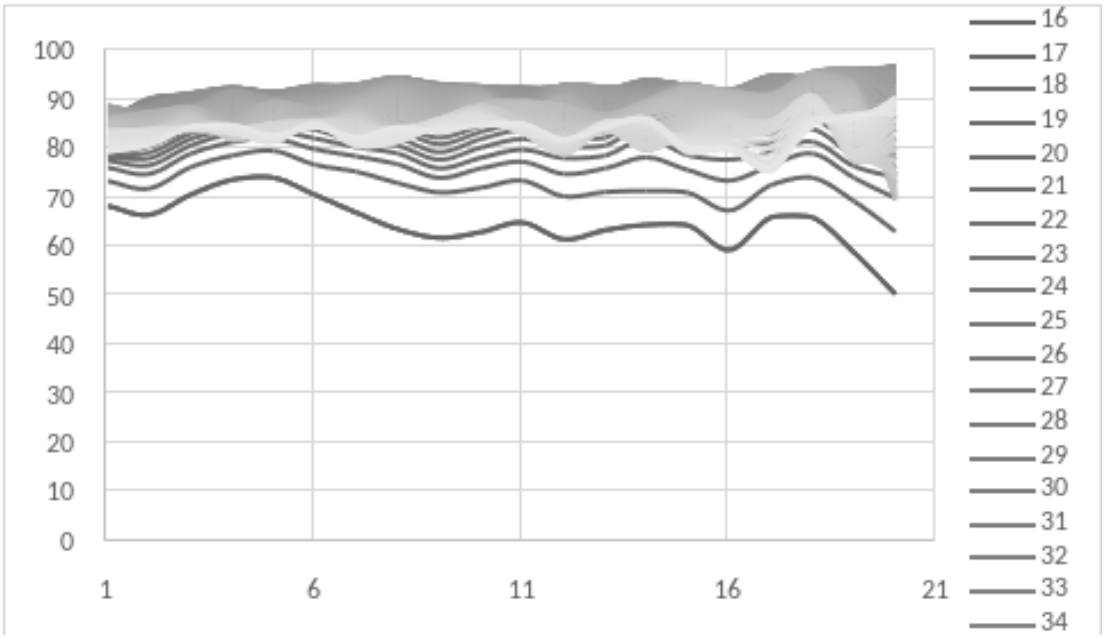


Tableau 19 : Graphique analytique de la porosité des mousses couche par couche à différentes proportions BS/BP, avec contrôle de rampe 3°C/min de 25°C à 120°C puis isotherme pendant 1 heure (lente)

La première observation est toujours la présence de points blancs de BP. Les taux de porosités obtenus à l'interface sont 46 +/- 4% pour la proportion 33%BS/66%BP, 52 +/- 2% pour 50%BS/50%BP et 62 +/- 2% pour 66%BS/33%BP (Tableau 18, Tableau 19). Rappelons que la porosité à l'interface est de 65± 6% pour 100% de BS avec contrôle de rampe. Le premier constat est que la porosité augmente logiquement avec la quantité de BS dans ce mélange. La taille des pores (Tableau 18) est aussi plus importante comparativement aux différents moussages contenant du BS et BP sans contrôle de rampe (Tableau 16) ; ce qui s'explique par le plus grand flux thermique reçu par le polymère à l'interface polymère/métal. Par contre la coalescence est beaucoup moins marquée pour les mélanges contenant du BP que celui sans BP (Figure 116, photo de droite) pour une chauffe à 3°C/min confirmant le rôle nucléant du BP. En effet, l'agent nucléant va augmenter le nombre de bulles. Donc, comme la taille des bulles a toujours tendance à s'harmoniser pour que le système global atteigne son état le plus stable, la quantité de bulles et leur taille moyenne sont inversement proportionnelles.

2.5. CONCLUSION SUR LES OBSERVATIONS SUR LES MOUSSAGES DE LA FORMULE RÉVERSIBLE

On peut résumer les observations faites durant les essais de moussage sur l'interface substrat/mousse.

Premièrement, on peut faire varier la morphologie de la mousse à l'interface substrat/mousse à l'aide de traitements de surface car la mouillabilité de la surface évolue et donc l'affinité chimique entre résine et surface augmente diminuant drastiquement le taux de porosité même dans le cas d'une rampe contrôlée en température.

Deuxièmement, la morphologie à l'interface varie selon la vitesse de la rampe en température. En effet, les matériaux utilisés pour le moule influent sur le moussage car, étant métallique, la structure du moule va favoriser une évacuation rapide de la chaleur et cela s'amplifie avec l'augmentation de la vitesse de rampe. Ainsi, plus la rampe est lente, plus la chaleur s'évacue de manière lente et donc pénètre le polymère, favorisant les réactions de moussage qui se déroulent en son sein.

Troisièmement l'ajout d'un agent nucléant aide à déplacer les équilibres thermodynamiques vers un plus grand moussage quelques soient les autres conditions de moussage.

3. CONCLUSIONS

Pour conclure ce chapitre sur la démontabilité de la formule adhésive BADEPO/IPDA de base choisie, il faut mentionner que la baisse des performances mécaniques en cisaillement après moussage a bien été obtenue par rapport à la situation avant moussage.

Néanmoins, les performances mécaniques de la formule BADEPO/IPDA ne sont pas optimales à cause d'un taux de conversion maximal de 53%. L'idée d'ajouter une formule commerciale non réversible de la même famille à la première formule prend son sens pour tenter d'augmenter les propriétés mécaniques.

Cependant, un des principaux résultats de ce chapitre est que, malgré le fait que les deux formules soient théoriquement thermodynamiquement compatibles, il s'avère que le mélange matriciel entre les deux n'est pas optimum à cause de la différence de cinétique de réticulation de chacune des formules. En effet, la formule commerciale réagit beaucoup plus rapidement et donc ses fonctions époxy et amines vont réagir préférentiellement entre elles, créant deux réseaux distincts plus ou moins interpénétrés sans possibilité d'augmenter le taux de conversion du système thermoréversible comme en témoigne la stabilité de la température de transition vitreuse entre le système 100% thermoréversible et celui matriciel.

Ensuite, du point de vue du moussage, il s'est avéré que plusieurs paramètres sont prépondérants pour obtenir une morphologie de mousse satisfaisante à l'interface mousse/substrat, en vue de pouvoir décoller l'adhésif du substrat mais aussi récupérer un substrat relativement propre.

Le premier paramètre est le traitement de surface. En effet, il augmente l'énergie de surface du substrat et donc l'affinité chimique entre le substrat et l'adhésif diminuant le moussage. On pourrait alors l'appliquer ponctuellement sur une surface pour trouver un bon compromis entre l'adhésion et la récupération de la surface.

Le deuxième paramètre est la géométrie de l'assemblage métal/polymère qui conditionne le flux thermique reçu par le polymère suivant la vitesse de chauffe. Il en résulte qu'une rampe contrôlée permet d'apporter un flux thermique plus important à l'interface moule métal/polymère pour un outillage volumineux. Sachant qu'un plus grand apport thermique rapproche les phénomènes exothermiques des phénomènes endothermiques, le moussage limite l'apparition de la réaction de Michael et donc la viscosité est localement réduite, facilitant le moussage.

Enfin, l'ajout d'un agent nucléant permet de forcer la dégradation de l'agent moussage et donc l'apparition de porosités.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Le but de ce travail de thèse était de mener l'étude de faisabilité d'un nouveau concept d'adhésif démontable mêlant la réversibilité chimique de la formule et le moussage. Cette étude est réalisée dans le cadre d'un cahier des charges qui serait celui d'une application marine car, s'il devait être finalement optimisé et industrialisé, le produit final aurait pour vocation de coller les feuils de peintures secs développés par Corso Magenta sur des coques de bateau. Pour rappel, le but de cette opération serait de réduire les coûts de pose de peinture et de nettoyage sur la surface de la coque. De plus, ce procédé réduirait largement les risques sanitaires pour les opérateurs.

La formule retenue a finalement été de la famille des mélanges époxy-amines, car ils sont résistants à l'hydrolyse et présentent de très bonnes propriétés mêlant anticorrosion et adhésion structurale. La réversibilité chimique, et donc la séparation du réseau polymère, est basée sur la chimie de DIELS-ALDER. Les adduits formés par réaction de DIELS-ALDER sont portés par le BADEPO obtenu en faisant réagir la fonction diénophile d'une molécule d'hexaméthylène bismaléimide avec les fonctions diènes de deux molécules de furfuryl glycidyl éther. Ensuite, la résine formée réagit avec un durcisseur amine (Isophorone Diamine) par réticulation pour donner l'adhésif final. Ainsi, le réseau serait formé pour le service et il se séparerait par réaction de rétro-DIELS-ALDER au moment du moussage pour détruire le réseau mais aussi créer les plus grosses bulles possibles pour faciliter le décollement de l'adhésif de la coque.

Etant donné que l'utilisateur du produit doit éviter de provoquer la réaction de rétro-DIELS-ALDER durant le service, il a fallu délimiter la plage de températures de travail possible pour la réticulation de l'adhésif sans ce phénomène. Par études thermique et thermomécanique du BADEPO, il est alors apparu que deux réactions de rétro-DIELS-ALDER prennent place, celle des adduits « endo » et celle des adduits « exo ». Le facteur limitant dans ce cas est celle des adduits « endo » car ils sont moins stables en température et ont donc besoin de moins d'énergie calorifique que l'autre catégorie pour s'ouvrir.

Néanmoins, il faut également observer quelle réaction peut dominer cinétiquement l'autre entre la réaction époxy-amine et la réaction de rétro-DIELS-ALDER. Il est apparu que quand on monte en température et que ces deux réactions se déroulent en même temps, un phénomène parasite apparaît : la réaction de Michael. En effet, il est prouvé que les fonctions amines présentes dans le mélange ne sont que partiellement consommées par la réaction époxy-amine durant la chauffe alors que la réaction de rétro-DIELS-ALDER se déclenche et libère les fonctions maléimides qui avaient formé les adduits « endo ». Dès lors la réaction de Michael, entre les amines libres et les maléimides libres, prend place. Il est observé que la cinétique de ce phénomène est largement plus rapide que celle de la réaction époxy-amine, et donc les fonctions amines réagissent en priorité avec les fonctions maléimides libres par rapport aux époxy. On se retrouve alors avec un double réseau chimique partiellement formé.

Ce croisement de phénomènes dans le mélange à haute température a pour résultat d'installer un réseau physique entre les fonctions amides issues de la réaction de Michael et les fonctions alcools issues de la réticulation entre époxy et amines.

Afin d'éviter ce phénomène, et constatant que la cinétique de la réaction époxy-amine est beaucoup trop lente devant celles des autres réactions possibles dans le mélange, il est recherché un cycle isothermique de réticulation optimale pour le mélange époxy-amine de manière à éviter toute réaction parasite. Le cahier des charges autorisant un temps maximal de réticulation de 24 heures, il est apparu qu'avec cette durée, la température de 40°C était celle qui offrait la meilleure garantie de ne pas ouvrir les adduits de DIELS-ALDER présents dans le mélange. En effet, des débuts d'apparition de fonctions maléimides sont visibles en IRTF sur les températures supérieures pour le même temps de chauffe isothermique.

Malheureusement, il s'est avéré que le taux de conversion de l'adhésif réticulé dans ces conditions de 24 heures à 40°C n'était que d'environ 50%, ce qui est trop bas pour un adhésif époxy-amine quand on sait que le taux de conversion normal est généralement compris entre 95% et 98%. La Tg résultante est d'environ 50°C. Afin de limiter la réaction de Michael, l'impact d'un défaut de durcisseur amine par rapport à la proportion stœchiométrique a été étudié. La température de transition vitreuse baisse avec le défaut en durcisseur IPDA sans pour autant permettre une consommation totale des fonctions amines par les fonctions époxy et donc éviter la réaction de Michael.

L'idée a donc été d'augmenter les propriétés mécaniques par l'ajout d'une proportion de formule thermodynamiquement compatible dans le mélange, à savoir une formule époxy-amine commerciale non réversible. Ceci est réalisé dans le but de tenter de trouver un compromis optimal entre les propriétés mécaniques obtenues et la capacité du produit à garder son caractère thermoréversible. La formule sélectionnée est un adhésif 3M7838 de l'entreprise 3M. Il est alors vérifié que cette formule a totalement réticulé après les 24 heures à 40°C. De plus, l'adhésif commercial se trouve thermiquement dans son domaine de transition vitreuse à température ambiante, ce qui signifie qu'il pourrait apporter de bonnes propriétés d'élasticité et une très bonne résistance à la fatigue entraînée potentiellement par les vagues de l'eau durant le service.

Mais avant de mélanger les deux formules, il fallait vérifier la capacité de démontabilité de la formule de base, cela a été réalisé en cisaillement avant et après moussage. Il s'est avéré que la tenue mécanique en cisaillement de la formule de base est divisée par deux après moussage par rapport au service, ce qui démontre que le concept de démontabilité est réalisable malgré des propriétés mécaniques et un taux de conversion non optimaux. Suite à cela, l'impact de l'ajout de la formule commerciale a été évalué.

La formule commerciale est insérée dans le produit de base soit sous forme de charges déjà réticulées totalement avant insertion, soit sous forme de précurseurs monomériques. On parle alors de mélange matriciel. Etant donné que les propriétés de résistance mécanique de la formule adhésive commerciale seule sont près de 5 fois supérieures en cisaillement à celle de la formule de base et que son caractère élasto-plastique est nettement visible (contrairement à la formule de base), on s'attend à ce que les propriétés mécaniques de service augmentent drastiquement. Ceci n'a pas été obtenu puisque les propriétés des 3 mélanges (formule de base, formule de base + charges, mélange matriciel) sont très similaires en service.

En revanche, il a été démontré qu'après moussage, les performances mécaniques des formules contenant de l'adhésif 3M, que cela soit sous forme de charges de ou de mélange matriciel, sont multipliées par rapport à l'état de service. Ce résultat démontre la création de deux réseaux distincts plus ou moins interpénétrés mais pas ou peu de réaction chimique entre durcisseurs d'un système et précurseurs époxy de l'autre. On peut parler de phénomène de « cage » qui se déroule au moment de la réticulation de l'ensemble. En effet, la phase de la formule de base domine en termes de proportion

et gouverne les propriétés mécaniques en service sans que l'impact d'un adhésif 3M soit visible. En revanche, au moment de la chauffe pour mousser et l'ouverture du réseau de DIELS-ALDER, c'est la phase de la formule 3M non-réversible (et donc non impactée par le moussage) qui prend le pas et donc fourni des propriétés mécaniques très semblables à celles de la formule 3M seule, avec une grande plasticité expliquée par le fait que l'adhésif se trouve à l'état caoutchoutique à ces températures de moussage. Ce résultat est le même dans les deux cas de mélange (ajout de charges et mélange matriciel).

Concernant le moussage de la formule de base en situation stœchiométrique, l'impact de différents paramètres procédés sur la morphologie de la mousse à l'interface substrat/mousse a été évalué. L'objectif est de respecter le critère de récupération d'une surface de substrat la plus propre possible après moussage figurant dans le cahier des charges de l'étude.

La différence de conductivité thermique entre substrat métallique et polymère associé aux dimensions de l'assemblage se sont avérés deux paramètres centraux pour expliquer la cinétique de moussage qui dépend fortement du flux thermique reçu par le polymère lors de la chauffe avec ou sans contrôle de rampe. En effet, à iso autres paramètres, les rapports entre la surface d'échange air/métal et métal/polymère conditionne l'apparition du moussage. C'est pourquoi l'adhésif contenant 20% de poudre de BS d'une épaisseur de 200 micromètres d'épaisseur moussera lors d'une chauffe sans contrôle de rampe alors qu'il ne pourra pas mousser dans l'outillage métallique conçu pour la dernière étude de ce chapitre. Cependant dans le cas le plus défavorable sur surface simplement dégraissée, il est possible d'apporter de la porosité sur l'interface grâce à l'utilisation d'un agent nucléant. En effet, son rôle est de créer des singularités dans le matériau et donc des sites de nucléations préférentiels. Il apporte d'abord une garantie de mousser à l'interface quelle que soit la puissance de l'apport énergétique mais aussi la possibilité de contrôler le taux de porosité à l'interface si on contrôle sa quantité.

Enfin, le traitement de surface influe fortement sur la quantité de matière présente à l'interface pour une même rampe lente. En effet, le traitement corona augmente fortement l'énergie de surface du substrat, donc sa mouillabilité et sa capacité à créer une affinité chimique avec l'adhésif. La différence est nettement observable, à même rampe et même taux de conversion de l'adhésif, entre une surface traitée et une surface non traitée.

Au final, dans ce travail, les principaux résultats obtenus sont les suivants : D'abord, dans une formule époxy-amine réversible, la réaction de Michael provoque un second réseau chimique en plus du réseau époxy-amine. Les fonctions amides et alcools ainsi créées fortifient la cohésion du réseau par pont hydrogène qui s'avèrent logiquement insuffisants à compenser le manque de taux de conversion du réseau époxy-amine quel que soit le cycle de cuisson proposé. Ensuite, le concept de démontabilité a été démontrée avec la formule de base. Néanmoins le choix d'ajouter un réseau polymère thermodynamiquement compatible avec la formule réversible afin d'améliorer l'adhérence ne suffit pas. En effet deux cinétiques de réticulation trop différentes vont créer un système comprenant deux réseaux chimiques plus ou moins physiquement interpénétrés sans lien chimique entre eux. Enfin, vitesse de chauffe, dimension de l'interface substrat/polymère et agent nucléant sont des paramètres pouvant influencer favorablement l'apparition du moussage, sa croissance et stabilisation alors que l'augmentation de surface du substrat est délétère au moussage.

En ce qui concerne les perspectives de travail, on peut en imaginer plusieurs :

Tout d'abord, il serait intéressant de mélanger la formule de base avec plusieurs types de formules commerciales époxy-amine avec différentes molécules (en respectant le critère de la réticulation totale au bout de 24 heures à 40°C) pour voir quels mélanges seraient capables de créer un réseau plus interpénétré chimiquement et en déterminer les causes vers une meilleur cohésion donc un meilleur taux de conversion et adhésion de l'adhésif. Bien sûr, il faudra veiller à ce que la démontabilité de la formule finale soit toujours avérée après moussage.

Il faudrait étudier les propriétés du mélange final amélioré du point de vue de la durabilité, notamment dans le cas d'un vieillissement dans l'eau de mer et sous différentes températures pour évaluer sa tenue au futur cahier des charges.

Enfin, dans le cas d'une formule améliorée, il serait intéressant d'étudier la pertinence d'un compromis adhérence/démontabilité de la formule sur la coque de bateau en n'améliorant l'énergie de surface que sur une partie de la coque.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Lacombe R. Adhesion Measurement Methods: Theory and Practice. Boca Raton: CRC Press; 2005. https://doi.org/10.1201/9781420028829.

[2] Derail C. Relations entre les propriétés viscoélastiques et les propriétés au pelage d'adhésifs thermofusibles modèles. These de doctorat. Pau, 1995.

[3] Gros C. Durabilité de joints adhésifs silicone sous conditions environnementales sévères : application au packaging en électronique de puissance. phd. 2006.

[4] Gaussens C. Solutions adhésives et durabilité d'une liaison structurale d'un capteur céramique sur un roulement acier. phd. 2010.

[5] McBain JW, Hopkins DG. On Adhesives and Adhesive Action. J Phys Chem 1925;29:188–204. https://doi.org/10.1021/j150248a008.

[6] Bikerman JJ. The fundamentals of tackiness and adhesion. J Colloid Sci 1947;2:163–75. https://doi.org/10.1016/0095-8522(47)90017-2.

[7] Deryagin BV, Toporov YuP. Role of the electric double layer in adhesion. Bull Acad Sci USSR Div Chem Sci 1982;31:1544–8. https://doi.org/10.1007/BF00956889.

[8] Voyutskii SS, Vakula VL. SELF-DIFFUSION AND INTERDIFFUSION IN POLYMER SYSTEMS. Russ Chem Rev 1964;33:103. https://doi.org/10.1070/RC1964v033n02ABEH001381.

[9] SHARPE LH, SCHONHORN H. Surface Energetics, Adhesion, and Adhesive Joints. Contact Angle Wettability Adhes., vol. 43, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY; 1964, p. 189–201. https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch012.

[10] Gent AN, Schultz J. Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Material. J Adhes 1972;3:281–94. https://doi.org/10.1080/00218467208072199.

[11] Ahagon A, Gent AN. Effect of interfacial bonding on the strength of adhesion. J Polym Sci Polym Phys Ed 1975;13:1285–300. https://doi.org/10.1002/pol.1975.180130703.

[12] Barrere C, Dal Maso F. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. Rev Inst Fr Pétrole 1997;52:317–35. https://doi.org/10.2516/ogst:1997043.

[13] Cognard P. Collage des composites - Généralités. Tech Ing 2003:1–30.

[14] Jin F-L, Li X, Park S-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. J Ind Eng Chem 2015;29:1–11. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026.

[15] ZAHRA Y. Dégradation de réseaux époxy/amine en ambiance nucléaire. PhD Thesis. École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2012.

[16] Bretton C, Villoutreix G. Familles d'adhésifs et caractérisation d'un collage structural. Tech Ing 2005:1–21.

[17] Bardonnet P. Resines Epozydes (EP). Ed. Techniques Ingénieur; n.d.

[18] Cognard P. Colles et adhésifs. Tech Ing 1994:1–37.

[19] Zhang C, Ma M-Q, Chen T-T, Zhang H, Hu D-F, Wu B-H, et al. Dopamine-Triggered One-Step Polymerization and Codeposition of Acrylate Monomers for Functional Coatings. ACS Appl Mater Interfaces 2017;9:34356–66. https://doi.org/10.1021/acsami.7b11092.

[20] Sterniak J-F. L'apport des nouveaux adhésifs acryliques dans le collage structural. Matér Tech 1987;75:79–84. https://doi.org/10.1051/mattech/198775030079.

[21] Mario O. Etude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium: influence de l'environnement sur le dimensionnement n.d.:257.

[22] Davies P, Evrard G. Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications. Polym Degrad Stab 2007:1455–64. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.05.016.

[23] Hakala K, Vatanparast R, Vuorimaa E, Lemmetyinen H. Monitoring water uptake of polyurethanes by in situ fluorescence technique. J Appl Polym Sci 2001;82:1593–9. https://doi.org/10.1002/app.1998.

[24] Jogunola et al. Rates and equilibria of ester hydrolysis: Combination of slow and rapid reactions. Chem Eng Process Process Intensif 2011:665–74. https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.04.003.

[25] Liu X, Du P, Liu L, Zheng Z, Wang X, Joncheray T, et al. Kinetic study of Diels–Alder reaction involving in maleimide–furan compounds and linear polyurethane. Polym Bull 2013;70:2319–35. https://doi.org/10.1007/s00289-013-0954-8.
[26] Evieux J. Durabilité de joints adhésifs structuraux en milieu chaud humide : application au packaging en électronique de puissance. These de doctorat. Toulouse, INPT, 2002.
[27] Knothe G, Krahl J, Gerpen JV. The Biodiesel Handbook. Elsevier; 2015.
[28] Noureddini H, Zhu D. Kinetics of transesterification of soybean oil. J Am Oil Chem Soc 1997;74:1457–63. https://doi.org/10.1007/s11746-997-0254-2.
[29] Capelot M, Montarnal D, Tournilhac F, Leibler L. Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets. J Am Chem Soc 2012;134:7664–7. https://doi.org/10.1021/ja302894k.
[30] Lamartine R, Scharff J-P. Estérification. Tech Ing 1998:1–11.
[31] Maréchal E. Polycondensation, polyaddition et modification des polymères. Tech Ing 2000;Procédés chimie-bio-agro | Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique:1–22.
[32] Otera J. Transesterification n.d.:22.
[33] Richard R. Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu. n.d.
[34] Om Tapanes NC, Gomes Aranda DA, de Mesquita Carneiro JW, Ceva Antunes OA. Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. Fuel 2008;87:2286–95. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.006.
[35] Gryglewicz S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. Bioresour Technol 1999;70:249–53. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00042-5.
[36] Siler-Marinkovic S, Tomasevic A. Transesterification of sunflower oil in situ. Fuel 1998;77:1389–91. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00028-3.
[37] Demirbas A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. Energy Convers Manag 2008;49:125–30. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.05.002.
[38] Palmino F. CF. Molécules isolées et auto-assemblées sous vide sur des surfaces - Élaboration, propriétés et applications. Tech Ing 2012:1–12.
[39] Cachalou L. Les matériaux autoréparants en phase de décollage. Tech Ing n.d. https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/les-materiaux-autoreparants-en-phase-de-decollage-64693/ (accessed May 10, 2022).
[40] Deschepper M, Paquet J, Moya A, Manassero M, Bensidhoum M, Petite H. Des biomatériaux à l'ingénierie tissulaire : perspectives en réparation osseuse. Tech Ing 2015.
[41] Proriol D. Polymères supramoléculaires autoréparables. Tech Ing 2017:1–19.
[42] Lomas J, Richer J-C, Ruasse M-F, Toullec J. Glossaire des termes utilisés en chimie organique physique. Tech Ing 2001:1–58.
[43] Mhiri S. Elaboration et caractérisation d'hydrogels à base de monomères biosourcés par la réaction de Diels-Alder. phdthesis. Université de Lyon ; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2018.
[44] Chataigner I, Maddaluno J. Synthèse organique sous haute pression. Tech Ing 2010:1–17.
[45] Coulibaly S, Roulin A, Balog S, Biyani MV, Foster EJ, Rowan SJ, et al. Reinforcement of Optically Healable Supramolecular Polymers with Cellulose Nanocrystals. Macromolecules 2014;47:152–60. https://doi.org/10.1021/ma402143c.
[46] Kozmin SA, Rawal VH. Preparation and Diels−Alder Reactivity of 1-Amino-3-siloxy-1,3-butadienes. J Org Chem 1997;62:5252–3. https://doi.org/10.1021/jo970438q.
[47] Arkoudis E, Lykakis IN, Gryparis C, Stratakis M. Biomimetic Synthesis of Dimeric Metabolite Acremine G via a Highly Regioselective and Stereoselective Diels−Alder Reaction. Org Lett 2009;11:2988–91. https://doi.org/10.1021/ol901004e.
[48] Crisp GT, Gebauer MG. Diels−Alder Reactions of Chiral 1,3-Dienes. J Org Chem 1996;61:8425–31. https://doi.org/10.1021/jo9609743.

[49] Sanyal A, Snyder JK. Stereoselective Diels−Alder Reactions of Chiral Anthracenes. Org Lett 2000;2:2527–30. https://doi.org/10.1021/ol006206m.
[50] Okhay N. Synthèse de réseaux polymères thermoréversibles par Diels-Alder. Université Jean Monnet, 2012.
[51] Scherrmann M-C, Malacria M, Goddard J-P, Ollivier C. Chimie dans l'eau. Tech Ing 2008:1–10.
[52] Marref M. Synthèse et caractérisations de réseaux thermosensibles à base époxy / amine par réactions de Diels-Alder. thesis. Saint-Etienne, 2013.
[53] Froidevaux V, Borne M, Laborbe E, Auvergne R, Gandini A, Boutevin B. Study of the Diels–Alder and retro-Diels–Alder reaction between furan derivatives and maleimide for the creation of new materials. RSC Adv 2015;5:37742–54. https://doi.org/10.1039/C5RA01185J.
[54] Suárez D, Sordo JA. On the origin of the endo / exo selectivity in Diels–Alder reactions. Chem Commun 1998;0:385–6. https://doi.org/10.1039/A707086A.
[55] Magana S, Zerroukhi A, Jegat C, Mignard N. Thermally reversible crosslinked polyethylene using Diels–Alder reaction in molten state. React Funct Polym 2010;70:442–8. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.04.007.
[56] Okhay N, Mignard N, Jegat C, Taha M. Diels–Alder thermoresponsive networks based on high maleimide-functionalized urethane prepolymers. Des Monomers Polym 2013;16:475–87. https://doi.org/10.1080/15685551.2012.747166.
[57] Bunnage ME, Nicolaou KC. The Oxide Anion Accelerated Retro-Diels-Alder Reaction. Chem – Eur J 1997;3:187–92. https://doi.org/10.1002/chem.19970030204.
[58] Reutenauer P. Réactions de Diels-Alder et Chimie Dynamique Constitutionnelle. PhD Thesis. Louis Pasteur de Strasbourg, 2006.
[59] Chataigner I, Maddaluno J. Synthèse organique sous haute pression. Tech Ing 2010:1–17.
[60] Tasdelen MA. Polym Chem 2011:2133.
[61] Goussé C, Gandini A, Hodge P. Application of the Diels−Alder Reaction to Polymers Bearing Furan Moieties. 2. Diels−Alder and Retro-Diels−Alder Reactions Involving Furan Rings in Some Styrene Copolymers. Macromolecules 1998;31:314–21. https://doi.org/10.1021/ma9710141.
[62] Chen X, Dam MA, Ono K, Mal A, Shen H, Nutt SR, et al. A Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material. Science 2002;295:1698–702. https://doi.org/10.1126/science.1065879.
[63] Chen X, Wudl F, Mal AK, Shen H, Nutt SR. New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials. Macromolecules 2003;36:1802–7. https://doi.org/10.1021/ma0210675.
[64] Toncelli C, De Reus DC, Picchioni F, Broekhuis AA. Properties of Reversible Diels–Alder Furan/Maleimide Polymer Networks as Function of Crosslink Density. Macromol Chem Phys 2012;213:157–65. https://doi.org/10.1002/macp.201100405.
[65] Magana S, Zerroukhi A, Jegat C, Mignard N. Thermally reversible crosslinked polyethylene using Diels–Alder reaction in molten state. React Funct Polym 2010;70:442–8. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.04.007.
[66] Defize T, Thomassin J-M, Alexandre M, Gilbert B, Riva R, Jérôme C. Comprehensive study of the thermo-reversibility of Diels–Alder based PCL polymer networks. Polymer 2016;84:234–42. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.055.
[67] Tian Q, Rong MZ, Zhang MQ, Yuan YC. Synthesis and characterization of epoxy with improved thermal remendability based on Diels-Alder reaction. Polym Int 2010;59:1339–45. https://doi.org/10.1002/pi.2872.
[68] Kuang X, Liu G, Dong X, Liu X, Xu J, Wang D. Facile fabrication of fast recyclable and multiple self-healing epoxy materials through diels-alder adduct cross-linker. J Polym Sci Part Polym Chem 2015;53:2094–103. https://doi.org/10.1002/pola.27655.
[69] Chi J, Zhang G, Xie Q, Ma C, Zhang G. High performance epoxy coating with cross-linkable solvent via Diels-Alder reaction for anti-corrosion of concrete. Prog Org Coat 2020;139:105473. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105473.
[70] Mcelhanon JR, Russick EM, Wheeler DR, Loy DA, Aubert JH. Removable foams based on an epoxy resin incorporating reversible Diels–Alder adducts. J Appl Polym Sci 2002;85:1496–502. https://doi.org/10.1002/app.10753.

[71] Aubert JH. Note: Thermally removable epoxy adhesives incorporating thermally reversible diels-alder adducts. J Adhes 2003;79:609–16. https://doi.org/10.1080/00218460309540.
[72] Zhang Y, Ye J, Qu D, Wang H, Chai C, Feng L. Thermo-adjusted self-healing epoxy resins based on Diels–Alder dynamic chemical reaction. Polym Eng Sci 2021;61:2257–66. https://doi.org/10.1002/pen.25753.
[73] Fortunato G, Anghileri L, Griffini G, Turri S. Simultaneous Recovery of Matrix and Fiber in Carbon Reinforced Composites through a Diels–Alder Solvolysis Process. Polymers 2019;11:1007. https://doi.org/10.3390/polym11061007.
[74] Puyadena M, Calafel I, González de San Román E, Martin L, González A, Irusta L. Recyclable Epoxy Resin via Simultaneous Dual Permanent/Reversible Crosslinking Based on Diels–Alder Chemistry. Macromol Chem Phys 2021;222:2100146. https://doi.org/10.1002/macp.202100146.
[75] Turkenburg DH, Fischer HR. Diels-Alder based, thermo-reversible cross-linked epoxies for use in self-healing composites. Polymer 2015;79:187–94. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.10.031.
[76] Yasuda K, Sugane K, Shibata M. Self-healing high-performance thermosets utilizing the furan/maleimide Diels-Alder and amine/maleimide Michael reactions. J Polym Res 2019;27:18. https://doi.org/10.1007/s10965-019-1986-z.
[77] Yasuda K, Takahashi Y, Sugane K, Shibata M. Self-healing high-performance thermosets utilizing furan/maleimide Diels–Alder, epoxy/amine nucleophilic ring-opening, and maleimide/amine Michael reactions. Polym Bull 2021. https://doi.org/10.1007/s00289-021-03912-6.
[78] Lehn J-M. Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. Angew Chem Int Ed Engl 1990;29:1304–19. https://doi.org/10.1002/anie.199013041.
[79] Lehn J-M. Supramolecular Chemistry. Science 1993. https://doi.org/10.1126/science.8511582.
[80] Tang X, Zhou S, Tao X, Wang J, Wang F, Liang Y. Targeted delivery of docetaxel via Pi-Pi stacking stabilized dendritic polymeric micelles for enhanced therapy of liver cancer. Mater Sci Eng C 2017;75:1042–8. https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.098.
[81] Ibrahim S, Rafique U, Saleem M, Iqbal W, Abbas S, Shah WA, et al. High performance of homo-metallic tetracyanonickelate based coordination polymer towards water oxidation electrocatalysis. Inorganica Chim Acta 2021;526:120510. https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120510.
[82] Hassan M, Walter M, Moseler M. Interactions of polymers with reduced graphene oxide: van der Waals binding energies of benzene on graphene with defects. Phys Chem Chem Phys 2014;16:33–7. https://doi.org/10.1039/C3CP53922A.
[83] Yoon H, Dell EJ, Freyer JL, Campos LM, Jang W-D. Polymeric supramolecular assemblies based on multivalent ionic interactions for biomedical applications. Polymer 2014;55:453–64. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.038.
[84] Bucher C, Dutasta J-P. Introduction à la chimie supramoléculaire - Concepts – Chimie hôte-invité. Tech Ing 2018;Nanosciences et nanotechnologies.
[85] He Y, Zhu B, Inoue Y. Hydrogen bonds in polymer blends. Prog Polym Sci 2004;29:1021–51. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.07.002.
[86] Proriol D. Polymères supramoléculaires autoréparables. Tech Ing 2017;Plastiques et composites.
[87] Brunsveld L, Folmer BJB, Meijer EW, Sijbesma RP. Supramolecular Polymers. Chem Rev 2001;101:4071–98. https://doi.org/10.1021/cr990125q.
[88] Krieg E, Bastings MMC, Besenius P, Rybtchinski B. Supramolecular Polymers in Aqueous Media. Chem Rev 2016;116:2414–77. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00369.
[89] Kajita T, Noro A, Matsushita Y. Design and properties of supramolecular elastomers. Polymer 2017;128:297–310. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.03.010.

[90] Narasimman R, Prabhakaran K. Preparation of low density carbon foams by foaming molten sucrose using an aluminium nitrate blowing agent. Carbon 2012;50:1999–2009. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.058.
[91] Biron M. Polymères alvéolaires - Présentation et propriétés. Tech Ing 2003:1–20.
[92] Julien JM. Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly(acide lactique). PhD Thesis. Université de Lille 1 – Sciences et technologies, 2011.
[93] Salmang R, Pinsolle F. Polymères allégés en extrusion. Tech Ing 2014:1–19.
[94] El Gazzani S. De la définition à la mise en forme de feutres imprégnés expansés à base de formules résineuses répondant aux exigences de REACH. n.d.
[95] Biron M. Polymères alvéolaires - Présentation et propriétés. Tech Ing 2003;Plastiques et composites.
[96] El Gazzani S, Nassiet V, Habas J-P, Merian T, Freydier C. Consequences of heat input on the Tg and the morphology of sodium bicarbonate-epoxy foam n.d.
[97] Salmang R, Pinsolle F. Polymères allégés en extrusion. Tech Ing 2014;Plastiques et composites.
[98] El Gazzani S. De la définition à la mise en forme de feutres imprégnés expansés à base de formules résineuses répondant aux exigences de REACH. PhD Thesis. Université de Toulouse, 2016.
[99] Eaves D. Handbook of Polymer Foams. iSmithers Rapra Publishing; 2004.
[100] Doğan E, Küsefoğlu S. Synthesis and in situ foaming of biodegradable malonic acid ESO polymers. J Appl Polym Sci 2008;110:1129–35. https://doi.org/10.1002/app.28708.
[101] Aram E, Mehdipour-Ataei S. A review on the micro- and nanoporous polymeric foams: Preparation and properties. Int J Polym Mater Polym Biomater 2016;65:358–75. https://doi.org/10.1080/00914037.2015.1129948.
[102] El Gazzani S, Nassiet V, Habas J-P, Freydier C, Hilleshein A. High Temperature Epoxy Foam: Optimization of Process Parameters. Polymers 2016;8:215. https://doi.org/10.3390/polym8060215.
[103] Gillet C. Composites allégés à renforts fibreux. n.d.
[104] Song Z-L, Ma L-Q, Wu Z-J, He D-P. Effects of viscosity on cellular structure of foamed aluminum in foaming process. J Mater Sci 2000;35:15–20. https://doi.org/10.1023/A:1004715926692.
[105] Ariff ZM, Zakaria Z, Tay LH, Lee SY. Effect of foaming temperature and rubber grades on properties of natural rubber foams. J Appl Polym Sci 2008;107:2531–8. https://doi.org/10.1002/app.27375.
[106] Wypych G. Handbook of Foaming and Blowing Agents. Elsevier; 2022.
[107] Wang L, Yang X, Zhang J, Zhang C, He L. The compressive properties of expandable microspheres/epoxy foams. Compos Part B Eng 2014;56:724–32. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.09.030.
[108] Stefani PM, Barchi AT, Sabugal J, Vazquez A. Characterization of epoxy foams. J Appl Polym Sci 2003;90:2992–6. https://doi.org/10.1002/app.13006.
[109] Inox 316L Acier Inoxydable 316L Caracteristiques, Fiche Technique SS316L Alimentaire & Chirurgical - Matière du Monde n.d. https://matieredumonde.com/inox-316l-acier-inoxydable/#Composition_Chimique (accessed July 24, 2022).
[110] Carradò A, Sokolova O, Donnio B, Palkowski H. Influence of corona treatment on adhesion and mechanical properties in metal/polymer/metal systems. J Appl Polym Sci 2011;120:3709–15. https://doi.org/10.1002/app.33583.
[111] Maes E. Unité de Glycobiologie Structurale et Fonctionnelle UMR 8576 du CNRS, Université des Sciences et Technologies de Lille F-59655 Villeneuve d'Ascq n.d.:75.
[112] Fernandes L. Développement de nouvelles sondes pour l'analyse par RMN des fonctions cellulaires des biomolécules n.d.:236.
[113] DARWICHE A. MICRORHEOMETRE SUR PUCE POUR L'ETUDE DE L'ECOULEMENT D'UN LIQUIDE PROCHE D'UNE SURFACE SOLIDE. UNIVERSITÉ BORDEAUX I, 2012.

[114] Merlinge N. Formulation et caractérisation physico-chimique d'un adhésif à double réticulation pour réparations peintures sur structure avion. INP Toulouse - Université de Toulouse, 2020.
[115] Nicolaou KC, Snyder SA, Montagnon T, Vassilikogiannakis G. The Diels–Alder Reaction in Total Synthesis. Angew Chem Int Ed 2002;41:1668–98. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020517)41:10<1668::AID-ANIE1668>3.0.CO;2-Z.
[116] Balasfalvy F. Manufacture of maleimides via cyclizing dehydration. US4138406A, 1979.
[117] Mamtaz F. UTILISATION DES AGENTS D'EXPANSION CHIMIQUE EN SOUDAGE DES THERMOPLASTIQUES PAR LASER TRANSMISSION WELDING. Kingston, Ontario, Canada, 2016.
[118] Nayan NAM, Leemsuthep A, Zakaria Z, Uy Lan DN. Preparation of Epoxy Composite Hollow Microspheres (ECHM) Using Toluenesulfonyl Hydrazide (TSH) as Blowing Agent. Macromol Symp 2017;371:94–100. https://doi.org/10.1002/masy.201600047.
[119] Huang Q, Klötzer R, Seibig B, Paul D. Extrusion of microcellular polysulfone using chemical blowing agents. J Appl Polym Sci 1998;69:1753–60. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980829)69:9<1753::AID-APP9>3.0.CO;2-A.
[120] Sadik T, Pillon C, Carrot C, Reglero Ruiz J-A. Dsc studies on the decomposition of chemical blowing agents based on citric acid and sodium bicarbonate. Thermochim Acta 2018;659:74–81. https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.11.007.
[121] Sims GLA, Jaafar HAS. A Chemical Blowing Agent System (CBAS) Based on Azodicarbonamide. J Cell Plast 1994;30:175–88. https://doi.org/10.1177/0021955X9403000205.
[122] Karayannidou EG, Achilias DS, Sideridou ID. Cure kinetics of epoxy–amine resins used in the restoration of works of art from glass or ceramic. Eur Polym J 2006;42:3311–23. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.08.025.
[123] Macosko CW, Miller DR. A New Derivation of Average Molecular Weights of Nonlinear Polymers. Macromolecules 1976;9:199–206. https://doi.org/10.1021/ma60050a003.
[124] Luo K, Xie T, Rzayev J. Synthesis of thermally degradable epoxy adhesives. J Polym Sci Part Polym Chem 2013;51:4992–7. https://doi.org/10.1002/pola.26926.
[125] Gandini A, Coelho D, Silvestre AJD. Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials. Part 1: Kinetics of the Diels–Alder reaction applied to furan–maleimide model compounds and linear polymerizations. Eur Polym J 2008;44:4029–36. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.09.026.
[126] Kuang X, Liu G, Dong X, Wang D. Triple-shape memory epoxy based on Diels–Alder adduct molecular switch. Polymer 2016;84:1–9. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.12.033.
[127] Froidevaux V, Borne M, Laborbe E, Auvergne R, Gandini A, Boutevin B. Study of the Diels–Alder and retro-Diels–Alder reaction between furan derivatives and maleimide for the creation of new materials. RSC Adv 2015;5:37742–54. https://doi.org/10.1039/C5RA01185J.
[128] Grenier-Loustalot M-F, Aycaguer N. Monofunctional maleimide or acetylene terminated model compounds—I. Molten state homopolymerization reactivity and kinetics. Eur Polym J 1998;34:1705–14. https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00013-5.
[129] Postiglione G, Turri S, Levi M. Effect of the plasticizer on the self-healing properties of a polymer coating based on the thermoreversible Diels–Alder reaction. Prog Org Coat 2015;78:526–31. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.05.022.
[130] Ngono Y, Maréchal Y, Mermilliod N. Epoxy−Amine Reticulates Observed by Infrared Spectrometry. I: Hydration Process and Interaction Configurations of Embedded H2O Molecules. J Phys Chem B 1999;103:4979–85. https://doi.org/10.1021/jp984809y.
[131] Levchik SV, Camino G, Luda MP, Costa L, Costes B, Henry Y, et al. Mechanistic study of thermal behavior and combustion performance of epoxy resins: I homopolymerized TGDDM. Polym Adv Technol 1995;6:53–62. https://doi.org/10.1002/pat.1995.220060201.
[132] Galego N, Vázquez A, Williams RJJ. The first stages of an epoxy homopolymerization initiated by piperidine. Polymer 1994;35:857–61. https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90886-9.
[133] Dell'Erba I e., Williams R j. j. Homopolymerization of epoxy monomers initiated by 4-(dimethylamino)pyridine. Polym Eng Sci 2006;46:351–9. https://doi.org/10.1002/pen.20468.

[134] Lin S-C, Wu C-S, Yeh J-M, Liu Y-L. Reaction mechanism and synergistic anticorrosion property of reactive blends of maleimide-containing benzoxazine and amine-capped aniline trimer. Polym Chem 2014;5:4235–44. https://doi.org/10.1039/C4PY00274A.
[135] Farbod K. UV and spontaneously cured polyethylene glycol-based hydrogels for soft and hard tissue scaffolds. 2011.
[136] Duval A, Couture G, Caillol S, Avérous L. Biobased and Aromatic Reversible Thermoset Networks from Condensed Tannins via the Diels−Alder Reaction. ACS Sustain Chem Eng 2017;5:1199–207. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02596.
[137] Sharpless NE, Flavin M. The Reactions of Amines and Amino Acids with Maleimides. Structure of the Reaction Products Deduced from Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy *. Biochemistry 1966;5:2963–71. https://doi.org/10.1021/bi00873a028.
[138] Popineau S. Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite. phdthesis. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.
[139] Allinger NL, Kok RA, Imam MR. Hydrogen bonding in MM2. J Comput Chem 1988;9:591–5. https://doi.org/10.1002/jcc.540090602.
[140] Takamuku T, Tobiishi M, Saito H. Solvation Properties of Aliphatic Alcohol–Water and Fluorinated Alcohol–Water Solutions for Amide Molecules Studied by IR and NMR Techniques. J Solut Chem 2011;40:2046–56. https://doi.org/10.1007/s10953-011-9773-4.
[141] Tucker EE, Christian SD. Suprabinary hydrogen bonded complexes. Methanol-N,N-diethyldodecanamide system in n-hexadecane. J Phys Chem 1975;79:2484–8. https://doi.org/10.1021/j100590a008.
[142] Winter HH. Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the G' – G" crossover? Polym Eng Sci 1987;27:1698–702. https://doi.org/10.1002/pen.760272209.
[143] Ponche A. Suspensions de particules dans des solutions de polymère : rhéométrie et observation microscopiques. These de doctorat. Mulhouse, 2003.
[144] Graebling D, Muller R, Palierne JF. Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids. Macromolecules 1993;26:320–9. https://doi.org/10.1021/ma00054a011.
[145] González Garcia F, Leyva ME, Oliveira MG, De Queiroz AAA, Simões AZ. Influence of chemical structure of hardener on mechanical and adhesive properties of epoxy polymers. J Appl Polym Sci 2010;117:2213–9. https://doi.org/10.1002/app.31892.
[146] Stewart I, Chambers A, Gordon T. The cohesive mechanical properties of a toughened epoxy adhesive as a function of cure level. Int J Adhes Adhes 2007;27:277–87. https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2006.05.003.
[147] González Garcia F, Leyva ME, Queiroz AAA de, Simões AZ. Durability of adhesives based on different epoxy/aliphatic amine networks. Int J Adhes Adhes 2011;31:177–81. https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.01.002.

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma réticulation, taux de conversion croissant de a) vers d) [12] 16
Figure 2 : Groupements époxy [14] 16
Figure 3 : Formule chimique du monomère acrylate [19] 18
Figure 4 : Réaction chimique de synthèse de polyuréthane [21] 19
Figure 5 : Polycondensation entre le phénol et le formol [16] 20
Figure 6 : Cas de ruptures d'assemblages collés [26] 20
Figure 7 : Réaction de transestérification générale [29] 21
Figure 8 : réaction de transestérification : échange ester-alcool (ou alcoolyse) [30] 22
Figure 9 : Réaction de transestérification : échange ester-acide (ou acidolyse) [30] 22
Figure 10 : Réaction de transestérification : échange ester-ester [31] 22
Figure 11 : Réaction de DIELS-ALDER [43] 23
Figure 12 : Anhydride maléique (à gauche), Hexaméthylène bismaléimide (à droite) 24
Figure 13 : Les différentes fonctions diènes existantes [43] 25
Figure 14 : Schéma du mécanisme de la réaction de DIELS-ALDER, image Wikipédia libre de droit 25
Figure 15 : Réaction de hétéro-DIELS-ALDER, Source de l'image : Wikipédia, image libre de droit 26
Figure 16 : Conformation "endo" et "exo" des adduits de DIELS-ALDER [52] 26
Figure 17 : Schéma représentant la réversibilité de la réaction de DIELS-ALDER [56] 26
Figure 18 : Réaction de rétro- DIELS-ALDER induite par réaction d'Oxy-anion [57] 27
Figure 19 : Schéma des trois voies de synthèses possibles pour la formation de liens de DIELS-ALDER [60] 28
Figure 20 : Réaction de DA entre une molécule fonctionnalisée furane et une molécule fonctionnalisée maléimide [62] 29
Figure 21 : Réaction de DIELS-ALDER entre polycétones et bismaléimides [64] 30
Figure 22 : Greffage d'un adduit de DIELS-ALDER dans un système polymère fonctionnalisé par une réaction époxy/acide [65] 31
Figure 23 : Signature thermique de réaction de rDA d'adduits "endo" et "exo" en DSC [53] 31
Figure 24 : Signature thermomécanique des réactions de DIELS-ALDER /rétro- DIELS-ALDER en rhéologie [66] 32
Figure 25 : Mise en évidence en IRTF de la formation d'un polyuréthane linéaire par réaction de DA entre furane et maléimide [25] 33
Figure 26 : Structures moléculaires de DGFA (a), FGE (b) [67] 34
Figure 27 : Synthèse de l'adhésif époxy-amine thermosensible de Kuang et al. [68] 35
Figure 28 : Principe de fonctionnement du revêtement anti-corrosion de l'étude de Chi et al.[69] 36
Figure 29 : Profondeur de pénétration dans le béton au bout de 1800s selon le cas de composition chimique [69] 37
Figure 30 : Taux de charges ayant pénétré le béton après une exposition au chlorure selon le cas de revêtement (Q représentant les charges passées à travers le revêtement) [69] 38
Figure 31 : Schéma de synthèse du prépolymère époxy thermosensible de Mc Elhanon et al. [70] 39
Figure 32 : Evolution du module G' de de l'adhésif époxy-amine après 3 cycles de chauffe [71] 40
Figure 33 : Schéma réactionnel d'adhésif époxy-amine réversible FA-FGE-BMI par Zhang et al. [72] 41
Figure 34 : Essais de cisaillement sur l'adhésif réversible de Zhang et al. (Propriétés obtenues en fonction de l'état séparé ou assemblé du réseau et en fonction du nombre d'assemblage/séparation du réseau appliqué) [72] 41
Figure 35 : Réaction de Michael [76] 42

Figure 36 : Fonctions amines avec groupements Boc greffés pour une protection contre la réaction de Michael [68] 42
Figure 37 : Réseau supramoléculaire [86] 43
Figure 38 : Photographie MEB de la morphologie interne d'une mousse [90] 44
Figure 39 : Maquette virtuelle CATIA V5R19 du moule de moussage 53
Figure 40 : Adhésif réticulé dans le moule (à gauche), adhésif réticulé puis moussé en différé (à droite) 53
Figure 41 : Mousse obtenue après démoulage 54
Figure 42 : Rhéologie : Configuration Cuvette/plan 58
Figure 43 : Montage de fabrication des éprouvettes de cisaillement 59
Figure 44 : Machine de traction utilisée dans l'étude 59
Figure 45 : Test de la goutte sessile sur une surface, image libre de droit 60
Figure 46 : Tomographe à rayons X utilisé durant l'étude 61
Figure 47 : Structure chimique de l'Isophorone diamine 62
Figure 48 : Spectre IRTF de l'IPDA 63
Figure 49 : Furfuryl glycidyl éther (FGE) 64
Figure 50 : Spectre IRTF-ATR de la molécule FGE 64
Figure 51 : Spectre de RMN-^{1}H du FGE (solvant : d_6-DMSO) 65
Figure 52 : Hexaméthylène Bismaléimide (HMBMI) 66
Figure 53 : Schéma de synthèse de l'hexaméthylène bismaléimide (HMBMI : 3) à partir de l'hexaméthylène diamine (1) et de l'anhydride maléique (2) 66
Figure 54 : Hexaméthylène diamine (HMDA) 66
Figure 55 : Spectre de RMN-^{1}H de l'HMDA (DMSO-d_6) 67
Figure 56 : Anhydride maléique (AM) 67
Figure 57 : Spectre de RMN-^{1}H de l'anhydride maléique (solvant $CDCl_3$) 68
Figure 58 : Spectre IRTF-ATR de la molécule HMBMI 69
Figure 59 : Spectre de RMN-^{1}H de la molécule HMBMI synthétisée (solvant d_6-DMSO) 70
Figure 60 : Réaction de DIELS-ALDER entre la molécule HMBMI (1) et FGE (2) pour obtenir la molécule de BADEPO (3) 71
Figure 61 : Spectre RMN-^{1}H du BADEPO (solvant : d_6-DMSO) 71
Figure 62 : Spectre IRTF du prépolymère époxy BADEPO 73
Figure 63 : DSC : Dégradation des agents gonflants BS (couleurs claires) et BP (couleurs foncées) selon différentes rampes de températures 75
Figure 64 : Réaction époxy-amine [122] 75
Figure 65 : Thermogrammes DSC BADEPO (bleu) et FGE (orange), 3°C/min de 25 à 240°C, azote 81
Figure 66 : Thermogramme DSC : Hexaméthylène Bismaléimide (HMBMI), 3°C/min de 25°C à 350°C, azote 82
Figure 67 : Analyse thermomécanique du prépolymère BADEPO en fonction de la température, 3°C/min de 25°C à 180°C, f = 1 Hz, γ = 1%, air et azote 83
Figure 68 : IRTF : Vibrations d'étirement C-H de l'anneau maléimide du BADEPO pendant le chauffage, 3°C/min de 25°C à 180°C, air 84
Figure 69 : IRTF : Bandes de liaisons OH du BADEPO, 3°C/min de 25°C à 180°C, air 84
Figure 70 : Thermogramme DSC : réticulation mélange BADEPO/IPDA, 3°C/min de 25°C à 300°C, azote 85
Figure 71 : Réaction de Michael [135] 86
Figure 72 : Thermogramme DSC : réaction de Michael entre HMBMI et IPDA, 3°C/min de 25 à 240°C, azote 86

Figure 73 : Réversibilité de l'adhésif après réticulation, 7°C/min pour chaque vitesse de chauffe entre 30°C et 160°C, refroidissement : 2°C/min, azote 87
Figure 74 : FTIR : Bande amine primaire (a) et bande maléimide (b) à différentes températures pendant le chauffage entre 25°C et 160°C à 3°C/min, air 88
Figure 75 : IRTF : Mélange BADEPO/IPDA : Evolution des pics des fonctions époxy (906 cm^{-1} en rouge et 915 cm^{-1} en bleu) en fonction de la température en chauffe, 3°C/min de 25°C à 160°C, air 88
Figure 76 : IRTF : Mélange BADEPO/IPDA : Evolution des pics des fonctions époxy (906 cm^{-1} en rouge et 915 cm^{-1} en bleu) en fonction de la température en refroidissement après chauffe, 3°C/min de 160°C à 25°C, air 89
Figure 77 : Analyses thermomécaniques du mélange BADEPO/IPDA initialement cru : étape de chauffage (vert) et étape de refroidissement (gris) à 3°C/min entre 25 et 160°C, f = 1Hz, γ = 1%, air 90
Figure 78 : FTIR: C-H Maléimide à 160°C (rouge), 140°C (gris), 130°C (marron), 110°C (bleu) et 100°C (vert), 90°C (bleu clair), 80°C (orange), 60°C (gris clair) et 25°C (jaune) pendant le refroidissement entre 160°C et 25°C à 3°C/min, air 91
Figure 79 : Analyses par balayage de fréquence sur adhésif BADEPO/IPDA après réticulation et refroidissement à 3°C/min, de 0,1 à 100 rad/s, γ = 1%, air 92
Figure 80 : DSC : BADEPO seul : Signal exothermique de réaction de DIELS-ALDER pour la reformation des adduits en refroidissement, 2°C/min de refroidissement après isothermes d'une heure à 80°C (gris), 90°C (orange) et 100°C (bleu), sous azote 96
Figure 81 : DSC : BADEPO seul, refroidissement 2°C/min jusqu'à 25°C après isotherme à différentes températures durant 24 heures 97
Figure 82 : Moyen IRTF-ATR : BADEPO seul : Bande C-H de la double liaison maléimide (700 cm^{-1}) à différentes températures durant 24 heures sur plaque chauffante 98
Figure 83 : IRTF-ATR : Spectre de l'adhésif BADEPO/IPDA réticulé après 24 heures à 40°C 99
Figure 84 : Moyen IRTF-ATR chauffant : Mélange BADEPO/IPDA, observation de l'apparition du pic OH au cours du temps, 3500 cm^{-1} 100
Figure 85 : Moyen IRTF-ATR chauffant : Mélange BADEPO/IPDA, observation de la diminution du pic NH_2 au cours du temps, 1560 cm^{-1} 100
Figure 86 : DSC : Suivi de réticulation du mélange BADEPO/IPDA selon le défaut d'IPDA 102
Figure 87 : DSC : Mélange BADEPO/IPDA en condition stœchiométrique et à 50% molaire d'IPDA, rampe de température de 3°C/min de 25°C à 160°C après isotherme de 24h à 40°C puis refroidissement de 3°C/min jusqu'à 25°C 103
Figure 88 : Représentation de la viscosité complexe en fonction de la qualité du gel formé par le matériau après réticulation selon Chambon & Winter [142] 104
Figure 89 : Rhéologie : Viscosité complexe du matériau à 40°C après réticulation en fonction de la fréquence de sollicitation et du défaut d'IPDA préalable 104
Figure 90 : Rhéologie en cuvette/plan : Mélange BADEPO/IPDA : Isotherme à 40°C selon plusieurs proportion molaire d'IPDA, f = 1Hz, γ = 1% 106
Figure 91 : Modèle théorique de l'apparition du plateau vitreux (e), de la Talpha (d), du plateau caoutchoutique (c) et de l'écoulement (b + a) d'un matériau en rhéologie [143] 107
Figure 92 : Rhéologie en torsion rectangulaire : Mélange BADEPO/IPDA : Tα observé sur rampe à 3°C/min de 25°C à 90°C après des isothermes à 40°C selon plusieurs proportion molaire d'IPDA, f = 1Hz, γ = 0,05% 108
Figure 93 : Rampe de 3°C/min de 25°C à 160°C après isotherme de 24h à 40°C, adhésif 3M seul, azote 110
Figure 94 : DSC : Mélange 3M 7838 seul, Tg observée sur rampe de 3°C/min de -30°C à 160°C après réticulation isothermique de 24 heures à 40°C, azote 110

Figure 95 : Rhéologie : Valeurs de G' et G'' en torsion rectangulaire, Adhésif 3M seul, rampe de 3°C/min de -30°C à 90°C après une isotherme de 24h à 40°C, f = 1Hz et γ = 0,05%..... 111
Figure 96 : DSC, Rampe 3°C/min : 3M seul (bleu), Mélange BADEPO/IPDA (jaune), azote..... 112
Figure 97 : DSC : Comparaison des cinétiques de réticulation des mélanges 3M/(BADEPO+IPDA) en fonction de la proportion de résine 3M, Rampe 3°C/min de 30°C à 160°C, azote..... 113
Figure 98 : DSC : Comparaison des cinétiques et enthalpies de réticulation dans différents cas de formules de mélange BADEPO/IPDA + 10% charges 3M, 3°C/min de 25 à 160°C, azote..... 113
Figure 99 : Rhéologie : Mélanges 3M, BADEPO/IPDA et BADEPO/IPDA + 3M : Tα observé en torsion rectangulaire sur rampe à 3°C/min de 25°C à 160°C après réticulation de 24 heures à 40°C, f = 1Hz, γ = 0,05%..... 114
Figure 100 : BADEPO seul et BS, 3°C/min de 25 à 250°C..... 118
Figure 101 : Mélange BADEPO/IPDA initial avec 10% BS non moussé, réticulé à 40°C pendant 24 heures, courbe de contrainte/déformation obtenue en cisaillement de mode II, 1mm/min, température ambiante..... 119
Figure 102 : Faciès de rupture de la formule BADEPO/IPDA seule avant moussage après essai de cisaillement en simple recouvrement, 1 mm/min..... 119
Figure 103 : Adhésif 3M seul réticulé à 40°C pendant 24 heures, courbe de contrainte/déformation obtenue en cisaillement de mode II, 1mm/min, température ambiante..... 120
Figure 104 : Faciès de rupture de la formule 3M seule après essai de cisaillement en simple recouvrement, 1 mm/min..... 120
Figure 105 : Courbe allongement/contrainte des éprouvettes de cisaillement avant moussage selon les différentes formules adhésives BADEPO avec et sans 3M, mode 2, 1 mm/min..... 121
Figure 106 : Faciès de rupture des différentes formules adhésives étudiées avant moussage après essai de cisaillement en simple recouvrement, 1 mm/min..... 122
Figure 107 : Mélange BADEPO/IPDA initial avec 10% de BS réticulé à 40°C pendant 24 heures, configuration moussée (orange) et non moussée (bleue), courbe de contrainte/déformation obtenue en cisaillement de mode 2, 1mm/min..... 122
Figure 108 : Faciès de ruptures de l'adhésif BADEPO/IPDA seul et en situation stœchiométrique. Rupture adhésive si non moussé (à gauche), rupture mixte/cohésive si moussé (à droite)..... 123
Figure 109 : Courbe allongement/contrainte des éprouvettes de cisaillement après moussage selon les différentes formules adhésives BADEPO avec et sans 3M, mode 2, 1 mm/min..... 124
Figure 110 : Faciès de rupture des différentes formules adhésives BADEPO avec et sans 3M étudiées après moussage après essai de cisaillement en simple recouvrement, 1 mm/min..... 124
Figure 111 : Schéma de découpe des épaisseurs de mousses pour étude de porosité..... 127
Figure 112 : Graphique analytique de la porosité des mousses couche par couche..... 127
Figure 113 : Tomographie RX : Morphologie des mousses avec 10% BS seul à l'interface mousse/substrat, substrat traité avec 3 passages corona (à gauche) et dégraissé à l'éthanol (à droite) : rampe de 3°C/min de 25°C à 120°C avec isotherme d'une heure (lente)..... 128
Figure 114 : Graphique analytique de la porosité des mousses avec substrat traité couche par couche, 10% BS, avec contrôle de rampe à 3°C/min de 25°C à 120°C puis isotherme durant 1 heure (lente) 129
Figure 115 : Graphique analytique de la porosité des mousses avec substrat seulement dégraissé couche par couche, 10% BS, avec contrôle de rampe à 3°C/min de 25°C à 120°C puis isotherme durant 1 heure (lente)..... 129
Figure 116 : Tomographie RX : Morphologie des mousses avec 10% BS seul à l'interface mousse/substrat, dégraissage à l'éthanol simple : rampe de 3°C/min de 25°C à 120°C (à droite), rampe rapide à gauche..... 130

Figure 117 : Graphique analytique de la porosité des mousses avec substrat seulement dégraissé couche par couche, 10% BS, avec contrôle de rampe à 3°C/min de 25°C à 120°C puis isotherme durant 1 heure (lente) 131
Figure 118 : Graphique analytique de la porosité des mousses avec substrat seulement dégraissé couche par couche, 10% BS, sans contrôle de rampe de 25°C à 120°C puis isotherme durant 1 heure (rapide) 131

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Les théories de l'adhésion [4] 15
Tableau 2 : Tableau de composition chimique des formules de résines des revêtements anti-corrosion de l'étude de Chi et al. [69] 36
Tableau 3 : proportion atomique en % des substrats en acier inox de nuance 316L 54
Tableau 4 : Proportion atomique des substrats en superalliage base Nickel 55
Tableau 5 : Angles de contact goutte sessile (eau distillée) par substrat après traitement de surface 55
Tableau 6 : Attribution des bandes d'absorption de l'IPDA [114] 63
Tableau 7 : Correspondance des bandes d'absorption du BADEPO 72
Tableau 8 : Table des bandes suivies durant la réticulation de l'adhésif BADEPO/IPDA 99
Tableau 9 : Taux de conversion époxy-amine en fonction du défaut d'IPDA dans l'adhésif 102
Tableau 10 : Tableau des états physiques de l'adhésif selon le défaut de durcisseur et la température 108
Tableau 11 : Rhéologie : Tα en fonction du défaut d'IPDA 108
Tableau 12 : Résultats éprouvettes de cisaillement avant moussage selon les différentes formules adhésives BADEPO avec et sans 3M, mode 2, 1 mm/min 121
Tableau 13 : Résultats éprouvettes de cisaillement après moussage selon les différentes formules adhésives BADEPO avec et sans 3M, mode 2, 1 mm/min 124
Tableau 14 : Résumé du plan d'expérience mis en place pour les essais de moussage 126
Tableau 15 : Angles de contact goutte sessile par substrat après traitement de surface 128
Tableau 16 : Tomographie RX : Morphologie des mousses à l'interface mousse/substrat dans différentes proportions de 10% BS/BP et sans contrôle de rampe 134
Tableau 17 : Graphique analytique de la porosité des mousses couche par couche à différentes proportions BS/BP, sans contrôle de rampe en température (rapide) 135
Tableau 18 : Tomographie RX : Morphologie des mousses à l'interface mousse/substrat dans différentes proportions de 10% BS/BP, rampe 3°C/min de 25 à 160°C 137
Tableau 19 : Graphique analytique de la porosité des mousses couche par couche à différentes proportions BS/BP, avec contrôle de rampe 3°C/min de 25°C à 120°C puis isotherme pendant 1 heure (lente) 139

ANNEXES

FICHE TECHNIQUE ADHÉSIF 3M 7838

Scotch-Weld™ 7838 B/A

Colle structurale époxyde

Fiche Technique

Juillet 2020
Dernière version : Juillet 2018

Description du Produit

La colle structurale 3M™ Scotch-Weld™ 7838 B/A est une colle époxyde bi-composants qui polymérise à température ambiante. Elle est conçue pour les emplois nécessitant une très grande flexibilité.

Caractéristiques principales

- Polymérise à température ambiante (20 à 25°C)
- Polymérisation pouvant être accélérée par l'apport de chaleur
- Bonne résistance au pelage
- Fluage contrôlé pour une application aisée

Propriétés physiques

	Base (Part B)	Accélérateur (Part A)
Base	Epoxyde modifié	Amine modifiée
Mélange - en poids - en volume	 100 100	 100 120
Couleur	Blanc crème	Brun clair
Densité(1) (g/cm^3)	1,37	1,12
Viscosité(2) (mPa.s)	257 000	63 000
Temps de travail(3)	Approx. 180 minutes	

(1) ISO 2811.1
(2) ISO 2555
(3) Temps maximum durant lequel l'assemblage doit être réalisé

Performances

Cisaillement dynamique –ASTM D1002-1

Polymérisation 2 heures à 65°C

Substrat	Temp.	Valeur (MPa)
Aluminium 2024 T3 (abrasé)	-55°C	18,7
Aluminium 2024 T3 (abrasé)	23°C	23,2
Aluminium 2024 T3 (abrasé)	80°C	5,7

Mode de rupture :
AF : Rupture adhésive CF : Rupture cohésive SF : Rupture du substrat

Pelage dynamique – ASTM D3330

Polymérisation 2 heures à 65°C

Substrat	Temp.	Valeur (N/cm)
Aluminium 2024 T3 (abrasé)	23°C	27,4 CF

Mode de rupture :
AF : Rupture adhésive CF : Rupture cohésive SF : Rupture du substrat

Résistance à la coulure

Un bourrelet de 1,6 mm d'épaisseur et de 25,4 mm de large est appliqué sur un substrat à l'horizontal. Le substrat est ensuite placé à la verticale. La résistance à la coulure est mesurée par l'augmentation de la largeur du bourrelet.

Substrat	Temp.	Valeur (mm)
Aluminium 2024 T3	23°C	1,0

Conseils d'utilisation

Equipement :
La colle structurale 3M™ Scotch-Weld™ 7838 B/A peut s'appliquer à la spatule, au couteau, ou par extrusion avec l'équipement adéquat.

Application :
L'application de la colle doit être réalisée pendant le temps de travail de la colle. La préparation d'une quantité importante de colle et/ou une température ambiante plus élevée réduira le temps de travail.

Polymérisation :
Les cycles de polymérisation suivants permettent d'obtenir les performances caractéristiques du produit :
- 7 jours à 23°C ± 2°C
- 2 heures à 65°C ± 5°C

Préparation de surface

Les performances finales du collage dépendent directement de la qualité de la préparation des surfaces. Afin d'obtenir les performances maximales du produit, il est nécessaire de l'appliquer sur des surfaces parfaitement propres, sèches et non grasses.

Suggestions de méthodes de nettoyage pour les surfaces usuelles suivantes :

Acier :
- Enlever les poussières en essuyant avec un solvant tel que l'acétone ou l'alcool isopropylique*
- Sabler ou abraser en utilisant des abrasifs de grain fin
- Essuyer à nouveau avec un solvant pour enlever les particules*

En cas d'utilisation d'un primaire, celui-ci doit être appliqué dans les 4 heures qui suivent la préparation de surface.

Aluminium :
- Dégraissage alcalin, par exemple, Oakite n° 164 en solution à 10 % dans l'eau pendant 10 à 20 minutes à 85°C ± 5°C, et rinçage à l'eau immédiat et abondant.

- Traitement sulfochromique pendant 10 minutes à 65°C ± 3°C dans une des solutions suivantes :

	A	B
Eau distillée :	30 parts	30 parts
Acide sulfurique concentré :	10 parts	10 parts
Bichromate de sodium :	1 part	4 parts

- Rinçage à l'eau courante
- Séchage à l'air ambiant pendant 15 minutes puis à 65°C ± 5°C dans une étuve pendant 10 minutes.

Il est conseillé d'effectuer le collage ou l'application d'un primaire dans les 4 heures qui suivent la préparation de surface.

Plastiques / caoutchoucs :
- Nettoyer à l'alcool isopropylique*
- Abraser avec un abrasif grain fin
- Essuyer avec de l'alcool isopropylique*

Verre :
- Nettoyer à l'acétone ou du MEK
- Appliquer une fine couche (0,025 mm ou moins) de primaire Scotch-Weld 3901 sur le verre à coller et laisser sécher le primaire avant collage.

*Note : Lors de l'utilisation de solvants, éteindre toute flamme et respecter les instructions du fournisseur pour la manipulation de ces produits.

Conditions de stockage et durée de vie

Stocker le produit entre 16°C et 25°C et 40-65 % d'humidité relative dans son emballage d'origine.
Le produit peut être stocké jusqu'à 48 mois après sa date de production.

Note : La durée de vie du produit peut être réduite si le conditionnement d'origine n'est pas proprement fermé ou stocké dans un environnement à haute température ou humidité.

Remarques importantes

Le montage ou l'utilisation du produit 3M décrit dans le présent document implique des connaissances particulières et ne peut être réalisé que par un professionnel compétent. Avant toute utilisation, il est recommandé de réaliser des tests et/ou de valider la bonne adéquation du produit au regard de l'usage envisagé. Les informations et préconisations inclues dans le présent document sont inhérentes au produit 3M concerné et ne sauraient être appliquées à d'autres produits ou environnements. Les informations et données techniques dans le présent document sont des moyennes et ne doivent pas être utilisées à titre de spécifications. Toute action ou utilisation des produits faite en infraction de ces indications est réalisée aux risques et périls de leur auteur. Le respect des informations et préconisations relatives aux produits 3M ne dispense pas de l'observation d'autres règles (règles de sécurité, normes, procédures…) éventuellement en vigueur, relatives notamment à l'environnement et moyens d'utilisation. Le groupe 3M, qui ne peut vérifier ni maîtriser ces éléments ne saurait être tenu pour responsable des conséquences, de quelque nature que ce soit, de toute infraction à ces règles, qui restent en tout état de cause extérieures à son champ de décision et de contrôle. Les conditions de garantie des produits 3M sont déterminés dans les documents contractuels de vente

et par les dispositions impératives applicables, à l'exclusion de toute autre garantie ou indemnité.

Pour utilisation industrielle uniquement.
Se référer à la fiche de données de sécurité pour toutes les informations relatives à la protection de la santé, de la sécurité et de l'environnement sur le lieu de travail avant toute utilisation.
Les fiches de donnée de sécurité sont disponibles sur le site www.quickfds.fr et auprès du département Affaires Règlementaires : tfr@mmm.com.

3M France
Département Solutions colles et adhésifs pour l'industrie
1 Parvis de l'innovation
CS 20203
95006 CERGY PONTOISE CEDEX

Centre Information Clients
N° Cristal 09 69 321 478
APPEL NON SURTAXE
www.3m.fr

Fiche de données de sécurité

Copyright,2021, Compagnie 3M Tous droits réservés. La copie et/ou le chargement de cette information dans le but d'utiliser correctement les produits 3M est autorisé à condition que (1) l'information soit copiée dans sa totalité, sans aucun changement, sauf accord écrit préalable 3M, et (2) ni la copie, ni l'original ne soit revendu ou distribué autrement avec l'intention d'en tirer un quelconque profit.

Référence FDS:	35-9612-9	**Numéro de version:**	2.02
Date de révision:	28/09/2021	**Annule et remplace la version du :**	10/06/2020

Numéro de version Transport: 1.00 (25/04/2019)

Cette fiche de données de sécurité est conforme au règlement REACH n° 1907/2006 et à ses modifications.

IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE/DU MELANGE ET DE LA SOCIETE/ENTREPRISE

1.1 Identification de la substance ou du mélange:
3M™ Scotch-Weld™ Epoxy Adhesive 7838 B/A : Kit

Numéros d'identification de produit
UU-0093-3876-3

7100185187

1.2. Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées:

1.3. Details du fournisseur de la fiche de données de sécurité

ADRESSE:	3M France 1 PARVIS DE L'INNOVATION CS 20203 95006 CERGY PONTOISE CEDEX
Téléphone:	01 30 31 61 61
E-mail:	tfr@mmm.com
Site internet	htpp://3m.quickfds.com

1.4 Numéro d'appel d'urgence:
Téléphone ORFILA: 01.45.42.59.59

Ce produit est un kit ou un produit multi-composants qui consiste en plusieurs composants , emballés indépendamment. Une FDS pour chacun des composants est incluse. Veillez à ne pas séparer les FDSs des composants de cette page de couverture. Les réferences des Fiches de Données de Sécurité (FDS) des composants de ce produit sont:

35-9151-8, 11-3040-0

Information de transport

UU-0093-3876-3

ADR/RID: UN3077, NON REGLEMENTE SELON LA DISPOSITION SPECIALE 375,EXEMPTION POUR LES MATIERES DANGEREUSES POUR L'ENVIRONNEMENT, resine epoxyde, III, --.
CODE IMDG: UN3077, NOT RESTRICTED AS PER IMDG CODE 2.10.2.7, MARINE POLLUTANT EXCEPTION, (EPOXY RESIN), III, IMDG-Code segregation code: NONE, EMS: --.
ICAO/IATA: UN3077, NOT RESTRICTED AS PER SPECIAL PROVISION A197, ENVIRONMENTALLY HAZARDOUS SUBSTANCE EXCEPTION, (EPOXY RESIN), III.

ETIQUETTE DU KIT

2.1. Classification de la substance ou du mélange:
Règlement Européen CLP N° 1272/2008/CE

CLASSIFICATION:
Corrosion / irritation cutanée, Catégorie 2 - H315

Lésions oculaires graves / irritation oculaire, catégorie 1 - Eye Dam. 1; H318

Sensibilisation cutanée, Catégorie 1A - Skin Sens. 1A; H317
Toxicité spécifique pour certains organes cibles-exposition unique, catégorie 3 - STOT SE 3; H336

Dangereux pour l'environnement aquatique (aigüe), Catégorie 1 - Aquat. Aig. 1; H400
Dangereux pour l'environnement aquatique (chronique), Catégorie 1 - Aquat. Chron. 1; H410

Pour le texte intégral des phrases H, voir section 16.

2.2. Eléments de l'étiquette
Règlement Européen CLP N° 1272/2008/CE

MENTION D'AVERTISSEMENT:
Danger

Symboles :
SGH05 (Corrosion)SGH07 (Point d'exclamation)SGH09 (Environnement)

Pictogrammes



Contient:
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane; 3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis(propylamine); Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)

MENTIONS DE DANGER:

H315	Provoque une irritation cutanée.
H318	Provoque des lésions oculaires graves.
H317	Peut provoquer une allergie cutanée.
H336	Peut provoquer somnolence ou vertiges
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

MENTIONS DE MISE EN GARDE

Prévention:

P261G	Eviter de respirer les poussières ou les vapeurs
P273	Eviter le rejet dans l'environnement.
P280B	Porter des gants de protection et un équipement de protection des yeux/du visage.

Intervention ::

P305 + P351 + P338	EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
P310	Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.
P333 + P313	En cas d'irritation ou d'éruption cutanée: consulter un médecin.

Raison de la révision:

Etiquettage Kit: CLP % inconnu - L'information a été supprimée.
Kit : numéros des FDS composant le kit - L'information a été modifiée.
Etiquette: Classification CLP - L'information a été modifiée.
Etiquette: CLP Dangers environnemental (Statements) - L'information a été modifiée.
Etiquette: Précaution CLP - Eliminage - L'information a été supprimée.
Etiquette: Précaution CLP - Prévention - L'information a été modifiée.
Etiquette: Mention d'avertissement - L'information a été modifiée.

Fiche de données de sécurité

Copyright,2021, Compagnie 3M Tous droits réservés. La copie et/ou le chargement de cette information dans le but d'utiliser correctement les produits 3M est autorisé à condition que (1) l'information soit copiée dans sa totalité, sans aucun changement, sauf accord écrit préalable 3M, et (2) ni la copie, ni l'original ne soit revendu ou distribué autrement avec l'intention d'en tirer un quelconque profit.

Référence FDS:	11-3040-0	**Numéro de version:**	18.01
Date de révision:	08/09/2021	**Annule et remplace la version du :**	10/06/2020

Cette fiche de données de sécurité est conforme au règlement REACH n° 1907/2006 et à ses modifications.

1. IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE / DU MELANGE ET DE LA SOCIETE / ENTREPRISE

1.1 Identification de la substance ou du mélange:
3M™ Scotch-Weld™ 7838 B/A - PARTIE B

1.2. Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées:

- Utilisations identifiées:
Adhésif structural

1.3. Details du fournisseur de la fiche de données de sécurité

ADRESSE:	3M France 1 PARVIS DE L'INNOVATION CS 20203 95006 CERGY PONTOISE CEDEX
Téléphone:	01 30 31 61 61
E-mail:	tfr@mmm.com
Site internet	htpp://3m.quickfds.com

1.4 Numéro d'appel d'urgence:
Téléphone ORFILA: 01.45.42.59.59

2. IDENTIFICATION DES DANGERS

2.1. Classification de la substance ou du mélange:
Règlement Européen CLP N° 1272/2008/CE

Les classifications santé et environnement de ce matériau ont été établies en utilisant la méthode de calcul, sauf si des données de tests sont disponibles ou si la forme physique affecte la classification. Les classifications fondées sur des données de tests ou sur la forme physique sont notées ci-dessous, le cas échéant.

CLASSIFICATION:
Corrosion / irritation cutanée, Catégorie 2 - H315

Lésions oculaires graves / irritation oculaire, catégorie 2 - H319

Sensibilisation de la peau, Catégorie 1 - Sens. pour la peau 1; H317
Dangereux pour l'environnement aquatique (chronique), Catégorie 2 - Auat. Chr. 2; H411

Pour le texte intégral des phrases H, voir section 16.

2.2. Eléments de l'étiquette
Règlement Européen CLP N° 1272/2008/CE

MENTION D'AVERTISSEMENT:
ATTENTION.

Symboles :
SGH07 (Point d'exclamation)SGH09 (Environnement)

Pictogrammes



Ingrédients :

Ingrédient	Numéro CAS	EC No.	% par poids
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	1675-54-3	216-823-5	30 - 60

MENTIONS DE DANGER:

H315	Provoque une irritation cutanée.
H319	Provoque une sévère irritation des yeux
H317	Peut provoquer une allergie cutanée.
H411	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

MENTIONS DE MISE EN GARDE

Prévention:

P280E	Porter des gants de protection.

2.3 .Autres dangers

Inconnu

3. COMPOSITION / INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS

3.1. Substances
Ne s'applique pas.

3.2. Mélanges

Ingrédient	Identifiant(s)	%	Classification selon le règlement (CE) n ° 1272/2008 [CLP]
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	(N° CAS) 1675-54-3 (N° CE) 216-823-5	30 - 60	Irr. de la peau 2, H315 Irr. des yeux 2, H319 Sens. cutanée 1, H317 Tox. aquatique chronique 2, H411
Kaolin	(N° CAS) 1332-58-7 (N° CE) 310-194-1	15 - 40	Substance avec une limite nationale d'exposition professionnelle
Carbonate de calcium	(N° CAS) 471-34-1 (N° CE) 207-439-9	7 - 13	Substance avec une limite nationale d'exposition professionnelle

Dioxyde de titane	(N° CAS) 13463-67-7 (N° CE) 236-675-5	< 1	Carc. 2, H351 (Inhalation)

Voir en section 16 pour le texte complet des phrases H de cette section.

Limites de concentration spécifique

Ingrédient	Identifiant(s)	Limites de concentration spécifique
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	(N° CAS) 1675-54-3 (N° CE) 216-823-5	(C >= 5%) Irr. de la peau 2, H315 (C >= 5%) Irr. des yeux 2, H319

Pour les informations relatives aux valeurs limites d'exposition des ingrédients ou au statut PBT ou vPvB, consulter les sections 8 et 12 de cette Fiche de Données de Sécurité.

4. PREMIERS SOINS

4.1. Description des premiers secours:

Inhalation:
Transporter la personne à l'air frais. En cas de malaise, consulter un médecin.

Contact avec la peau:
Laver immédiatement avec de l'eau et du savon. Enlever les vêtements contaminés et les laver avant de les réutiliser. Si les signes et les symptômes se développent, consulter un médecin.

Contact avec les yeux:
Rincer avec de grandes quantités d'eau. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement
enlevées. Continuer à rincer. Si les symptômes persistent, consulter un médecin.

En cas d'ingestion:
Rincer la bouche. En cas de malaise, consulter un médecin.

4.2. Symptômes et effets principaux, aigus et différés:
Aucun symptôme ou effet critique. Voir section 11.1, informations sur les effets toxicologiques.

4.3. Indication des soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires:
Non applicable

5. MESURES DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE

5.1. Moyens d'extinction:
En cas d'incendie: Utiliser un agent d'extinction adapté pour le matériel combustible tel que l'eau ou mousse.

5.2. Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange:
Aucun inhérent à ce produit

Décomposition dangereuse ou sous-produits

Substance	Condition
Aldéhydes	Pendant la combustion.

Monoxyde de carbone	Pendant la combustion.
Dioxyde de carbone	Pendant la combustion.
Chlorure d'hydrogène	Pendant la combustion.

5.3. Conseils aux pompiers:
Portez un vêtement de protection intégral comprenant : casque, système de protection respiratoire autonome avec adduction d'air créant une pression positive à l'intérieur du casque, tablier et pantalon et manches resserrées autour des bras et des jambes, masque facial et chasuble pour protéger la tête.

6. Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle

6.1. Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence:
Évacuer la zone. Ventiler la zone. En cas déversement important dans des zones confinées, apporter une ventilation mécanique pour disperser ou extraire les vapeurs selon les bonnes pratiques HSE. Reportez-vous aux autres sections de cette FDS pour l'information concernant les risques physiques et de la santé, de protection respiratoire, ventilation et équipement de protection individuelle.

6.2. Précautions pour la protection de l'environnement:
Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions.

6.3. Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage:
Contenir le renversement. Récupérer le matériau répandu. Mettre dans un récipient fermé. Nettoyer les résidus. Fermer le récipient. Éliminer le produit collecté dès que possible conformément aux règlementations locales / régionales / nationales / internationales applicables

6.4. Références à d'autres sections:
Se référer à la section 8 et à la section 13 pour plus d'informations

7. Manipulation et stockage

7.1. Précautions à prendre pour une manipulation sans danger:
Ne pas manipuler avant d'avoir lu et compris toutes les précautions de sécurité. Ne pas respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosol Eviter tout contact avec les yeux, la peau ou les vêtements. Ne pas manger, ne pas boire et ne pas fumer pendant l'utilisation. Se laver soigneusement après manipulation. Les vêtements de travail contaminés ne devraient pas sortir du lieu de travail. Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions. Nettoyer les vêtements souillés avant réemploi. Éviter tout contact avec des agents oxydants (par exemple: Chlore, l'acide chromique, etc) Utiliser l'équipement de protection individuel requis (p.e. des gants, des masques de respiration,...)

7.2. Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités:
Stocker à l'écart de la chaleur. Stocker à l'écart des acides. Stocker à l'écart des agents oxydants.

7.3. Utilisation(s) finale(s) particulière(s):
Pour plus d'informations: voir section 7.1 et 7.2 pour des recommandations de manutention et de stockage. Voir section 8 pour les contrôles d'exposition et les recommandations de protection individuelle.

8. Contrôles de l'exposition/protection individuelle

8.1. Valeurs limites d'exposition:

Limites d'exposition professionnelle
Si un composant est divulgué à l'article 3, mais n'apparaît pas dans le tableau ci-dessous, une limite d'exposition professionnelle n'est pas disponible pour le composant.

Ingrédient	Numéro CAS	Agence:	Type de limite	Informations complémentaires:

POUSSIÈRE, inertes ou nuisibles	1332-58-7	VLEPs France	VLEP (fraction respirable) (8 heures): 5 mg/m3; VLEP (fraction respirable)98 heures): 10 mg/m3
Kaolin, poussière totale	1332-58-7	VLEPs France	VLEP (8 heures): 10 mg/m3
Dioxyde de titane	13463-67-7	VLEPs France	VLEP (en Ti, 8 heures): 10 mg/m3
POUSSIÈRE, inertes ou nuisibles	471-34-1	VLEPs France	VLEP (fraction respirable) (8 heures): 5 mg/m3; VLEP (fraction respirable)98 heures): 10 mg/m3
Carbonate de calcium	471-34-1	VLEPs France	VLEP (8 heures): 10 mg/m3

VLEPs France : France. Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP) aux agents chimiques en France (INRS, ED 984)
VLEP
Valeurs limites de moyenne d''exposition
/

Valeurs limites biologiques
Il n'existe pas de limites biologiques pour les composants listés à la section 3 de cette fiche de données de sécurité.

Les procédures de surveillance recommandées: Les informations sur les procédures de surveillance recommandées peuvent être obtenues auprès de l'Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS).

8.2. Contrôles de l'exposition:

8.2.1. Contrôles techniques appropriés
Fournir une ventilation extractive locale appropriée pour découper , abraser, ou travailler le produit. Utiliser une ventilation générale et/ou une ventilation extractive locale pour maintenir les expositions à l'air en dessous des valeurs limites d'exposition et/ou contrôler la poussière / fumées /gaz / brouillards / vapeurs / aérosols. Si la ventilation n'est pas appropriée, utiliser une protection respiratoire.

8.2.2. Mesures de protection individuelle, telles que les équipements de protection individuelle (EPI)

Protection des yeux/du visage:

Sur la base des résultats d'évaluation de l'exposition, sélectionner et utiliser une protection des yeux / du visage pour éviter tout contact. La protection des yeux / du visage suivante est recommandée:
Lunettes de protection ouvertes.

Normes applicables / Standards
Utiliser une protection oculaire conforme à l'EN 166.

Protection de la peau/la main
Sur la base des résultats d'évaluation de l'exposition, sélectionner et utiliser des gants et/ou des habits de protection pour éviter le contact avec la peau. Consulter le fabricant de gants et/ou d'habits de protection pour sélectionner les matériaux appropriés. Les gants en nitrile peuvent être portés par-dessus des gants de polymère stratifié pour améliorer la dextérité. Des gants constitués du/des matériaux suivants sont recommandés:

Matériel	**Epaisseur (mm)**	**Temps de pénétration**
Polymère laminé	Pas de données disponibles	Pas de données disponibles

Normes applicables / Standards
Utiliser des gants testés conformément à l'EN 374.

Si le produit est utilisé dans des conditions de forte exposition (exemple pulvérisations, risque élevé d'éclaboussures, etc etc),

l'utilisation d'une combinaison de protection peut s'avérer nécessaire. Choisissez et utilisez une protection du corps pour éviter le contact basé sur les résultats d'une évaluation de l'exposition. Le matériau de vêtements de protection suivant(s) est recommandé: Tablier - polymère stratifié

Protection respiratoire:

Une évaluation de l'exposition peut être nécessaire de décider si un appareil respiratoire est nécessaire. Si un appareil respiratoire est nécessaire, utiliser des masques dans le cadre d'un programme de protection respiratoire complet. Basé sur les résultats de l'évaluation de l'exposition, sélectionnez un des types de respirateur suivants afin de réduire l'exposition par inhalation:
Demi-masque respiratoire ou masque complet pour des vapeurs organiques et particules

Pour des questions concernant une utilisation spécifique, consulter le fabricant de votre appareil respiratoire.

Normes applicables / Standards
Utiliser un appareil respiratoire conforme à la norme EN 140 ou EN 136: Filtres types A &P

9. PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

9.1. Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles:

Etat physique:	Solide
Aspect physique spécifique::	Pâte
Couleur	Crème
Odeur	Légère odeur
Valeur de seuil d'odeur	*Pas de données de tests disponibles.*
Point de fusion / point de congélation	*Pas de données de tests disponibles.*
Point/intervalle d'ébullition:	>=200 °C
Inflammabilité (solide, gaz):	Non classifié
Limites d'inflammabilité (LEL)	*Non applicable.*
Limites d'inflammabilité (UEL)	*Non applicable.*
Point d'éclair:	>=101 °C [*Méthode de test:*Coupe fermée]
Température d'inflammation spontanée	*Pas de données de tests disponibles.*
Température de décomposition	*Pas de données de tests disponibles.*
pH	*la substance / le mélange n'est pas soluble (dans l'eau)*
Viscosité cinématique	143 884,892086331 mm²/s
Hydrosolubilité	Nulle
Solubilité (non-eau)	*Pas de données de tests disponibles.*
Coefficient de partage n-octanol / eau	*Pas de données de tests disponibles.*
Pression de vapeur	*Non applicable.*
Densité	1,33 - 1,45 g/ml
Densité relative	1,33 - 1,45 [*Réf. Standard :*Eau = 1]
Densité de vapeur relative	*Non applicable.*

9.2. Autres informations:

9.2.2 Autres caractéristiques de sécurité

Composés Organiques Volatils	*Pas de données de tests disponibles.*
Taux d'évaporation:	*Non applicable.*
Masse moléculaire:	*Pas de données de tests disponibles.*
Teneur en matières volatiles:	0 %

10. STABILITE ET REACTIVITE

10.1 Réactivité:

Ce produit peut être réactif avec certains agents sous certaines conditions - voir les autres rubriques de cette section.

10.2 Stabilité chimique:
Stable.

10.3. Possibilité de réactions dangereuses:
Une polymérisation dangereuse ne se produira pas.

10.4. Conditions à éviter:
Non applicable

10.5 Matériaux à éviter:
Acides forts
Agents oxydants forts.

10.6. Produits de décomposition dangereux:

Substance	Condition
Non applicable	

Regarder section 5.2 pour les produits de décomposition pendant la combustion

11. INFORMATIONS TOXICOLOGIQUES

Les informations ci-dessous peuvent ne pas être en accord avec la classification européenne du produit en section 2 et/ou la classification des ingrédients en section 3 si une classification pour des ingrédients spécifiques est prescrite par une autorité compétente. De plus, les déclarations et données indiquées en section 11 sont fondées sur les règles de calcul du SGH des nation unies et les classifications qui en dérivent à partir des évaluations des risques internes.

11.1. Informations sur les classes de danger telles que définies dans le règlement (CE) n ° 1272/2008

Les signes et symptômes d'exposition

Sur la base de données de tests et/ou d'informations sur les composants, ce produit peut provoquer les effets suivants sur la santé:

Inhalation:
Peut provoquer des effets additionnels sur la santé (voir ci-dessous).

Contact avec la peau:
Légère irritation cutanée: Signes / symptômes peuvent inclure une rougeur locale, un gonflement, des démangeaisons et la sécheresse. Sensibilisation de contact (autre que photosensibilisation) : les symptômes peuvent inclure rougeurs, enflures, cloques et démangeaisons.

Contact avec les yeux:
Irritation modérée des yeux: les symptômes peuvent inclure rougeurs, gonflements, douleurs, larmes et vision floue.

Ingestion:
Irritation gastro-intestinale : les signes et symptômes peuvent inclure douleur abdominale, troubles de l'estomac, nausées, vomissements et diarrhée.

Autres effets de santé:

Une exposition répétée ou prolongée peut provoquer des effets sur un organe cible:
Pneumoconiose(cas général): les symptômes peuvent inclure toux persistante et insuffisance respiratoire.

Cancérogénicité:
Contient une substance chimique / des substances chimiques qui peut/peuvent causer du cancer.

Données toxicologiques
Si un composant est listé en section 3 mais n'apparait pas dans une table ci-dessous, soit aucune donnée n'est disponible pour ce danger, soit les données ne sont pas suffisantes pour établir une classification.

Toxicité aigüe

Nom	Route	Organismes	Valeur
Produit	Ingestion		Pas de données disponibles. Calculé.5 000 mg/kg
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	Cutané	Rat	LD50 > 1 600 mg/kg
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	Ingestion	Rat	LD50 > 1 000 mg/kg
Kaolin	Cutané		LD50 Estimé pour être > 5 000 mg/kg
Kaolin	Ingestion	Humain	LD50 > 15 000 mg/kg
Carbonate de calcium	Cutané	Rat	LD50 > 2 000 mg/kg
Carbonate de calcium	Inhalation - Poussières/ Brouillards (4 heures)	Rat	LC50 3 mg/l
Carbonate de calcium	Ingestion	Rat	LD50 6 450 mg/kg
Dioxyde de titane	Cutané	Lapin	LD50 > 10 000 mg/kg
Dioxyde de titane	Inhalation - Poussières/ Brouillards (4 heures)	Rat	LC50 > 6,82 mg/l
Dioxyde de titane	Ingestion	Rat	LD50 > 10 000 mg/kg

TAE = Toxicité Aigüe Estimée

Corrosion / irritation cutanée

Nom	Organismes	Valeur
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	Lapin	Moyennement irritant
Kaolin	Jugement professionnel	Aucune irritation significative
Carbonate de calcium	Lapin	Aucune irritation significative
Dioxyde de titane	Lapin	Aucune irritation significative

Lésions oculaires graves / irritation oculaire

Nom	Organismes	Valeur
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	Lapin	Irritant modéré
Kaolin	Jugement professionnel	Aucune irritation significative
Carbonate de calcium	Lapin	Aucune irritation significative
Dioxyde de titane	Lapin	Aucune irritation significative

Sensibilisation de la peau

Nom	Organismes	Valeur
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	Homme et animal	Sensibilisant
Dioxyde de titane	Homme et animal	Non-classifié

Sensibilisation des voies respiratoires

Nom	Organismes	Valeur

Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	Humain	Non-classifié

Mutagénicité cellules germinales

Nom	Route	Valeur
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	In vivo	Non mutagène
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	In vitro	Certaines données positives existent, mais ces données ne sont pas suffisantes pour justifier une classification.
Dioxyde de titane	In vitro	Non mutagène
Dioxyde de titane	In vivo	Non mutagène

Cancérogénicité

Nom	Route	Organismes	Valeur
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	Cutané	Souris	Certaines données positives existent, mais ces données ne sont pas suffisantes pour justifier une classification.
Kaolin	Inhalation	Multiples espèces animales.	Non-cancérogène
Dioxyde de titane	Ingestion	Multiples espèces animales.	Non-cancérogène
Dioxyde de titane	Inhalation	Rat	Cancérogène

Toxicité pour la reproduction

Effets sur la reproduction et / ou sur le développement

Nom	Route	Valeur	Organismes	Test résultat	Durée d'exposition
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	Ingestion	Non classifié pour les effets sur la fertilité féminine	Rat	NOAEL 750 mg/kg/day	2 génération
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	Ingestion	Non classifié pour les effets sur la fertilité masculine	Rat	NOAEL 750 mg/kg/day	2 génération
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	Cutané	Non classifié pour les effets sur le développement	Lapin	NOAEL 300 mg/kg/day	Pendant l'organogenèse
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	Ingestion	Non classifié pour les effets sur le développement	Rat	NOAEL 750 mg/kg/day	2 génération
Carbonate de calcium	Ingestion	Non classifié pour les effets sur le développement	Rat	NOAEL 625 mg/kg/day	avant l'accouplement et pendant la gestation

Organe(s) cible(s)

Toxicité pour certains organes cibles - exposition unique

Nom	Route	Organe(s) cible(s)	Valeur	Organismes	Test résultat	Durée d'exposition
Carbonate de calcium	Inhalation	Système respiratoire	Non-classifié	Rat	NOAEL 0,812 mg/l	90 minutes

Toxicité pour certains organes cibles - exposition répétée

Nom	Route	Organe(s) cible(s)	Valeur	Organismes	Test résultat	Durée d'exposition
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	Cutané	Foie	Non-classifié	Rat	NOAEL 1 000 mg/kg/day	2 années
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	Cutané	Système nerveux	Non-classifié	Rat	NOAEL 1 000 mg/kg/day	13 semaines
Bis-[4-(2,3-	Ingestion	Système auditif |	Non-classifié	Rat	NOAEL	28 jours

époxypropoxy)phényl]propane		Coeur | Système endocrine | système hématopoïétique | Foie | des yeux | Rénale et / ou de la vessie			1 000 mg/kg/day	
Kaolin	Inhalation	pneumoconiosis	Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée	Humain	NOAEL NA	Exposition professionnelle
Kaolin	Inhalation	Fibrose pulmonaire	Non-classifié	Rat	NOAEL Non disponible	
Carbonate de calcium	Inhalation	Système respiratoire	Non-classifié	Humain	NOAEL Non disponible	Exposition professionnelle
Dioxyde de titane	Inhalation	Système respiratoire	Certaines données positives existent, mais ces données ne sont pas suffisantes pour justifier une classification.	Rat	LOAEL 0,01 mg/l	2 années
Dioxyde de titane	Inhalation	Fibrose pulmonaire	Non-classifié	Humain	NOAEL Non disponible	Exposition professionnelle

Danger par aspiration
Pour le composant/les composants, soit aucune donnée n'est disponible pour ce danger, soit les données ne sont pas suffisantes pour établir une classification.

Contacter l'adresse ou le numéro de téléphone indiqué sur la première page de la FDS pour informations toxicologiques sur cette matière et / ou de ses composants.

11.2. Informations sur d'autres dangers

Ce produit ne contient aucune substance considérée comme un perturbateur endocrinien pour la santé humaine.

12. INFORMATIONS ECOLOGIQUES

Il est possible que les informations suivantes ne correspondent pas à la classification de documents de l'UE en section 2 et / ou les classifications de certains ingrédients en section 3 si les classifications de certains ingrédients sont attribuées par une autorité compétente. En outre, les données en section 12 sont fondées sur les règles de classification selon SGH UN et selon les classifications dérivées d'avis 3M.

12.1 Toxicité:

Aucun test sur le produit disponible

Matériel	N° CAS	Organisme	Type	Exposition	Test point final	Test résultat
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	1675-54-3	Boue activée	Estimé	3 heures	IC50	>100 mg/l
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	1675-54-3	Truite arc-en-ciel	Estimé	96 heures	LC50	2 mg/l
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	1675-54-3	Puce d'eau	Estimé	48 heures	EC50	1,8 mg/l
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	1675-54-3	Algues vertes	Expérimental	72 heures	EC50	>11 mg/l
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	1675-54-3	Algues vertes	Expérimental	72 heures	NOEC	4,2 mg/l

Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	1675-54-3	Puce d'eau	Expérimental	21 jours	NOEC	0,3 mg/l
Kaolin	1332-58-7	Puce d'eau	Expérimental	48 heures	LC50	>1 100 mg/l
Carbonate de calcium	471-34-1	Algues vertes	Expérimental	72 heures	EC50	>100 mg/l
Carbonate de calcium	471-34-1	Truite arc-en-ciel	Expérimental	96 heures	LC50	>100 mg/l
Carbonate de calcium	471-34-1	Puce d'eau	Expérimental	48 heures	EC50	>100 mg/l
Carbonate de calcium	471-34-1	Algues vertes	Expérimental	72 heures	EC10	100 mg/l
Dioxyde de titane	13463-67-7	Boue activée	Expérimental	3 heures	NOEC	>=1 000 mg/l
Dioxyde de titane	13463-67-7	Diatomée	Expérimental	72 heures	EC50	>10 000 mg/l
Dioxyde de titane	13463-67-7	Vairon de Fathead	Expérimental	96 heures	LC50	>100 mg/l
Dioxyde de titane	13463-67-7	Puce d'eau	Expérimental	48 heures	EC50	>100 mg/l
Dioxyde de titane	13463-67-7	Diatomée	Expérimental	72 heures	NOEC	5 600 mg/l

12.2 Persistance et dégradabilité:

Matériel	N° CAS	Type de test	Durée	Type d'étude	Test résultat	Protocole
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	1675-54-3	Expérimental Hydrolyse		Demi-vie hydrolytique	117 heures (t 1/2)	Méthode non standard
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	1675-54-3	Expérimental Biodégradation	28 jours	Demande biologique en oxygène	5 % Demande biologique en oxygène DBO/Demande chimique en oxygène	OECD 301F - Manometric Respiro
Kaolin	1332-58-7	Données non disponibles ou insuffisantes			N/A	
Carbonate de calcium	471-34-1	Données non disponibles ou insuffisantes			N/A	
Dioxyde de titane	13463-67-7	Données non disponibles ou insuffisantes			N/A	

12.3. Potentiel de bioaccumulation:

Matériel	CAS N°	Type de test	Durée	Type d'étude	Test résultat	Protocole
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	1675-54-3	Expérimental Bioconcentratie		Lod du Coefficient de partage octanol/eau	3.242	Méthode non standard
Kaolin	1332-58-7	Données non disponibles ou insuffisantes pour la classification	N/A	N/A	N/A	N/A
Carbonate de calcium	471-34-1	Données non disponibles ou insuffisantes pour la classification	N/A	N/A	N/A	N/A
Dioxyde de titane	13463-67-7	Expérimental BCF-Carp	42 jours	Facteur de bioaccumulation	9.6	Méthode non standard

12.4. Mobilité dans le sol:
Pas de donnée de test disponible

12.5. Résultats de l'évaluation PBT et vPvB:

Ce produit ne contient aucune substance considérée comme PBT ou vPvB.

12.6. Propriétés de perturbation endocrinienne

Ce produit ne contient aucune substance évaluée comme un perturbateur endocrinien pour les effets sur l'environnement

12.7. Autres effets indésirables
Pas d'information disponible.

13. CONSIDERATIONS RELATIVES A L'ELIMINATION

13.1. Méthode de traitement des déchets:
Éliminer le contenu / récipient conformément à la réglementation locale.

Eliminer le matériel complètement durci (ou polymérisé) dans une installation autorisée de déchets industriels. Comme une alternative d'élimination, incinérer le produits durci dans une installation d'incinération de déchets autorisée La destruction adéquate peut nécessiter l'utilisation de carburant supplémentaire pendant les procédés d'incinération. Les produits de combustion comprendront l'acide halogénique (HCl / HF / HBr). L'installation doit être capable de traiter les matériaux halogénés. Les conteneurs vides et utilisés pour le transport et la manutention des produits chimiques dangereux (substances chimiques / mélanges / préparations classées comme dangereuses conformément à la réglementation applicable) doivent être considérés, stockés, traités et éliminés comme des déchets dangereux à moins d'indication définie par la réglementation des déchets applicables. Consulter les autorités de régulation respectives afin de déterminer les traitements disponibles et les installations d'élimination.

Le code déchets est basé sur l'application du produit par le client.Puisque cet aspect est hors de contrôle 3M, aucun code déchets pour les produits après utilisation ne sera fourni. Merci de vous référer au Code Déchets Européen (EWC-2000/532/CE et ses amendements) pour attibuer le code déchets correct à votre propre résidu. Assurez vous d'être en conformité avec les réglementations nationales et/ou locales applicables et utilisez toujours un opérateur de traitement des déchets agrée.

Code déchets EU (produit tel que vendu)

08 04 09*	Déchets de colles et mastics contenant des solvants organiques ou d'autres substances dangereuses.
20 01 27*	Peintures, encres, colles et résines contenant des substances dangereuses.

14. INFORMATIONS RELATIVES AU TRANSPORT

	Transport routier (ADR)	Transport aérien (IATA)	Transport maritime (IMDG)
14.1 Numéro UN	UN3077	UN3077	UN3077
14.2 Désignation officielle de transport de l'ONU	MATIÈRE DANGEREUSE DU POINT DE VUE DE L'ENVIRONNEMENT, SOLIDE, N.S.A. (RÉSINE ÉPOXYDE)	MATIÈRE DANGEREUSE DU POINT DE VUE DE L'ENVIRONNEMENT, SOLIDE, N.S.A. (RÉSINE ÉPOXYDE)	MATIÈRE DANGEREUSE DU POINT DE VUE DE L'ENVIRONNEMENT, SOLIDE, N.S.A. (RÉSINE ÉPOXYDE)

14.3 Classe(s) de danger pour le transport	9	9	9
14.4 Groupe d'emballage	III	III	III
14.5 Dangers pour l'environnement	Dangereux pour l'environnement	Ne s'applique pas.	Polluant marin
14.6 Précautions spéciales pour l'utilisateur	Veuillez-vous référer aux autres sections de la FDS pour plus d'informations	Veuillez-vous référer aux autres sections de la FDS pour plus d'informations	Veuillez-vous référer aux autres sections de la FDS pour plus d'informations
14.7 Transport maritime en vrac selon l'Annexe II de la convention Marpol 73/78 et code IBC	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.
Température de régulation	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.
Température critique	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.
Code tunnel ADR	(-)	Non applicable.	Non applicable.
Code de classification ADR	M7	Non applicable.	Non applicable.
Catégorie de transport ADR	3	Non applicable.	Non applicable.
Coefficient multiplicateur ADR	1	0	0
Code de ségrégation IMDG	Non applicable.	Non applicable.	Aucun

Veuillez prendre contact à l'adresse ou le numéro de téléphone figurant sur la première page de la FDS pour plus d'informations sur le transport / expédition du produit par voie ferroviaire (RID) ou par voies de navigation intérieure (ADN).

15. INFORMATIONS REGLEMENTAIRES

15.1. Législations spécifiques relatives à la sécurité, santé et réglementations environnementales de la substance ou du mélange

Cancérogénicité

Ingrédient	Numéro CAS	Classification	Réglementation
Dioxyde de titane	13463-67-7	Grp. 2B: Possibilité carc. des hommes	Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC)
Bis-[4-(2,3-époxypropoxy)phényl]propane	1675-54-3	Gr.3: non classifié	Centre International de Recherche sur le

Cancer (CIRC)

Statut des inventaires
Contacter le fournisseur pour plus d'informations. Les composants de ce produit sont en conformité avec les dispositions du "Australia National Industrial Chemical Notification and Assessment Scheme (NICNAS). Certaines restrictions peuvent s'appliquer. Contacter la division de vente pour plus d'informations. Les composants de ce produit sont conformes avec les exigences de notifications relatives aux nouvelles substances du CEPA. Les composants de ce produit sont conformes aux exigences de notification chimique de TSCA. Tous les composants requis de ce produit sont répertoriés dans la partie active de l'inventaire TSCA.

Tableau des maladies professionnelles

25	Affections consécutives à l'inhalation de poussières minérales renfermant de la silice cristalline (quartz, cristobalite, tridymite), des silicates cristallins (kaolin, talc), du graphite ou de la houille.
51	Maladies professionnelles provoquées par les résines époxydiques et leurs constituants

15.2. Evaluation de la Sécurité Chimique
Une évaluation de la sécurité chimique n'a pas été réalisée pour ce mélange. Des évaluations de la sécurité chimique pour les substances contenues peuvent avoir été effectuées par les déclarants des substances conformément au règlement (CE) n ° 1907/2006, tel que modifié.

16. AUTRES INFORMATIONS

Liste des codes des mentions de dangers H

H315	Provoque une irritation cutanée.
H317	Peut provoquer une allergie cutanée.
H319	Provoque une sévère irritation des yeux
H351i	Susceptible de provoquer le cancer.
H411	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Raison de la révision:
Section 09 UE: informations sur le pH - L'information a été ajoutée.
Etiquette: Classification CLP - L'information a été modifiée.
Etiquette: Précaution CLP - Eliminage - L'information a été supprimée.
Etiquette: Précaution CLP - Prévention - L'information a été modifiée.
Etiquette - Précaution CLP - Réponse - L'information a été supprimée.
Section 03: Titre de la colonne Tableau de composition % - L'information a été ajoutée.
Section 3 : Composition / Information des ingrédients - L'information a été modifiée.
Section 03: Table SCL - L'information a été ajoutée.
Section 03: Substance non applicable - L'information a été ajoutée.
Section 04: Informations sur les effets toxicologiques - L'information a été modifiée.
Valeurs limites de moyenne d'exposition :Valeurs limites de moyenne d'exposition :Valeurs limites de moyenne d'exposition : - L'information a été modifiée.
Section 8: Protection individuelle (Information respiratoire) - L'information a été modifiée.
Section 9: Taux d'évaporation (Information) - L'information a été supprimée.
Section 9: Dangers d'explosion information - L'information a été supprimée.
Section 09: Informations sur la viscosité cinématique - L'information a été ajoutée.
Section 9: Point de fusion (Information) - L'information a été modifiée.
Section 9: Propriétés comburantes information - L'information a été supprimée.
Section 9: pH (Information) - L'information a été supprimée.
Section 9: Description de la propriété pour les propriétés optionnelles - L'information a été modifiée.
Section 9: Densité de vapeur (valeur) - L'information a été ajoutée.

Section 9: Densité de vapeur (valeur) - L'information a été supprimée.
Section 9 : Viscosité - L'information a été supprimée.
Section 11: Toxicité aigüe (Tableau) - L'information a été modifiée.
Section 11: Tableau cancérogénicité - L'information a été modifiée.
Section 11: Classification (Disclaimer) - L'information a été modifiée.
Section 11: Tableau mutagénicité - L'information a été modifiée.
Section 11: Aucune information disponible sur les perturbateurs endocriniens - L'information a été ajoutée.
Section 11: Tableau Toxicité pour la reproduction - L'information a été modifiée.
Section 11: Tableau Lésions oculaires graves/ irritant - L'information a été modifiée.
Section 11: Tableau Corrosion cutanée / irritation - L'information a été modifiée.
Section 11: Tableau Sensibilisation de la peau - L'information a été modifiée.
Section 11: Tableau Organes Cibles - exposition répétée - L'information a été modifiée.
Section 11: Tableau Organes Cibles - exposition unique - L'information a été modifiée.
Section 12: 12.6. Propriétés de perturbation endocrinienne - L'information a été ajoutée.
Section 12: 12.7. Autres effets indésirables - L'information a été modifiée.
12. INFORMATIONS ECOLOGIQUES - L'information a été modifiée.
Section 12: Veuillez contacter le fabricant pour plus d'information. - L'information a été supprimée.
Section 12 : Pas de données pour la mobilité dans le sol - L'information a été ajoutée.
Section 12: Aucune information disponible sur les perturbateurs endocriniens - L'information a été ajoutée.
Section 12: Pas d'information displonibles concernat PBT/vPvB (Avertissement) - L'information a été modifiée.
12.3 Persistance et dégradation - L'information a été modifiée.
12.4 Potentiel de bioaccumulation - L'information a été modifiée.
Section 14 Code de classification - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Code de classification - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Température de régulation - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Température de régulation - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Informations additionnelles - L'information a été ajoutée.
Section 14 Température critique - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Température critique - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Classe de danger + Risque subsidiaire - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Classe de danger + Risque subsidiaire - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Dangereux/Non dangereux pour le transport - L'information a été ajoutée.
Section 14 Coefficient multiplicateur - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Coefficient multiplicateur - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Autres marchandises dangereuses - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Autres marchandises dangereuses - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Groupe d'emballage - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Groupe d'emballage - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Désignation officielle de transport de l'ONU - L'information a été ajoutée.
Section 14 Règlementations - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Code de ségrégation - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Code de ségrégation - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Précautions particulières - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Précautions particulières - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Catégorie de transport - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Catégorie de transport - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Transport en vrac - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Transport maritime en vrac selon l'Annexe II de la convention Marpol 73/78 et code IBC - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 code tunnel – Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Code tunnel – Donnés réglementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Numéro ONU Données - L'information a été ajoutée.
Section 14 Numéro ONU - L'information a été ajoutée.
Section 14 : Classification transport - L'information a été supprimée.
Section 15: Cancérogénicité (Information) - L'information a été modifiée.
Section 15: Régulations - Inventaires - L'information a été ajoutée.

Tableau à deux colonnes affichant la liste unique des codes H et les phrases pour tous les composants de la matière donnée.
- L'information a été modifiée.

Les renseignements contenus dans cette fiche de données de sécurité sont basés sur l'état actuel de nos connaissances relatives au produit concerné , à la date indiquée. Ils sont donnés de bonne foi. L'attention des utilisateurs est en outre attirée sur les risques éventuellement encourus lorsqu'un produit est utilisé à d'autres usages que ceux pour lesquels il est conçu. Elle ne dispense en aucun cas l'utilisateur de connaitre et d'appliquer l'ensemble des textes réglementaires applicables à son activité. Nous ne sommes pas responsables pour quelconque dommage (matériel et immatériel aussi bien que direct et indirect) qui est la conséquence d'un usage qui n'est pas en accord avec les notices d'utilisation et les recommandations qui se trouvent dans la fiche de données de sécurité. De plus, cette FDS est fournie pour transmettre des informations sur la santé et sécurité. Si vous êtes l'importateur officiel de ce produit dans l'Union Européenne, vous êtes responsables de toutes les exigences réglementaires, y compris, sans toutefois vous y limiter, en ce qui concerne les enregistrements/notifications des produits, le suivi des volume des substances et l'enregistrement éventuel de substance.

Les FDS de 3M en France sont disponibles sur le site www.3m.fr

Fiche de données de sécurité

Copyright,2021, Compagnie 3M Tous droits réservés. La copie et/ou le chargement de cette information dans le but d'utiliser correctement les produits 3M est autorisé à condition que (1) l'information soit copiée dans sa totalité, sans aucun changement, sauf accord écrit préalable 3M, et (2) ni la copie, ni l'original ne soit revendu ou distribué autrement avec l'intention d'en tirer un quelconque profit.

Référence FDS:	35-9151-8	**Numéro de version:**	3.00
Date de révision:	10/09/2021	**Annule et remplace la version du :**	16/04/2020

Cette fiche de données de sécurité est conforme au règlement REACH n° 1907/2006 et à ses modifications.

1. IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE / DU MELANGE ET DE LA SOCIETE / ENTREPRISE

1.1 Identification de la substance ou du mélange:
3M(tm) Scotch-Weld(tm) 7838 B/A : Part A

1.2. Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées:

- Utilisations identifiées:
Pour utilisation industrielle.

1.3. Details du fournisseur de la fiche de données de sécurité

ADRESSE:	3M France 1 PARVIS DE L'INNOVATION CS 20203 95006 CERGY PONTOISE CEDEX
Téléphone:	01 30 31 61 61
E-mail:	tfr@mmm.com
Site internet	htpp://3m.quickfds.com

1.4 Numéro d'appel d'urgence:
Téléphone ORFILA: 01.45.42.59.59

2. IDENTIFICATION DES DANGERS

2.1. Classification de la substance ou du mélange:
Règlement Européen CLP N° 1272/2008/CE

Les classifications santé et environnement de ce matériau ont été établies en utilisant la méthode de calcul, sauf si des données de tests sont disponibles ou si la forme physique affecte la classification. Les classifications fondées sur des données de tests ou sur la forme physique sont notées ci-dessous, le cas échéant.
Le principe de la dilution a été utilisé pour relier les résultats des tests de corrosion / irritation cutanée. Les résultats des tests sont reflétés dans la classification attribuée.

CLASSIFICATION:
Corrosion / irritation cutanée, Catégorie 2 - H315

Lésions oculaires graves / irritation oculaire, catégorie 1 - Eye Dam. 1; H318

Sensibilisation cutanée, Catégorie 1A - Skin Sens. 1A; H317
Toxicité spécifique pour certains organes cibles-exposition unique, catégorie 3 - STOT SE 3; H336

Dangereux pour l'environnement aquatique (aigüe), Catégorie 1 - Aquat. Aig. 1; H400
Dangereux pour l'environnement aquatique (chronique), Catégorie 1 - Aquat. Chron. 1; H410

Pour le texte intégral des phrases H, voir section 16.

2.2. Eléments de l'étiquette
Règlement Européen CLP N° 1272/2008/CE

MENTION D'AVERTISSEMENT:
Danger

Symboles :
SGH05 (Corrosion)SGH07 (Point d'exclamation)SGH09 (Environnement)

Pictogrammes



Ingrédients :

Ingrédient	Numéro CAS	EC No.	% par poids
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	68911-25-1		40 - 70
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis(propylamine)	4246-51-9	224-207-2	7 - 13

MENTIONS DE DANGER:

H315	Provoque une irritation cutanée.
H318	Provoque des lésions oculaires graves.
H317	Peut provoquer une allergie cutanée.
H336	Peut provoquer somnolence ou vertiges
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

MENTIONS DE MISE EN GARDE

Prévention:

P261G	Eviter de respirer les poussières ou les vapeurs
P273	Eviter le rejet dans l'environnement.
P280B	Porter des gants de protection et un équipement de protection des yeux/du visage.

Intervention ::

P305 + P351 + P338	EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
P310	Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.
P333 + P313	En cas d'irritation ou d'éruption cutanée: consulter un médecin.

2.3 .Autres dangers

Inconnu

3. COMPOSITION / INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS

3.1. Substances
Ne s'applique pas.

3.2. Mélanges

Ingrédient	Identifiant(s)	%	Classification selon le règlement (CE) n ° 1272/2008 [CLP]
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	(N° CAS) 68911-25-1	40 - 70	Irr. de la peau 2, H315 Irr. des yeux 2, H319 Sens. de la peau 1A, H317 STOT SE 3, H336 Aquatique aigüe 1, H400,M=1 Tox. aquatique chronique 1, H410,M=1
Carbonate de calcium	(N° CAS) 471-34-1 (N° CE) 207-439-9	10 - 30	Substance avec une limite nationale d'exposition professionnelle
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis(propylamine)	(N° CAS) 4246-51-9 (N° CE) 224-207-2	7 - 13	Sens. cutanée 1, H317 Corr. cutanée 1B, H314 Lésions oculaires 1, H318
Kaolin	(N° CAS) 1332-58-7 (N° CE) 310-194-1	7 - 13	Substance avec une limite nationale d'exposition professionnelle
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	(N° CAS) 112945-52-5 (N° REACH) 01-2119379499-16	1 - 5	Substance non classée comme dangereuse
C.I. 77492	(N° CAS) 51274-00-1 (N° CE) 257-098-5	1 - 5	Substance non classée comme dangereuse
Dioxyde de titane	(N° CAS) 13463-67-7 (N° CE) 236-675-5	< 0,5	Carc. 2, H351 (Inhalation)

Voir en section 16 pour le texte complet des phrases H de cette section.

Pour les informations relatives aux valeurs limites d'exposition des ingrédients ou au statut PBT ou vPvB, consulter les sections 8 et 12 de cette Fiche de Données de Sécurité.

4. PREMIERS SOINS

4.1. Description des premiers secours:

Inhalation:
Transporter la personne à l'air frais. En cas de malaise, consulter un médecin.

Contact avec la peau:
Laver immédiatement avec de l'eau et du savon. Enlever les vêtements contaminés et les laver avant de les réutiliser. Si les signes et les symptômes se développent, consulter un médecin.

Contact avec les yeux:
Laver les yeux immédiatement avec beaucoup d'eau pendant au moins 15 minutes. Enlever les lentilles de contact si celà est facile à faire. Continuer à rincer. Consulter immédiatement un ophtalmologiste.

En cas d'ingestion:
Rincer la bouche. Ne pas faire vomir. Consulter immédiatement un médecin.

4.2. Symptômes et effets principaux, aigus et différés:
Les symptômes et effets les plus importants basés sur la classification CLP comprennent:
Irritation cutanée (rougeur localisée, gonflement, démangeaisons et sécheresse). Réaction cutanée allergique (rougeur, gonflement, cloques et démangeaisons). Lésions oculaires graves (opacité de la cornée, douleur intense, larmoiement, ulcérations et altération ou perte de vision significatives). Dépression du système nerveux central (maux de tête, étourdissements, somnolence, incoordination, nausées, troubles de l'élocution, étourdissements et perte de conscience).

4.3. Indication des soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires:
Non applicable.

5. MESURES DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE

5.1. Moyens d'extinction:
En cas d'incendie: Utiliser un agent d'extinction adapté pour le matériel combustible tel que l'eau ou mousse.

5.2. Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange:
Aucun inhérent à ce produit

5.3. Conseils aux pompiers:
Portez un vêtement de protection intégral comprenant : casque, système de protection respiratoire autonome avec adduction d'air créant une pression positive à l'intérieur du casque, tablier et pantalon et manches resserrées autour des bras et des jambes, masque facial et chasuble pour protéger la tête.

6. Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle

6.1. Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence:
Évacuer la zone. Ventiler la zone. En cas déversement important dans des zones confinées, apporter une ventilation mécanique pour disperser ou extraire les vapeurs selon les bonnes pratiques HSE. Reportez-vous aux autres sections de cette FDS pour l'information concernant les risques physiques et de la santé, de protection respiratoire, ventilation et équipement de protection individuelle.

6.2. Précautions pour la protection de l'environnement:
Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions. En cas de renversements importants, couvrir les évacuations et construire des digues pour éviter l'écoulement du produit dans les égouts ou les cours d'eau.

6.3. Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage:
Couvrir avec un matériau absorbant inorganique. N'oubliez pas, ajouter un matériau absorbant ne supprime pas le danger physique, la santé ou le danger pour l'environnement. Récupérer le matériau répandu. Mettre dans un récipient fermé. Nettoyer les résidus avec un solvant approprié sélectionné par des personnes compétentes. Ventiler la zone. Lire et suivre les précautions d'emploi sur l'étiquette et la fiche de sécurité du solvant. Fermer le récipient. Éliminer le produit collecté dès que possible conformément aux règlementations locales / régionales / nationales / internationales applicables

6.4. Références à d'autres sections:
Se référer à la section 8 et à la section 13 pour plus d'informations

7. Manipulation et stockage

7.1. Précautions à prendre pour une manipulation sans danger:
Eviter l'inhalation des poussières émises lors des opérations de découpe, sablage ou meulage. Ne pas respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosol Eviter tout contact avec les yeux, la peau ou les vêtements. Ne pas manger, ne pas boire et ne pas fumer pendant l'utilisation. Se laver soigneusement après manipulation. Les vêtements de

travail contaminés ne devraient pas sortir du lieu de travail. Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions. Nettoyer les vêtements souillés avant réemploi. Éviter tout contact avec des agents oxydants (par exemple: Chlore, l'acide chromique, etc)

7.2. Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités:
Stocker dans un endroit bien ventilé. Maintenir le récipient fermé de manière étanche. Stocker à l'écart de la chaleur. Stocker à l'écart des agents oxydants.

7.3. Utilisation(s) finale(s) particulière(s):
Pour plus d'informations: voir section 7.1 et 7.2 pour des recommandations de manutention et de stockage. Voir section 8 pour les contrôles d'exposition et les recommandations de protection individuelle.

8. Contrôles de l'exposition/protection individuelle

8.1. Valeurs limites d'exposition:

Limites d'exposition professionnelle
Si un composant est divulgué à l'article 3, mais n'apparaît pas dans le tableau ci-dessous, une limite d'exposition professionnelle n'est pas disponible pour le composant.

Ingrédient	Numéro CAS	Agence:	Type de limite	Informations complémentaires:
Kaolin, poussière totale	1332-58-7	VLEPs France	VLEP (8 heures): 10 mg/m3	
Dioxyde de titane	13463-67-7	VLEPs France	VLEP (en Ti, 8 heures): 10 mg/m3	
Carbonate de calcium	471-34-1	VLEPs France	VLEP (8 heures): 10 mg/m3	

VLEPs France : France. Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP) aux agents chimiques en France (INRS, ED 984)
VLEP
Valeurs limites de moyenne d"exposition
/

Valeurs limites biologiques
Il n'existe pas de limites biologiques pour les composants listés à la section 3 de cette fiche de données de sécurité.

Les procédures de surveillance recommandées: Les informations sur les procédures de surveillance recommandées peuvent être obtenues auprès de l'Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS).

8.2. Contrôles de l'exposition:

8.2.1. Contrôles techniques appropriés
Utiliser une ventilation générale et/ou une ventilation extractive locale pour maintenir les expositions à l'air en dessous des valeurs limites d'exposition et/ou contrôler la poussière / fumées /gaz / brouillards / vapeurs / aérosols. Si la ventilation n'est pas appropriée, utiliser une protection respiratoire.

8.2.2. Mesures de protection individuelle, telles que les équipements de protection individuelle (EPI)

Protection des yeux/du visage:

Sur la base des résultats d'évaluation de l'exposition, sélectionner et utiliser une protection des yeux / du visage pour éviter tout contact. La protection des yeux / du visage suivante est recommandée:
Ecran total.
Lunettes de protection ouvertes.

Normes applicables / Standards
Utiliser une protection des yeux et du visage conforme à la norme EN 166

Protection de la peau/la main
Sur la base des résultats d'évaluation de l'exposition, sélectionner et utiliser des gants et/ou des habits de protection pour éviter le contact avec la peau. Consulter le fabricant de gants et/ou d'habits de protection pour sélectionner les matériaux appropriés. Les gants en nitrile peuvent être portés par-dessus des gants de polymère stratifié pour améliorer la dextérité. Des gants constitués du/des matériaux suivants sont recommandés:

Matériel	Epaisseur (mm)	Temps de pénétration
Polymère laminé	Pas de données disponibles	Pas de données disponibles

Normes applicables / Standards
Utiliser des gants testés conformément à l'EN 374.

Si le produit est utilisé dans des conditions de forte exposition (exemple pulvérisations, risque élevé d'éclaboussures, etc etc), l'utilisation d'une combinaison de protection peut s'avérer nécessaire. Choisissez et utilisez une protection du corps pour éviter le contact basé sur les résultats d'une évaluation de l'exposition. Le matériau de vêtements de protection suivant(s) est recommandé: Tablier - polymère stratifié

Protection respiratoire:

Une évaluation de l'exposition peut être nécessaire de décider si un appareil respiratoire est nécessaire. Si un appareil respiratoire est nécessaire, utiliser des masques dans le cadre d'un programme de protection respiratoire complet. Basé sur les résultats de l'évaluation de l'exposition, sélectionnez un des types de respirateur suivants afin de réduire l'exposition par inhalation:
Demi-masque respiratoire ou masque complet pour des vapeurs organiques et particules

Pour des questions concernant une utilisation spécifique, consulter le fabricant de votre appareil respiratoire.

Normes applicables / Standards
Utiliser un appareil respiratoire conforme à la norme EN 140 ou EN 136: Filtres types A &P

9. PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

9.1. Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles:

Etat physique:	Liquide
Aspect physique spécifique::	Pâte
Couleur	Jaune-marron
Odeur	Amine
Valeur de seuil d'odeur	*Pas de données de tests disponibles.*
Point de fusion / point de congélation	*Pas de données de tests disponibles.*
Point/intervalle d'ébullition:	>=152,2 °C
Inflammabilité (solide, gaz):	Non applicable.
Limites d'inflammabilité (LEL)	*Pas de données de tests disponibles.*
Limites d'inflammabilité (UEL)	*Pas de données de tests disponibles.*
Point d'éclair:	>=151,7 °C
Température d'inflammation spontanée	*Pas de données de tests disponibles.*
Température de décomposition	*Pas de données de tests disponibles.*
pH	*la substance / le mélange n'est pas soluble (dans l'eau)*
Viscosité cinématique	*Pas de données de tests disponibles.*
Hydrosolubilité	*Pas de données de tests disponibles.*
Solubilité (non-eau)	*Pas de données de tests disponibles.*
Coefficient de partage n-octanol / eau	*Pas de données de tests disponibles.*
Pression de vapeur	*Pas de données de tests disponibles.*
Densité	*Pas de données de tests disponibles.*
Densité relative	1,08 - 1,2 [*Réf. Standard :*Eau = 1]
Densité de vapeur relative	*Pas de données de tests disponibles.*

9.2. Autres informations:

9.2.2 Autres caractéristiques de sécurité

Composés Organiques Volatils	*Pas de données de tests disponibles.*
Taux d'évaporation:	*Pas de données de tests disponibles.*

10. STABILITE ET REACTIVITE

10.1 Réactivité:
Ce produit peut être réactif avec certains agents sous certaines conditions - voir les autres rubriques de cette section.

10.2 Stabilité chimique:
Stable.

10.3. Possibilité de réactions dangereuses:
Une polymérisation dangereuse ne se produira pas.

10.4. Conditions à éviter:
Chaleur.

10.5 Matériaux à éviter:
Agents oxydants forts.

10.6. Produits de décomposition dangereux:

Substance	**Condition**
Non applicable	

11. INFORMATIONS TOXICOLOGIQUES

Les informations ci-dessous peuvent ne pas être en accord avec la classification européenne du produit en section 2 et/ou la classification des ingrédients en section 3 si une classification pour des ingrédients spécifiques est prescrite par une autorité compétente. De plus, les déclarations et données indiquées en section 11 sont fondées sur les règles de calcul du SGH des nation unies et les classifications qui en dérivent à partir des évaluations des risques internes.

11.1. Informations sur les classes de danger telles que définies dans le règlement (CE) n ° 1272/2008

Les signes et symptômes d'exposition

Sur la base de données de tests et/ou d'informations sur les composants, ce produit peut provoquer les effets suivants sur la santé:

Inhalation:
Irritation de l'appareil respiratoire : les signes et symptômes peuvent inclure toux, écoulement nasal, maux de tête, éternuements,douleur nasale et maux de gorge. Peut provoquer des effets additionnels sur la santé (voir ci-dessous).

Contact avec la peau:
Irritation modérée de la peau: les symptômes peuvent inclure: rougeurs locales, boursouflures, démangeaisons et desséchement, fissuration, formation de cloques, et la douleur. Sensibilisation de contact (autre que photosensibilisation) : les symptômes peuvent inclure rougeurs, enflures, cloques et démangeaisons.

Contact avec les yeux:
Brûlure oculaire d'origine chimique (corrosion chimique): les symptômes peuvent inclure opacité de la cornée, brûlures chimiques, douleurs, larmoiements, ulcérations, diminution ou perte de la vision.

Ingestion:
Peut être nocif en cas d'ingestion Effets gastrointestinaux : les symptômes peuvent inclure une douleur vive à la bouche, à la gorge et à l'abdomen, des nausées, des vomissements, de la diarrhée.

Autres effets de santé:

Une exposition unique peut provoquer des effets sur l'organe cible:
Dépression du système nerveux central: les symptômes peuvent inclure maux de tête, vertiges, somnolence, manque de coordination, nausées, ralentissement des réflexes, troubles de la parole, étourdissements et évanouissement.

Une exposition répétée ou prolongée peut provoquer des effets sur un organe cible:
Pneumoconiose(cas général): les symptômes peuvent inclure toux persistante et insuffisance respiratoire.

Données toxicologiques
Si un composant est listé en section 3 mais n'apparait pas dans une table ci-dessous, soit aucune donnée n'est disponible pour ce danger, soit les données ne sont pas suffisantes pour établir une classification.

Toxicité aigüe

Nom	Route	Organismes	Valeur
Produit	Cutané		Pas de données disponibles. Calculé.5 000 mg/kg
Produit	Ingestion		Pas de données disponibles. Calculé.2 000 - 5 000 mg/kg
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	Cutané	Rat	LD50 > 2 000 mg/kg
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	Ingestion	Rat	LD50 > 2 000 mg/kg
Carbonate de calcium	Cutané	Rat	LD50 > 2 000 mg/kg
Carbonate de calcium	Inhalation - Poussières/ Brouillards (4 heures)	Rat	LC50 3 mg/l
Carbonate de calcium	Ingestion	Rat	LD50 6 450 mg/kg
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis(propylamine)	Cutané	Lapin	LD50 2 500 mg/kg
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis(propylamine)	Ingestion	Rat	LD50 3 160 mg/kg
Kaolin	Cutané		LD50 Estimé pour être > 5 000 mg/kg
Kaolin	Ingestion	Humain	LD50 > 15 000 mg/kg
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	Cutané	Lapin	LD50 > 5 000 mg/kg
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	Inhalation - Poussières/ Brouillards (4 heures)	Rat	LC50 > 0,691 mg/l
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	Ingestion	Rat	LD50 > 5 110 mg/kg
C.I. 77492	Cutané		LD50 Estimé pour être > 5 000 mg/kg
C.I. 77492	Ingestion	Rat	LD50 > 10 000 mg/kg
Dioxyde de titane	Cutané	Lapin	LD50 > 10 000 mg/kg
Dioxyde de titane	Inhalation - Poussières/ Brouillards (4 heures)	Rat	LC50 > 6,82 mg/l
Dioxyde de titane	Ingestion	Rat	LD50 > 10 000 mg/kg

TAE = Toxicité Aigüe Estimée

Corrosion / irritation cutanée

Nom	Organismes	Valeur
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	Rat	Irritant
Carbonate de calcium	Lapin	Aucune irritation significative

3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis(propylamine)	Lapin	Corrosif
Kaolin	Jugement professionnel	Aucune irritation significative
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	Lapin	Aucune irritation significative
C.I. 77492	Lapin	Aucune irritation significative
Dioxyde de titane	Lapin	Aucune irritation significative

Lésions oculaires graves / irritation oculaire

Nom	Organismes	Valeur
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	Données in Vitro	Irritant sévère
Carbonate de calcium	Lapin	Aucune irritation significative
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis(propylamine)	Risques pour la santé similaires	Corrosif
Kaolin	Jugement professionnel	Aucune irritation significative
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	Lapin	Aucune irritation significative
C.I. 77492	Lapin	Aucune irritation significative
Dioxyde de titane	Lapin	Aucune irritation significative

Sensibilisation de la peau

Nom	Organismes	Valeur
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	Cochon d'Inde	Sensibilisant
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	Homme et animal	Non-classifié
C.I. 77492	Homme et animal	Non-classifié
Dioxyde de titane	Homme et animal	Non-classifié

Sensibilisation des voies respiratoires

Pour le composant/les composants, soit aucune donnée n'est disponible pour ce danger, soit les données ne sont pas suffisantes pour établir une classification.

Mutagénicité cellules germinales

Nom	Route	Valeur
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	In vitro	Non mutagène
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	In vitro	Non mutagène
Dioxyde de titane	In vitro	Non mutagène
Dioxyde de titane	In vivo	Non mutagène

Cancérogénicité

Nom	Route	Organismes	Valeur
Kaolin	Inhalation	Multiples espèces animales.	Non-cancérogène
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	Non spécifié	Souris	Certaines données positives existent, mais ces données ne sont pas suffisantes pour justifier une classification.
C.I. 77492	Inhalation	Rat	Non-cancérogène
Dioxyde de titane	Ingestion	Multiples espèces	Non-cancérogène

		animales.	
Dioxyde de titane	Inhalation	Rat	Cancérogène

Toxicité pour la reproduction

Effets sur la reproduction et / ou sur le développement

Nom	Route	Valeur	Organismes	Test résultat	Durée d'exposition
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	Ingestion	Non classifié pour les effets sur la fertilité féminine	Rat	NOAEL 1 000 mg/kg/day	Avant l'accouplement - Lactation
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	Ingestion	Non classifié pour les effets sur la fertilité masculine	Rat	NOAEL 1 000 mg/kg/day	29 jours
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	Ingestion	Non classifié pour les effets sur le développement	Rat	NOAEL 1 000 mg/kg/day	Avant l'accouplement - Lactation
Carbonate de calcium	Ingestion	Non classifié pour les effets sur le développement	Rat	NOAEL 625 mg/kg/day	avant l'accouplement et pendant la gestation
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	Ingestion	Non classifié pour les effets sur la fertilité féminine	Rat	NOAEL 509 mg/kg/day	1 génération
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	Ingestion	Non classifié pour les effets sur la fertilité masculine	Rat	NOAEL 497 mg/kg/day	1 génération
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	Ingestion	Non classifié pour les effets sur le développement	Rat	NOAEL 1 350 mg/kg/day	Pendant l'organogenèse

Organe(s) cible(s)

Toxicité pour certains organes cibles - exposition unique

Nom	Route	Organe(s) cible(s)	Valeur	Organismes	Test résultat	Durée d'exposition
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	Inhalation	Irritation des voies respiratoires	Certaines données positives existent, mais ces données ne sont pas suffisantes pour justifier une classification.	Risques pour la santé similaires	Irritation Positive	
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	Ingestion	Dépression du système nerveux central	Peut provoquer somnolence ou vertiges	Rat	NOAEL Non disponible	
Carbonate de calcium	Inhalation	Système respiratoire	Non-classifié	Rat	NOAEL 0,812 mg/l	90 minutes
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis(propylamine)	Inhalation	Irritation des voies respiratoires	Certaines données positives existent, mais ces données ne sont pas suffisantes pour justifier une classification.		NOAEL Non disponible	

Toxicité pour certains organes cibles - exposition répétée

Nom	Route	Organe(s) cible(s)	Valeur	Organismes	Test résultat	Durée d'exposition
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	Ingestion	Coeur | la peau | Système endocrine | tractus gastro-intestinal | os, dents, ongles et / ou les cheveux | système hématopoïétique | Foie | système immunitaire | muscles | Système nerveux | des yeux | Rénale et / ou de la	Non-classifié	Rat	NOAEL 1 000 mg/kg/day	29 jours

		vessie | Système respiratoire | système vasculaire				
Carbonate de calcium	Inhalation	Système respiratoire	Non-classifié	Humain	NOAEL Non disponible	Exposition professionnelle
Kaolin	Inhalation	pneumoconiosis	Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée	Humain	NOAEL NA	Exposition professionnelle
Kaolin	Inhalation	Fibrose pulmonaire	Non-classifié	Rat	NOAEL Non disponible	
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	Inhalation	Système respiratoire | silicose	Non-classifié	Humain	NOAEL Non disponible	Exposition professionnelle
C.I. 77492	Inhalation	Système respiratoire | Foie | Rénale et / ou de la vessie	Non-classifié	Rat	NOAEL 0,2 mg/l	14 jours
Dioxyde de titane	Inhalation	Système respiratoire	Certaines données positives existent, mais ces données ne sont pas suffisantes pour justifier une classification.	Rat	LOAEL 0,01 mg/l	2 années
Dioxyde de titane	Inhalation	Fibrose pulmonaire	Non-classifié	Humain	NOAEL Non disponible	Exposition professionnelle

Danger par aspiration
Pour le composant/les composants, soit aucune donnée n'est disponible pour ce danger, soit les données ne sont pas suffisantes pour établir une classification.

Contacter l'adresse ou le numéro de téléphone indiqué sur la première page de la FDS pour informations toxicologiques sur cette matière et / ou de ses composants.

11.2. Informations sur d'autres dangers

Ce produit ne contient aucune substance considérée comme un perturbateur endocrinien pour la santé humaine.

12. INFORMATIONS ECOLOGIQUES

Il est possible que les informations suivantes ne correspondent pas à la classification de documents de l'UE en section 2 et / ou les classifications de certains ingrédients en section 3 si les classifications de certains ingrédients sont attribuées par une autorité compétente. En outre, les données en section 12 sont fondées sur les règles de classification selon SGH UN et selon les classifications dérivées d'avis 3M.

12.1 Toxicité:

Aucun test sur le produit disponible

Matériel	N° CAS	Organisme	Type	Exposition	Test point final	Test résultat
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	68911-25-1	Vairon de Fathead	Expérimental	96 heures	LL50	2,16 mg/l
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	68911-25-1	Algues vertes	Expérimental	72 heures	EL50	0,43 mg/l

Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	68911-25-1	Puce d'eau	Expérimental	48 heures	EL50	0,57 mg/l
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	68911-25-1	Algues vertes	Expérimental	72 heures	NOEL	0,28 mg/l
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	68911-25-1	Boue activée	Expérimental	3 heures	EC50	410,3 mg/l
Carbonate de calcium	471-34-1	Algues vertes	Expérimental	72 heures	EC50	>100 mg/l
Carbonate de calcium	471-34-1	Truite arc-en-ciel	Expérimental	96 heures	LC50	>100 mg/l
Carbonate de calcium	471-34-1	Puce d'eau	Expérimental	48 heures	EC50	>100 mg/l
Carbonate de calcium	471-34-1	Algues vertes	Expérimental	72 heures	EC10	100 mg/l
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis (propylamine)	4246-51-9	Bactéries	Expérimental	17 heures	EC50	4 000 mg/l
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis (propylamine)	4246-51-9	Ide mélanote	Expérimental	96 heures	LC50	>1 000 mg/l
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis (propylamine)	4246-51-9	Algues vertes	Expérimental	72 heures	EC50	>500 mg/l
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis (propylamine)	4246-51-9	Puce d'eau	Expérimental	48 heures	EC50	218,16 mg/l
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis (propylamine)	4246-51-9	Algues vertes	Expérimental	72 heures	EC10	5,4 mg/l
Kaolin	1332-58-7	Puce d'eau	Expérimental	48 heures	LC50	>1 100 mg/l
C.I. 77492	51274-00-1	Boue activée	Estimé	3 heures	EC50	>=10 000 mg/l
C.I. 77492	51274-00-1	Puce d'eau	Expérimental	48 heures	Aucune observation de toxicité à la limite de la solubilité dans l'eau	>100 mg/l
C.I. 77492	51274-00-1	Poisson zèbre	Expérimental	96 heures	Aucune observation de toxicité à la limite de la solubilité dans l'eau	>100 mg/l
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	112945-52-5	Algues vertes	Expérimental	72 heures	EC50	>100 mg/l
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	112945-52-5	Puce d'eau	Expérimental	24 heures	EC50	>100 mg/l
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	112945-52-5	Poisson zèbre	Expérimental	96 heures	LC50	>100 mg/l
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	112945-52-5	Algues vertes	Expérimental	72 heures	NOEC	60 mg/l

Dioxyde de titane	13463-67-7	Boue activée	Expérimental	3 heures	NOEC	>=1 000 mg/l
Dioxyde de titane	13463-67-7	Diatomée	Expérimental	72 heures	EC50	>10 000 mg/l
Dioxyde de titane	13463-67-7	Vairon de Fathead	Expérimental	96 heures	LC50	>100 mg/l
Dioxyde de titane	13463-67-7	Puce d'eau	Expérimental	48 heures	EC50	>100 mg/l
Dioxyde de titane	13463-67-7	Diatomée	Expérimental	72 heures	NOEC	5 600 mg/l

12.2 Persistance et dégradabilité:

Matériel	N° CAS	Type de test	Durée	Type d'étude	Test résultat	Protocole
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	68911-25-1	Expérimental Biodégradation	28 jours	Demande biologique en oxygène	0 % Demande biologique en oxygène DBO/Demande biologique en oxygène théorique DBThO	OECD 301F - Manometric Respiro
Carbonate de calcium	471-34-1	Données non disponibles ou insuffisantes			N/A	
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis(propylamine)	4246-51-9	Estimé Photolyse		Demi-vie photolytique (dans l'air)	2.96 heures (t 1/2)	Méthode non standard
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis(propylamine)	4246-51-9	Expérimental Biodégradation	25 jours	évolution dioxyde de carbone	-8 % Evolution de CO2/Evolution de Demande biologique en oxygène théorique DBThO	OCDE 301B - Mod. CO2
Kaolin	1332-58-7	Données non disponibles ou insuffisantes			N/A	
C.I. 77492	51274-00-1	Données non disponibles ou insuffisantes			N/A	
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	112945-52-5	Données non disponibles ou insuffisantes			N/A	
Dioxyde de titane	13463-67-7	Données non disponibles ou insuffisantes			N/A	

12.3. Potentiel de bioaccumulation:

Matériel	CAS N°	Type de test	Durée	Type d'étude	Test résultat	Protocole
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	68911-25-1	Modelé Bioconcentratie		Facteur de bioaccumulation	42	Catalogic™
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	68911-25-1	Modelé Bioconcentratie		Lod du Coefficient de partage octanol/eau	11.7	Episuite™
Carbonate de calcium	471-34-1	Données non disponibles ou	N/A	N/A	N/A	N/A

		insuffisantes pour la classification				
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis(propylamine)	4246-51-9	Expérimental Bioconcentratie		Lod du Coefficient de partage octanol/eau	-1.25	Méthode non standard
Kaolin	1332-58-7	Données non disponibles ou insuffisantes pour la classification	N/A	N/A	N/A	N/A
C.I. 77492	51274-00-1	Données non disponibles ou insuffisantes pour la classification	N/A	N/A	N/A	N/A
Silice synthétique amorphe, sans silice cristalline	112945-52-5	Données non disponibles ou insuffisantes pour la classification	N/A	N/A	N/A	N/A
Dioxyde de titane	13463-67-7	Expérimental BCF-Carp	42 jours	Facteur de bioaccumulation	9.6	Méthode non standard

12.4. Mobilité dans le sol:

Matériel	CAS N°	Type de test	Type d'étude	Test résultat	Protocole
Acides gras, insaturés en C18, dimères, polymères avec 3,3'-[oxybis(2,1-éthanediyloxy)]bis(1-propanamine)	68911-25-1	Modelé Mobilité dans le sol	Koc	3 780 000 000 l/kg	
3,3'-Oxybis(éthyleneoxy)bis(propylamine)	4246-51-9	Modelé Mobilité dans le sol	Koc	1 l/kg	ACD/Labs ChemSketch™

12.5. Résultats de l'évaluation PBT et vPvB:

Ce produit ne contient aucune substance considérée comme PBT ou vPvB.

12.6. Propriétés de perturbation endocrinienne

Ce produit ne contient aucune substance évaluée comme un perturbateur endocrinien pour les effets sur l'environnement

12.7. Autres effets indésirables
Pas d'information disponible.

13. CONSIDERATIONS RELATIVES A L'ELIMINATION

13.1. Méthode de traitement des déchets:
Éliminer le contenu / récipient conformément à la réglementation locale.

Eliminer les déchets dans une installation de déchets industriels autorisés. Comme une alternative d'élimination, incinérer le produit dans une installation d'incinération de déchets autorisée La destruction adéquate peut nécessiter l'utilisation de carburant supplémentaire pendant les procédés d'incinération. Les conteneurs vides et utilisés pour le transport et la manutention des produits chimiques dangereux (substances chimiques / mélanges / préparations classées comme dangereuses conformément à la réglementation applicable) doivent être considérés, stockés, traités et éliminés comme des déchets dangereux à moins d'indication définie par la réglementation des déchets applicables. Consulter les autorités de régulation respectives afin de déterminer les traitements disponibles et les installations d'élimination.

Le code déchets est basé sur l'application du produit par le client.Puisque cet aspect est hors de contrôle 3M, aucun code déchets pour les produits après utilisation ne sera fourni. Merci de vous référer au Code Déchets Européen (EWC-2000/532/CE et ses amendements) pour attibuer le code déchets correct à votre propre résidu. Assurez vous d'étre en conformité avec les réglementations nationales et/ou locales applicables et utilisez toujours un opérateur de traitement des

déchets agrée.

Code déchets EU (produit tel que vendu)

08 04 09* Déchets de colles et mastics contenant des solvants organiques ou d'autres substances dangereuses.

14. INFORMATIONS RELATIVES AU TRANSPORT

Non classé dangereux pour le transport

ADR: UN3082; MATIERE DANGEREUSE AU POINT DE VUE DE L'ENVIRONNEMENT, LIQUIDE, N.S.A (ALIPHATIC POLYMER DIAMINE); 9; III; (-); M7.
IATA: UN3082; MATIERE DANGEREUSE AU POINT DE VUE DE L'ENVIRONNEMENT, LIQUIDE, N.S.A (ALIPHATIC POLYMER DIAMINE); 9; III.
IMDG : UN3082; MATIERE DANGEREUSE AU POINT DE VUE DE L'ENVIRONNEMENT, LIQUIDE, N.S.A (ALIPHATIC POLYMER DIAMINE); 9; III; Polluant Marin: ALIPHATIC POLYMER DIAMINE
Exemption: Pour les récipients contenant une quantité nette de 5l ou une masse nette de 5 kg ou moins par emballage unique ou intérieur, la disposition spéciale 375 (ADR), exemption selon le 2.10.2.7 (IMDG) ou la disposition spéciale A197 (IATA) peut être appliquée , si applicable.

	Transport routier (ADR)	Transport aérien (IATA)	Transport maritime (IMDG)
14.1 Numéro UN	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.
14.2 Désignation officielle de transport de l'ONU	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.
14.3 Classe(s) de danger pour le transport	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.
14.4 Groupe d'emballage	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.
14.5 Dangers pour l'environnement	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.
14.6 Précautions spéciales pour l'utilisateur	Veuillez-vous référer aux autres sections de la FDS pour plus d'informations	Veuillez-vous référer aux autres sections de la FDS pour plus d'informations	Veuillez-vous référer aux autres sections de la FDS pour plus d'informations
14.7 Transport maritime en vrac selon l'Annexe II de la convention Marpol 73/78 et code IBC	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.
Température de régulation	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.
Température critique	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.
Code tunnel ADR	Pas de données de tests disponibles.	Non applicable.	Pas de données de tests disponibles.

Code de classification ADR	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.
Catégorie de transport ADR	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.
Coefficient multiplicateur ADR	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.
Code de ségrégation IMDG	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.	Pas de données de tests disponibles.

Veuillez prendre contact à l'adresse ou le numéro de téléphone figurant sur la première page de la FDS pour plus d'informations sur le transport / expédition du produit par voie ferroviaire (RID) ou par voies de navigation intérieure (ADN).

15. INFORMATIONS REGLEMENTAIRES

15.1. Législations spécifiques relatives à la sécurité, santé et réglementations environnementales de la substance ou du mélange

Cancérogénicité

Ingrédient	Numéro CAS	Classification	Réglementation
Dioxyde de titane	13463-67-7	Grp. 2B: Possibilité carc. des hommes	Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC)

Statut des inventaires

Contacter le fournisseur pour plus d'informations.

Tableau des maladies professionnelles

25	Affections consécutives à l'inhalation de poussières minérales renfermant de la silice cristalline (quartz, cristobalite, tridymite), des silicates cristallins (kaolin, talc), du graphite ou de la houille.
49	Affections cutanées provoquées par les amines aliphatiques, alicycliques ou les éthanolamines
49bis	Affections respiratoires provoquées par les amines aliphatiques, les éthanolamines ou l'isophoronediamine

15.2. Evaluation de la Sécurité Chimique

Une évaluation de la sécurité chimique n'a pas été réalisée pour ce mélange. Des évaluations de la sécurité chimique pour les substances contenues peuvent avoir été effectuées par les déclarants des substances conformément au règlement (CE) n ° 1907/2006, tel que modifié.

16. AUTRES INFORMATIONS

Liste des codes des mentions de dangers H

H314	Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.
H315	Provoque une irritation cutanée.
H317	Peut provoquer une allergie cutanée.
H318	Provoque des lésions oculaires graves.
H319	Provoque une sévère irritation des yeux

H336	Peut provoquer somnolence ou vertiges
H351i	Susceptible de provoquer le cancer.
H400	Très toxique pour les organismes aquatiques.
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Raison de la révision:
Section 09 UE: informations sur le pH - L'information a été ajoutée.
Etiquette: Classification CLP - L'information a été modifiée.
Etiquette: CLP Dangers environnemental (Statements) - L'information a été ajoutée.
Etiquette: % CLP inconnu - L'information a été supprimée.
Etiquette: Précaution CLP - Prévention - L'information a été modifiée.
Etiquette: Graphique - L'information a été modifiée.
Etiquette: Mention d'avertissement - L'information a été modifiée.
Section 03: Titre de la colonne Tableau de composition % - L'information a été ajoutée.
Section 3 : Composition / Information des ingrédients - L'information a été modifiée.
Section 03: Substance non applicable - L'information a été ajoutée.
Section 04: Premiers soins - Symptômes et effets (CLP) - L'information a été ajoutée.
Section 04: Informations sur les effets toxicologiques - L'information a été modifiée.
Section 6: Rejet accidentel de nettoyage (Information) - L'information a été modifiée.
Section 6: Rejet accidentel d'environnement (Information) - L'information a été modifiée.
Section 6: Rejet accidentel personal (Information) - L'information a été modifiée.
Section 7: Précautions de la manipulation (Information) - L'information a été modifiée.
Section 8: Protection individuelle (Information respiratoire) - L'information a été modifiée.
Section 8: Protection personelle - La peau/ La main (Information) - L'information a été modifiée.
Section 9: Taux d'évaporation (Information) - L'information a été supprimée.
Section 9: Dangers d'explosion information - L'information a été supprimée.
Section 09: Informations sur la viscosité cinématique - L'information a été ajoutée.
Section 9: Point de fusion (Information) - L'information a été modifiée.
Section 9: Propriétés comburantes information - L'information a été supprimée.
Section 9: pH (Information) - L'information a été supprimée.
Section 9: Description de la propriété pour les propriétés optionnelles - L'information a été modifiée.
Section 9: Densité de vapeur (valeur) - L'information a été ajoutée.
Section 9: Densité de vapeur (valeur) - L'information a été supprimée.
Section 9 : Viscosité - L'information a été supprimée.
Section 11: Toxicité aigüe (Tableau ATE - text) - L'information a été modifiée.
Section 11: Toxicité aigüe (Tableau) - L'information a été modifiée.
Section 11: Danger cancérogénique (Information) - L'information a été supprimée.
Section 11: Tableau cancérogénicité - L'information a été modifiée.
Section 11: Classification (Disclaimer) - L'information a été modifiée.
Section 11: Aucune information disponible sur les perturbateurs endocriniens - L'information a été ajoutée.
Section 11: Tableau Toxicité pour la reproduction - L'information a été modifiée.
Section 11: Tableau Sensibilisation de la peau - L'information a été modifiée.
Section 11: Tableau Organes Cibles - exposition répétée - L'information a été modifiée.
Section 11: Tableau Organes Cibles - exposition unique - L'information a été modifiée.
Section 12: 12.6. Propriétés de perturbation endocrinienne - L'information a été ajoutée.
Section 12: 12.7. Autres effets indésirables - L'information a été modifiée.
Section 12: Avertissement de classification - L'information a été modifiée.
12. INFORMATIONS ECOLOGIQUES - L'information a été modifiée.
Section 12: Veuillez contacter le fabricant pour plus d'information. - L'information a été supprimée.
Section 12: Mobilité dans le sol - L'information a été ajoutée.
Section 12: Aucune information disponible sur les perturbateurs endocriniens - L'information a été ajoutée.
Section 12: Pas d'information displonibles concernat PBT/vPvB (Avertissement) - L'information a été modifiée.
12.3 Persistance et dégradation - L'information a été modifiée.
12.4 Potentiel de bioaccumulation - L'information a été modifiée.
Section 14 Code de classification - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Code de classification - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.

Section 14 Température de régulation - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Température de régulation - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Informations additionnelles - L'information a été ajoutée.
Section 14 Température critique - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Température critique - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Classe de danger + Risque subsidiaire - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Classe de danger + Risque subsidiaire - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Dangereux/Non dangereux pour le transport - L'information a été ajoutée.
Section 14 Coefficient multiplicateur - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Coefficient multiplicateur - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Autres marchandises dangereuses - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Autres marchandises dangereuses - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Groupe d'emballage - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Groupe d'emballage - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Désignation officielle de transport de l'ONU - L'information a été ajoutée.
Section 14 Règlementations - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Code de ségrégation - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Code de ségrégation - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Précautions particulières - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Précautions particulières - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Catégorie de transport - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Catégorie de transport - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Transport en vrac - Données règlementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Transport maritime en vrac selon l'Annexe II de la convention Marpol 73/78 et code IBC - Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 code tunnel – Titre principal - L'information a été ajoutée.
Section 14 Code tunnel – Donnés réglementaires - L'information a été ajoutée.
Section 14 Numéro ONU Données - L'information a été ajoutée.
Section 14 Numéro ONU - L'information a été ajoutée.
Section 14 : Classification transport - L'information a été modifiée.
Section 15: Remarque d'étiquettage et Détergent EU - L'information a été supprimée.
Section 15: Régulations - Inventaires - L'information a été ajoutée.
Tableau à deux colonnes affichant la liste unique des codes H et les phrases pour tous les composants de la matière donnée. - L'information a été modifiée.

Les renseignements contenus dans cette fiche de données de sécurité sont basés sur l'état actuel de nos connaissances relatives au produit concerné , à la date indiquée. Ils sont donnés de bonne foi. L'attention des utilisateurs est en outre attirée sur les risques éventuellement encourus lorsqu'un produit est utilisé à d'autres usages que ceux pour lesquels il est conçu. Elle ne dispense en aucun cas l'utilisateur de connaitre et d'appliquer l'ensemble des textes réglementaires applicables à son activité. Nous ne sommes pas responsables pour quelconque dommage (matériel et immatériel aussi bien que direct et indirect) qui est la conséquence d'un usage qui n'est pas en accord avec les notices d'utilisation et les recommandations qui se trouvent dans la fiche de données de sécurité. De plus, cette FDS est fournie pour transmettre des informations sur la santé et sécurité. Si vous êtes l'importateur officiel de ce produit dans l'Union Européenne, vous êtes responsables de toutes les exigences réglementaires, y compris, sans toutefois vous y limiter, en ce qui concerne les enregistrements/notifications des produits, le suivi des volume des substances et l'enregistrement éventuel de substance.

Les FDS de 3M en France sont disponibles sur le site www.3m.fr