UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES POUR L'INGENIEUR, GEOSCIENCES, ARCHITECTURES
DE NANTES

N° attribué par la bibliothèque

Année 2013

Analyse de l'adhérisation des pièces caoutchouc-métal lors du moulage

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences pour l'ingénieur
Spécialité : Génie des Procédés

Présentée
et soutenue publiquement par

Anouar SOUID

Le 28 Mars 2013, devant le jury ci-dessous

Rapporteurs	Michel BOUQUEY	Maître de conférences HDR, Université de Strasbourg
	Jérôme DUPUY	Professeur, INSA de Lyon
Examinateurs	Françoise ALARCON-LORCA	Ingénieur, FAL Polymères
	Pascal CASARI	Professeur, Université de Nantes
	Rémi DETERRE	Professeur, Université de Nantes
	Alain LE BAIL	Professeur, ONIRIS
	Eric LEROY	Chargé de recherche, CNRS
	Alain SARDA	Maître de conférences, Université de Nantes

Directeur de thèse : M. Rémi DETERRE, Professeur, Université de Nantes
Co-Directeur de thèse : M. Eric LEROY, Chargé de recherche, CNRS
Co-Encadreur de thèse : M. Alain SARDA, Maître de conférences, Université de Nantes

Université De Nantes

Faculté Des Sciences Et Des Techniques

École doctorale

sciences pour l'ingénieur, geosciences, architecture

de nantes

Année 2013

Analyse De L'adhérisation Des Pièces Caoutchouc-Métal Lors Du Moulage

---

thèse doctorat

Discipline : science pour l'ingénieur
Spécialité : Génie Des Procédé

Présentée et soutenue publiquement par :

Anouar SOUID

le 28 Mars 2013, devant le jury suivant :

Rapporteurs :	Michel	BOUQUEY	Maitre de conférences HDR, Université de Strasbourg
	Jérôme	DUPUY	Professeur, INSA de Lyon
Examinateurs :	Françcoise	ALARCON-LORCA	Ingénieur, FAL Polymères
	Pascal	CASARI	Professeur, Université de Nantes
	Rémi	DETERRE	Professeur, Université de Nantes
	Alain	LE BAIL	Professeur, ONIRIS
	Eric	LEROY	Chargé de Recherche CNRS
	Alain	SARDA	Maitre de conférences, Université de Nantes

Directeur de thèse : M. Rémi DETERRE, Professeur, Université de Nantes
Co-Directeur de thèse : M. Eric LEROY, Chargé de Recherche CNRS
Co-Encadreur de thèse : M. Alain SARDA, Maitre de conférences, Université de Nantes

À ma chère Thara....

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein de l'équipe Outillages et Procédés d'Elaboration Réactifs des Polymères (OPERP) du laboratoire Génie des Procédés – Environnement – Agroalimentaire (GEPEA)

Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de thèse M. Rémi DETERRE pour son soutien scientifique et la grande confiance qu'il m'a accordée pendant mon travail de thèse.

Je remercie chaleureusement mon Co-directeur de thèse M. Eric LEROY pour sa disponibilité, ses compétences et les heures de riches discussions que nous avons eues, sans lesquelles ce travail n'aurait pas la valeur qu'on lui prête aujourd'hui.

Je souhaite témoigner toute ma reconnaissance à M. Alain SARDA qui m'a vu "*grandir*" tout au long de ce projet, pour le soutien (dans le cadre de la thèse, mais aussi au-delà) et la confiance qu'il a su m'accorder.

Mes remerciements vont également aux membres du jury pour la grande attention qu'ils ont portée à mon travail et pour les échanges scientifiques très intéressants qui en ont découlé. Un grand merci à Messieurs Jérôme DUPUY et Michel BOUQUEY d'avoir accepté la mission de rapporteur, ainsi qu'aux examinateurs Mme Françoise ALARCON-LOCRA et M. Alain LE BAIL. J'adresse mes remerciements au Professeur Pascal CASARI qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre l'OPERP et un ensemble de partenaires industriels que je tiens à remercier. J'exprime mes vifs remerciements au laboratoire LRCCP et aux sociétés Hutchinson, GEFICA, COOPER STANDARD, SACATEC, SACRED, SDC, REP, SPENCER MOULTON et ITC.

Mettons maintenant au grand jour tous ceux dont les noms n'apparaissent pas sur la couverture mais qui ont contribué, de près comme de plus loin, au bon déroulement de cette thèse.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à M. Yannick MADEC, assistant ingénieur au sein de l'équipe OPERP, pour toutes ces aides que ce soit sur le plan scientifique, technique ou administratif, je le remercie pour ces qualités humaines, sa patience et sa bonne humeur.

Je voudrais remercier aussi toute l'équipe de l'IFOCA : Messieurs M.Carvalho, D. Kessab et Mesdames C. Billerault et M. Aufaure. Pour leurs aides et conseils précieux.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux membres de l'OPERP : mon ami Zied, mon collègue de galère Julien, les futurs docteurs Ali, Franck et Paulo. Messieurs S. Belhabib, G. Colomines, P. Vachot et Mesdames N. Allanic, C. Nicolaseau, I. Petit. Merci pour l'ambiance qui a régné au labo pendant ces trois ans. Bon vent à tous...

Mais aussi un grand merci à tous les enseignants et personnels du département Science et Génie des Matériaux (SGM) de l'IUT de Nantes : Messieurs D. Marquet, F. Bastianelli, J. Grison, D. Brunellière E. Dumont, Y. Olivier et Mesdames M. Marchand, L. Athouel, S. Quillard pour leur bonne humeur et leurs qualités humaines.

Spéciale dédicace enfin à mes parents, mon frère, ma sœur et ma chère femme. Surtout, **MERCI** pour m'avoir supporté dans tous les sens du terme, pour avoir su gérer mon stress débordant dans les moments de doute profond et pour la confiance totale quels que soient mes choix. ***Maman***, ***Papa***, ***Ahmed***, ***Insaf*** et ***Thara***, **je vous aime !**

Résumé

Les assemblages collés en caoutchouc-métal sont très utilisés dans l'industrie. Le moyen de production le plus employé, est le procédé *d'adhérisation*. Ce procédé, complexe, voit son développement ralenti par le manque de connaissances et la difficulté d'identifier l'origine des défauts en production.

Ce travail de thèse a pour objectif d'améliorer la compréhension des mécanismes mis en jeu lors du procédé d'adhérisation. Pour cela nous avons analysé le comportement du système réactif par des expérimentations et des modélisations représentatives des conditions de mise en œuvre.

Le premier chapitre présente un état de l'art de l'adhérisation. Le deuxième chapitre traite de la modélisation du comportement thermo-rhéo-cinétique de chaque couche réactive présente dans l'assemblage. Le troisième chapitre met en évidence le phénomène de diffusion-réaction entre la couche d'adhésif et le caoutchouc. Ces couches sont déposées sur les plateaux d'un rhéomètre qui permet de mesurer le couplage des réactions. Les résultats rhéométriques et de la modélisation du système multi-couches ont montré la formation d'une interphase entre la colle et le caoutchouc et d'estimer son épaisseur. Nous proposons également un critère qualificatif *d'optimisation* de l'adhérisation.

Le dernier chapitre est dédié à la conception d'un dispositif expérimental de moulage d'éprouvettes adhérisées caoutchouc-métal. Destinées à subir un test de pelage, elles sont produites dans des conditions thermiques parfaitement contrôlées. La confrontation entre la cinétique du système adhérisé et la tenue au pelage des éprouvettes moulées a permis de déceler un critère de tenue et de durabilité des assemblages adhérisés.

<u>Mots-clé :</u> adhésion, moulage, caoutchouc, caoutchouc-métal, rhéométrie, caractérisation, pelage, Thermique

Abstract

The rubber-to-metal bonding components is a major industrial issue. The most common rubber-to-metal bonding process is called "*adherization*". This process is complex and its development is hindered by the lack knowledge and the difficulty to identify the defects' origin. The aim of the present work is to enhance the comprehension of mechanisms involved during the adherization process. For that we analyzed the behavior of the reactive system by experiments and modellings representative of the processing conditions.

The first chapter presents a state of the art of the adherization. The second chapter deals with the modelling of the thermo-rheo-kinetic behavior of each reactive component.

The third chapter highlights the diffusion-reaction phenomenon between adhesive and rubber layers. The adhesive and rubber layers are deposited between the rheometer plates which allow the measuring of the reactions' coupling. The results of rheometric measurements and modelling of multi-layer system have revealed the formation of an interphase between the adhesive and rubber and determined its thickness. We have also proposed a qualifier criterion for bonding *optimization*.

The last chapter deals with the design and the manufacturing of the experimental device used to mold rubber-to-metal bonding specimens. These specimens which will be characterized on peel test are produced under controlled thermal conditions. The confrontation between the kinetics of the multi-layer system and the peel strength of the molded specimens has led to the identification of a potential criterion of the fracture toughness and durability of the bonded parts.

Keywords : adhesion, molding, rubber, rubber-to-metal, rheometry, caracterization, peeling, Thermal

Table des matières

Remerciements i

Résumé iii

Introduction générale 1

1 État de l'art et positionnement de l'étude 5
Introduction . . . 7
1.1 Le caoutchouc naturel et sa vulcanisation . . . 10
1.1.1 Généralités et mise en œuvre du caoutchouc naturel . . . 10
1.1.1.1 La mise en œuvre . . . 11
1.1.2 La vulcanisation . . . 15
1.2 Caractérisation et modélisation des cinétiques . . . 17
1.2.1 Techniques d'analyses . . . 17
1.2.1.1 Analyse thermique . . . 17
1.2.1.2 Analyse rhéologique . . . 19
1.2.2 Modélisation . . . 25
1.2.2.1 Modèle mécanistique . . . 25
1.2.2.2 Modèle semi-mécanistique . . . 27
1.2.2.3 Modèle phénoménologique . . . 29
1.3 Assemblages caoutchouc-métal . . . 30
1.3.1 Notions sur les théories d'adhésion . . . 30
1.3.1.1 Théorie mécanique . . . 31
1.3.1.2 Théorie chimique . . . 31
1.3.1.3 Théorie de la diffusion . . . 32
1.3.1.4 Théorie thermodynamique . . . 33
1.3.1.5 Le mouillage . . . 33
1.3.2 Les surfaces métalliques et leurs traitements . . . 34
1.3.2.1 Le dégraissage . . . 35
1.3.2.2 Traitement mécanique . . . 36
1.3.2.3 Traitement chimique . . . 37
1.3.3 Processus d'adhérisation . . . 39
1.3.3.1 Phénomènes physico-chimiques . . . 39
1.3.3.2 Chimie des adhésifs utilisés . . . 41
1.3.4 Caractérisation mécanique de l'adhérisation . . . 43
1.3.4.1 Mode de rupture des assemblages adhérisés . . . 43
1.3.4.2 Caractérisation mécanique des pièces adhérisées . . . 44

1.3.4.3 Test de Pelage . . . 45
1.3.4.4 Les types de ruptures . . . 47
1.4 Comment caractériser le procédé d'adhérisation . . . 48
1.4.1 Approche macroscopique globale . . . 49
1.4.2 Étude des cinétiques individuelles . . . 50
1.4.3 Apport possible d'une étude rhéologique de systèmes multicouches 51
1.5 Conclusion et positionnement de l'étude . . . 53

2 Thermo-cinétique des différentes couches réactives 55
Introduction . . . 57
2.1 Composition des systèmes réactifs et stratégie de caractérisation . . . 57
2.1.1 Composition du mélange caoutchouc . . . 57
2.1.2 Composition de l'adhésif et du primaire d'adhésion . . . 58
2.1.3 Stratégie de caractérisation . . . 59
2.2 Thermocinétique du mélange caoutchouc . . . 62
2.2.1 Caractérisation et analyse isoconversionnelle . . . 62
2.2.1.1 Calorimetrie différentielle à balayage (DSC) . . . 62
2.2.1.2 Rhéométrie . . . 67
2.2.2 Modélisation cinétique . . . 76
2.2.2.1 Modèle cinétique et méthode d'estimation des paramètres 76
2.2.2.2 Résultats et discussion . . . 78
2.3 Thermocinétique des agents d'adhérisation . . . 82
2.3.1 Caractérisation et analyse isoconversionnelle . . . 82
2.3.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) . . . 82
2.3.1.2 Rhéométrie . . . 87
2.3.2 Modélisation cinétique . . . 96
2.3.2.1 Modèles cinétiques et méthode d'estimation des paramètres . . . 96
2.4 Conclusion . . . 99

3 Phénomènes de diffusion-réaction lors du procédé d'adhérisation 101
Introduction . . . 102
3.1 Mécanisme mis en jeu et méthodes de caractérisation . . . 102
3.1.1 Phénomènes mis en jeu à l'interface caoutchouc-métal . . . 102
3.1.2 Stratégie de caractérisation . . . 104
3.2 Multicouches "colle-caoutchouc-colle" . . . 104
3.2.1 Protocole de mesure . . . 105
3.2.1.1 Étapes de préparation . . . 105
3.2.1.2 Mesures rhéométriques . . . 106
3.2.2 Résultats obtenus et discussions . . . 107
3.2.2.1 Mesure avec mélange Thermel . . . 108
3.2.2.2 Comparaison avec les cinétiques individuelles des composants . . . 110
3.2.2.3 Mesure avec mélange Thermel-NA . . . 111
3.2.3 Modélisation de l'interphase colle-caoutchouc . . . 113
3.2.4 Effet d'une précuisson de la colle . . . 116
3.3 Étude des intéractions entre couches . . . 120

3.3.1 Couple adhésif - primaire . . . 120
3.3.2 Couple adhésif - mélange *Thermel-NA* . . . 121
3.4 Conclusion . . . 124

4 Effet du cycle de moulage sur l'adhésion caoutchouc-métal 125
Introduction . . . 126
4.1 Conception du moule ADHER . . . 126
4.1.1 Choix et définition de la géométrie de l'empreinte . . . 126
4.1.2 Conception et dimensionnement des outillages . . . 127
4.1.2.1 Description du moule . . . 128
4.1.2.2 La partie centrale du moule ADHER . . . 129
4.1.2.3 Les inserts . . . 136
4.1.2.4 Dispositif de démoulage . . . 143
4.1.3 Montage expérimental . . . 143
4.2 Validation thermique du moule ADHER . . . 145
4.3 Réalisation des moulages adhérisés . . . 149
4.3.1 Détermination des cycles de températures . . . 150
4.3.2 Protocole expérimental et moulage . . . 151
4.3.2.1 Préparation de l'insert . . . 151
4.3.2.2 Moulage des éprouvettes adhérisées . . . 152
4.4 Caractérisation mécanique . . . 154
4.4.1 Montage et protocole d'essai de pelage . . . 154
4.4.2 Résultats et discussions . . . 155
4.5 Conclusion . . . 159

Conclusion générale 161

Références bibliographiques 175

Annexes 177

Table des figures

1.1 Exemple de pièce adhérisée . . . 8
1.2 Récolte du latex . . . 10
1.3 Formule du polyisoprène . . . 11
1.4 Aspect des principaux constituants d'un mélange élastomère . . . 12
1.5 Mélangeur à cylindre . . . 13
1.6 Schéma principe du mélangeur interne . . . 13
1.7 Principe du moulage par compression . . . 14
1.8 Principe du moulage par transfert . . . 15
1.9 Principe du remplissage par injection et Presse à injection . . . 15
1.10 chaines polymères (caoutchouc cru) . . . 16
1.11 caoutchouc vulcanisé : pontage et enchevêtrement . . . 16
1.12 Les étapes principales de la réaction de vulcanisation . . . 17
1.13 Pic exothermique d'une réaction de vulcanisation . . . 18
1.14 Exemple de DSC à flux thermique . . . 19
1.15 Géométries du rhéomètre rotationnel . . . 21
1.16 Vue d'ensemble du rhéomètre Haake Mars III . . . 22
1.17 Géométrie plan-plan du rhéomètre Haake Mars III . . . 22
1.18 Vue de coupe et détails du moteur de rhéomètre Haake Mars III . . . 23
1.19 Principe du rhéomètre à chambre oscillante (rhéomètre type RPA) . . . 24
1.20 Allure des modules RPA, obtenus en réponse d'une contrainte sinusoïdale 24
1.21 RPA2000 de ALPHA Technologies™ . . . 25
1.22 Détermination des paramètres (t_i), (t_{dis}) et k_2 du modèle de Coran . . . 26
1.23 Confrontation entre mesure et modèle de Coran . . . 27
1.24 Modèle de l'ancrage mécanique, d'après . . . 31
1.25 Exemples d'interactions entre les groupements fonctionnels et un métal. Énergies des différentes interactions . . . 32
1.26 Interdiffusion de chaînes à l'interface entre deux polymères d'après . . . 32
1.27 Représentation schématique des états de mouillage en fonction de l'angle de contact . . . 33
1.28 Etalement d'une goutte sur un substrat solide . . . 34
1.29 Microstructure de la surface d'un métal . . . 35
1.30 Cabine de sablage pour le traitement des petites pièces . . . 36
1.31 Principe du traitement par sablage . . . 37
1.32 Organigramme des traitements de surfaces . . . 38
1.33 Schéma du principe du processus adhérisation . . . 39
1.34 Réaction de vulcanisation avec une résine phénolique . . . 42

1.35 Réaction de vulcanisation par le benzonquinone dioxime 42
1.36 Représentation des modes de fissuration 43
1.37 Schéma simplifiés des tests d'assemblages collés 44
1.38 Norme ASTM D429, vue de coupe des spécimens 45
1.39 Éprouvette normalisée pour l'essai de pelage 46
1.40 Schéma du principe du test de pelage 46
1.41 Schéma de rupture « R » et exemple réel 47
1.42 Schéma de rupture « RC » et exemple réel 48
1.43 Schéma de rupture « CM » et exemple réel 48
1.44 Test de pelage à charge constante 49
1.45 Faciès typique de la rupture lors d'un test de pelage 49
1.46 Effet de l'angle de pelage sur l'énergie de pelage 50
1.47 Module élastique du primaire (P), adhésif (A) et caoutchouc (R) sous des conditions semi-isotherme 51
1.48 Dispositif multicouche utilisé par Msakni et al. et mesures rhéologiques 52

2.1 Capteur FRS 5 de Mettler Toledo 62
2.2 Four DSC Mettler Toledo 62
2.3 Evolution du signal calorimétrique du mélange Thermel en mode non-isotherme (DSC) 64
2.4 Evolution du signal calorimétrique du mélange Thermel en mode isotherme (DSC) 64
2.5 Evolution du taux de vulcanisation du mélange Thermel en mode isotherme (DSC) 65
2.6 Evolution de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement : Comparaison des résultats obtenus à partir des données isothermes et non-isotherme en DSC 66
2.7 Chambre du rhéomètre RPA2000 68
2.8 Echantillon RPA instrumenté par thermocouple 68
2.9 Évolution de la température au cœur de l'échantillon *RPA* 69
2.10 Systèmes de chauffages du rhéomètre rotationnel Haake Mars III 69
2.11 Protocole optimisé de préparation des pastilles en caoutchouc 70
2.12 Évolution du couple élastique (mélange Thermel) : mesure avec rhéomètre *RPA* 71
2.13 Évolution du module élastique en fonction du temps du mélange Thermel à diverses températures mesurée avec le rhéomètre rotationnel 72
2.14 Évolution du module élastique en fonction de la température (mélange Thermel) : mesure avec le rhéomètre rotationnel 72
2.15 Comparaison des mesures de l'évolution du taux de vulcanisation effectuées à l'aide du rhéomètre *RPA* et du rhéomètre rotationnel 74
2.16 Énergie d'activation du mélange Thermel calculée à partir des données expérimentales , comparaison entre les résultats issus des données du *RPA* et celles qui sont issues du rhéomètre rotationnel 74
2.17 Évolution du degré d'avancement en fonction de la température (mélange Thermel) : mesure avec le rhéomètre rotationnel 75

2.18 Courbe maîtresse $[(d\alpha/\mathrm{dt})/(d\alpha/dt)_{max}]$ en fonction de α : données expérimentales et prédiction des modèles 78
2.19 Évolutions du taux de vulcanisation déterminées à partir des données expérimentales et calculées à l'aide des modèles d'Isayev et continu . . 80
2.20 Évolutions de la vitesse de la réaction vulcanisation : données expérimentales et modélisation à l'aide du modèle continu 81
2.21 Évolution du taux de vulcanisation en mode non-isotherme : données expérimentales et modélisation à l'aide du modèle continu 82
2.22 Cycle type pour les mesures en DSC avec le mode non-isotherme 83
2.23 Évolution du signal calorimétrique de chaleur en mode non-isotherme du *Chemosil211* 84
2.24 Évolution du signal calorimétrique en mode isotherme du *Chemosil211* 85
2.25 Evolution du signal calorimétrique en mode non-isotherme (Chemosil425) 86
2.26 Évolution du signal calorimétrique en mode isotherme de l'adhésif . . . 87
2.27 Protocole de préparation des pastilles du *Chemosil211* et 425 88
2.28 Évolution du module élastique du *Chemosil211* à différentes températures : mesure avec rhéomètre rotationnel 90
2.29 Évolution du module élastique du *Chemosil425* à différentes températures : mesure avec rhéomètre rotationnel 90
2.30 Évolution du degré d'avancement du *Chemosil425* pour différentes vitesses de chauffage 91
2.31 Comparaison entre DSC et rhéométrie pour le *Chemosil425* 92
2.32 Evolution du degré d'avancement du *Chemosil211* 93
2.33 Evolution de l'énergie d'activation apparente du *Chemosil211* 94
2.34 Degré d'avancement du *Chemosil425* en mode isotherme 95
2.35 Evolution de l'énergie d'activation apparente du *Chemosil425* 95
2.36 Modélisation de la cinétique du *Chemosil211* à différentes températures 97
2.37 Modélisation de la cinétique du *Chemosil425* à différentes températures 98

3.1 Schéma des mécanismes intervenants dans le processus d'adhérisation . 103
3.2 enduction des plateaux par le Chemosil211 et *Chemosil425* 105
3.3 Programme de température type 106
3.4 Montage pour la mesure de la cinétique d'adhérisation avec le rhéomètre rotationnel 107
3.5 Protocole de mesure à l'aide du rhéomètre rotationnel 107
3.6 Évolution du module élastique à 150 °C : vulcanisation et adhérisation du mélange Thermel 108
3.7 Évolution du degré d'avancement de l'adhérisation du mélange Thermel pour différentes températures 109
3.8 Évolution des modules du primaire, de l'adhésif et du mélange caoutchouc pour différentes températures 110
3.9 Montage pour la mesure de la cinétique d'adhérisation avec le mélange Thermel-NA pour différentes épaisseurs 111
3.10 Exemple d'évolution du module élastique d'un caoutchouc du mélange Thermel-NA lors de l'adhérisation 112

3.11 Variation du module élastique de l'adhérisation de différentes épaisseurs du mélange Thermel-NA . . . 112
3.12 schéma du système multicouches étudié . . . 113
3.13 Évolution du module élastique à la température de 150°C . . . 114
3.14 Evolution du module élastique en fonction de l'épaisseur du caoutchouc 115
3.15 Configuration pour la mesure de l'effet de précuisson de la colle . . . 116
3.16 Évolution de la cinétique d'adhérisation à 140°C pour les différents temps de précuisson de la colle . . . 117
3.17 Plateaux adhérisés à 140°C . . . 117
3.18 Évolution de la cinétique d'adhérisation à 150 °C pour les différents durée de précuisson de la colle . . . 118
3.19 Plateaux adhérisés à 150°C . . . 118
3.20 Montage d'adhérisation avec une seule couche de colle . . . 119
3.21 Comparaison des cinétiques avec et sans précuisson . . . 119
3.22 Configuration pour l'étude du multicouche primaire-adhésif . . . 120
3.23 Évolution du module élastique à 150 °C des agents d'adhérisation et du couple primaire adhésif . . . 121
3.24 Configuration de l'étude de l'interaction Chemosil425/caoutchouc . . . 122
3.25 Variation du module élastique du multicouches Chemosil425/Thermel-NA 122
3.26 Diagramme temps-température . . . 123

4.1 Éprouvette normalisée pour l'essai de pelage . . . 127
4.2 Éprouvette adhérisée lors du moulage : réalisée avec le moule ADHER . 127
4.3 Vue d'ensemble des parties du moule ADHER . . . 128
4.4 Conception de la partie centrale . . . 130
4.5 Modèle 3D du moule ADHER (version 1) . . . 131
4.6 Champ de température dans le plan de symétrie du moule ADHER . . . 131
4.7 Géométrie de la nouvelle partie centrale du moule ADHER . . . 132
4.8 Modèle 3D du moule ADHER (version 2) . . . 133
4.9 Champ de température dans le plan de symétrie . . . 133
4.10 Comportement thermique du moule . . . 134
4.11 Profil de température dans la zone d'adhérisation . . . 134
4.12 Partie centrale du moule ADHER . . . 135
4.13 Vue en coupe de la partie centrale du moule ADHER . . . 136
4.14 Insert métallique . . . 136
4.15 Insert multi-thermocouple . . . 137
4.16 Face instrumentation de l'insert multi-thermocouples : position des thermocouples et dimensions (mm) . . . 138
4.17 Insert simple . . . 139
4.18 Face instrumentation de l'insert simple : position des thermocouples et dimensions (mm) . . . 140
4.19 Insert multi-thermocouples : partie "corps" . . . 140
4.20 Insert simple : partie "corps" . . . 140
4.21 Machine de soudure par point . . . 141
4.22 Thermocouple soudé . . . 141
4.23 Remplissage de la rainure du thermocouple avec de la colle conductrice 142

4.24 Dépôt de graisse conductrice sur les faces internes de l'insert 142
4.25 Insert multi-thermocouples assemblé 142
4.26 Insert simple assemblé 142
4.27 Dispositif de démoulage 143
4.28 Schéma du montage expérimental 144
4.29 Dispositif expérimental 144
4.30 Cycle de moulage "type" 145
4.31 Évolution de la température sur les faces des deux inserts haut et bas . 146
4.32 Évolution des températures sur les faces des deux inserts 147
4.33 Distribution de la température dans les inserts supérieur et inférieur . . 147
4.34 Champ de température dans la zone d'adhérisation à partir des mesures par thermocouples 148
4.35 Écart de température entre la partie supérieure et inférieure 149
4.36 Cycle type de réalisation de moulage des éprouvettes adhérisées 150
4.37 Modèle 3D pour la détermination des temps de cycle de moulage 150
4.38 Détermination des durées de cycle de moulage 151
4.39 Délimitation de la zone d'adhérisation 152
4.40 Dépôt de l'adhésif sur l'insert à adhériser 152
4.41 Etapes de moulage des pièces adhérisées 153
4.42 Éprouvette adhérisée avec le moule ADHER 153
4.43 Table coulissante du montage de pelage 154
4.44 Mors à serrage pneumatique 154
4.45 Montage de pelage sur la machine Zwick 155
4.46 Courbes de pelage : évolution de la force en fonction du déplacement pour différentes températures de moulage 155
4.47 Faciès des inserts après pelage 156
4.48 Configuration des mesures rhéométriques 157
4.49 Degré d'avancement pour différentes températures : adhérisation avec Thermel 158
4.50 Degré d'avancement pour différentes températures 159

A.1 Evolution du taux de vulcanisation (α) à 150°C avec le four à convection (α : symbole plein ; température : symbole vide) ii
A.2 Comparaison de l'évolution du taux de vulcanisation entre RPA : symbole plein et rhéomètre avec four convection : symbole vide ii
A.3 Evolution du taux de vulcanisation à 150°Cavec plateaux à effet Peltier iv

B.3 Evolution du module élastique du mélange Thermel à 150°C vi
B.4 Pastille rhéomètre rotationnel avec présence des bulles vi
B.5 Évolution du taux de vulcanisation du mélange Thermel vii
B.6 Pastille rhéomètre rotationnel préparée avec "Pf" vii
B.7 Répétabilité des mesures rhéométriques viii

C.1 Montage expérimental Thermel1 x

D.1 Modèle 3D du moule ADHER xi

E.1 Évolution aux températures 120 °C et 140 °C lors du moulage d'éprouvette adhérisée de pelage xiii
E.2 Évolution aux températures 150 °C et 170 °C lors du moulage d'éprouvette adhérisée de pelage xiv

Liste des tableaux

1.1 Fournisseurs d'agent d'adhérisation 9
1.2 Composition du latex indépendamment du lieu de plantation 11
1.3 Equations des Modèles d'Isayev et de Kamal-Sourour 30

2.1 Composition du mélange Thermel 58
2.2 Loi d'Isayev décrivant la cinétique de vulcanisation du mélange Thermel 58
2.3 Paramètres cinétiques des modèles d'Isayev et continu 80
2.4 Paramètres du modèle ***continu*** pour le Chemosil211 96
2.5 Paramètres du modèle d'Isayev *Chemosil211* 96
2.6 Paramètres du modèle de Kamal-Sourour ***continu*** pour le *Chemosil425* 98
2.7 Paramètres du modèle d'Isayev pour le *Chemosil425* 98
2.8 paramètres du modèle continu et du modèle d'Isayev 100

3.1 Composition du mélange Thermel-NA 104
3.2 Configurations utilisées pour l'étude de la précuisson de la colle 119

4.1 Durées des cycles de moulage 151
4.2 Forces de pelage pour les différentes températures de moulage 157

A.1 Temps d'induction pour les deux rhéomètres : RPA et rotationnel avec four convection iii

D.1 Propriétés des matériaux xii

Introduction générale

L'utilisation des assemblages par collage pour créer des objets utilitaires ou décoratifs est très ancienne. Le collage est vraisemblablement l'une des premières techniques d'assemblage d'une structure que l'homme ait utilisée ; on collait avant de savoir compter et écrire.

L'utilisation des assemblages collés en caoutchouc-métal est de plus en plus fréquente dans les secteurs industriels, tels que l'industrie aéronautique, l'industrie automobile, le bâtiment et le génie civil ou même l'industrie des loisirs. L'intérêt d'une telle application vient du fait que l'assemblage multi-matériaux auquel elle aboutit possède à la fois les propriétés de résistance mécanique du métal et les propriétés élastiques du caoutchouc. Toutefois, pour que l'assemblage développe pleinement ces propriétés, il faut que ses composants adhèrent parfaitement l'un à l'autre. De plus, il faut que cette adhérence se maintienne dans le temps, quelle que soit la sévérité des contraintes d'utilisation : les forces de traction, de compression, de cisaillement, cycles thermiques dans les milieux humides et corrosifs, etc... C'est là un des problèmes majeurs qui se pose aux fabricants de tels assemblages.

Parmi les techniques de collage, le procédé dit d'*adhérisation* est de loin le plus pratiqué par les industriels, mais aussi un des plus complexes : il consiste à surmouler le caoutchouc cru sur une surface métallique préalablement enduite d'une couche adhésive réactive. Les réactions de vulcanisation du caoutchouc, de durcissement de l'adhésif et l'obtention de l'adhésion sont ainsi réalisées en une seule étape de moulage, ce qui permet la réalisation de géométries complexes dans des temps de production réduits.

Cependant, les différents processus de réaction et de diffusion qui ont lieu au cours du procédé, restent aujourd'hui mal connus et donc difficiles à maîtriser. Pour cette raison, du point de vue industriel, l'optimisation du procédé se limite très souvent à une approche de type essai-erreur qui rend difficile l'identification de la cause et la nature des problèmes à l'origine des défauts de production. Sachant qu'une pièce caoutchouc

est infusible une fois vulcanisée (contrairement à un thermoplastique), la maîtrise du procédé d'adhérisation représente un enjeu considérable en termes de gestion des ressources et de compétitivité.

Le consortium THERMEL, soutenu par le Fond Unique Intermisnistériel (FUI), a été créé dans le cadre du pôle de compétitivité ELASTOPOLE, pour aborder, entre autres, cette problématique. Il regroupe des partenaires industriels (HUTCHINSON, SACRED, SDC, REP, SPENCER MOULTON, ITC, GEFICA, SACATEC et COOPER STANDARD.) et le LRCCP (laboratoire privé) et notre équipe de recherche « Outillages et Procédés d'Elaboration Réactifs des Polymères » (OPERP) au sein du Laboratoire de Génie des Procédés -Environnement- Agroalimentaire (GEPEA, UMR CNRS 6144).

Ce travail de thèse est le fruit de cette collaboration. Son objectif principal est de mieux comprendre les mécanismes mise en jeu lors du procédé d'adhérisation, par une approche expérimentale, représentative du procédé réel, dans lequel sont employés des produits industriels (primaire d'adhésion et adhésif) de composition inconnue. Notre approche sera nécessairement phénoménologique et visera à définir des critères d'optimisation qualitatifs du procédé.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre comporte un état de l'art sur les mélanges à base de caoutchouc naturel, les techniques de caractérisation des matériaux, les assemblages caoutchouc-métal adhérisés et les approches possibles pour la caractérisation de l'adhérisation. Ce bilan des connaissances, ainsi que la prise en compte du contexte industriel de cette étude aboutit au positionnement du travail expérimental présenté dans les chapitres suivants. Le second chapitre concerne la caractérisation et la modélisation thermocinétique des différents composants du système d'adhérisation retenu par le consortium : un mélange réactif à base de caoutchouc naturel et deux agents d'adhérisation commerciaux (primaire d'adhésion *Chemosil*211 et adhésif *Chemosil*425).

Le troisième chapitre vise à reproduire, au sein d'un rhéomètre, les phénomènes mis en jeux au voisinage de l'interface caoutchouc-métal lors du procédé d'adhérisation, à l'aide de systèmes multicouches. Cette approche nous permettra de mettre en évidence des phénomènes de diffusion réaction entre la couche d'adhésif et le caoutchouc.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre est consacré a la conception et réalisation d'un moule instrumenté permettant la réalisation d'éprouvettes de pelage permettant

de quantifier l'adhésion caoutchouc/métal en fonction du cycle de moulage pratiqué.

Ces trois approches combinées nous permettrons de définir des critères pour l'*optimisation* du procédé d'adhérisation et d'ouvrir des perspectives de recherche.

Chapitre 1

État de l'art et positionnement de l'étude

Sommaire

Introduction **7**
1.1 Le caoutchouc naturel et sa vulcanisation **10**
1.1.1 Généralités et mise en œuvre du caoutchouc naturel 10
1.1.1.1 La mise en œuvre 11
1.1.1.1.1 Le mélangeage 12
1.1.1.1.2 La mise en forme 13
1.1.2 La vulcanisation 15
1.2 Caractérisation et modélisation des cinétiques **17**
1.2.1 Techniques d'analyses 17
1.2.1.1 Analyse thermique 17
1.2.1.2 Analyse rhéologique 19
1.2.1.2.1 Rhéomètre rotationnel 20
1.2.1.2.2 Rhéomètre à chambre oscillante 23
1.2.2 Modélisation 25
1.2.2.1 Modèle mécanistique 25
1.2.2.2 Modèle semi-mécanistique 27
1.2.2.3 Modèle phénoménologique 29
1.3 Assemblages caoutchouc-métal **30**
1.3.1 Notions sur les théories d'adhésion 30
1.3.1.1 Théorie mécanique 31
1.3.1.2 Théorie chimique 31
1.3.1.3 Théorie de la diffusion 32
1.3.1.4 Théorie thermodynamique 33
1.3.1.5 Le mouillage 33
1.3.2 Les surfaces métalliques et leurs traitements 34
1.3.2.1 Le dégraissage 35

1.3.2.2 Traitement mécanique 36
1.3.2.3 Traitement chimique 37
1.3.3 Processus d'adhérisation 39
1.3.3.1 Phénomènes physico-chimiques 39
1.3.3.2 Chimie des adhésifs utilisés 41
1.3.4 Caractérisation mécanique de l'adhérisation 43
1.3.4.1 Mode de rupture des assemblages adhérisés 43
1.3.4.2 Caractérisation mécanique des pièces adhérisées . . 44
1.3.4.3 Test de Pelage 45
1.3.4.4 Les types de ruptures 47
1.4 Comment caractériser le procédé d'adhérisation 48
1.4.1 Approche macroscopique globale 49
1.4.2 Étude des cinétiques individuelles 50
1.4.3 Apport possible d'une étude rhéologique de systèmes multi-couches 51
1.5 Conclusion et positionnement de l'étude 53

Introduction

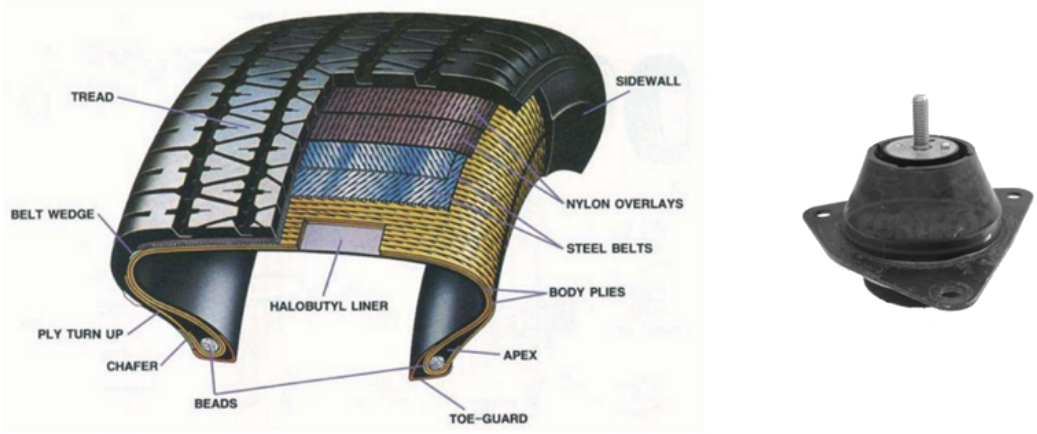
Le procédé de collage du caoutchouc sur les métaux appelé *adhérisation* fut inventé, peut-être par accident, au milieu du 19^{e} siècle [1] lorsque le caoutchouc naturel a été collé sur du laiton pendant la vulcanisation du caoutchouc. Depuis, le processus de collage du caoutchouc sur les métaux et autres substrats est à la base de la plupart des assemblages collés impliquant les élastomères. La demande de pièces adhérisées, utilisant des substrats revêtus en laiton, tels que les composants antivibratoires est devenue de plus en plus importante dans l'industrie automobile au début du 20^{e} siècle, en particulier à partir des années 1930.

Le caoutchouc trouve son utilisation dans de nombreuses autres applications, comme matériau d'isolation des vibrations et de prévention des chocs ou comme moyen d'étanchéité pour les solides, liquides et gaz. Pour beaucoup de ces applications, il est souhaitable, voire impératif, que le caoutchouc soit adhérisé (collé) à un substrat métallique d'une façon fiable.

L'adhérisation est un procédé largement utilisé dans l'industrie du caoutchouc, qui se distingue du collage structural "classique" opéré à l'aide d'un adhésif appliqué sur une pièce caoutchouc pré-moulée, dans la mesure où il est obtenu lors d'une opération de moulage avec vulcanisation [2]. En effet, de nombreuses pièces issues de cette industrie sont des assemblages multi-matériaux, soit pour améliorer leurs caractéristiques mécaniques, soit pour permettre leur fixation. Les sollicitations dynamiques peuvent être très importantes et l'environnement, agressif, d'où la nécessité d'établir des liaisons fortes entre le substrat et le caoutchouc. Le pneu en est un exemple typique, mais ceci est aussi vrai pour les courroies, les supports moteurs, etc.(Figure 1.1). Plusieurs études ont été publiées sur l'histoire et la technologie du collage du caoutchouc au métal [3–7]. Les méthodes les plus anciennes historiquement utilisées pour coller du caoutchouc sur du métal, sont la fixation par des moyens mécaniques ou l'utilisation de l'ébonite [8]. L'ébonite est formée en mélangeant 30 à 40 phr (*parts per hundred rubber*, ou *parties pour cent en caoutchouc*) de soufre élémentaire avec du caoutchouc naturel. Elle développe des véritables liaisons avec le caoutchouc et adhère assez fortement au métal.

Une autre méthode de collage du caoutchouc implique l'utilisation d'alliages métalliques spéciaux qui sont capables de réagir avec le soufre.

En 1862, Sanderson a présenté une demande de brevet pour l'utilisation du laiton



(a) *Vue de coupe d'un pneu [9]* **(b)** *Support moteur pour voiture*

Figure 1.1 – *Exemple de pièce adhérisée*

électrodéposé comme intermédiaire pour le collage du caoutchouc sur de l'acier [10].

Le premier brevet décrivant l'utilisation de ces alliages été déposé en Allemagne en 1904 [11]. Daft a breveté des alliages contenant de l'antimoine aux Etats-Unis entre 1912 et 1913 [12–14]. Il a également montré l'intérêt de l'utilisation d'alliages de cuivre et de zinc avec le bismuth et l'arsenic. Ces alliages déposés éléctro-chimiquement sur le métal engendrent des liaisons avec le caoutchouc lors du processus de vulcanisation [15].

Ce n'est qu'entre 1920 et 1930 que le procédé de collage à une couche galvanique de cuivre (revêtement en laiton) a été commercialisé. La liaison est obtenue grâce à la réaction chimique qui se produit entre l'oxyde de cuivre et le soufre contenu dans le caoutchouc. Ce processus nécessite un investissement important. Toutefois, le procédé de revêtement en laiton s'est avéré très efficace pour certaines applications telles que les cordes en acier pour les pneus d'automobile.

Une autre approche de l'adhérisation du caoutchouc sur un métal est découverte en Allemagne vers la fin de la deuxième guerre mondiale (1940) [10]. Cette méthode utilise des composés azotés : de type polyisocyanates [10], puis des fonctions oxydables de type dioxime conduisant à des fonctions nitrosées capables de réagir avec le caoutchouc et une surface métallique.

Cela a permis une percée importante dans le milieu des années 1950 dans les laboratoires de produits chimiques Hughson (qui deviendront plus tard la Division des produits chimiques de Lord Corporation, USA) lorsque le premier des agents d'adhérisation modernes, le Chemlok 220, a été inventé. Il a été introduit sur le marché

européen en 1959, commercialisé et fabriqué par la société Henkel sous le nom commercial de "*Chemosil*". Il est basé sur l'utilisation de Benzoquinone Dioxime et de son équivalent oxydé : le para-dinotroso benzene (voir ci-après). Ce qui semble être le cas de la majorité des produits commerciaux encore aujourd'hui.

Les 5 dernières décennies ont vu l'introduction de nombreux nouveaux agents d'adhérisation destinés à couvrir la gamme, sans cesse croissante, de caoutchoucs naturels et synthétiques actuellement disponibles [2]. Ceci inclus notamment les primaires [16], les adhésifs à une couche pour le collage en post-vulcanisation [16], les adhésifs spéciaux (silicones, fluorocilicones), les acryliques et plus récemment des adhésifs à base aqueuse (*water-based adhesives*).

Aujourd'hui, de nombreuses entreprises produisent des adhésifs pour coller chimiquement le caoutchouc et les métaux. Le Tableau 1.1 donne le nom des principaux fournisseurs de ces agents d'adhérisation.

Entreprise	**Nom de l'agent d'adhérisation**
Lord Chemical Products Division of Lord Corporation	Chemlok
Henkel KGaA (Lord licensee)	Chemosil
Rohm and Haas	Thixon ; Megum
Par Chemie	Parlok
Chemical Innovations Limited	Cilbond
Metalok	Metalok
Proquitec	Adetec

Table 1.1 – *Fournisseurs d'agent d'adhérisation [17]*

Le cahier des charges auquel doit répondre l'adhésif est le suivant ; L'adhérisation de caoutchouc est l'opération qui consiste à coller ce dernier à un substrat (textiles, métaux, plastiques, etc.) à l'aide d'un adhésif réactif lors du moulage. La liaison entre le substrat et le caoutchouc s'établit via l'adhésif durant l'opération de vulcanisation du caoutchouc, sous l'effet de la chaleur. Le mécanisme d'adhérisation est complexe car plusieurs réactions et des phénomènes de diffusion se produisent "simultanément" durant le cycle de moulage du caoutchouc.

Dans la suite de ce chapitre nous allons présenter un état de l'art sur les mélanges caoutchouc et leur vulcanisation, les assemblages caoutchouc-métal adhérisés lors du moulage et les approches expérimentales possibles de l'étude de l'adhérisation, puis définir le positionnement de la thèse dans ce contexte.

L'étude de l'état de l'art se divise en plusieurs parties. Tout d'abord, nous al-

lons décrire les mélanges à base de caoutchouc naturel et la vulcanisation au soufre. Puis, nous présentons les techniques et les modèles utilisées pour la caractérisation des différentes cinétiques. Ensuite, nous nous attarderons sur l'explication des assemblages caoutchouc-métal, à travers la présentation des théories d'adhésion, le mécanisme d'adhérisation et de sa caractérisation mécanique. Pour terminer, nous développerons les différentes approches possibles pour analyser et étudier le procédé d'adhérisation qui reste jusqu'à aujourd'hui mal connu. Cet état de l'art permet de positionner les grands objectifs de la thèse en termes de caractérisation des systèmes réactifs, de l'assemblage multicouches et des pièces adhérisées lors du moulage dans les conditions de mise en œuvre.

1.1 Le caoutchouc naturel et sa vulcanisation

1.1.1 Généralités et mise en œuvre du caoutchouc naturel

Le terme caoutchouc provient du mot indien *cahutchu* qui signifie «arbre qui pleure» ou «larme de bois» [18].

Le caoutchouc naturel est issu du latex extrait de *l'hévéa brasiliensis* par des saignées quotidiennes profondes de l'écorce dans les canaux laticifères (Figure 1.2).

Figure 1.2 – *Récolte du latex*

Ce liquide blanc et laiteux coule avant coagulation pendant quelques heures. Ce liquide est composé de gouttelettes de *polyisoprène* en suspension dans une solution

aqueuse en concentration égale à 36% contenant également des protéines, des glucides, des résines et des sels (Tableau 1.2).

Eau	60%
Caoutchouc	36%
Glucides, résines, et sels	2,5%
Protéines	1,5%

Table 1.2 – *Composition du latex indépendamment du lieu de plantation [19]*

Il existe deux procédés principaux de coagulation du caoutchouc naturel à partir du latex [20, 21]. Le choix du procédé dépend du type de produits fabriqués, soit par l'ajout de l'acide formique ou de l'acide acétique, soit par l'addition de l'ammoniaque, dans le cas où les produits (par exemple : les gants et les préservatifs) nécessitent que les moules soient plongés dans le latex.

D'un point de vue chimique, le caoutchouc naturel est composé à 99% de polyisoprène [22] dont la formule développée est donnée sur la Figure 1.3.

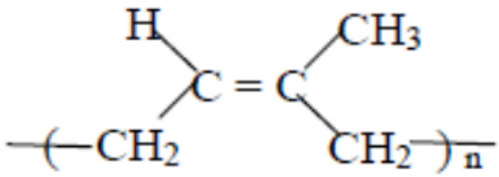


Figure 1.3 – *Formule du polyisoprène*

1.1.1.1 La mise en œuvre

Les élastomères sont utilisés, principalement, à l'état de mélanges «secs» ou «compounds» et, moins fréquemment, directement à l'état de latex [23]. En effet, un caoutchouc brut ne possède pas les propriétés requises pour une utilisation dans des applications industrielles. Il existe cependant quelques exceptions. C'est le cas du caoutchouc naturel qui peut être utilisé à l'état de mélange « pure gomme » pour produire des gants ou des préservatifs. En règle générale, avant la mise en forme, il est nécessaire que des ingrédients (Figure 1.4) soient ajoutés aux élastomères pour donner au produit final les propriétés désirées et faciliter sa mise en œuvre. Ces ingrédients ou additifs ont chacun un rôle bien défini afin d'améliorer les propriétés mécaniques (contrainte à rupture, résistance à l'abrasion) et chimiques (résistance à l'environnement).

Figure 1.4 – *Aspect des principaux constituants d'un mélange élastomère [24]*

Ces additifs peuvent être classés de la façon suivante :

- Les charges : noir de carbone, silices, kaolins, craies. Elles servent à renforcer le mélange et / ou en diminuer son prix de revient.
- Les plastifiants : huiles. Ces produits facilitent la mise en œuvre du mélange, ils améliorent également la tenue au froid du mélange.
- Les ingrédients divers : agents de mise en œuvre, ignifugeants, agents gonflants, agents desséchants, colorants...
- Les agents de vulcanisation : composés à base de soufre ou de peroxyde organique. Sous l'action de la chaleur, les agents de vulcanisation provoquent des réactions de pontage entre les chaînes d'élastomère, formant ainsi des réseaux tridimensionnels qui permettent au matériau d'acquérir les caractéristiques de l'état de haute élasticité [25].

1.1.1.1.1 Le mélangeage

La mise en œuvre requiert une première étape nécessaire à l'incorporation des divers ingrédients au sein de la gomme en vue d'obtenir un mélange homogène. Cette opération exige des taux de déformation (élongation, cisaillement,...) importants indispensables à une bonne dispersion des charges. Ces déformations peuvent entraîner une forte élévation de température qui doit être maîtrisée afin d'éviter tout risque de démarrage prématuré de la réaction chimique de vulcanisation. Il existe deux types de mélangeur couramment utilisés qui sont respectivement, les mélangeurs à cylindres (ou mélangeurs externes) (Figure 1.5) et les mélangeurs internes (Figure 1.6).

Figure 1.5 – *Mélangeur à cylindre [26]*

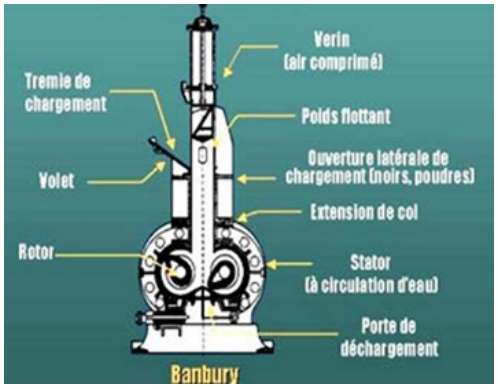


Figure 1.6 – *Schéma principe du mélangeur interne [26]*

1.1.1.1.2 La mise en forme

Une fois le mélange obtenu celui-ci est mis en forme avant l'opération de vulcanisation. Il existe trois techniques de base pour la mise en forme du caoutchouc, qui peuvent être suivies d'opérations complémentaires, et en particulier des « confections » pour obtenir des objets finis, complexes, comme les pneumatiques [23]. Ces principaux procédés couramment utilisés sont : le calandrage, l'extrusion et le moulage.

Le calandrage : le calandrage s'apparente à un laminage. Il permet d'obtenir des plaques minces d'une épaisseur de l'ordre de quelques millimètres. Cette technique est utilisée entre autres, dans les procédés d'enductions textiles et nappes métalliques utilisés par exemple, dans les pneumatiques.

L'extrusion : le procédé consiste à provoquer l'écoulement d'un mélange d'élastomère cru au travers d'une filière permettant l'obtention d'un profil constant. C'est un procédé continu qui a pour fonction de convoyer l'élastomère, de le plastifier et de le mettre en pression, afin de produire des profilés (tuyaux, câbles électriques, fils élastiques...) qui seront vulcanisés par la suite. Cette technique permet également de fabriquer des ébauches pouvant être destinées :

- Au Moulage (joints toriques de grandes dimensions...),
- A la vulcanisation sur forme (raccords coudés),
- A la confection de pièces plus élaborées (bandes de roulement...) [24].

Le moulage : Cette technique permet d'obtenir, à l'aide d'une presse et d'un moule, des formes de pièces très variées. Différents modes de moulage existent : compression, transfert et injection. Le procédé de moulage permet également l'insertion de supports ou renforts métalliques ou textiles dans les pièces moulées. Le temps de

moulage dépend non seulement de la formulation du mélange mais aussi de la forme des pièces à mouler. Nous allons décrire le procédé de moulage de façon détaillée puisque c'est le procédé de mise en forme utilisé lors de la présente étude.

Description du procédé de moulage :

Le moulage représente 75% du tonnage des produits finis en caoutchouc [23]. C'est le procédé le plus utilisé pour la mise en œuvre des pièces adhérisées, il concerne en premier lieu l'ensemble des pneumatiques ; mais également d'autres produits complexes tels que : les courroies, les pièces antivibratoires, les courroies de transports (qui sont vulcanisées pas à pas). Il concerne aussi les produits injectés : joints, etc. [16] [27].

L'étape de moulage consiste à placer et remplir le moule entre les plateaux d'une presse qui assure la pression de fermeture. La pression de moulage est nécessaire pour assurer l'étanchéité et empêcher l'apparition de porosités à cause des volatils qui se créent durant la mise en œuvre. La chaleur nécessaire à la vulcanisation du caoutchouc et au durcissement de la colle est apportée par chauffage direct du moule à l'aide d'éléments résistifs placés dans les plateaux de la presse. Le remplissage du moule se fait par dépôt d'ébauche (moulage par compression (Figure 1.7)), par transfert (Figure 1.8) ou par injection(Figure 1.9).

Le moulage par compression est le procédé le plus ancien et le plus répandu. Les étapes de ce procédé sont les suivantes : une ébauche, est placée dans l'empreinte et sur l'insert métallique à coller, avec un volume légèrement supérieur à celui de cette dernière pour assurer le remplissage et la pression dans le moule (Figure 1.7). L'ouverture du moule, à la fin du moulage, permet de récupérer la pièce finie.

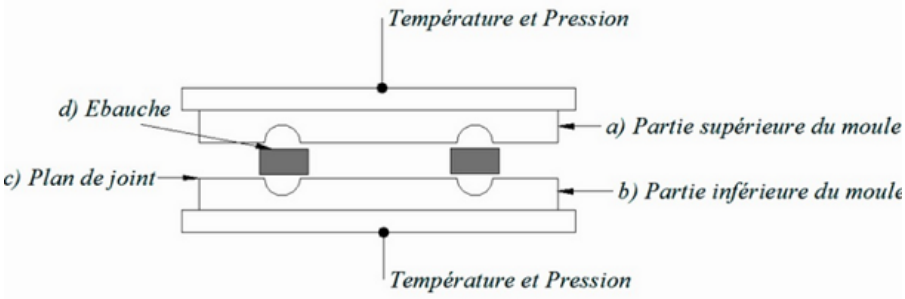


Figure 1.7 – *Principe du moulage par compression [28]*

Dans le cas du moulage par transfert, le moule est équipé d'une chambre intermédiaire, appelée chambre de transfert ((c) Figure 1.8). La quantité requise de mélange est déposée dans cette chambre puis injectée par translation du piston ((d) Figure 1.8),

qui se déplace sous l'effet de la pression exercée par la presse.

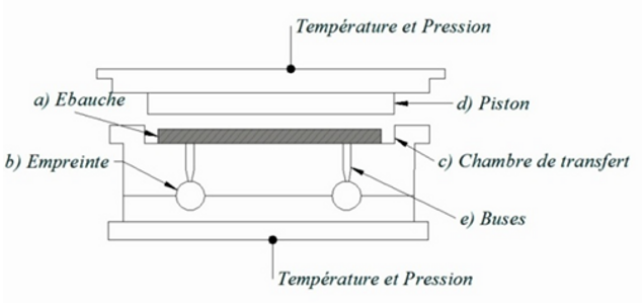


Figure 1.8 – *Principe du moulage par transfert [28]*

Le caoutchouc s'écoule à travers les buses ((e) Figure 1.8), destinées à remplir l'empreinte du moule. Ce mode de moulage permet de mouler des pièces différentes dans un même moule avec un nombre élevé d'empreintes.

Le moulage par injection (Figure 1.9) consiste à plastifier, à l'aide d'une extrudeuse, une quantité déterminée de mélange, qui sera ensuite injectée dans un moule fermé où l'insert est préalablement placé et maintenu à la température de vulcanisation. Une machine d'injection ((d) Figure 1.9) comporte un moule, une presse et une unité d'injection. C'est dans la conception de cette dernière que réside l'originalité du procédé. Le moulage par injection permet de réaliser des cycles de courte durée, pour des petites et moyennes pièces.

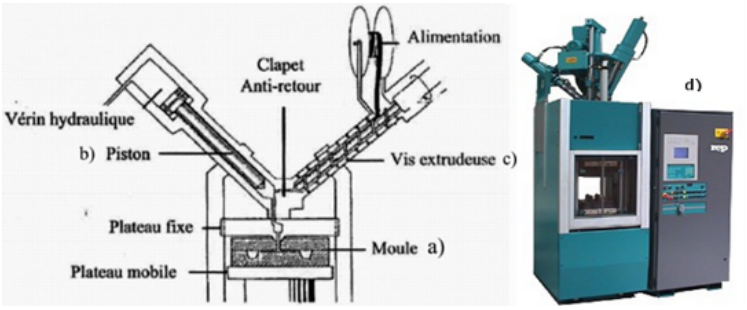


Figure 1.9 – *Principe du remplissage par injection [23] ; Presse à injection [29]*

1.1.2 La vulcanisation

La vulcanisation est une réaction chimique permettant de créer des liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires afin de former un réseau tridimensionnel.

Les systèmes de vulcanisation utilisés dans la plupart des cas sont à base de soufre ou de peroxyde organique.

La vulcanisation est l'étape principale de la mise en œuvre des élastomères. En effet, les chaînes polymères d'un élastomère cru sont plus ou moins grandes, plus ou moins ramifiées et forment des pelotes statistiques interpénétrées (Figure 1.10), elles sont susceptibles de glisser les unes par rapport aux autres dès que l'élastomère est soumis à une contrainte. Sous l'effet de la température, l'agent de vulcanisation (généralement le soufre) crée des pontages entre les chaînes (Figure 1.11). Les pontages créés lors de la vulcanisation constituent des points d'ancrage qui réduisent le mouvement relatif des chaînes et empêchent leur glissement ce qui confère à l'élastomère son comportement élastique. Le comportement élastique dépend des enchevêtrements et de la densité des pontages.

Figure 1.10 – *chaines polymères (caoutchouc cru) [30]*

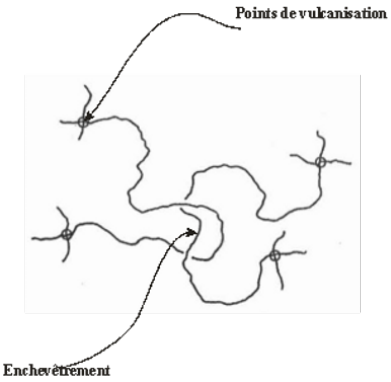


Figure 1.11 – *caoutchouc vulcanisé : pontage et enchevêtrement [9]*

Pour décrire l'avancement de la réaction de vulcanisation d'un caoutchouc, on utilise le terme taux de vulcanisation noté α. α n'est pas une grandeur déterminée directement lors de la réaction chimique de vulcanisation mais elle est déduite de la mesure de l'évolution d'une propriété dépendante de l'état de vulcanisation du caoutchouc. Cette propriété mesurée expérimentalement, peut être physico-chimique (soufre résiduel, ...) [31], thermique (enthalpie) [32] ou mécanique (propriété statique, dynamique, rhéologique) [33].

La réaction de vulcanisation se décompose en trois étapes. La première étape appelée induction partie (a) de la Figure 1.12, correspond au temps nécessaire aux réactions chimiques pour commencer à changer les propriétés mécaniques du mélange [34–36]

La deuxième étape relative à la partie (b) de la Figure 1.12, étape principale de la vulcanisation où le taux d'avancement s'accroît rapidement pour atteindre sa valeur maximale. C'est pendant cette étape que se forment les liaisons covalentes entre les dif-

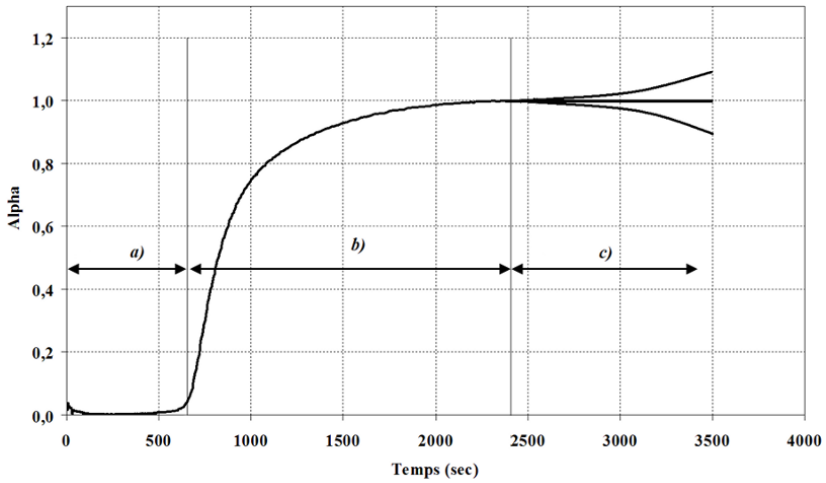


Figure 1.12 – *Les étapes principales de la réaction de vulcanisation : a) Phase d'induction, b) Réaction principale, c) Maturation*

férentes macromolécules et que le mélange acquiert l'essentiel de ses propriétés d'usage [37]. Enfin, une augmentation ou une diminution des propriétés mécaniques peut être observée suite au prolongement du séjour de la pièce à la température de vulcanisation. Cette étape, partie (c) de la Figure 1.12, est appelée maturation ou réversion [38–40].

1.2 Caractérisation et modélisation des cinétiques

1.2.1 Techniques d'analyses

Il existe de nombreuses techniques pour caractériser les matériaux viscoélastiques (caoutchouc, adhésif...). La transformation chimique de vulcanisation et d'adhésion engendre un dégagement de chaleur et une évolution des propriétés physiques dont les informations sont complémentaires et permettent d'identifier avec précision les transitions des matériaux ainsi que leurs évolutions. Nous présentons ici les techniques que nous avons utilisées pour mesurer le suivi cinétique.

1.2.1.1 Analyse thermique

L'analyse thermique regroupe une famille d'instruments de mesure qui enregistrent une réponse énergétique du matériau soumis à une évolution thermique. Il est possible de caractériser la cinétique en fonction du temps ou de la température [41]. Le principe de l'analyse par calorimétrie différentielle (**DSC** pour **D**ifferential **S**canning

Calorimetry), est basé sur la mesure de la différence des flux de chaleur échangés avec l'environnement du four de l'appareil contenant « l'échantillon » à caractériser et une « référence » qui suivent la même évolution [38, 42].

L'hypothèse faite pour l'étude cinétique est que le flux de chaleur différentiel est proportionnel au degré d'avancement de la réaction chimique (équation 1.1) [32, 43] :

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_T} \tag{1.1}$$

$Q(t)$ est la quantité d'énergie dégagée à l'instant t et Q_T est la chaleur totale dégagée au cours de la réaction, obtenue en intégrant le pic exothermique sur toute la durée de la réaction (Figure 1.13).

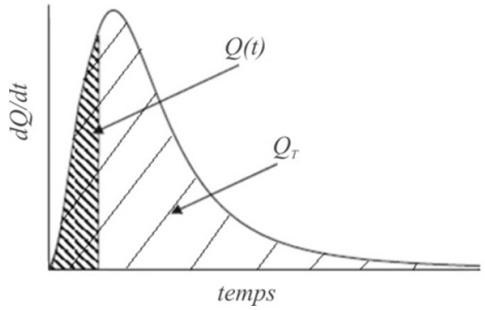


Figure 1.13 – *Pic exothermique d'une réaction de vulcanisation – énergies totale et partielle [38]*

En général, la mesure par DSC du flux thermique dégagée par la réaction est réalisée en mode stationnaire (température constante) ou transitoire (segment de température). Dans ce cas, le flux est donné par l'équation 1.2 :

$$\frac{dQ(t)}{dt} = Q_T \frac{d\alpha}{dt} \tag{1.2}$$

La technique d'analyse par calorimétrie différentielle (DSC) est largement utilisée pour étudier le suivi cinétique des systèmes réactifs (vulcanisation du caoutchouc, réticulation des adhésifs...)[44, 45]. La DSC possède certains avantages comme par exemple, la rapidité et facilité d'utilisation. En outre, la mesure par DSC permet l'accès à d'autres informations sur les matériaux telles que : la capacité calorifique, la température de transition vitreuse... [46].

Un des inconvénient de cette technique est liée à la résolution des capteurs, elle est peu adaptée aux réactions faiblement exothermiques combinées à une vitesse de réac-

tion faible. Ceci est le cas de la réaction de vulcanisation du caoutchouc (l'exothermie est de l'ordre de quelques $J.g^{-1}$ [47]).

Bien que le principe global d'exploitation des informations soit le même, plusieurs technologies existent. La plus performante est la DSC à compensation de puissance [48]. Néanmoins, la technologie la plus répandue est celle de la DSC à flux de chaleur (Figure 1.14).

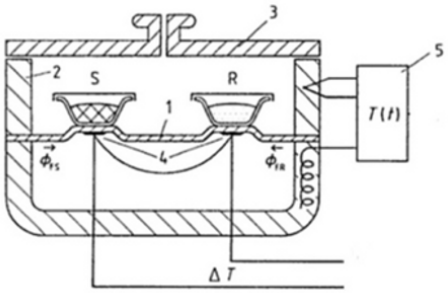


Figure 1.14 – *Exemple de DSC à flux thermique (1) disque (2) four (3) couvercle (4) thermocouple différentiel (5) régulation la température du four (S) échantillon (R) référence [49]*

Cette technologie équipe de nombreuses DSC commerciales (TA Q2000, Q200, Netzsch et Mettler Toledo). Ce type d'appareil est constitué d'un four dans lequel sont introduits les creusets contenant l'échantillon et la référence, tous deux placés sur un socle métallique. Lorsque une réaction se produit dans l'échantillon, une quantité d'énergie est dégagée (réaction exothermique) ou absorbée (réaction endothermique). Les variations de capacité calorifique ou d'enthalpie induiront une différence de flux de chaleur entre les deux creusets. Les techniques de mesure des informations thermiques sous les creusets varient d'un appareil à un autre, elles peuvent être un simple thermocouple (*Netzsch*) ou une thermo-pile de 56 thermocouples (*Mettler Toledo*).

1.2.1.2 Analyse rhéologique

C'est une technique d'analyse basée sur la réponse du matériau à une sollicitation mécanique sinusoïdale en fonction du temps et de la température, ce qui permet de mesurer les phénomènes de relaxation [9]. Les techniques de mesures rhéologiques permettent de suivre en continu la cinétique de la réaction [4]. Dans le cas de la caractérisation cinétique des réactions de vulcanisation (caoutchouc) et polymérisation (adhésif), ce type d'analyse mesure l'évolution des propriétés mécaniques (module élastique) particulièrement sensibles à l'avancement de la réaction et aux transformations

structurales [8]. Durant ces réactions, le comportement des matériaux viscoélastiques initialement majoritairement plastique se transforme en devenant élastique.

Dans le cas de nos travaux, l'objectif de l'étude rhéométrique est le suivi de la cinétique de réticulation des adhésifs et la cinétique de vulcanisation du caoutchouc. En effet, l'évolution de la cinétique est liée à une variation d'une propriété intrinsèque du matériau [30, 50]. D'après la théorie de l'élasticité, une de ces propriétés est le module élastique [38, 51].

Le module d'élasticité G est donné par :

$$G = \nu RT \tag{1.3}$$

Où ν est la densité de chaînes élastiquement actives, c'est-à-dire liées à au moins deux nœuds de réticulation. Par conséquent, on peut faire l'hypothèse d'une relation de proportionnalité entre les variations du module G observée et l'avancement de la réaction de vulcanisation α dans le temps :

$$\alpha = \frac{G(t) - G_0}{G_\infty - G_0} \tag{1.4}$$

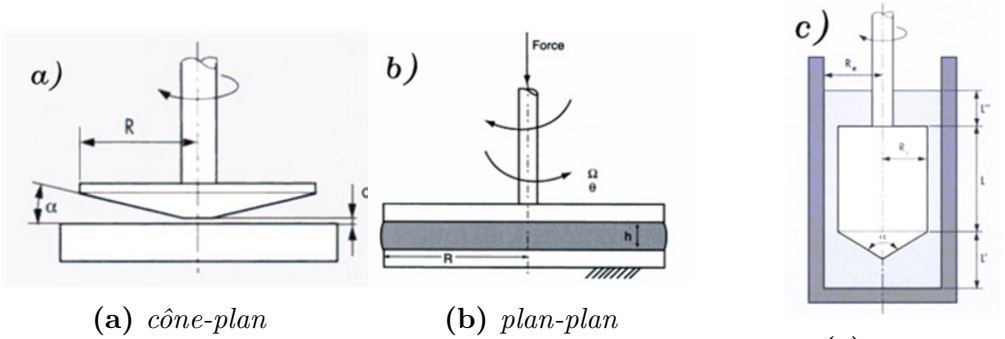
Où : G_0 est la valeur initiale du module d'élasticité et G_∞ la valeur maximale correspondant à une réaction de vulcanisation "*totale*".

En pratique, l'évolution du module élastique est réalisée par des mesures rhéologiques en cisaillement dynamique à l'aide de rhéomètres rotationnels. On utilise alors la partie réelle G' du module dynamique complexe pour calculer l'évolution du degré d'avancement.

Nous commencerons par présenter le principe du rhéomètre rotationnel, puis nous présenterons les rhéomètres rotationnels développés spécifiquement pour les caoutchoucs.

1.2.1.2.1 Rhéomètre rotationnel

Un rhéomètre est un appareil de laboratoire capable de caractériser un matériau viscoélastique, par mesure de la relation entre la contrainte et la déformation de la matière [52]. Le rhéomètre rotationnel est un type particulier de rhéomètre dans lequel le cisaillement du matériau se produit entre une partie mobile et une partie fixe [53]. Ce type de rhéomètre possède différentes configurations géométriques, les trois principales sont indiquées sur la Figure 1.15.



(a) *cône-plan* **(b)** *plan-plan* **(c)** *couette*

Figure 1.15 – *Géométries du rhéomètre rotationnel [53]*

Le rhéomètre rotationnel peut fonctionner selon deux modes. Soit en mode de contrainte imposée (on impose une contrainte σ et on mesure la déformation γ ou le taux de cisaillement), soit en mode de déformation imposée où une déformation γ ou un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sont imposés et la contrainte est mesurée [54]. Il existe des rhéomètres qui possèdent les deux modes de fonctionnement, c'est le cas du rhéomètre utilisé dans notre étude [55].

Dans les tests de rhéométrie rotative, le matériau est inséré entre deux surfaces coaxiales, l'une fixe et l'autre animée d'un mouvement de rotation imposé. Ce mouvement de rotation peut être simple ou harmonique. Les essais sous sollicitation sinusoïdale (souvent qualifiés d'essais dynamiques) permettent de décrire la réponse d'un matériau viscoélastique par détermination du module complexe, caractéristique mécanique qui se prête bien à la modélisation des phénomènes viscoélastiques et à leur interprétation [56].

Les matériaux viscoélastiques (adhésifs, caoutchouc...) sont des matériaux dont le comportement n'est ni parfaitement élastique ni parfaitement visqueux. Dans le cas où on impose une déformation harmonique sinusoïdale de fréquence ω et d'amplitude, γ_0, qui peut être décrite par l'équation 1.5 :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(wt) \tag{1.5}$$

La contrainte subie par l'échantillon σ, sera déphasée d'un angle δ par rapport à la déformation. Elle s'exprime, en fonction d'une amplitude σ_0, sous la forme [56] :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(wt + \delta) \tag{1.6}$$

On définit alors deux grandeurs : G' et G'' qui représentent respectivement le module élastique, ou de conservation, et le module de perte, ou visqueux. G' est en phase avec la déformation, tandis que G'' est en déphasage avec celle-ci. Le déphasage δ est tel que :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \tag{1.7}$$

Dans le cadre de notre étude, le rhéomètre utilisé est un rhéomètre rotationnel *Haake Mars III*, donné sur la Figure 1.16 distribué par la société Thermoscientific™.

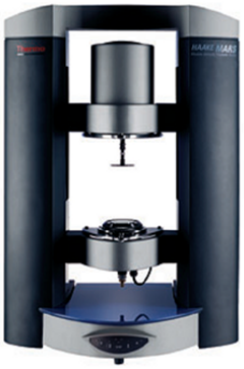


Figure 1.16 – *Vue d'ensemble du rhéomètre Haake Mars III [55]*

L'ensemble des essais qui ont été réalisés avec ce rhéomètre sont en mode de déformation imposée. Les déformations imposées sont faibles pour rester dans le domaine de comportement viscoélastique linéaire. Nous avons utilisé le rhéomètre avec une géométrie plan-plan de diamètre 20 mm (Figure 1.17). L'échantillon (1-Figure 1.17) est placé entre le stator : partie inférieure fixe (2-Figure 1.17) et le rotor : partie supérieure mobile (3-Figure 1.17).

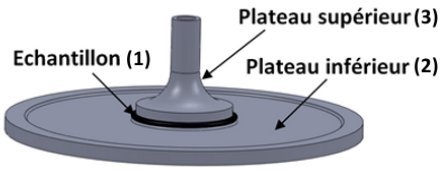


Figure 1.17 – *Géométrie plan-plan du rhéomètre Haake Mars III*

Le rotor est monté sur un dispositif de palier à air pour assurer son centrage et éviter toute friction de l'axe (Figure 1.18). Il est entraîné par un moteur inductif à couple imposé de faible inertie. La résolution angulaire de cet appareil est de l'ordre de quelques nano radians et permet donc la détection de très faibles déformations.

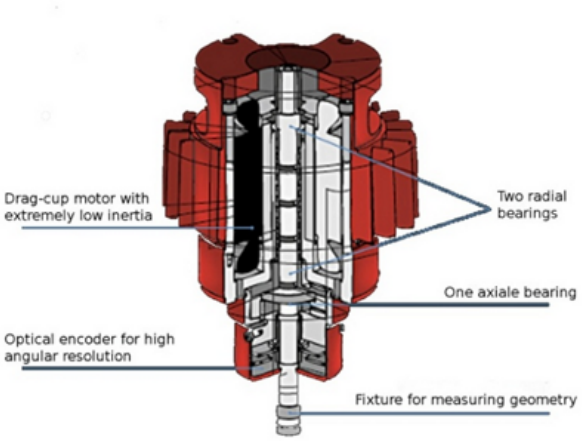


Figure 1.18 – *Vue de coupe et détails du moteur de rhéomètre Haake Mars III [55]*

Ce rhéomètre peut être équipé de deux systèmes de régulation de température, le premier, un four à air chaud et le second composé de plateaux régulés par effet Peltier qui permettent un contrôle rapide et précis de la température. Ces deux systèmes seront décrits avec plus de détails dans le chapitre 2.

1.2.1.2.2 Rhéomètre à chambre oscillante

Le RPA, ou Rubber Process Analyser est un rhéomètre dynamique spécialement développé pour l'industrie du caoutchouc. Ce type de rhéomètre est un modèle récent, du type MDR développé en 1985 par Mauro [57], introduit par la firme Monsanto^{TM}et aujourd'hui repris par TA Instruments^{TM}et ALPHA Technologies^{TM}. Il est spécialement conçu pour mesurer les caractéristiques rhéologiques des élastomères [58] et reconnu comme une référence en matière de caractérisation de la vulcanisation du caoutchouc [59]. Plusieurs études [36, 59] ont montré l'efficacité et la précision de ce type de rhéomètre lors la mesure de la cinétique de vulcanisation.

Sur la Figure 1.19 on donne une vue d'ensemble des chambres du rhéomètre RPA. Il consiste en deux outils circulaires coniques et rainurés pour éviter le glissement du caoutchouc. L'échantillon d'une masse de l'ordre de $5g$, est comprimé entre les deux outils et une couronne assure l'étanchéité du système. La pression, maintenue constante pendant toute la durée de l'essai, appliquée à l'échantillon est de l'ordre de 0,1 MPa [60]. Les oscillations sont imposées par le mouvement cyclique du plateau inférieur ((b)-Figure 1.19). La mesure du couple transmis par l'échantillon ainsi que l'angle de déphasage se fait via un capteur ((d)-Figure 1.19) placé sur l'axe du plateau supérieur.

Cet appareil permet d'effectuer des mesures de balayage en fréquence, en déformation et en température.

Le RPA possède un grand avantage pratique lié à sa simplicité d'utilisation. En effet, il est plus simple de déposer l'échantillon dans un RPA que dans d'autres rhéomètres MDR conventionnels, qui nécessitent une préparation d'échantillon. Le Rhéomètre RPA peut être utilisé dans des processus de contrôle qualité, comme il est également utilisé dans le domaine de la recherche.

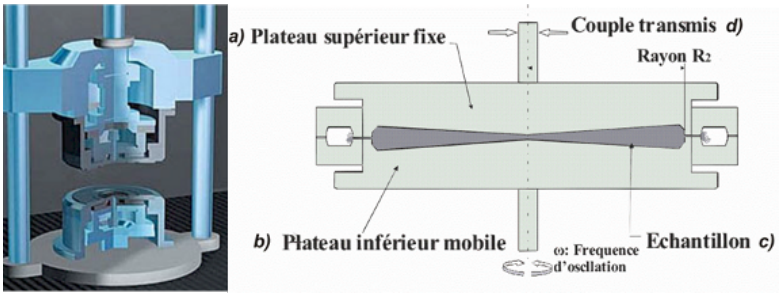


Figure 1.19 – *Principe du rhéomètre à chambre oscillante (rhéomètre type RPA)[28]*

L'appareil de rhéométrie dynamique RPA permet la mesure de l'évolution du couple résistant du matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte créée par le mouvement relatif de deux surfaces (Figure 1.19) [61]. Le rhéomètre RPA permet la mesure de la composante réelle $S^{'}$ et la composante imaginaire $S^{''}$ du module complexe S^{*} durant la vulcanisation.

$$S^{*} = S^{'} + iS^{''} \tag{1.8}$$

Les deux modules élastiques $S^{'}$ et visqueux $S^{''}$ sont respectivement en phase et en quadrature de phase avec la déformation appliquée. Ceci est illustré par la Figure 1.20.

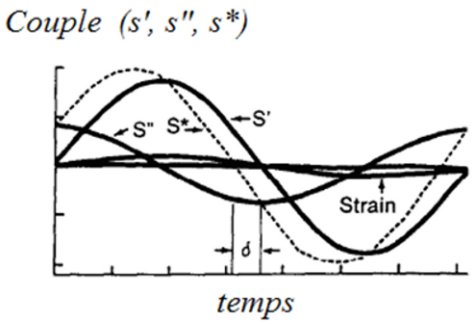


Figure 1.20 – *Allure des modules RPA, obtenus en réponse d'une déformation sinusoïdale [61]*

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé le rhéomètre à chambre oscillante MDR du type RPA2000 de ALPHA Technologies^{TM}montré sur la Figure 1.21, pour la caractérisation de la cinétique de vulcanisation du mélange de caoutchouc.

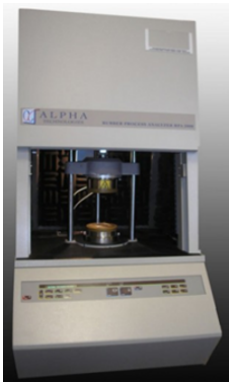


Figure 1.21 – *RPA2000 de ALPHA Technologies^{TM}[62]*

1.2.2 Modélisation

Une fois obtenue l'évolution du degré d'avancement de la réaction de vulcanisation à partir de mesures expérimentales (rhéologiques ou calorimétriques), sa modélisation peut être effectuée à l'aide de modèles plus ou moins sophistiqués, que nous allons maintenant décrire.

1.2.2.1 Modèle mécanistique

Le modèle mécanistique rencontré dans la littérature propre à la vulcanisation du caoutchouc naturel est le modèle proposé initialement par Coran [51]. Il a été complété par Ding et Leonov [63] pour prendre en compte la phase de réversion (appelé modèle de Coran, Ding et Leonov). Ce modèle décrit le mécanisme de la vulcanisation et est basé sur le schéma réactionnel proposé dans l'équation 1.9 :

$$\begin{cases} A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} B \xrightarrow{k_s} B\ \zeta Vu \\ A + B^* \xrightarrow{k_4} \beta B \\ Vu^* \xrightarrow{k_5} \gamma D \\ B^* \xrightarrow{k_6} \gamma D \end{cases} \tag{1.9}$$

A est le réactif initial, D est le produit final après la phase de réversion, B et B* sont les intermédiaires de la réaction et Vu est le vulcanisât.

Les auteurs définissent six constantes de vitesse de formation des intermédiaires (k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 *et* k_6), un temps d'induction (t_i), et un temps (t_{dis}) à partir duquel l'ordre de la réaction devient égal à un lorsque le réactif A est totalement consommé. Les constantes du schéma réactionnel sont déduites par le calcul [38, 63].

Les paramètres t_i, t_{dis} et k_2 sont déterminés graphiquement par la méthode proposée par Coran (Figure 1.22).

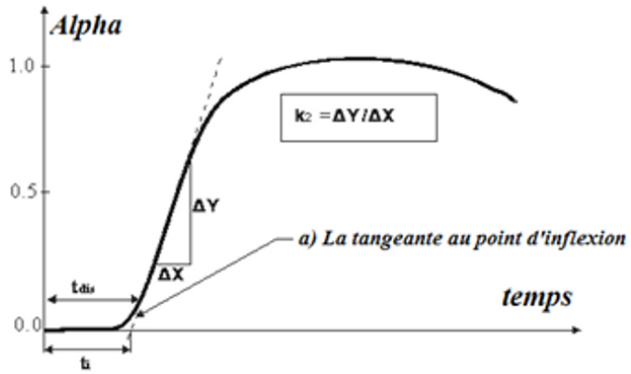


Figure 1.22 – *Détermination des paramètres* (t_i), (t_{dis}) *et* k_2 *du modèle de Coran*

L'avantage de ce modèle est qu'il permet une description complète des différentes phases de la réaction de vulcanisation : induction, vulcanisation et réversion que nous avons définies dans le paragraphe précédent (§ 1.1.2).

Dimier [38] a confronté l'évolution de la cinétique de vulcanisation d'un caoutchouc naturel mesuré à l'aide d'un rhéomètre MDR avec les courbes obtenues par le modèle de Coran, Ding et Leonov. Nous présentons cette confrontation sur la Figure 1.23.

Le modèle de Coran décrit bien l'induction ainsi que la vulcanisation et ce quel que soit le niveau de la température d'essai. Le modèle décrit bien la réversion observée aux températures élevées. Par contre, la loi ne tient pas compte de l'absence de la réversion aux faibles températures (inférieures à 150 °C) [38]. L'inconvénient majeur du modèle de Coran est qu'il utilise de nombreux paramètres assez complexes à déterminer, ce qui rend son utilisation difficile.

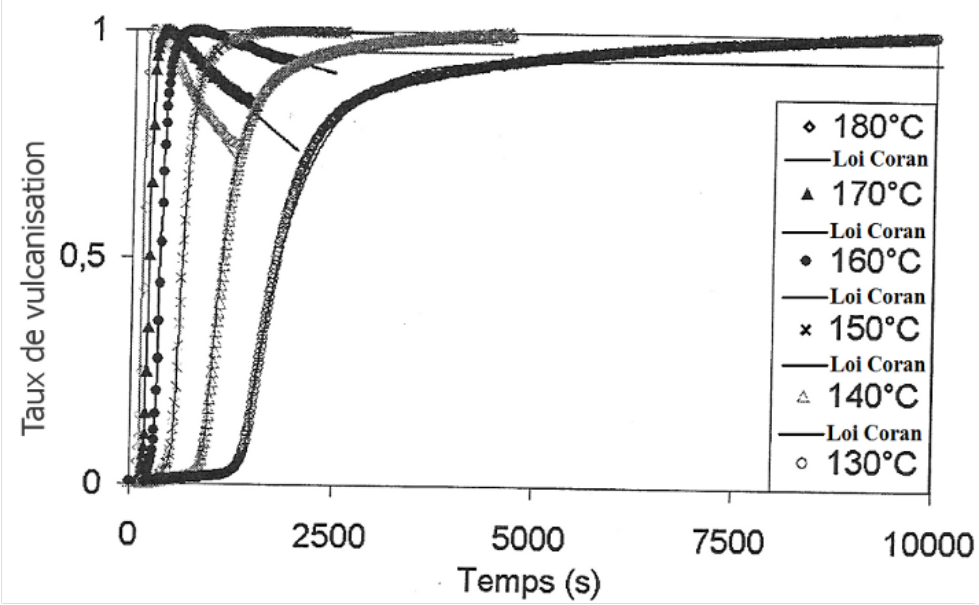


Figure 1.23 – *Confrontation entre mesure et modèle de Coran [38]*

1.2.2.2 Modèle semi-mécanistique

Différents auteurs [64, 65] proposent des modèles semi-mécanistiques qui permettent de décrire avec succès les phases de vulcanisation et de réversion. Le modèle semi-mécanistique proposé par Han et al. [64], considère le mécanisme réactionnel simplifié suivant :

$$S \xrightarrow{k_1} C_1 \tag{1.10}$$

$$S \xrightarrow{k_2} C_2 \xrightarrow{k_3} P \tag{1.11}$$

Où S représente le soufre disponible pour la formation de ponts. C_1 représente les ponts soufre stables (monosulfures et disulfures), qui sont formés par une réaction de vulcanisation de constante de vitesse k_1. C_2 représente les ponts soufre instables (polysulfures), qui sont formés par une réaction de vulcanisation de constante de vitesse k_2. P représente le produit de la réaction de réversion qui conduit à la disparition des ponts soufre instables, avec une constante de vitesse k_3. Cette réaction est considérée comme irréversible. En considérant une concentration initiale en soufre S_0, la proportion relative de chaque espèce et le degré d'avancement global α de la vulcanisation peuvent être définis par les équations (1.12) à (1.14) :

$$\bar{S} = \frac{S}{S_0} \tag{1.12}$$

$$\alpha_1 = \frac{C_1}{S_0} \tag{1.13}$$

$$\alpha_2 = \frac{C_2}{S_0} \tag{1.14}$$

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \tag{1.15}$$

Han et al. [64] font l'hypothèse que toutes les réactions sont d'ordre 1, et qu'elles ne démarrent qu'après un temps d'induction ti durant lequel aucun pont soufre n'est formé. Ce temps d'induction peut être décrit par une loi de type Arrhenius :

$$t_i = t_0 \exp \frac{E_i}{RT} \tag{1.16}$$

Où : t_0 et E_i sont déterminés expérimentalement à partir de la mesure du temps d'induction à différentes températures de réaction.

Au-delà du temps d'induction, le modèle cinétique est décrit par 3 équations (1.17) à (1.19) différentielles :

$$\frac{d\bar{S}}{dt} = -(k_1 + k_2)\bar{S} \tag{1.17}$$

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = k_1\bar{S} \tag{1.18}$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = k_2\bar{S} - k_3\alpha_2 \tag{1.19}$$

Où chaque constante de vitesse est décrite par une loi de type Arrhenius :

$$k_1 = A_1 \exp -\frac{E_1}{RT} \tag{1.20}$$

$$k_2 = A_2 \exp -\frac{E_2}{RT} \tag{1.21}$$

$$k_3 = A_3 \exp -\frac{E_3}{RT} \tag{1.22}$$

Han et al. [64] proposent une résolution analytique permettant le calcul de l'évolution du degré d'avancement global α dans le cas d'une réaction isotherme, au-delà de t_i (Par définition, α est nul pour $t < t_i$) :

$$\begin{aligned} \alpha = & \tfrac{k_1}{k_1+k_2}\{1 - \exp[-(k_1 + k_2)(t - t_i)]\} \\ & + \tfrac{k_2}{k_1+k_2-k_3}\{\exp[-k_3(t - t_i)] \\ & - \exp[-(k_1 + k_2)(t - t_i)]\} \end{aligned} \tag{1.23}$$

Han et al. [64], puis Ximei et Isayev [66] ont utilisé avec succès cette équation pour simuler la cinétique de vulcanisation-réversion isotherme de différents caoutchoucs, déterminée par des mesures rhéologiques.

1.2.2.3 Modèle phénoménologique

Le modèle cinétique phénoménologique le plus largement utilisé pour décrire l'évolution de α en fonction du temps et de la température est un modèle empirique, proposé par Isayev en 1987 [35, 67]. Il s'agit d'un modèle analytique discontinu, conçu spécialement pour ce type de réaction (Tableau 1.3). A une température de réaction donnée, pour des temps inférieurs au temps d'induction t_i (donné par l'équation 1.24) la valeur de α est constante et égale à 0. Au-delà, l'évolution de $\alpha(t)$ est donnée par l'équation 1.25. Parallèlement, l'évolution de la vitesse de réaction $\frac{d\alpha}{dt}$ peut être calculée pour chaque valeur de α, à l'aide de l'équation 1.29.

Le modèle phénoménologique de Kamal et Sourour, initialement proposé en 1973 [43] pour la modélisation de la cinétique de polymérisation de polymères thermodurcissables, est aussi régulièrement utilisé pour modéliser la vulcanisation (Tableau 1.3) : Il s'agit là encore d'un modèle discontinu pour lequel α est nul pour des temps $0 < t < t_i$; le temps d'induction étant modélisé de la même manière que pour le modèle d'Isayev (équation 1.24). Cependant, contrairement au modèle d'Isayev, l'évolution de $\alpha(t)$ au-delà de t_i est donnée par une relation différentielle (équation 1.26) qui doit être intégrée (équation 1.28).

Par ailleurs, bien que ce ne soit pas le cas dans la très grande majorité des travaux publiés sur le caoutchouc [59], ce modèle peut aussi être appliqué pour une modélisation continue des phases d'induction et de vulcanisation. Nous y reviendrons au chapitre 2.

Phase d'induction : Modélisation du temps d'induction t_i
avec $\alpha = 0$ pour $0 < t < t_i$

$$t_i = t_0 \exp(\frac{E_i}{RT}) \tag{1.24}$$

Phase de vulcanisation : Modélisation de l'évolution du degré d'avancement α
pour $t \geq t_i$

Modèle d'Isayev	*Modèle de Kamal et Sourour*
$\alpha(t) = \frac{k(t-t_i)^n}{1+k(t-t_i)^n}$ (1.25)	$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + \alpha^m k_2)(1-\alpha)^n$ (1.26)
$k = A \exp(-\frac{E}{RT})$ (1.27)	$\alpha(t) = \int_{t_i}^{t} \frac{d\alpha}{dt}\, dt$ (1.28)
$\frac{d\alpha}{dt} = (\alpha^{\frac{n-1}{n}}(1-\alpha)^{\frac{n+1}{n}} n A^{\frac{1}{n}}) \exp(-\frac{\frac{E}{n}}{RT})$ (1.29)	$k_1 = A_1 \exp(-\frac{E_1}{RT})$ (1.30)
	$k_2 = A_2 \exp(-\frac{E_2}{RT})$ (1.31)

Table 1.3 – *Equations des Modèles d'Isayev et de Kamal-Sourour*

1.3 Assemblages caoutchouc-métal

1.3.1 Notions sur les théories d'adhésion

Il faut tout d'abord différencier l'adhésion de l'adhérence. L'adhésion correspond à l'ensemble des phénomènes physiques et/ou chimiques qui prennent naissance lorsque deux surfaces sont mises en contact. Une interaction se produit alors à l'interface adhésif/substrat et plusieurs mécanismes se produisent en même temps. Par contre, le terme adhérence définit la force ou l'énergie nécessaire pour rompre un joint de colle et donc l'assemblage ; il correspond donc non seulement à l'adhésion mais aussi à la dissipation de l'énergie dans le volume des matériaux lors de la sollicitation du joint collé [68].

Les principaux mécanismes d'adhésion ont été étudiés depuis plusieurs années [69–72]. Divers mécanismes ont été exposés dans la littérature et sont détaillés dans cette

partie. Toutefois il est important de noter qu'à l'heure actuelle, il n'y a pas de mécanisme universel permettant d'expliquer tous les cas d'assemblage par collage ; plusieurs mécanismes combinés sont susceptibles d'intervenir pour expliquer un même type d'assemblage.

1.3.1.1 Théorie mécanique

Mac Bain et Hopkins ont proposé une théorie d'adhésion mécanique en 1925 [73]. Leurs travaux concernent notamment le collage du bois. Dans ce cas l'adhésion est assurée par ancrage mécanique de l'adhésif polymère qui pénètre dans les microcavités et irrégularités des substrats avant solidification (Figure 1.24). Un bon ancrage mécanique nécessite une rugosité optimale des surfaces et dépend à la fois de la viscosité de l'adhésif et de la mouillabilité du substrat. Ce mécanisme est impliqué essentiellement dans le cas de matériaux poreux ou rugueux.

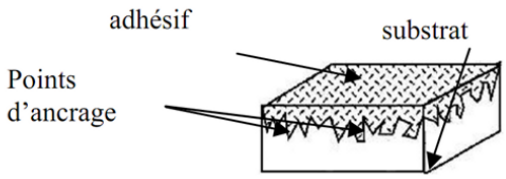


Figure 1.24 – *Modèle de l'ancrage mécanique [74]*

1.3.1.2 Théorie chimique

Cette théorie considère la formation de liaisons chimiques, résultant d'interactions fortes intermoléculaires ou interatomiques (par exemple de type covalente ou ionique) entre la surface du substrat et le polymère [2]. Le collage du caoutchouc sur certains métaux est un exemple bien identifié de ce type de liaison. Ces interactions, très fortes, conduisent à une adhésion résistante (voir par exemple Figure 1.25).

Des agents de couplage sont parfois utilisés pour favoriser la formation de ce type de liaison entre l'adhésif et la surface du substrat. Ce mécanisme ne s'applique qu'à quelques cas particuliers d'adhésion.

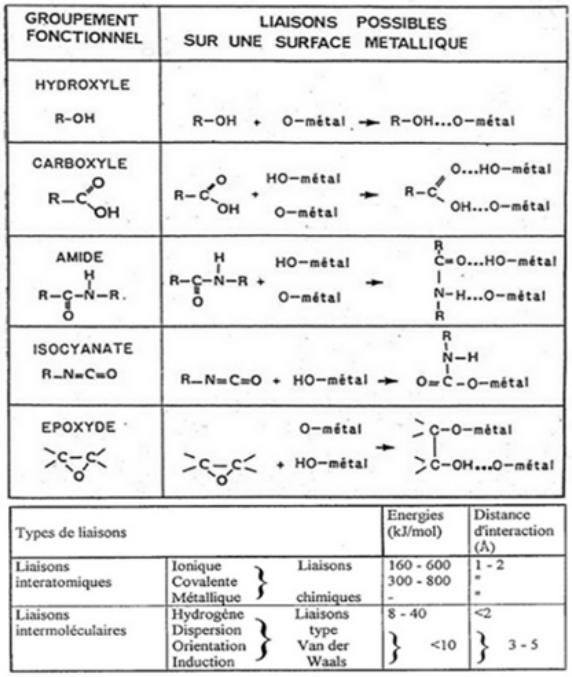


Figure 1.25 – *Exemples d'interactions entre les groupements fonctionnels et un métal. Énergies des différentes interactions [75]*

1.3.1.3 Théorie de la diffusion

La théorie de la diffusion a été proposée par Voyustkii [76] pour décrire l'adhésion de deux blocs de polymères de même nature ("auto-adhésion"). L'assemblage est dû à la mobilité de segments moléculaires à travers l'interface ; l'interpénétration des chaînes de polymères assure l'adhésion. Les auteurs introduisent la notion d'interphase ou de zone de transition (Figure 1.26).

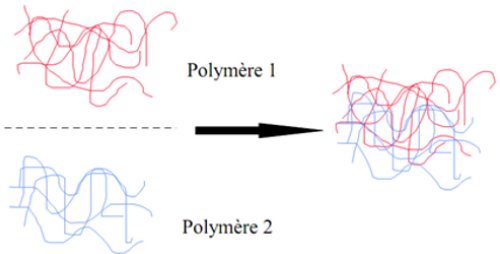


Figure 1.26 – *Interdiffusion de chaînes à l'interface entre deux polymères d'après [77]*

Il faut noter que cette théorie ne peut s'appliquer que pour des matériaux ayant une compatibilité et une mobilité suffisante de leurs macromolécules ou de segments moléculaires, c'est-à-dire essentiellement les polymères. L'emploi d'agents de couplage permet dans certains cas d'obtenir ce type d'assemblage.

1.3.1.4 Théorie thermodynamique

Cette théorie a été initiée par Sharpe et Schonhorn [78]. Selon cette théorie les interactions interatomiques et intermoléculaires faibles et le mouillage du substrat par la colle constituent la base de l'adhésion. En effet, les colles étant mises en œuvre à l'état liquide dans la plupart des cas, il est nécessaire de considérer leur étalement sur la surface de contact.

L'apparition de cette théorie a entrainé de nombreuses modifications dans le milieu des adhésifs, car elle a mis en évidence l'importance de la structure et de la composition physico-chimique des surfaces des matériaux mis en contact. Parmi ces modifications, nous pouvons noter l'apparition des traitements de surface, des primaires d'adhésion et la modification chimique des adhésifs [79].

1.3.1.5 Le mouillage

Le phénomène de mouillage traduit l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur la surface d'un substrat. La qualité de l'adhésion dépend du contact entre l'adhésif et les solides devant être assemblés. Le mouillage entre liquide (adhésif) et solide (substrat) est donc primordial [80]. Toutefois, l'étude du mouillage nécessite l'introduction de plusieurs notions [81, 82].

L'angle de mouillage ou de contact θ représente l'étalement plus ou moins prononcé de la goutte d'un liquide déposé à la surface d'un solide (Figure 1.27). Cet angle caractérise quantitativement le degré de mouillage. Lorsque cet angle est égal à 0 °, on dit que le liquide mouille totalement la surface du substrat.

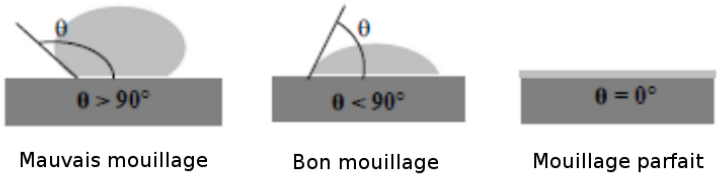


Figure 1.27 – *Représentation schématique des états de mouillage en fonction de l'angle de contact [81]*

On peut ainsi calculer une énergie libre de surface γ, également appelée tension superficielle, qui correspond au travail à fournir pour augmenter la surface d'un com-

posé :

$$\gamma = \frac{dW}{dS} \tag{1.32}$$

Lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur un solide, celle-ci va s'étaler jusqu'à atteindre un état d'équilibre, caractérisé par l'angle de contact liquide/solide (Figure 1.28) et décrit par l'équation d'Young.

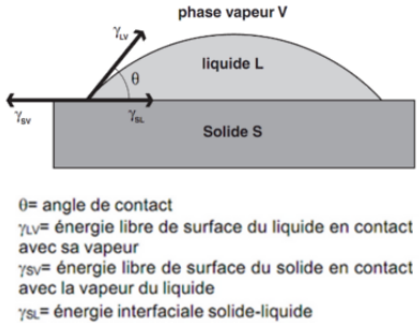


Figure 1.28 – *Etalement d'une goutte sur un substrat solide*

L'équation d'Young s'écrit :

$$\gamma_S V = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} * \cos(\theta) \tag{1.33}$$

Enfin, Dupré [83] définit une énergie d'adhésion W_a, également appelée énergie de Dupré en tenant compte du fait qu'il y a création d'une énergie libre interfaciale et perte d'énergie de cohésion lors de l'étalement de la goutte.

$$W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \tag{1.34}$$

1.3.2 Les surfaces métalliques et leurs traitements

La préparation de surface (Figure 1.29) [84] est une phase essentielle dans le procédé d'adhérisation. Elle a pour premier objectif d'éliminer les contaminants et les couches superficielles de faible cohésion (agents de démoulage, composés de faible masse moléculaire, oxydes fragiles, résidus de corrosion...) [85]. Des traitements plus poussés peuvent permettre de modifier la chimie de surface afin d'augmenter la tension superficielle ou de favoriser la création de liaisons chimiques avec l'adhésif. Ce dernier doit être appliqué peu de temps après le nettoyage afin d'éviter la recontamination de la surface.

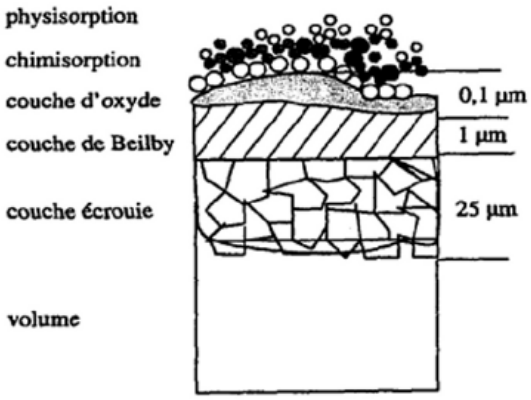


Figure 1.29 – *Microstructure de la surface d'un métal [84]*

Il y a eu beaucoup d'études sur le collage qui traitent de la préparation des substrats [86–88]. Toutes ces études soulignent la nécessité d'avoir une surface propre en vue d'obtenir une bonne adhésion. Le choix du traitement de surface est fonction des substrats, de l'adhésif et des performances recherchées. Les paragraphes suivants décrivent brièvement les principaux traitements de surfaces physiques ou chimiques existants.

1.3.2.1 Le dégraissage

Le dégraissage est à la base de tous les traitements de surface. Son objectif est d'éliminer les matières grasses et également les poussières et autres agents formant une couche intermédiaire de faible cohésion. Il existe deux grands types de dégraissage chimique : le dégraissage par voie solvant et le dégraissage alcalin.

Le dégraissage par voie solvant élimine les contaminations graisseuses sans attaquer le matériau de base [88–90]. Le choix du solvant est fortement déterminé par les conditions de sécurité et d'environnement. Les solvants non halogénés sont inflammables et relativement toxiques, les solvants halogénés ne sont pas inflammables mais présentent une certaine toxicité. Ce traitement peut être réalisé selon différentes méthodes. On peut utiliser simplement des tissus propres imprégnés de solvant [91], ou on peut également réaliser le traitement par immersion, par aspersion ou encore en phase vapeur [16].

Les dégraissants alcalins sont les plus couramment utilisés, en raison de leur efficacité et de leur faible prix [92, 93]. Toutefois il ne faut pas négliger l'importance des effluents liquides polluants qui émanent de ces bains.

Le dégraissage doit être impérativement suivi d'un rinçage. L'utilisation d'eau déminéralisée ou distillée est recommandée. La pièce doit être rincée dès sa sortie du bain de préférence à l'eau chaude.

1.3.2.2 Traitement mécanique

Le traitement mécanique consiste le plus souvent à faire une abrasion ou une projection de particules fines à la surface du substrat.

a. ***L'abrasion***

Ce traitement consiste à frotter manuellement ou mécaniquement avec un papier de verre la surface de collage [91]. L'abrasion comme le sablage, nécessite l'utilisation d'un soufflage ou d'ultrasons pour enlever les particules résiduelles inhérentes au traitement [94].

b. ***Le sablage***

Le sablage est généralement préféré en milieu industriel parce qu'il est plus efficace, plus reproductible et que la plus grande partie des produits de l'abrasion sont emportés par le jet d'abrasif. L'équipement présenté sur la Figure 1.30 consiste en une machine de sablage alimentée en air comprimé. L'abrasif, stocké dans un réservoir est projeté sur la surface à traiter.

Figure 1.30 – *Cabine de sablage pour le traitement des petites pièces*

Sur la Figure 1.31 on présente le principe de ce traitement qui consiste à projeter des fines particules de tailles et de composition contrôlée sur la surface du substrat à une certaine pression, un angle de projection donné, une certaine distance, un certain diamètre de buse et pendant un temps donné [95, 96].

Le choix de l'abrasif dépend de la surface à traiter. Les particules projetées peuvent être des billes de verre ou du corindon (Al_2O_3). L'abrasif le plus utilisé est le co-

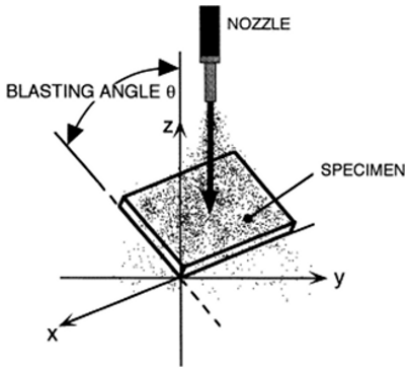


Figure 1.31 – *: Principe du traitement par sablage [95]*

rindon. Les grains, de taille variable (env. 80 à >700 μm), ont des arêtes vives. La granulométrie et le diamètre influencent les propriétés mécaniques des assemblages [97]. Ce procédé permet d'augmenter la rugosité par la déformation de la surface du substrat lors de l'impact des particules.

Le sablage permet d'augmenter d'environ 50% les propriétés d'adhésion initiales par rapport à un dégraissage seul. La plus forte amélioration s'obtient par sablage au corindon. Les billes de verre augmentent aussi l'adhésion, mais dans une moindre mesure [98]. Par ailleurs, il est déconseillé de sabler un substrat polymère renforcé par des fibres de carbone. En effet, les fibres à la surface sont dégradées, cassées et n'assurent plus leur rôle de répartition de contrainte [90].

1.3.2.3 Traitement chimique

Ce sont les traitements les plus utilisés à l'heure actuelle pour la préparation de surface [99, 100]. Par contre, ils sont remis en cause notamment du fait de leur impact environnemental. Cependant des solutions sont développées pour répondre aux nouvelles exigences réglementaires.

Le décapage chimique permet l'élimination des couches d'oxyde fragilisées [101], polluées ou peu actives qui se trouvent à la surface d'un substrat métallique. L'attaque chimique en bains acides permet d'éliminer les oxydes formés spontanément et régénère d'autres oxydes plus adhérents et donc plus résistants [93]. L'épaisseur de la nouvelle couche d'oxyde, ainsi que sa rugosité (à l'échelle du nm) dépendent de la solution acide utilisée [27]. L'accrochage mécanique est souvent amélioré et la mouillabilité est aussi modifiée.

Il existe une grande variété de solutions acides utilisées pour le décapage. Citons par

exemple les acides sulfuriques, chlorhydriques, sulfochromiques, phosphoriques [17]. Le décapage peut se faire par aspiration ou par immersion (le procédé le plus utilisé).

Plusieurs études ont montré qu'une attaque chimique du substrat métallique permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques d'un collage [2, 102]. Le décapage chimique est peu utilisé pour les matières plastiques. Pour ces dernières, on a principalement recours aux voies physiques (sablages, ponçages...).

D'une manière générale, le traitement de surface doit être choisi en fonction des substrats à encoller et de l'adhésif à mettre en œuvre, mais également en fonction des contraintes auxquelles sera soumis l'assemblage.

Nous résumons sur l'organigramme ci-dessous (Figure 1.32) les séquences possibles des opérations de traitement de surface :

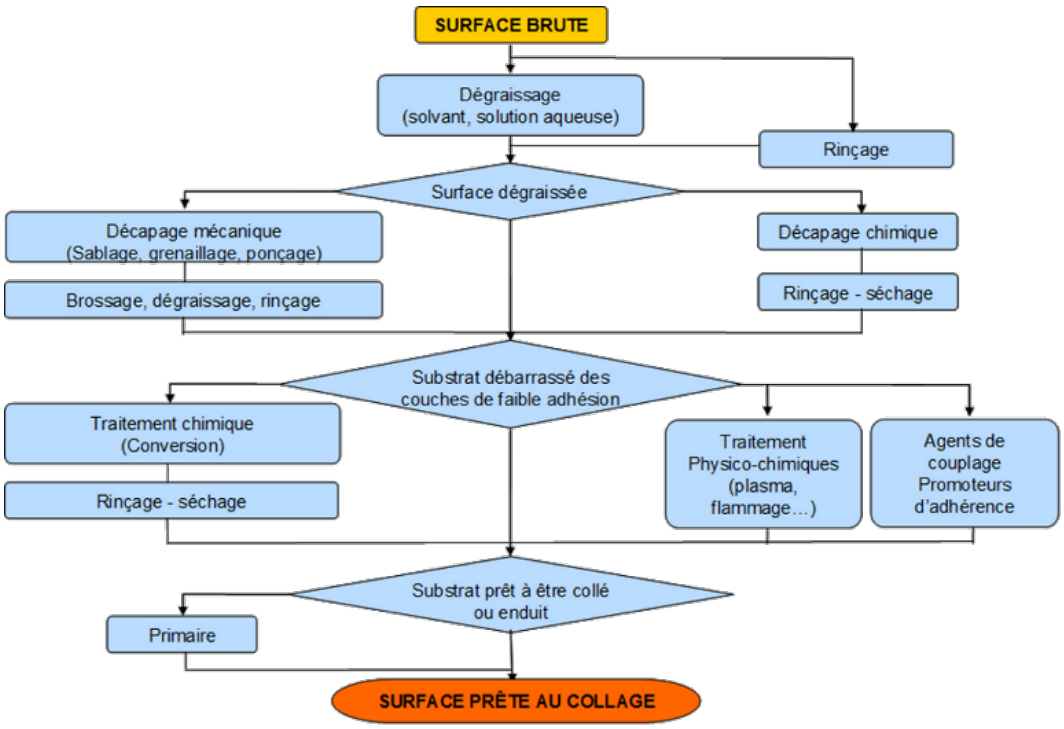


Figure 1.32 – *Organigramme des traitements de surfaces*

Lors de notre étude nous utiliserons le dégraissage solvant et le sablage comme traitement pour la préparation de surface des inserts métalliques. Le choix de ce mode de préparation de surface est dû à la commodité de mise en œuvre et la disponibilité du matériel nécessaire à sa réalisation.

1.3.3 Processus d'adhérisation

La compréhension des mécanismes mis en jeux dans le procédé d'adhérisation ("vulcanization bonding process") reste limitée [27]. Comme nous l'avons décrit précédemment, il consiste à mouler et vulcaniser un mélange caoutchouc cru sur une surface métallique enduite d'une couche d'adhésif. L'assemblage collé caoutchouc–métal est donc obtenu en une seule étape. Contrairement aux techniques de collage post vulcanisation ("post vulcanization bonding"), le procédé d'adhérisation permet une plus grande flexibilité en termes de formes et d'inserts métalliques.

1.3.3.1 Phénomènes physico-chimiques

Du point de vu physicochimique, le mécanisme mis en jeux lors de la formation du joint collé entre le caoutchouc et le métal est particulièrement complexe, avec des phénomènes de diffusion, de chimiesorption et différentes réactions en masse et interfaciales [27].

Sur la Figure 1.33 nous avons résumé une vision schématique généralement admise de l'interface dans le cas d'une surface métallique enduite d'une couche de primaire d'adhésion et d'une couche d'adhésif. L'épaisseur totale de ces deux couches est généralement inférieure à $50\mu m$.

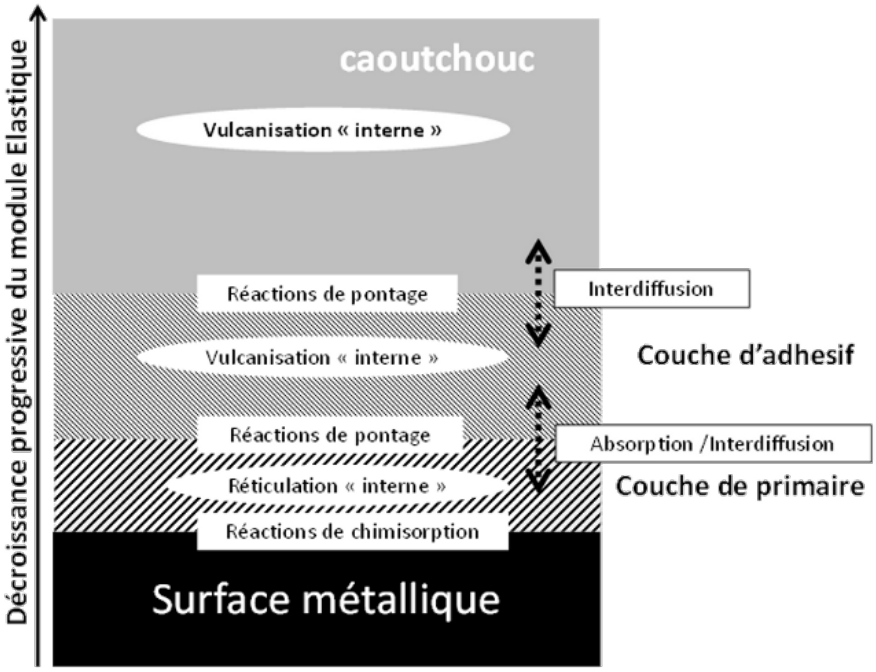


Figure 1.33 – *Schéma du principe du processus adhérisation*

Sur ce schéma simplifié, on observe d'une part les réactions en masse des différents composants (caoutchouc, primaire d'adhésion et adhésif) et d'autre part les réactions de pontage aux 3 interfaces : chimisorption à l'interface primaire métal et pontages aux interfaces primaire/adhésif et adhésif/caoutchouc.

Chacune des trois couches lors du processus d'adhérisation (primaire, adhésif, caoutchouc) réticule ou durcit sous l'effet de la chaleur [103]. La source de cette réticulation, est la présence soit d'une résine réactive ou l'ajout d'agents de réticulation extérieurs. Cette cuisson augmente la masse molaire et la force cohésive de chaque couche [104]. En outre, chaque couche subit des réactions avec les couches qui lui sont adjacentes. Ces réactions "intercouches" sont suscitées par les mêmes ingrédients chimiques qui permettent aux pontages internes de se produire [105, 106].

La première « liaison » dans une adhérisation du caoutchouc sur le métal est celle du primaire sur l'interface métallique. En effet, la résine organique présente dans le primaire réagit avec les oxydes métalliques de la surface du métal pour former des liaisons chimiques fortes (liaisons covalentes). Ce type de réaction est appelée chimiesorption [107].

Le deuxième maillon entre le caoutchouc et le métal lors de l'adhérisation se situe à l'interface entre le primaire et l'adhésif. Les agents de réticulation dans la couche d'adhésif migrent et diffusent dans le primaire durant la vulcanisation et forment des liaisons chimiques [108]. La compatibilité des polymères présents dans l'adhésif et le primaire renforcent leurs liaisons.

La dernière liaison présente entre le caoutchouc et le métal est l'interface entre l'adhésif et le caoutchouc. Les promoteurs d'adhésion et les agents de réticulation diffusent également dans le caoutchouc lors de la vulcanisation et forment des liaisons chimiques entre le caoutchouc et l'adhésif [109, 110]. Les liaisons qui s'étendent à travers les couches de l'assemblage sont appelées « pontages » (crossbridges) pour les différencier de la vulcanisation du caoutchouc [111]. Par ailleurs, le soufre présent dans le caoutchouc diffuse lui aussi dans la couche d'adhésif et contribue à former des pontages entre le caoutchouc et l'adhésif [112].

Quant à la notion d'interdiffusion entre les couches, elle correspond en fait à deux phénomènes différents :

- La diffusion des chaînes macromoléculaires qui se produit vraisemblablement sur des distances très faibles.

– La diffusion des agents de vulcanisation/réticulations contenus dans les couches d'adhésif et de primaire d'adhésion. Il s'agit alors de petites molécules qui peuvent potentiellement diffuser sur des distances relativement importantes par rapport à l'épaisseur des couches.

Cette diffusion des agents de vulcanisation/réticulation joue un rôle important, en particulier à l'interface adhésif-caoutchouc. En effet, Lindsay [111] rappelle que la clé d'un assemblage collé caoutchouc-métal de bonne qualité est liée à la formation d'un gradient de module élastique entre le métal et le caoutchouc. Cela nécessite la formation d'une interphase de caoutchouc de haut module élastique, au voisinage de la couche d'adhésif. Lindsay estime l'épaisseur de cette couche à $15-20\mu m$. Bien que cela ne soit pas décrit dans la littérature de manière explicite, on comprend alors intuitivement que cette couche de caoutchouc "sur-réticulée" ne peut être obtenue que par la diffusion-réaction d'agent de vulcanisation présents initialement dans la couche d'adhésif, vers le caoutchouc.

1.3.3.2 Chimie des adhésifs utilisés

Les adhésifs et primaires utilisés dans le procédé d'adhérisation sont des formulations commerciales dont la composition exacte est inconnue pour les utilisateurs. Néanmoins, l'étude des brevets très nombreux dans ce domaine [27] permet d'avoir une idée des compositions types.

Les deux couches contiennent généralement un ou des polymères halogénés permettant d'obtenir un film et des agents réactifs. Pour les primaires, il s'agit généralement de résines phénoliques et, pour les adhésifs, de benzoquinone dioxime avec éventuellement d'autres agents secondaires. Les figures (Figure 1.34 et Figure 1.35) montrent les réactions de vulcanisation typiques de ces deux systèmes.

Le mécanisme de vulcanisation par les agents phénoliques fait intervenir les halogènes du polymère (noté X = Cl, Br ...) et un catalyseur acide. La molécule phénolique se comporte comme un agent bifonctionnel aux interfaces primaire/adhésif et adhésif/caoutchouc (1.34).

Dans le cas du benzoquinone dioxime (Figure 1.35), il faut d'abord qu'une oxydation se produise pour former du para-dinitrosobenzene, qui va ensuite réagir avec le polymère. D'après certains brevets [27], il semble que de nombreux adhésifs contiennent à la fois du benzoquinone dioxime et du poly(para dinitrosobenzene). En effet, le para-

dinitrosobenzene polymérise spontanément [113]. Lors du procédé d'adhérisation, il doit donc y avoir dépolymérisation avant que le para-dinitrosobenzene puisse réagir, ce qui limite aussi les possibilités de diffusion vers le caoutchouc. On comprend donc intuitivement l'intérêt de former du para-dinitrosobenzene in situ, à partir de benzoquinone dioxime.

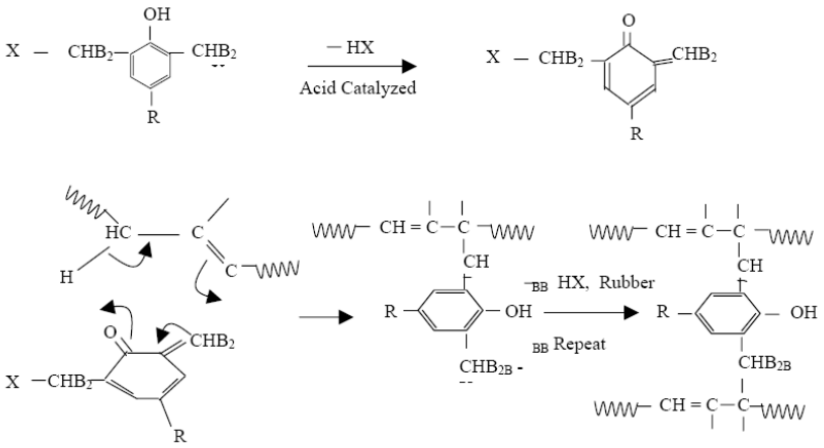


Figure 1.34 – *Réaction de vulcanisation avec une résine phénolique [114]*

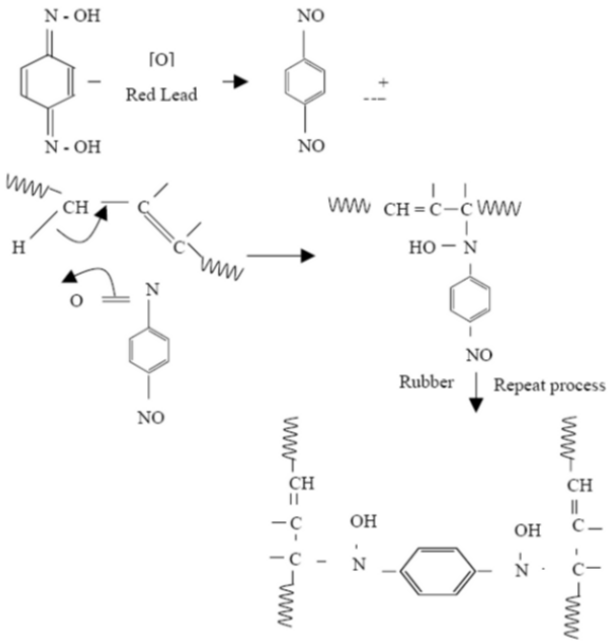


Figure 1.35 – *Réaction de vulcanisation par le benzonquinone dioxime [114]*

1.3.4 Caractérisation mécanique de l'adhérisation

La résistance mécanique de l'assemblage est souvent considérée comme le critère essentiel de la qualité d'une adhérisation. Pour cela une question se pose, comment caractériser la résistance mécanique de l'assemblage réalisé, comment quantifier la fiabilité du collage ?

Dans ce qui suit, nous proposons un rappel sur les mécanismes de rupture, puis nous décrivons les tests mécaniques qui permettront d'évaluer la qualité et les propriétés à la rupture de nos assemblages.

1.3.4.1 Mode de rupture des assemblages adhérisés

La rupture peut être définie par la séparation de deux corps initialement solidaires, ou la séparation de parties d'un corps formant initialement une seule entité [115]. La fissuration est le plus souvent amorcée à partir d'une entaille ou d'un défaut préexistant [116]. La vitesse de propagation de la fissure et son aspect dépendent des propriétés des matériaux, des contraintes internes au système et de celles exercées sur celui-ci par le milieu extérieur (température, forces appliquées...), de la géométrie des solides [117, 118]. L'énergie dépensée pour créer une fissuration dans un corps est appelée « énergie de cohésion ». on parle d'énergie d'adhésion ou « d'énergie de décohésion interfaciale » dans le cas de séparation de deux corps distincts [119]. Les mouvements possibles des lèvres de la fissure, décrits par Irwan [120], sont des combinaisons de trois modes de fissuration indépendants (Figure 1.36) :

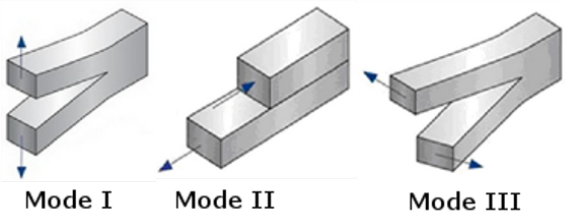


Figure 1.36 – *Représentation des modes de fissuration*

- Le mode I, également appelé mode par ouverture, correspond à un écartement relatif des deux surfaces de la fissure par ouverture angulaire.
- Le mode II, fait référence à un cisaillement plan.
- Le mode III, appelé mode de cisaillement anti-plan, correspond à un glissement transversal des deux surfaces de la fissure, en sens opposés, mais cette fois dans

une direction parallèle au front de la fissure.

C'est en mode I que la résistance à la fracture de l'ensemble collé est la plus faible. D'après l'hypothèse formulée par Gent [121] et Piggott [122], la rupture passe probablement en mode I dans tous les essais.

Dans le cadre de nos travaux, nous étudions l'adhérisation des assemblages asymétriques de diverses assemblages de matériaux élastomère/adhésif polymère/alliage d'acier (ou d'aluminium). Ainsi, dans les paragraphes suivants, après avoir traité de façon générale quelques éléments de la mécanique de la rupture, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la rupture d'assemblages adhérisés.

1.3.4.2 Caractérisation mécanique des pièces adhérisées

Les assemblages collés peuvent être sollicités de différentes manières : ceux qui provoquent la rupture de l'éprouvette (essais destructifs) et les contrôles déclarés non destructifs. Les tests non destructifs, comme l'échographie, la tomographie, permettent de mettre en évidence des défauts enfouis dans la colle ou à l'interface, mais ne permettent pas de vérifier la bonne adhésion [123].

Il existe de nombreux types d'essais qui permettent d'évaluer les performances et la durabilité des systèmes collés (Figure 1.37) [124]. Ils ne mettent pas tous en jeu les mêmes sollicitations. Ces tests permettent de connaître les lois de comportement du système, ainsi que le type de rupture du joint de colle. L'analyse mécanique de ces tests permet d'avoir accès soit au module de cisaillement et des contraintes associées, comme pour le test de cisaillement-plan [125] ou le test de torsion/cisaillement [126, 127], soit accès à l'énergie d'adhésion apparente du système, comme pour le test de pelage [124, 128].

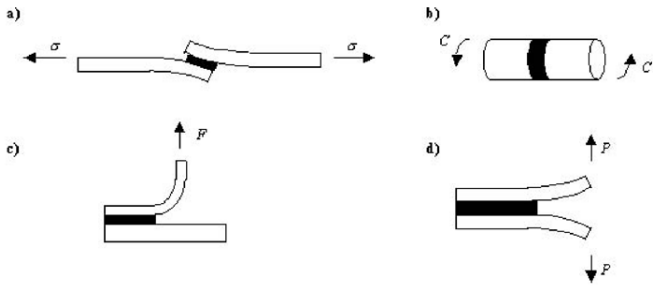


Figure 1.37 – *Schéma simplifiés des tests d'assemblages collés a) cisaillement/plan, b) torsion/cisaillement, c) pelage, d) clivage*

Le test de cisaillement plan, quoique simple et rapide, provoque une déformation importante des substrats, rendant l'analyse mécanique complexe [129]. Ce test est satisfaisant pour faire des mesures comparatives ou des vérifications de procédés, mais ne permet pas une analyse fine des propriétés de l'assemblage collé [130]. On préfèrera le test de torsion qui n'engendre pas (ou très peu) de déformation plastique des substrats [131]. Le test de pelage concerne les assemblages avec présence d'au moins un substrat souple (caoutchouc), ceci est le cas de notre étude. C'est pourquoi nous allons présenter une description plus détaillée du test de pelage et des modes de ruptures qui peuvent en résulter.

1.3.4.3 Test de Pelage

Il existe plusieurs tests d'adhésion, plus ou moins fiables, qui se prêtent à l'étude de la résistance des assemblages collés (traction, torsion, cisaillement, clivage...). Le type de sollicitation imposé peut influer sur la résistance mesurée. Le choix de l'essai dépendra de la nature des matériaux en contact. Si au moins l'un des matériaux est suffisamment souple, l'essai de pelage, le plus utilisé dans l'industrie, paraît le plus facile à mettre en œuvre et le mieux adapté pour tester la résistance au décollement d'un assemblage adhérisé.

Le test de pelage est largement utilisé pour l'étude de l'adhésion des matériaux viscoélastiques (caoutchouc, thermoplastique, etc....) sur des substrats rigides [93, 121, 132–134] .

Dans le cas de l'adhérisation d'éprouvettes caoutchouc/métal, le test de rupture standard utilisé (norme ASTM D429-99, Figure 1.38) pour caractériser le comportement mécanique et l'adhérence des assemblages a évolué au cours des années. Cette norme comporte différentes méthodes (Figure 1.38).

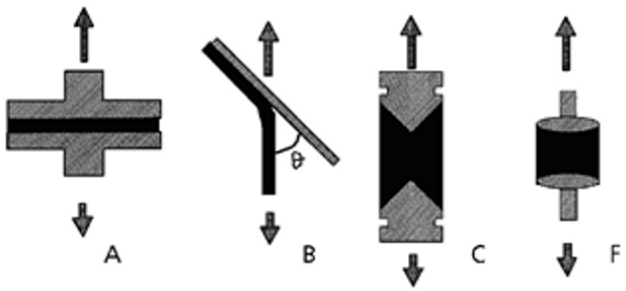


Figure 1.38 – *Norme ASTM D429, vue de coupe des spécimens*

Le test de pelage qui correspond à la méthode B de la norme ASTM 429-99 (ou encore ISO 813-97) est couramment utilisé et simple à mettre en place, il permet aussi un contrôle continu de l'adhésion et le calcul de l'énergie globale d'adhésion. Une éprouvette type de la norme (ISO 813) est représentée sur la Figure 1.39.

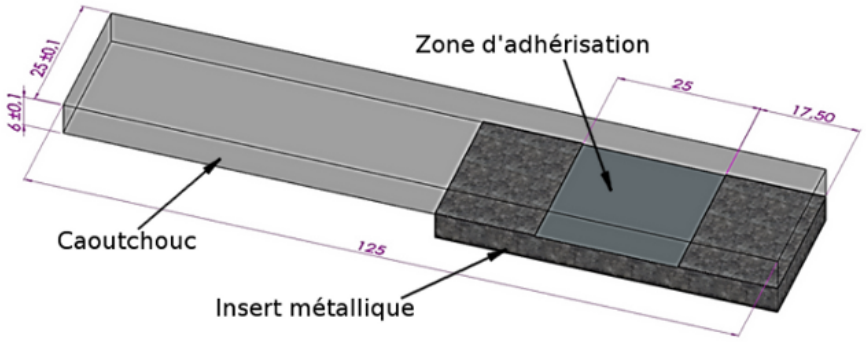


Figure 1.39 – *Éprouvette normalisée pour l'essai de pelage*

Elle comporte une bande en caoutchouc de dimension (125x25x6mm), le substrat rigide et la zone de colle de longueur 25mm et de même largeur que la bande en caoutchouc est disposée selon le schéma de la Figure 1.39.

Le test de pelage consiste à mesurer l'intensité de la force $\overrightarrow{P}$, requise pour détacher une bande de caoutchouc, de largeur b, adhérisée à un substrat rigide. Le test s'effectue la plupart du temps, à angle θ de pelage et vitesse fixés (Figure 1.40).

Historiquement, deux voies théoriques d'analyse du test de pelage ont été développées. D'abord une approche mécanique de calcul des contraintes développée par Spies [135] dans le cas du pelage à 90°et puis généralisée à d'autres angles par Kaelbe [136–138]. Dans cette approche, on peut faire des hypothèses plus ou moins simplifiées sur les caractéristiques.

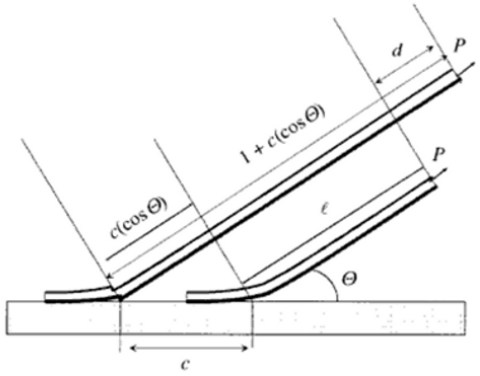


Figure 1.40 – *Schéma du principe du test de pelage [84]*

La deuxième alternative est une approche énergétique développée essentiellement par Kendall [139–141]. Cette approche se repose sur le principe d'un bilan énergétique afin de déterminer l'énergie de séparation du système [142].

1.3.4.4 Les types de ruptures

Un assemblage adhérisé caoutchouc/métal peut être considéré comme une «chaîne» d'éléments qui assemble le caoutchouc et le métal. Toute chaîne possède la résistance de son maillon le plus faible. Il s'ensuit donc que, quand une rupture entre le caoutchouc et une partie métallique a lieu, elle apparaît généralement dans la section la plus faible de l'assemblage. La grande majorité des ruptures peuvent être attribuées à une ou plusieurs des désignations (ASTM) suivantes [17] :

– **Rupture dans le caoutchouc** (*rubber failure* : R)
  Dans ce type de rupture (Figure 1.41), la rupture se produit dans le caoutchouc. C'est le mode de rupture désiré, il implique que le collage est intact et qu'il est plus résistant que le caoutchouc. Le résultat de ce type de rupture est exprimé en pourcentage (%) du caoutchouc recouvrant la surface collée. Différentes épaisseurs du caoutchouc peuvent être observées, ce qui nécessitera, parfois, une analyse microscopique.

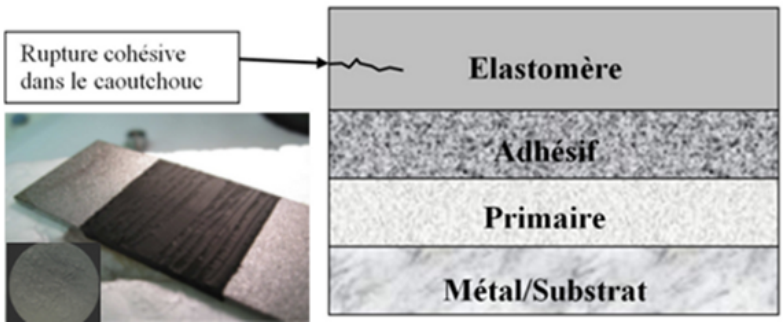


Figure 1.41 – *Schéma de rupture « R » et exemple réel*

– **Rupture à l'interface caoutchouc-adhésif** (*rubber to cement failure : RC*)
  Ici (Figure 1.42), la colle reste d'un côté du substrat (par exemple, le métal) et ressemble à un film dur et noir. Si on utilise un crayon et qu'on écrit légèrement sur la surface de rupture, le crayon laisse une marque. Il n'y aurait pas de marque dans le cas où il y a présence de caoutchouc.

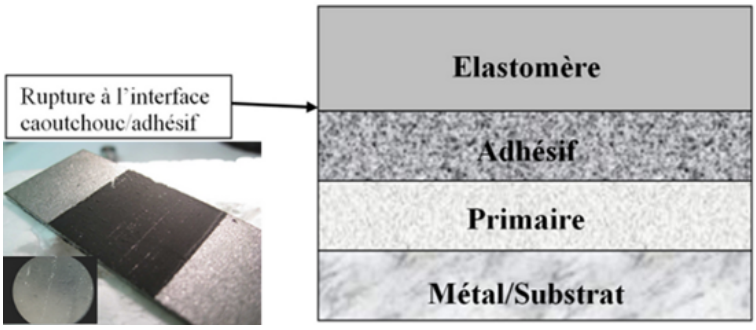


Figure 1.42 – *Schéma de rupture « RC » et exemple réel*

– **Rupture à l'interface adhésif-métal** (*cement to metal failure : CM*)
Dans ce cas (Figure 1.43), l'adhésif avec le primaire (en supposant un système à deux couches) se détache du métal laissant le métal nu et relativement propre. Si le primaire est d'une couleur différente de la colle (comme c'est habituellement le cas), on peut voir le primaire sur le côté du caoutchouc de la zone collée. Ce type de défaillance est plus facile à identifier que celui de type RC en raison de la différence de couleur entre les couches. En cas de la rupture RC, il y a souvent un adhésif noir sur un composé de caoutchouc noir.

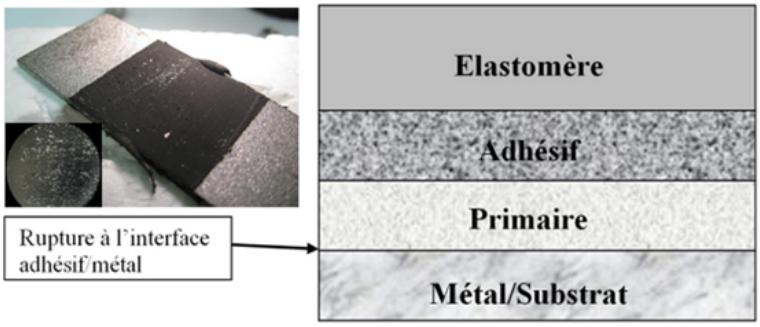


Figure 1.43 – *Schéma de rupture « CM » et exemple réel*

1.4 Comment caractériser le procédé d'adhérisation

Le procédé d'adhérisation est le lieu de plusieurs phénomènes couplés. Le processus d'adhérisation est un mécanisme très complexe et jusqu'à aujourd'hui il est assez mal connu. Pour essayer d'expliquer et d'analyser ce procédé les auteurs [133, 142–145] utilisent différentes approches et théories.

1.4.1 Approche macroscopique globale

Une des approches généralement utilisées (que nous appellerons « *approche globale* ») pour étudier l'adhérisation consiste à réaliser des moulages d'éprouvettes adhérisées caoutchouc-métal et d'analyser les ruptures obtenus et l'effet des paramètres d'adhérisation sur ces ruptures.

Ansarifar [107] a réalisé des éprouvettes adhérisées lors du moulage. Il a utilisé un test de pelage à 90° à température ambiante (∼23°C) et sous une charge constante (Figure 1.44) pour étudier le rôle des primaires d'adhésion dans une adhérisation caoutchouc-polyamide 6,6.

Figure 1.44 – *Test de pelage à charge constante : angle de pelage 90° C, charge de 216 à 483 N*

Il a observé des ruptures cohésives dans le primaire et dans le caoutchouc (Figure 1.45), alors qu'en ajoutant un adhésif la rupture était cohésive dans le caoutchouc et la force de pelage enregistrée sensiblement améliorée.

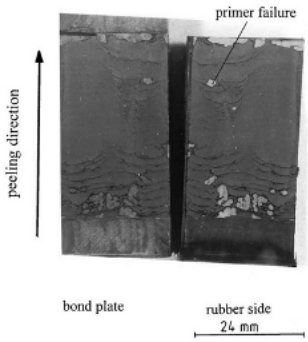


Figure 1.45 – *Faciès typique de la rupture lors d'un test de pelage*

Ansarifar [132] a utilisé le même type de test de rupture pour étudier les propriétés des moulages adhérisés d'éprouvettes de caoutchouc avec différents substrats d'acier, d'aluminium et de polyamide 6,6. Les résultats de tests préliminaires ont montré que

les alliages d'aluminium et le PA 6,6 peuvent remplacer l'acier dans des applications d'adhérisation de caoutchouc-métal sans compromettre l'intégrité et la résistance du collage. Cook [133] a étudié la nature de l'adhérisation entre un caoutchouc naturel et un acier « doux » lors du moulage par injection, en présence d'un système d'agents d'adhérisation commercial (Chemosil 211/220). Il a montré que l'énergie de pelage trouvée est insensible aux changements de la vitesse de pelage, alors qu'elle est multipliée par un facteur cinq quand l'angle de pelage augmente de 30°à 90°(Figure 1.46).

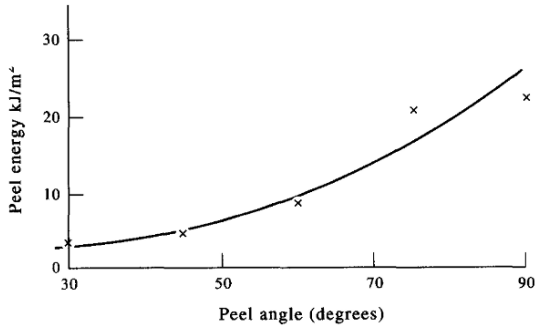


Figure 1.46 – *Effet de l'angle de pelage sur l'énergie de pelage*

Cette approche a été utilisée dans d'autres travaux [143, 146–150] pour étudier les paramètres et les propriétés d'adhérisation des éprouvettes caoutchoucs métal.

1.4.2 Étude des cinétiques individuelles

Une deuxième approche de l'étude de l'adhérisation est celle de l'analyse des cinétiques spécifiques à chacun des composants du système d'adhérisation utilisé. Les travaux qui traitent l'adhérisation par cette approche sont très rares dans la littérature. En effet, la seule étude rencontrée est celle de Persson [145], dans laquelle il a utilisé un Analyseur Thermo-Mécanique Dynamique (DMTA) pour étudier la cinétique de durcissement des agents d'adhérisation, le primaire (Megum 3270) et l'adhésif (Megum 100) et la cinétique de vulcanisation d'un caoutchouc naturel avec un système de vulcanisation au soufre. Les mesures sont réalisées dans des conditions "isothermes" et à l'aide d'une vitesse de chauffage constante.

Les mesures ont permis d'analyser la séquence des réactions pour différentes températures (Figure 1.47) et montrent que la phase d'induction, pour ce mélange de caoutchouc, peut être réduite pour favoriser la co-cuisson des composés.

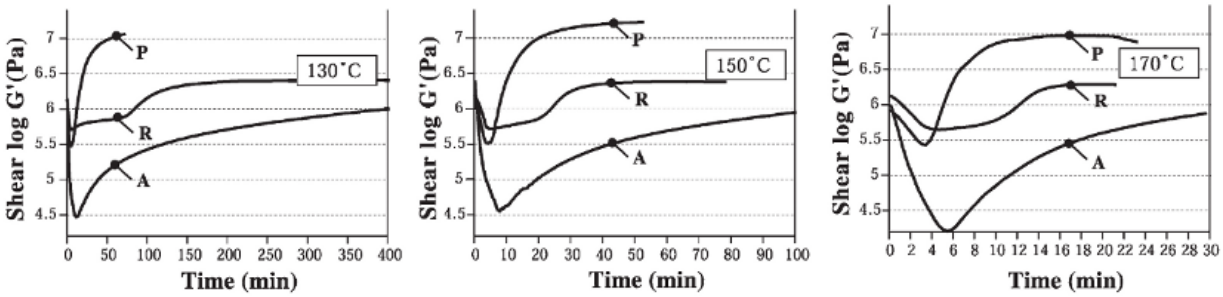


Figure 1.47 – *Module élastique du primaire (P), adhésif (A) et caoutchouc (R) sous des conditions semi-isotherme [145]*

Les mesures avec vitesse de chauffage constante montrent que lorsque la réaction de vulcanisation du caoutchouc démarre, le primaire atteint un taux de conversion de 52%, alors que celui de l'adhésif est de 4%.

Cette étude de l'adhérisation par la méthode DTMA développée par Persson, montre la fiabilité de cette technique et sa nécessité pour l'optimisation des futurs agents d'adhérisation. Néanmoins, il y a un risque de passer à côté des phénomènes de couplage et diffusion aux interfaces du système multicouche.

1.4.3 Apport possible d'une étude rhéologique de systèmes multicouches

Dans un travail ne concernant pas spécifiquement le procédé d'adhérisation, mais les phénomènes de diffusion/réaction en général, Msakni et al. [110] ont étudié la diffusion d'un agent de réticulation (le dicumyl peroxide : DCP) dans un élastomère (copolymère éthylene-octène) à l'aide d'un rhéomètre plan-plan en réalisant un système multicouches (Figure 51) : Une couche de polymère « vierge » et une couche de polymère contenant l'agent de réticulation. La comparaison de l'évolution des modules G' et G'' de ce système multicouche avec celle d'un échantillon homogène (Figure 1.48), permet à Msakni *etal*. [110] de mettre en évidence la diffusion de l'agent de réticulation dans la couche de polymère vierge.

En effet, le module $G^* = (G' + iG'')$ du système multicouche correspond à l'inverse de la complaisance $J^* = (\frac{1}{G^*})$ qui peut être calculée à partir des complaisances J_i^* et les épaisseurs hi des différentes couches :

$$J^*(\omega) = \frac{1}{h}\sum_{i=1}^{n} h_i J_i^*(\omega) \tag{1.35}$$

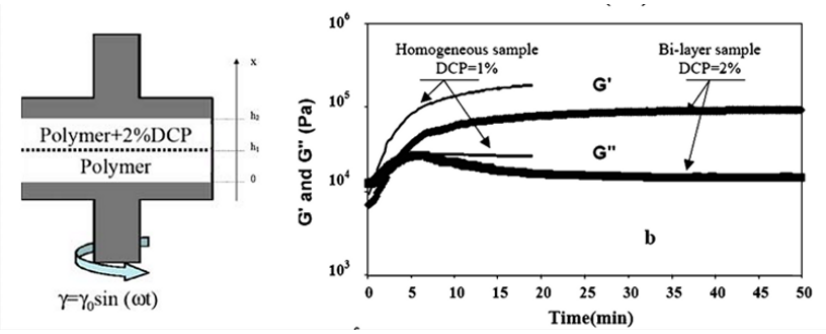


Figure 1.48 – *Dispositif multicouche utilisé par Msakni et al. [110] et mesures rhéologiques*

La connaissance précise de la concentration initiale en dicumyl peroxide et de son influence sur la cinétique de réticulation de l'élastomère, permettent à Msakni *etal.* [110] de proposer une modélisation complète du phénomène de diffusion-réaction et de déterminer le coefficient de diffusion de l'agent de réticulation dans le polymère, par ajustement du modèle aux courbes expérimentales $G'(t)$ et $G''(t)$ en supposant une diffusion "*Fickienne*".

Cette approche rhéologique nous semble particulièrement intéressante pour l'étude des phénomènes de diffusion-réaction dans le processus d'adhérisation, dans lequel sont mis en contact différentes couches (primaire d'adhésion, adhésif, caoutchouc). Par contre, il semble difficilement envisageable de parvenir à une modélisation aussi poussée, car dans le cadre de notre étude, nous ne connaissons pas la composition exacte de l'adhésif et du primaire d'adhésion qui sont des produits commerciaux, et encore moins l'influence des agents de réticulation qu'ils contiennent sur la cinétique de vulcanisation du caoutchouc.

Par ailleurs, du point de vue expérimental, la réalisation d'échantillons multicouches représentatifs du procédé d'adhérisation risque d'être complexe ; compte tenu des épaisseurs très faibles des couches d'adhésif (typiquement de l'ordre de 25 μm) et de primaire d'adhésion (typiquement de l'ordre de 10 μm), par rapport à celle du caoutchouc.

Cela implique aussi de travailler à l'aide d'un rhéomètre plan-plan, contrairement aux habitudes de caractérisations cinétique des caoutchoucs, qui consistent à utiliser des rhéomètres à chambre oscillante développés spécifiquement.

1.5 Conclusion et positionnement de l'étude

Cette synthèse bibliographique a permis de présenter le procédé d'adhérisation et les phénomènes de réaction et de diffusion mis en jeu au voisinage de l'interface métal /caoutchouc au sein des trois couches réactives (primaire d'adhésion, adhésif et caoutchouc) et entre ces couches. Un enjeu de notre travail sera de parvenir à mieux caractériser expérimentalement et modéliser ces phénomènes, et d'en tirer des critères pour l'optimisation du procédé.

Pour cela, l'étude de la littérature nous a permis de sélectionner 3 approches complémentaires :

- La première approche (développée dans le chapitre 2) consistera en une caractérisation et une modélisation de la thermocinétique des trois couches réactives du système d'adhérisation. Comme nous l'avons vu, les primaires d'adhésion et les adhésifs utilisés sont des formulations industrielles dont la composition est inconnue. Nous nous sommes donc contentés de présenter les mécanismes réactionnels typiques de ces produits. Parallèlement, nous avons présenté un état de l'art sur la caractérisation et la modélisation thermocinétique de la vulcanisation du caoutchouc naturel. Pour ce système peu exothermique, un suivi rhéologique de la réaction à l'aide d'un rhéomètre à chambre oscillante est généralement privilégié, ainsi que les modèles phénoménologiques d'Isayev et Kamal-Sourour qui négligent le phénomène de réversion.

  Notre objectif sera d'adapter cette approche rhéologique et ces modèles pour la caractérisation et la modélisation thermocinétique de l'adhésif et du primaire d'adhésion. Cependant, cela nécessitera l'utilisation d'un rhéomètre rotationnel "classique" (géométrie plan-plan), ces matériaux n'étant disponibles que sous la forme de films minces. La calorimétrie pourra aussi être intéressante pour ces systèmes potentiellement plus exothermiques que le caoutchouc.
- La deuxième approche (développée dans le chapitre 3) consistera à étudier le comportement thermo-rheo-cinétique de systèmes multicouches (métal-colle-caoutchouc), reproduisant la zone d'interface dans le procédé d'adhérisation réel. L'étude expérimentale sera menée dans un rhéomètre plan-plan et s'inspirera des travaux de Msakni et al. [110] . Nous avons vu que la diffusion des agents de vulcanisation de l'adhésif vers le caoutchouc et leur influence sur la réticulation du caoutchouc au voisinage du substrat métallique semble être un facteur clé du procédé pour obte-

nir une bonne adhésion. C'est ce phénomène en particulier que nous chercherons à caractériser par cette approche.

– La troisième approche (développée dans le chapitre 4), consistera à développer un moule instrumenté et thermorégulé, permettant la réalisation, d'éprouvettes de pelage respectant la norme ISO 813-97 qui est largement utilisée pour caractériser l'adhésion caoutchouc métal. La caractérisation mécanique de ces éprouvettes permettra l'évaluation de la qualité de l'adhésion obtenue et donc des performances du procédé d'adhérisation, en fonction du cycle de température imposé. Néanmoins, de nombreux aspects importants de la problématique de l'adhérisation, évoqués dans ce chapitre ne seront pas abordés dans le cadre de notre étude : en particulier l'optimisation de la préparation du substrat métallique et la connaissance fine des mécanismes réactionnels. En accord avec les partenaires industriels du consortium thermel, un système commercial composé d'un primaire d'adhésion (*chemosil*211) et d'un adhésif (*chemosil*425) seront utilisés, avec un mélange modèle à base de caoutchouc naturel et de soufre. Le substrat métallique sera un acier dégraissé. Cet ensemble est représentatifs d'applications réelles.

Chapitre 2

Thermo-cinétique des différentes couches réactives

Sommaire

Introduction **57**

2.1 Composition des systèmes réactifs et stratégie de caractérisation **57**

2.1.1 Composition du mélange caoutchouc 57

2.1.2 Composition de l'adhésif et du primaire d'adhésion 58

2.1.3 Stratégie de caractérisation 59

2.2 Thermocinétique du mélange caoutchouc **62**

2.2.1 Caractérisation et analyse isoconversionnelle 62

2.2.1.1 Calorimetrie différentielle à balayage (DSC) 62

2.2.1.1.1 Mesures effectuées 62

2.2.1.1.2 Résultats bruts 63

2.2.1.1.3 Traitement des données et analyse isoconversionnelle 65

2.2.1.2 Rhéométrie 67

2.2.1.2.1 Mesures effectuées 67

2.2.1.2.1.1 Mesures de référence avec un Rhéomètre à chambre oscillante 67

2.2.1.2.1.2 Mesures effectuées sur un rhéomètre rotationnel 69

2.2.1.2.2 Résultats bruts 71

2.2.1.2.3 Traitement des données et analyse isoconversionnelle 73

2.2.2 Modélisation cinétique 76

2.2.2.1 Modèle cinétique et méthode d'estimation des paramètres 76

2.2.2.2 Résultats et discussion 78

2.3 Thermocinétique des agents d'adhérisation **82**

2.3.1 Caractérisation et analyse isoconversionnelle 82
2.3.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 82
2.3.1.1.1 Mesures effectuées 82
2.3.1.1.1.1 Mode non-isotherme 83
2.3.1.1.1.2 Mode isotherme 84
2.3.1.1.2 Résultats et discussion 84
2.3.1.1.2.1 Caractérisation du primaire *Chemosil211* 84
2.3.1.1.2.2 Caractérisation de l'adhésif *Chemosil425* 85
2.3.1.2 Rhéométrie 87
2.3.1.2.1 Mesures effectuées avec le rhéomètre rotationnel 88
2.3.1.2.2 Résultats bruts 89
2.3.1.2.2.1 Le primaire d'adhésion *Chemosil211* 89
2.3.1.2.2.2 L'adhésif *Chemosil425* 90
2.3.1.2.3 Traitement des données et analyse isoconversionnelle 93
2.3.1.2.3.1 Cinétique du primaire d'adhésion *Chemosil211* 93
2.3.1.2.3.2 Cinétique de l'adhésif *Chemosil425* . 94
2.3.2 Modélisation cinétique 96
2.3.2.1 Modèles cinétiques et méthode d'estimation des paramètres 96
2.3.2.1.1 Cinétique du primaire d'adhésion *Chemosil211* 96
2.3.2.1.2 Cinétique de l'adhésif *Chemosil425* 97
2.4 Conclusion 99

Introduction

L'objectif de ce chapitre est la caractérisation expérimentale et la modélisation de la cinétique de réaction du mélange caoutchouc et du système d'adhérisation.

Dans la première partie, nous présentons la composition du mélange caoutchouc ainsi que le système d'adhérisation (composé d'un adhésif et d'un primaire d'adhésion) étudiés. Ces systèmes sont représentatifs des mélanges caoutchoucs et des adhésifs utilisés par les partenaires industriels du projet Thermel.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons une étude thermocinétique du mélange caoutchouc. La caractérisation de la cinétique de vulcanisation est effectuée à l'aide deux techniques d'analyse. La première méthode est l'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (*DSC*). La deuxième méthode est l'analyse mécanique par des mesures rhéométriques. A la fin de cette partie, nous présenterons une modélisation de la cinétique de vulcanisation du mélange caoutchouc Thermel.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre nous présentons une caractérisation du système d'adhérisation composé du primaire d'adhésion (*Chemosil211*) et de l'adhésif (*Chemosil425*). Cette caractérisation est réalisée par les deux techniques : l'analyse thermique par DSC et l'analyse mécanique par des mesures rhéométriques.

2.1 Composition des systèmes réactifs et stratégie de caractérisation

Le système réactif fourni par le consortium d'industriels du projet Thermel est formé d'un mélange caoutchouc et d'un système d'adhérisation composé d'un adhésif et d'un primaire d'adhésion.

2.1.1 Composition du mélange caoutchouc

Le mélange à base caoutchouc naturel possède la formulation en parties pour cent grammes de résine (phr) donnée par le Tableau 2.1. Nous disposons aussi d'un mélange caoutchouc non réactif de composition équivalente (sans système de vulcanisation), dont nous reparlerons dans le chapitre 3.

Ingredient	Part (phr)
NR (Caoutchouc naturel)	100
Noir de carbone	25
Huile	5
ZnO	4
Système de vulcanisation	3
Acide stéarique	2
Octamine	2

Table 2.1 – *Composition du mélange Thermel*

Ce système a déjà été caractérisé au laboratoire [151]. Nous disposons de ses propriétés thermophysiques [46] et d'une loi de type Isayev [67] décrivant son comportement thermocinétique (Tableau 2.2). La chaleur de réaction associée à la vulcanisation, mesurée en calorimétrie est de l'ordre de 6200 *J/kg*.

Modélisation du temps d'induction t_i $\quad t_i = t_0 exp\left(\frac{E_i}{RT}\right)$
Paramètres : $t_0(s) = 1,0.10^{-9}$ E_i=93250 J/mol
Modélisation du taux de vulcanisation
α=0 pour t< t_i ; $\quad \alpha(t) = \frac{k(t-t_i)^n}{1+k(t-t_i)^n}$ avec $k = k_0\ exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$
Paramètres : $k_0(s^{-1}) = 9,33.10^{20}$; $\quad E$=19500 J/mol ; $\quad n$= 1,65

Table 2.2 – *Loi d'Isayev décrivant la cinétique de vulcanisation du mélange Thermel [151]*

2.1.2 Composition de l'adhésif et du primaire d'adhésion

Le système d'adhérisation retenu et fourni par le consortium est un système bi-composant commercialisé par la société LORD de références *Chemosil425* pour l'adhésif et *Chemosil211* pour le primaire d'adhésion. D'après la fiche produit fournie par le fabricant, l'adhésif *Chemosil425* est un agent de collage thermiquement activé, permettant de coller une grande variété de mélanges caoutchoucs sur des surfaces métalliques ou plastiques. Le collage est censé être optimum pour des températures de moulage comprises entre 130°C et 180°C. Pour le collage du caoutchouc naturel sur une surface métallique, le fabricant recommande l'utilisation du primaire d'adhésion *Chemosil211*.

Chacun des deux produits se présente sous la forme d'un mélange de polymères et de composants réactifs, dilués à environ 25% en masse dans un mélange de solvants. La viscosité des produits est de l'ordre de 100 à 200 $mPa.s$ pour le *Chemosil211* et de 200 à 800 $mPa.s$ pour le *Chemosil425*, ce qui permet leur application au pinceau sur une surface métallique. Après évaporation des solvants, on obtient un film polymère contenant les composants réactifs.

La composition exacte des deux produits n'est pas fournie par le fabricant. La seule indication dont nous disposons vient de la fiche de données de sécurité du *Chemosil425* qui mentionne la présence d'agents 1,1'-(methylene di-pphenylene) bismaleimide et de 1,1'-(1,3-phenylene) bis-1H-pyrrole-2,5-dione.

Nous avons fait analyser les deux produits par le LRCCP [1] [152]. D'une manière générale, les principaux composants sont :

- Pour le primaire d'adhésion *Chemosil211* : Un polymère chloré et une résine formophénolique, susceptible de réagir avec la surface métallique lors de sa polymérisation, mais aussi de jouer un rôle d'agent de vulcanisation (cf. Chapitre 1)
- Pour l'adhésif *Chemosil425* : Un Polyéthylene chlorosulphoné et un agent de vulcanisation : Le para-dinotroso benzene (cf. Chapitre 1) présent tel quel et sous la forme de para-benzoquinone dioxime, susceptible de s'oxyder en para-dinotroso benzene sous l'effet de la température.

Les agents de vulcanisation de type bismaléimide en concentration très faible d'après la fiche de données de sécurité n'ont pas pu être détectés.

2.1.3 Stratégie de caractérisation

Nous commencerons par étudier puis modéliser le comportement thermocinétique du mélange caoutchouc en calorimétrie différentielle à balayage et en rhéométrie.

Lors des travaux antérieurs effectués au laboratoire, le modèle thermocinétique d'Isayev (Tableau 2.2) a été obtenu par ajustement à des mesures rhéométriques isothermes effectuées à l'aide d'un rhéomètre à chambre oscillante RPA 2000 (cf. Chapitre 1).

Ce type de rhéomètre développé spécifiquement pour les caoutchoucs, présente une

1. LRCCP : Laboratoire de Recherche et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques membre du consortium du projet THERMEL.

géométrie d'échantillon complexe, incompatible[2] avec l'approche rhéologique du processus d'adhérisation par caractérisation des systèmes multicouches que nous souhaitons développer dans le chapitre 3.

Dans le présent chapitre, notre premier objectif sera donc d'étudier la faisabilité de la caractérisation thermocinétique du mélange caoutchouc à l'aide d'un rhéomètre rotationnel classique, avec une géométrie de type plan-plan. Des mesures sur rhéomètre à chambre oscillante seront effectuées en parallèle, pour servir de référence.

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, le modèle cinétique d'Isayev décrit séparément les « étapes » d'induction et de vulcanisation, ce qui rend son utilisation dans des modélisations plus complexe. Dans ce chapitre, nous proposerons un nouveau modèle cinétique ***continu*** basé sur le formalisme de Kamal-Sourour décrit dans le chapitre 1.

Pour cela, nous utiliserons une méthode d'analyse isoconversionnelle des données thermocinétiques. Appelée aussi analyse cinétique "*sans modèle*", cette technique consiste à considérer le modèle cinétique de la forme suivante [153] (équation 2.1) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha)e^{-\frac{E(\alpha)}{RT}}f(\alpha) \tag{2.1}$$

Où : A(α), le facteur de fréquence et E(α), l'énergie d'activation sont des fonctions dépendantes du degré d'avancement α.

L'énergie d'activation E(α) est qualifiée d'énergie d'activation apparente. Elle peut être constante, dans le cas d'un mécanisme réactionnel d'ordre n par exemple, ou variable dans le cas d'un mécanisme plus complexe. La détermination expérimentale de l'énergie d'activation à partir des données cinétiques α(t) isothermes à différentes températures de réaction est possible grâce à la relation suivante (équation 2.2) :

$$\ln(t_{\alpha,i}) = \ln\left(\frac{\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}}{A(\alpha)}\right) + \frac{E(\alpha)}{RT_i} \tag{2.2}$$

Où : $t_{\alpha,i}$ est le temps de réaction isotherme à la température T_i, auquel le degré d'avancement atteint la valeur α : Pour chaque valeur de α, le tracé de $\ln(t_{\alpha,i})$ en fonction de $1/T_i$ permet d'obtenir l'énergie d'activation apparente E(α) isoconversionnelle.

2. Le RPA possède une chambre strié fabriqué spécialement pour la caractérisation des mélanges caoutchouc. Il nous est impossible de procéder au collage des plateaux de la chambre. L'avantage du rhéomètre rotationnel c'est qu'il possède des géométries plan-plan et qu'ils sont jetable.

En répétant l'opération pour différentes valeurs de α, on obtient une détermination, non dépendante ni du modèle cinétique, ni de l'énergie d'activation apparente E(α). Cette détermination peut ensuite être utilisée pour le choix d'un modèle cinétique adapté aux données expérimentales.

L'analyse isoconversionnelle peut aussi être effectuée pour des conditions de réaction en programmation linéaire de température, à partir de rampes de température à différentes vitesses de chauffage, à l'aide de la relation suivante (équation 2.3)[153] :

$$\ln(\frac{d\alpha}{dt}) = \ln[A(\alpha)f(\alpha)] - \frac{E(\alpha)}{RT} \tag{2.3}$$

Pour une valeur du degré d'avancement donné α, le terme $\ln[A(\alpha)f(\alpha)]$ est indépendant de la vitesse de montée en température. Le tracé de $\ln(\frac{d\alpha}{dt})$ en fonction de 1/RT permet alors d'obtenir l'énergie d'activation apparente E(α).

A notre connaissance, une telle analyse cinétique « sans modèle » n'a jamais été appliquée à l'étude de la cinétique de vulcanisation de caoutchoucs. Nous proposons donc dans ce travail d'évaluer l'apport possible de cette approche dans le cas d'un caoutchouc naturel. Nous verrons qu'elle nous permettra l'identification d'un modèle cinétique continu.

Nous passerons ensuite à l'étude et la modélisation du comportement thermocinétique de l'adhésif (*Chemosil425*) et du primaire d'adhésion (*Chemosil211*) en calorimétrie différentielle à balayage et en rhéométrie.

Nous utilisons pour l'analyse calorimétrique, une DSC à flux thermique (DSC1 Metler Toledo [154]) et pour l'analyse rhéométrique, le rhéomètre rotationnel à géométrie plan-plan (Haake MarsIII [55]). Nous étudierons la cinétique de cuisson des deux agents d'adhérisation par le suivi de l'évolution du module élastique lors des mesures rhéométriques.

Pour la modélisation de l'évolution de la cinétique du primaire d'adhésion et de l'adhésif, nous allons tester l'aptitude des deux modèles cinétiques obtenus après l'application de l'analyse "*sans modèle*". Le modèle d'Isayev et le modèle "*continu*" seront utilisés pour modéliser la cinétique des agents d'adhérisation.

2.2 Thermocinétique du mélange caoutchouc

2.2.1 Caractérisation et analyse isoconversionnelle

Nous présentons dans cette partie les protocoles expérimentaux utilisés, les données obtenues et leur analyse par la méthode isoconversionnelle.

2.2.1.1 Calorimetrie différentielle à balayage (DSC)

La caractérisation thermique de la cinétique de vulcanisation du mélange Thermel étudié dans cette partie est réalisée à l'aide de la DSC à flux de chaleur, commercialisée par la société Mettler Toledo [154]. Cette machine de référence, *DSC1 Mettler Toledo*, est équipée d'un four comportant un capteur original composé de deux thermo-piles de 56 thermocouples chacune (Figure 2.1 et Figure 2.2). Elle permet de réaliser des mesures classiques, détermination d'enthalpie par segment de température, mais aussi de faire des mesures en modulations de température.

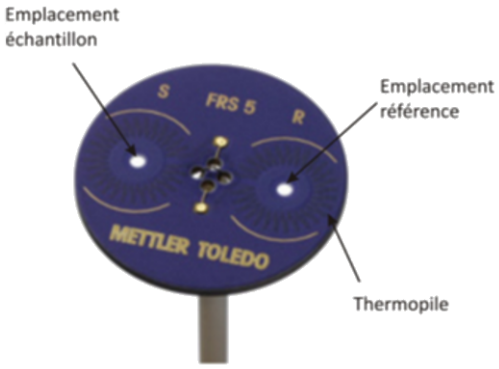


Figure 2.1 – *Capteur FRS 5 de Mettler Toledo*

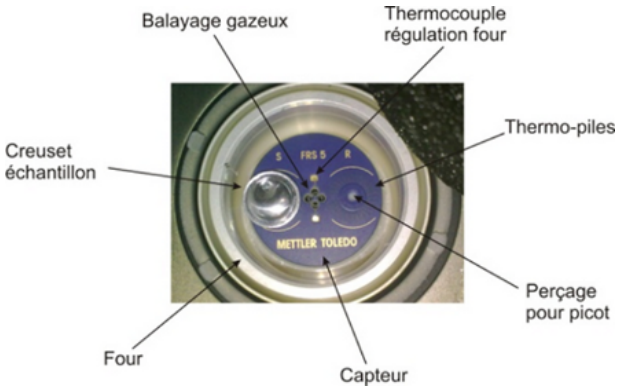


Figure 2.2 – *Four DSC Mettler Toledo*

2.2.1.1.1 Mesures effectuées

Les mesures sont effectuées en utilisant des creusets en alliage d'aluminium de $40\mu l$. Ces creusets sont équipés de picots qui permettent de bien les centrer sur le capteur de flux.

Les échantillons de caoutchouc utilisés pour les mesures en DSC sont issus d'une plaque d'épaisseur $1mm$ du mélange Thermel et découpés soigneusement, en utilisant un emporte pièces de diamètre $3mm$. Cette découpe permet d'obtenir des échantillons

de forme cylindrique recouvrant le fond du creuset et assurant un bon contact mécanique et thermique entre l'échantillon et le creuset. Les échantillons utilisés ont une masse comprise entre 10 et 20mg. Ils sont pesés à l'aide de la balance de laboratoire Mettler Toledo de la gamme XS avec une précision de $0,01mg$.

La mesure de la cinétique de vulcanisation du caoutchouc à l'aide d'une DSC présente quelques difficultés liées à la faible exothermie de la réaction de vulcanisation du caoutchouc (de l'ordre de quelques J/g). Ces valeurs d'énergies atteignent souvent la limites de la résolution et des possibilités de mesures des calorimètres différentiels en mode isotherme [38]. De plus il faut s'assurer que la masse de l'échantillon ne varie pas au cours de l'expérience.

Une fois le creuset préparé, les mesures peuvent être réalisées en deux modes. Dans un cas, il est possible de travailler à température constante et d'enregistrer le dégagement de chaleur au cours du temps (mode isotherme). Dans l'autre cas on impose une rampe de température et on enregistre le flux de chaleur en fonction de la température (programmation linéaire de température ou non-isotherme).

La gamme de température des essais en mode isotherme s'étend de 130 à 170°C. Dans ce mode, le four de la DSC est préalablement mis en température de l'essai et on vient y placer le creuset directement. Les résultats des essais à la température de 130°C n'ont pas pu être exploités et la gamme de températures étudiée est réduite à 140, 150, 160 et 170°C. Cette élimination de la basse température de 130°C est due à la résolution insuffisante de l'appareil au regard de la faible exothermie de la réaction de vulcanisation pour les masses d'échantillon utilisées. De plus, pour des basses températures (130°C), le pic d'exothermie s'étale sur des temps très long (>5000s) ce qui génère une amplitude de signal très faible par unité de temps.

Pour les mesures en mode non-isotherme nous avons utilisé des vitesses de montée en température comprises entre 1°C/min et 10°C/min. Le cycle type de température appliqué lors de ces mesures consiste en des rampes de températures à une vitesse donnée, précédées et suivies de paliers isothermes de 2 min chacun.

2.2.1.1.2 Résultats bruts

Nous présentons sur la Figure 2.3, le signal calorimétrique de la réaction de vulcanisation du mélange Thermel en fonction de la température pour les vitesses de montée en température étudiées. La masse de l'échantillon est indiquée pour chaque essai.

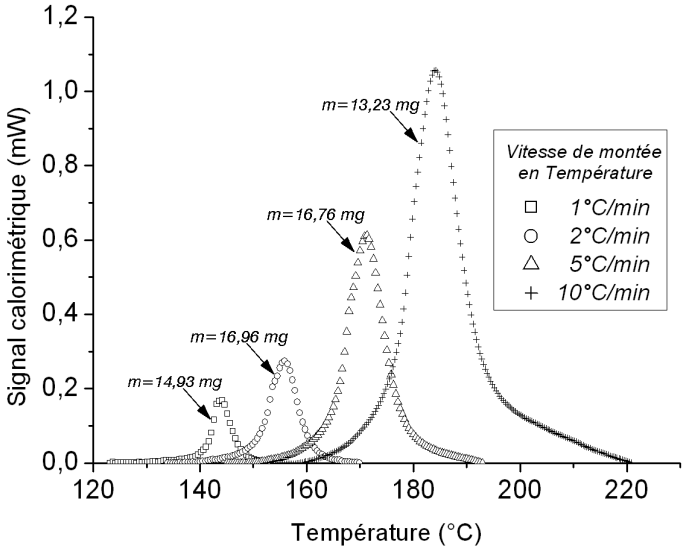


Figure 2.3 – *Evolution du signal calorimétrique du mélange Thermel en mode non-isotherme (DSC)*

La gamme de température balayée (120°C à 240°C) recoupe celle balayée en mode isotherme (140°C à 170°C). Les courbes obtenues montrent que les thermogrammes sont décalés vers les hautes températures pour les vitesses de montée en température les plus élevées. L'enthalpie enregistrée est sensiblement la même pour les différentes vitesses étudiées et elle vaut en moyenne $6,1\ J/g$.

La Figure 2.4 présente les thermogrammes de l'évolution du signal calorimétrique en fonction du temps, de la réaction de vulcanisation du mélange Thermel.

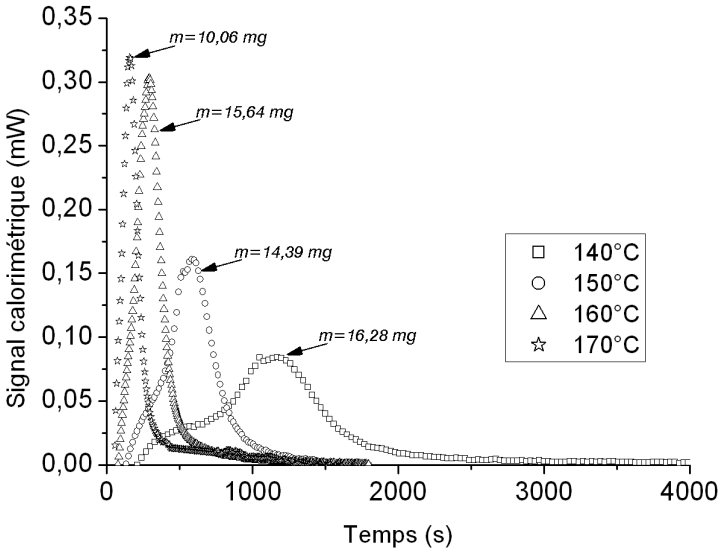


Figure 2.4 – *Evolution du signal calorimétrique du mélange Thermel en mode isotherme (DSC)*

Les thermogrammes obtenus montrent que lorsque la température de l'essai augmente la réaction est de plus en plus rapide. Ce qui témoigne de la grande importance et de l'influence du niveau de température sur la cinétique de la vulcanisation de ce type de mélange. L'exothermie dégagée par la réaction est sensiblement la même quelle que soit la température de l'isotherme et elle vaut en moyenne $5,9\ J/g$. Cette valeur d'enthalpie est similaire à celle mesurée en mode non-isotherme ($6,1\ J/g$). Pour s'assurer que la réaction est bien complète à la fin de chaque essai, un second passage en balayage est réalisé et dans chaque cas nous avons enregistré une enthalpie résiduelle nulle.

2.2.1.1.3 Traitement des données et analyse isoconversionnelle

La caractérisation thermique présentée dans le paragraphe précédent nous permet de rassembler les données nécessaires pour l'utilisation de l'analyse isoconversionnelle et la caractérisation de la cinétique de vulcanisation du mélange Thermel. Nous présentons dans la suite de ce paragraphe les cinétiques et les résultats de l'analyse isoconversionnelle obtenus.

Nous traçons sur la Figure 2.5, l'évolution du taux de vulcanisation en fonction du temps pour le mélange Thermel aux différentes températures étudiées (140, 150, 160 et 170°C).

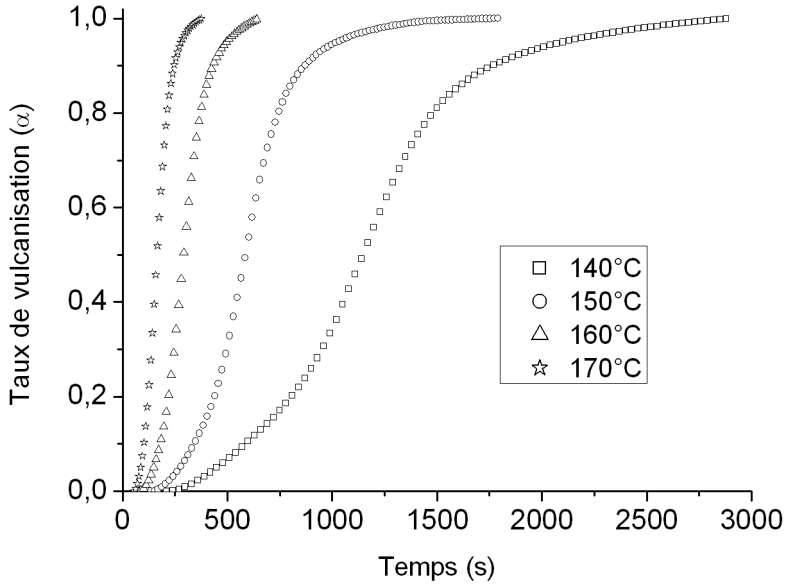


Figure 2.5 – *Evolution du taux de vulcanisation du mélange Thermel en mode isotherme (DSC)*

Lorsque nous examinons ces courbes, nous retrouvons ici la même forme de courbe que celles obtenues avec les mesures rhéométriques (§ 2.2.1.2.3). Cette forme pseudo-sigmoïdale est une description classique de la cinétique de vulcanisation des mélanges à base de caoutchouc naturel [8, 38].

Nous présentons sur la Figure 2.6 une comparaison entre les évolutions des énergies d'activation apparentes en fonction du degré d'avancement obtenues respectivement par le traitement (§ 4.1.3) des mesures en mode isotherme et en mode non-isotherme en DSC.

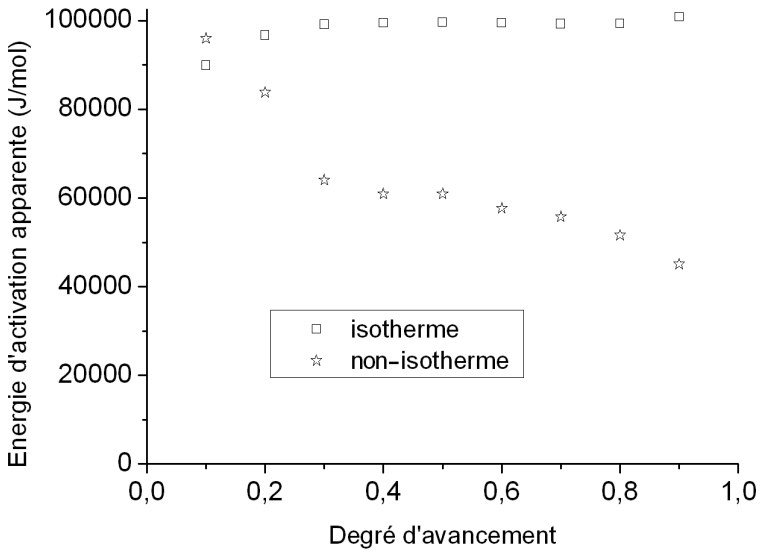


Figure 2.6 – *Evolution de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement : Comparaison des résultats obtenus à partir des données isothermes et non-isotherme en DSC*

Nous observons que l'énergie d'activation apparente issue de l'analyse des mesures isothermes est quasiment constante. Sa valeur moyenne est de l'ordre de 100000 J/mol.

L'énergie d'activation apparente obtenue par traitement des données non-isothermes présente une évolution à deux étapes. Une première diminution de 100000 J/mol à 60000 J/mol pour un degré d'avancement entre 0,1 et 0,3 suivie d'une quasi-stabilisation.

Cette différence d'évolution de l'énergie d'activation apparente pourrait s'expliquer par le fait que les domaines de température ne sont pas les mêmes. Si on compare les figures (Figure 2.3 et Figure 2.4), on observe que pour les mesures non-isothermes, la réaction a effectivement lieu dans la gamme de température de 140°C à 170°C pour les faibles vitesses (1 et 2 °C/min), alors que les courbes à 5 et 10 °C/min sont "centrées" sur des températures élevées (170°C et 185°C).

Il semble donc que pour ces courbes, la cinétique soit différente, avec une énergie d'activation apparente plus faible. Cela est peut être lié au phénomène de réversion et/ou de dégradation du caoutchouc naturel, à ces températures élevées. L'utilisation de mesures non-isothermes pour évaluer l'énergie d'activation apparente est donc inappropriée si on vise des conditions de cuisson isothermes.

2.2.1.2 Rhéométrie

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la caractérisation de la cinétique de vulcanisation du mélange Thermel à base de caoutchouc naturel, dont la formulation est donnée dans le paragraphe (§ 1.1). Ces mesures sont réalisées à l'aide de deux rhéomètres, un rhéomètre MDR du type *RPA2000* de ALPHA Technologies^{TM}et un rhéomètre rotationnel *Haake Mars III* de la société Thermo scientific^{TM}, présentés dans le chapitre 1.

2.2.1.2.1 Mesures effectuées

Nous présentons dans ce paragraphe la caractérisation de la cinétique de vulcanisation du mélange Thermel par les mesures rhéométriques réalisées par les deux types d'appareils, un rhéomètre à chambre oscillante et un rhéomètre rotationnel avec géométrie plan-plan.

2.2.1.2.1.1 Mesures de référence avec un Rhéomètre à chambre oscillante

Les mesures de caractérisation de la cinétique du mélange Thermel décrites dans ce paragraphe sont réalisées avec un rhéomètre à chambre oscillante de type *RPA2000* de *ALPHA Technologies*^{TM}[62].

Le mélange Thermel est préparé sous forme de plaques calandrées d'une épaisseur de l'ordre de $5mm$ par l'un des partenaires industriels du projet THERMEL. Ces plaques sont stockées dans un réfrigérateur à une température de l'ordre de 4°C dans le but d'éviter toute réaction précoce. Des pastilles d'environ de $5g$ sont découpées à l'emporte pièces et déposées dans la chambre du rhéomètre (Figure 2.7) préchauffée à la température de mesure souhaitée.

La cinétique de vulcanisation isotherme du mélange Thermel est étudiée à cinq températures de consigne différentes (130, 140, 150, 160 et 170°C) à l'aide du rhéomètre

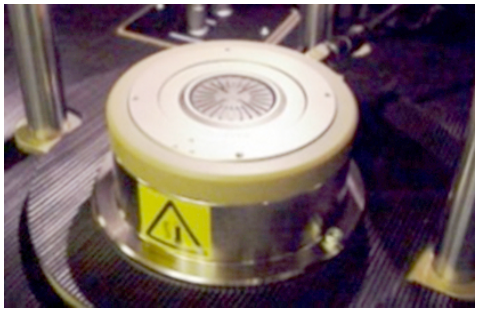


Figure 2.7 – *Chambre du rhéomètre RPA2000*

RPA2000 utilisé en mode dynamique avec une déformation de 0,5° et à une fréquence d'oscillation de 1 *Hz*. La grandeur mesurée est un couple complexe S* dont la partie réelle S' est proportionnelle au module élastique du caoutchouc G'. Avant de commencer l'étude de la cinétique de vulcanisation nous avons voulu vérifier l'effet de la masse de l'échantillon du *RPA* sur sa mise en température dans le rhéomètre. Pour cela nous avons instrumenté l'échantillon avec un thermocouple (Figure 2.8) pour suivre de l'évolution de la température au cœur de l'échantillon pendant un cycle de mesure du *RPA*.

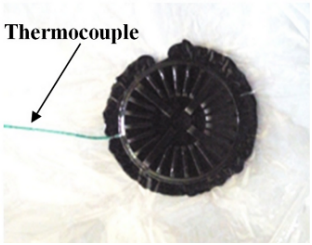


Figure 2.8 – *Echantillon RPA instrumenté par thermocouple*

La Figure 2.9 montre l'évolution de la température en fonction du temps au cœur de l'échantillon pour les cinq isothermes (130, 140, 150, 160 et 170°C).

Les courbes de températures montrent que quelle que soit la température programmée, le niveau de température est atteint au bout de 40*s*. Ceci montre la capacité de l'appareil à chauffer l'échantillon. Ceci est dû au mode de transfert thermique par conduction utilisé et la mise sous pression de l'échantillon qui favorise le transfert thermique. De plus, ce résultat montre que l'inertie thermique de l'échantillon est faible.

L'analyse des courbes nous a permis de vérifier la bonne régulation en température de l'appareil, en effet, la variation de la température lors de l'isotherme est inférieure à ± 1°C.

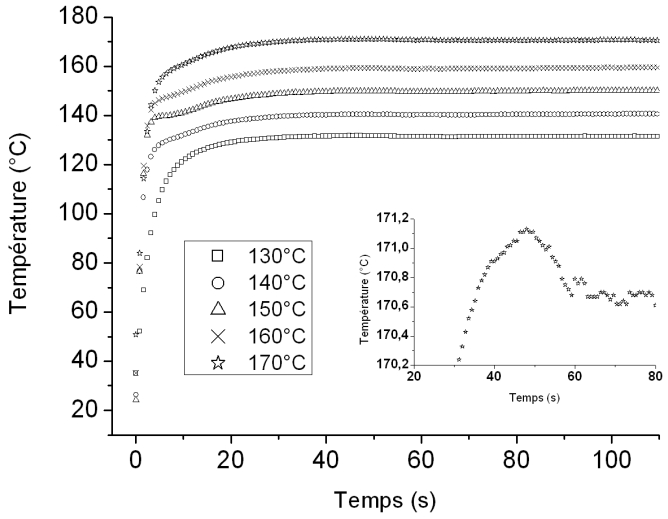
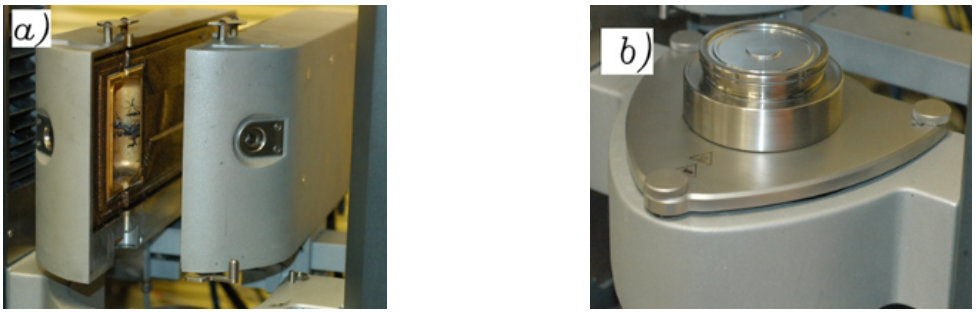


Figure 2.9 – *Évolution de la température au cœur de l'échantillon RPA*

2.2.1.2.1.2 Mesures effectuées sur un rhéomètre rotationnel

Cette partie de l'étude décrit la caractérisation du mélange Thermel, effectuée à l'aide du rhéomètre rotationnel *Haake Mars III* présenté sur la Figure 1.16 dans le chapitre 1. La géométrie utilisée lors des essais rhéométriques est une géométrie plan-plan. Ce rhéomètre est équipé de deux systèmes de chauffage. Le premier système est un four à convection à air chaud (Figure 2.10a), le deuxième est un dispositif à effet Peltier (Figure 2.10b).



(a) *Four à convection* **(b)** *Plateau Peltier*

Figure 2.10 – *Systèmes de chauffages du rhéomètre rotationnel Haake Mars III*

Une étude comparative entre les deux systèmes est décrite dans l'annexe A. Cette étude nous a permis de valider l'utilisation du dispositif à effet Peltier (Figure 2.10b) qui sera utilisé pour la caractérisation du caoutchouc dans la suite du travail.

Lors de cette étude nous avons testé différents protocoles de préparation de l'échantillon (pastille) du rhéomètre. La démarche développée pour l'étude des différents pro-

tocoles est détaillée dans l'annexe B. Cette étude, nous a permis de définir un protocole optimisé pour la préparation des pastilles en caoutchouc utilisées lors des mesures rhéométriques avec le rhéomètre rotationnel *Haake Mars III* et la géométrie plan-plan. Le protocole expérimental optimisé est résumé sur la Figure 2.11.

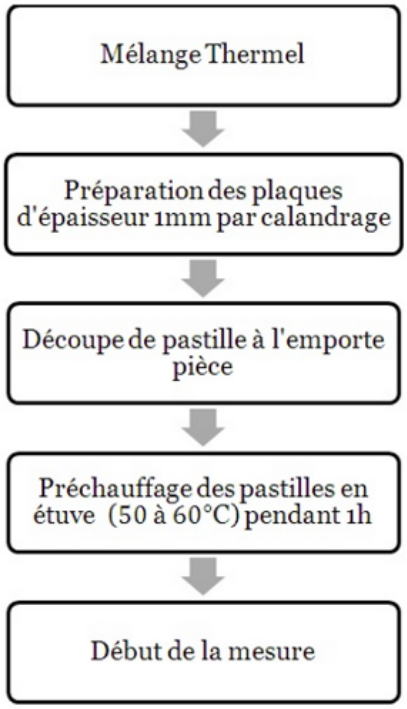


Figure 2.11 – *Protocole optimisé de préparation des pastilles en caoutchouc*

Pour l'ensemble des mesures réalisées, nous utilisons le mode de fonctionnement à déformation imposée. Les déformations appliquées au matériau sont de faible amplitude, ce qui permet de rester dans le domaine viscoélastique linéaire. L'amplitude de la déformation est de 0,7% et la fréquence utilisée est de $1Hz$. L'échantillon est soumis à une force normale d'environ $5N$.

Une fois, la préparation des pastilles terminée, les mesures pour l'étude de la cinétique de vulcanisation du mélange Thermel sont réalisées selon deux modes de régulation thermique. Une première étude de la cinétique est réalisée en mode isotherme : la température d'essai est fixe, les plateaux du rhéomètre sont préchauffés à cinq températures (130, 140, 150, 160, 170°C). Dans une seconde étude, les mesures sont réalisées en mode non-isotherme. Une rampe de température est imposée à la pastille et l'évolution du module élastique est enregistrée en fonction de la température. Trois vitesses de montée de température sont utilisées 1°C/min, 2°C/min et 5°C/min. Ces vitesses

sont relativement faibles pour maintenir une température uniforme dans l'échantillon pendant la montée.

2.2.1.2.2 Résultats bruts

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus par les mesures rhéométriques réalisées avec le rhéomètre à chambre oscillante RPA2000 et le rhéomètre rotationnel à géométrie plan-plan. Nous présentons d'abord les résultats des mesures en mode isotherme sur le rhéomètre RPA et le rhéomètre Mars III pour les températures étudiées (130, 140, 150, 160 et 170°C). Ensuite, nous présenterons les rhéogrammes obtenus par des mesures en mode non-isotherme avec le rhéomètre rotationnel. Les vitesses de chauffage utilisées sont respectivement 1°C/min, 2°C/min et 5°C/min.

La Figure 2.12 montre l'évolution du couple élastique S' en fonction du temps pour les cinq températures étudiées.

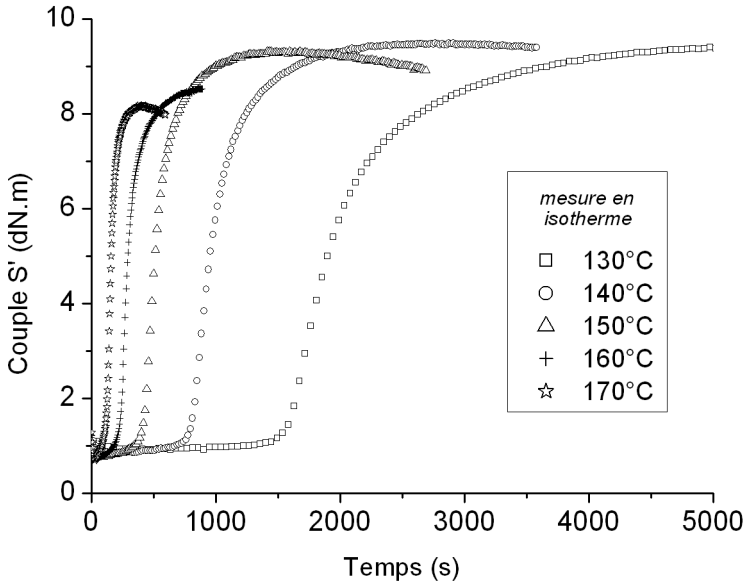


Figure 2.12 – *Évolution du couple élastique (mélange Thermel) : mesure avec rhéomètre RPA*

Tout au long de la réaction de la vulcanisation, les pontages se forment entre les chaînes polymères et le module élastique du réseau formé croît [155]. Nous observons que le phénomène de réversion n'est significatif que pour les températures supérieures à 160°C, avec un couple passant par une valeur maximale. On remarque une diminution de la valeur du couple maximale en fonction de la température. Il passe d'une valeur de l'ordre de 9,5 $dN.m$ à une valeur de l'ordre de 8 $dN.m$.

Nous présentons sur la Figure 2.13 l'évolution du module élastique G' en fonction du temps, du mélange Thermel mesuré à l'aide du rhéomètre rotationnel.

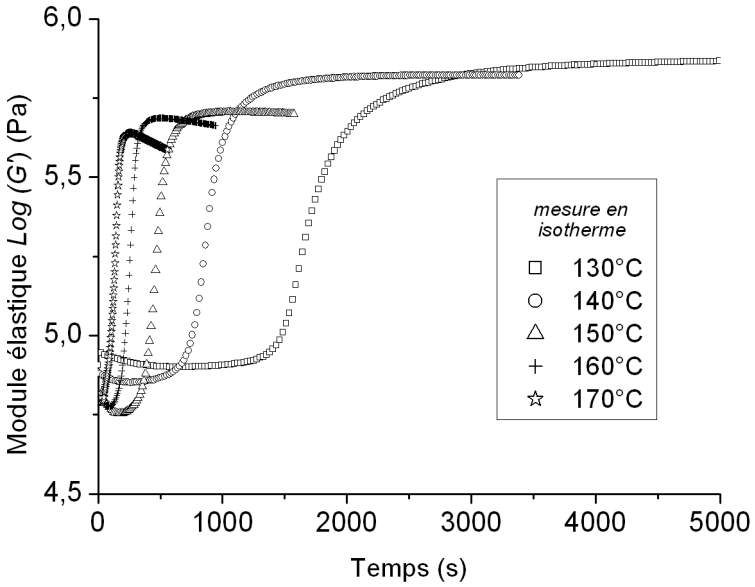


Figure 2.13 – *Évolution du module élastique en fonction du temps du mélange Thermel à diverses températures mesurée avec le rhéomètre rotationnel*

Nous montrons sur la Figure 2.14 l'évolution du module élastique G' en fonction de la température, du mélange Thermel pour trois vitesses de montée en température.

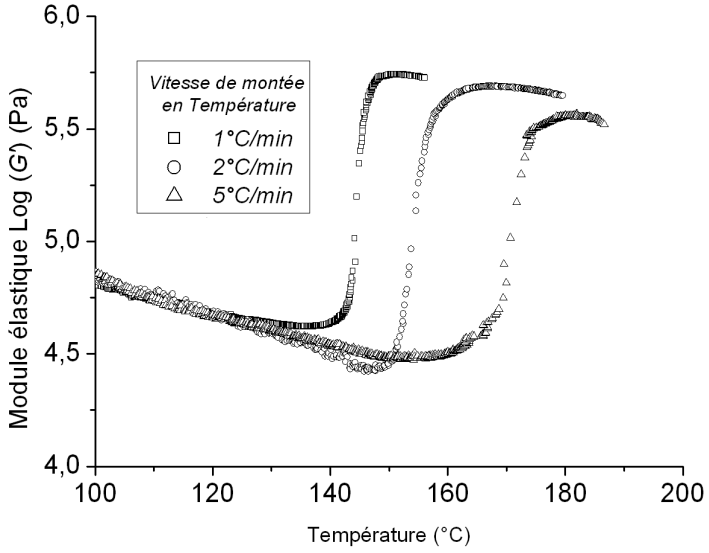


Figure 2.14 – *Évolution du module élastique en fonction de la température (mélange Thermel) : mesure avec le rhéomètre rotationnel*

Les courbes obtenues montrent l'effet singulier de la température sur l'évolution du module élastique. Nous remarquons un décalage vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de montée en température. Nous observons aussi une diminution de la valeur maximale du module avec augmentation de la vitesse de montée en température.

2.2.1.2.3 Traitement des données et analyse isoconversionnelle

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté les résultats bruts des mesures réalisées avec les deux appareils utilisés (*RPA2000* et rhéomètre rotationnel). Dans cette partie, nous présentons le traitement des données enregistrées en vue de l'extraction des cinétiques. Nous commençons par le calcul du taux de vulcanisation du mélange Thermel en fonction du temps. L'évolution de ce dernier est donnée par l'équation 2.4 pour les mesures avec le rhéomètre *RPA* et l'équation 2.5 pour les mesures avec le rhéomètre rotationnel :

$$\alpha = \frac{S^{'}(t) - S^{'}_{min}}{S^{'}_{max} - S^{'}_{min}} \tag{2.4}$$

$$\alpha = \frac{G^{'}(t) - G^{'}_{min}}{G^{'}_{max} - G^{'}_{min}} \tag{2.5}$$

Avec $S^{'}(t)$ et $G^{'}(t)$ respectivement le couple et le module mesurés en fonction du temps. $S^{'}_{min}$ et $G^{'}_{min}$ désignent le couple et le module minimal et $S^{'}_{max}$ et $G^{'}_{max}$ le couple et le module maximal.

Ensuite nous calculons l'énergie d'activation de la cinétique sans modèle à partir des mesures issues des deux rhéomètres. Le calcul de cette énergie d'activation apparente est réalisé selon la méthode décrite dans le paragraphe (§ 1.3).

La détermination de l'énergie d'activation nous permettra de tracer l'évolution du taux de vulcanisation du mélange Thermel en fonction de la température en mode non-isotherme.

La comparaison des cinétiques de vulcanisation du mélange Thermel obtenues par le rhéomètre rotationnel avec plateaux régulés par effet Peltier et ceux par le rhéomètre *RPA* est présentée sur la Figure 2.15.

Les courbes montrent une bonne correspondance entre les cinétiques obtenues par le rhéomètre *RPA* et le rhéomètre rotationnel pour les températures étudiées. Nous observons un faible écart entre les mesures à hautes températures (150°C et 160°C). Ceci pourrait être dû à l'absence de la pression dans le rhéomètre rotationnel alors que dans

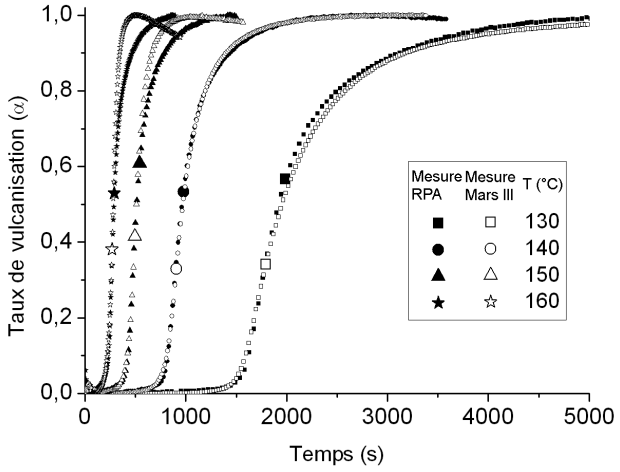


Figure 2.15 – *Comparaison des mesures de l'évolution du taux de vulcanisation effectuées à l'aide du rhéomètre RPA (symbole plein) et du rhéomètre rotationnel (symbole vide)*

le *RPA* l'échantillon est soumis à une pression continue durant l'essai. Néanmoins, le rhéomètre rotationnel avec une géométrie plan-plan équipée du système de chauffage à effet Peltier permet de bien reproduire la cinétique de vulcanisation du mélange Thermel (excepté pour des taux de vulcanisation proches de 100% à température élevée). L'écart observé à température élevée peut être dû à une oxydation de l'échantillon, le rhéomètre rotationnel ne dispose pas d'une chambre fermée.

Sur la Figure 2.16 nous présentons une comparaison des énergies d'activation apparentes déterminées avec les mesures du rhéomètre *RPA* et du rhéomètre rotationnel.

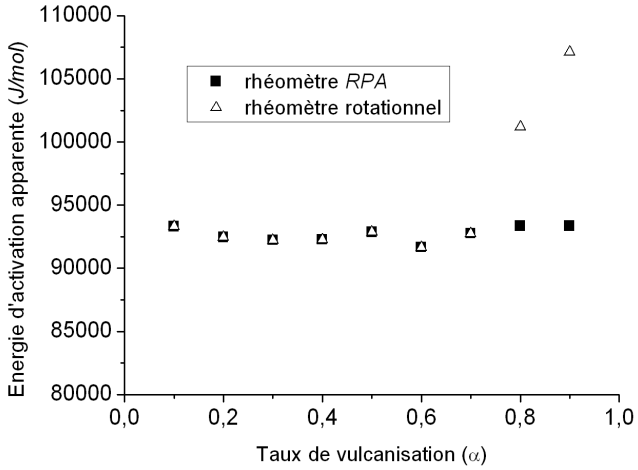


Figure 2.16 – *Énergie d'activation du mélange Thermel calculée à partir des données expérimentales , comparaison entre les résultats issus des données du RPA et celles qui sont issues du rhéomètre rotationnel*

Les distributions des énergies d'activation issues des mesures avec les deux rhéomètres, après l'application de l'analyse isoconversionnelle, sont constantes sur une grande plage de valeurs de α entre 0,1 et 0,9. Nous observons un écart entre les énergies d'activation pour les valeurs α de 0,8 et 0,9. Ces valeurs du taux de vulcanisation correspondent à la fin de la réaction où on observe également un écart entre les cinétiques (Figure 2.15) pour les hautes températures.

Le fait d'obtenir une énergie d'activation apparente constante sur une large gamme de taux de vulcanisation indique que les données expérimentales peuvent être modélisées par un modèle avec un mécanisme unique thermiquement activé.

La Figure 2.17 montre l'évolution du degré d'avancement en fonction de la température du mélange Thermel pour les trois vitesses de montée en température utilisées.

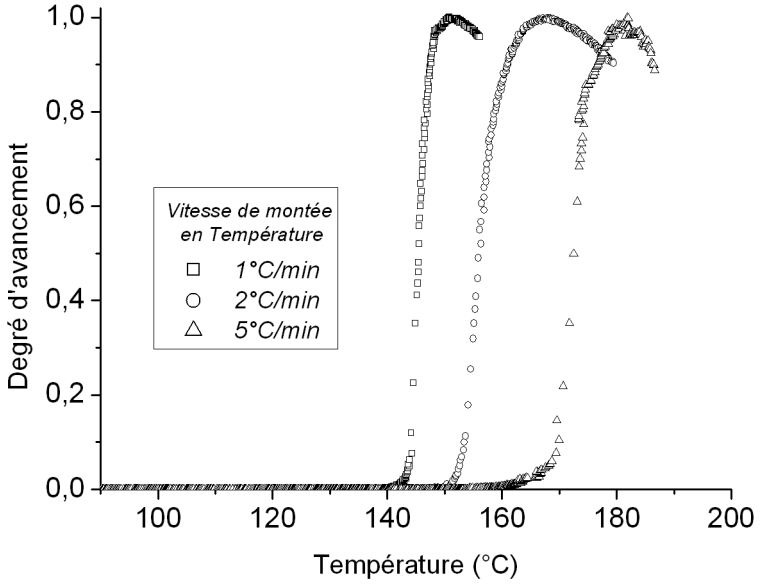


Figure 2.17 – *Évolution du degré d'avancement en fonction de la température (mélange Thermel) : mesure avec le rhéomètre rotationnel*

Les mesures enregistrées sur le rhéomètre rotationnel en mode non-isotherme montrent que, pour les vitesses utilisées, la réaction de vulcanisation s'étant sur la plage de température de 140°C à 180°C. Cette plage de température recoupe en grande partie la gamme de température utilisée pour les mesures en mode isotherme (130°C à 170°C).

2.2.2 Modélisation cinétique

L'évolution de la réaction de vulcanisation présente trois phases (§ 1.1.2 du chapitre 1) : une première phase dite d'induction où l'on observe aucune modification du comportement rhéométrique du mélange. La seconde phase correspond à la réaction principale, c'est-à-dire la vulcanisation proprement dite, durant laquelle le taux de vulcanisation augmente rapidement. La dernière phase appelée réversion, se traduit par une diminution du taux de vulcanisation. Pour simplifier la modélisation, nous ne prendrons pas en compte la phase de réversion.

2.2.2.1 Modèle cinétique et méthode d'estimation des paramètres

Nous allons utiliser les modèles d'Isayev [35] et de Kamal-Sourour [43] décrits dans le chapitre 1.

Pour rappel, le modèle d'Isayev [35] est un modèle analytique discontinu : à une température de réaction donnée, pour des temps inférieurs au temps d'induction t_i (donné par l'équation 2.6), la valeur de α est constante et égale à 0. Au-delà, l'évolution de $\alpha(t)$ est donnée par l'équation 2.7. Parallèlement, l'évolution de la vitesse de réaction $d(\alpha)/dt$ peut être calculée pour chaque valeur de α, à l'aide de l'équation 2.9.

$$t_i = t_0 e^{\frac{E_i}{RT}} \tag{2.6}$$

$$\alpha = \frac{k(t)^n}{1 - k(t)^n} \tag{2.7}$$

$$k = A e^{\frac{-E}{RT}} \tag{2.8}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (\alpha^{\frac{n-1}{n}}(1-\alpha)^{\frac{n+1}{n}} n A^{\frac{1}{n}}) e^{-\frac{E}{nRT}} \tag{2.9}$$

Le temps d'induction t_i est déterminé, pour chaque température (130, 140, 150 et 160°C), en utilisant l'évolution du taux de vulcanisation $\alpha_{exp}(t)$ et la méthode de Coran [51]. Les paramètres t_0 et E_i de l'équation seront estimés par la suite.

Contrairement au modèle d'Isayev, le modèle de Kamal-Sourour décrit par une équation différentielle (équation 2.10). Cette équation peut être résolue numériquement pour la simulation du taux de vulcanisation α et la vitesse de réaction $\frac{d(\alpha)}{d(t)}$. La dépendance en température des constantes de vitesse k_1 et k_2 est décrite par des lois

d'Arrhenius (équation 2.11 et équation 2.12).

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + \alpha^m k_2)(1-\alpha)^n \tag{2.10}$$

$$k_1 = Ae^{\frac{-E_1}{RT}} \tag{2.11}$$

$$k_2 = Ae^{\frac{-E_2}{RT}} \tag{2.12}$$

Pour le modèle d'Isayev, la procédure classique d'estimation des différents paramètres consiste à déterminer dans un premier temps les coefficients décrivant le temps d'induction (t_0, E_i) (équation 12) à l'aide d'une régression linéaire effectuée sur le graphe représentant $\ln t_i$ en fonction de 1/T. Dans un deuxième temps, les autres paramètres sont identifiés par optimisation d'un critère d'écart entre les données expérimentales et les prévisions du modèle. Nous utilisons le critère des moindres carrés ordinaire donné par l'équation 2.13

$$\chi = \sum \left(\alpha_{exp}(t) - \alpha_{model}(t) \right)^2 \tag{2.13}$$

Cependant, pour le modèle de Kamal-Sourour, la technique d'estimation des paramètres consiste généralement en une seule optimisation numérique (minimisation du critère χ) où tous les paramètres sont identifiés simultanément.

Dans les deux cas, l'inconvénient majeur de l'utilisation d'une méthode d'identification simultanée de l'énergie d'activation (E_x) et du facteur de fréquence (A_x) d'une loi d'Arrhenius est que ces paramètres sont fortement corrélés [153].

Par conséquent, il y a un risque d'identifier des paires de paramètres (E_x, A_x) qui permettent de simuler les courbes $\alpha(t)$, mais qui n'ont pas de signification physique. Scoot et Saad [156] ont montré qu'un tel risque est plus important dans le cas du modèle de Kamal-Sourour, dans lequel deux couples (A_1, A_2) et (E_1, E_2) doivent être identifiés. C'est peut être une autre raison pour laquelle le modèle d'Isayev est plus fréquemment utilisé pour la modélisation de la cinétique de vulcanisation.

Le problème de l'estimation des paramètres cinétiques d'Arrhenius pour différents types de réactions chimiques a fait l'objet de divers travaux dans le domaine de l'analyse thermique [153]. Une approche dite *sans modèle*, avec laquelle nous avons déterminé l'énergie d'activation apparente E_α par analyse isoconvertionnelle, a été développée pour y remédier [157].

2.2.2.2 Résultats et discussion

Nous avons vu dans le paragraphe précédent (§ 2.2.1.2.3) que l'énergie d'activation, obtenue par l'analyse isoconversionnelle, présentée sur la Figure 2.16 est quasiment constante en fonction du taux de vulcanisation. L'obtention d'une énergie d'activation apparente constante permet de modéliser la cinétique de vulcanisation $\alpha_(t)$ avec un modèle à une seule énergie d'activation.

Dans le cas du modèle d'Isayev, cette condition est vérifiée, comme le montre l'équation 15. Par comparaison avec l'équation 20, nous en déduisons que le rapport des paramètres E et n doit être égal à l'énergie d'activation apparente $E(\alpha)$ soit $\frac{E}{n} = 92700$ J/mol.

Dans le cas du modèle de Kamal-Sourour, l'énergie d'activation apparente peut être calculée à l'aide de l'équation 2.14 [157] :

$$E(\alpha) = \frac{k_1 E_1 + \alpha^m k_2 E_2}{k_1 + \alpha^m k_2} \tag{2.14}$$

Le fait d'avoir une énergie d'activation $E(\alpha)$ constante, implique qu'il existe deux possibilités : soit l'un des facteurs de fréquence A_1(ou A_2) est égal à zéro et alors E_1 (ou E_2) sera égal à 92700 *J/mol*, soit les deux énergies E_1 et E_2 sont égales à 92700 *J/mol*. Nous avons tracé pour les différentes températures étudiées l'évolution des courbes $\left(\frac{(\frac{d\alpha}{dt})}{(\frac{d\alpha}{dt})_{max}}\right)$ en fonction de α (Figure 2.18).

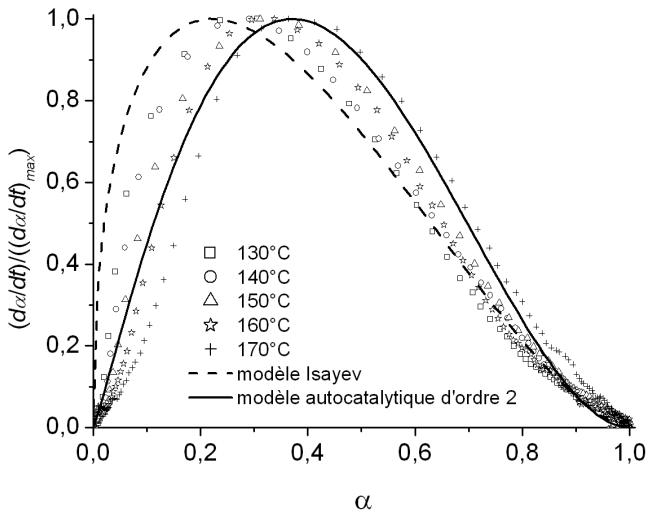


Figure 2.18 – *Courbe maîtresse $[(d\alpha/dt)/(d\alpha/dt)_{max}]$ en fonction de α : données expérimentales et prédiction des modèles*

Ce type de courbe maîtresse est très utilisé en analyse thermique des cinétiques chimiques pour la détermination de la forme de la fonction $f(\alpha)$ quand l'énergie d'activation apparente est constante [157]. Nous remarquons un écart relativement faible entre les données expérimentales obtenues pour les différentes températures de réaction. Par ailleurs, l'existence d'une courbe maîtresse de cette forme est typique d'une réaction autocatalytique [157]. Nous montrons que le modèle d'Isayev permet une description qualitative de la courbe maîtresse du fait de son caractère autocatalytique. Cependant, on remarque qu'un modèle autocatalytique d'ordre 2 (équation 2.15) apporte qualitativement une meilleure description des données.

$$\frac{d\alpha}{dt} \propto \alpha(1-\alpha)^2 \tag{2.15}$$

Par conséquent et en tenant compte des remarques précédentes nous proposons une version simplifiée du modèle de Kamal-Sourour :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (A_1 + \alpha A_2)e^{-\frac{E}{RT}}(1-\alpha)^2 \tag{2.16}$$

Où : E est l'énergie d'activation apparente constante, égale à 92700 J/mol, déterminée précédemment par l'analyse isoconversionnelle avec A_1 et A_2 les facteurs de fréquences tels que $A_1 << A_2$. Ce modèle avec ces hypothèses permet de vérifier les équations 2.14 et 2.15. Contrairement, au modèle d'Isayev ce modèle présente l'avantage d'être continu. La résolution numérique de ce modèle en partant des conditions initiales $\alpha = 0$ à $t = 0$ permet de décrire la totalité de la cinétique de vulcanisation. Pour la suite du travail et pour plus de commodité, le modèle obtenu sera appelé modèle "***continu***".

Les paramètres cinétiques A_1 et A_2 ont été ajustés par minimisation du critère χ (équation 2.13). La valeur initiale du paramètre A_2 a été choisie en tenant compte des facteurs de normalisation $(d\alpha/dt)_{max}$ utilisés pour la réalisation de la courbe maîtresse (Figure 2.18). En effet, en négligeant A_1 devant A_2 dans l'équation 2.17, on obtient la relation :

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{maxT} = A_2\ e^{-\frac{E}{RT}}\ (0.33)(1-0.33)^2 \tag{2.17}$$

Pour chaque température de réaction T, on peut donc estimer la valeur de A_2, ce qui conduit à une valeur moyenne de $8,5.109\ s^{-1}$ qui a été utilisée comme valeur initiale pour l'optimisation. Enfin différentes valeurs initiales de A_1 ont été utilisées (entre 1

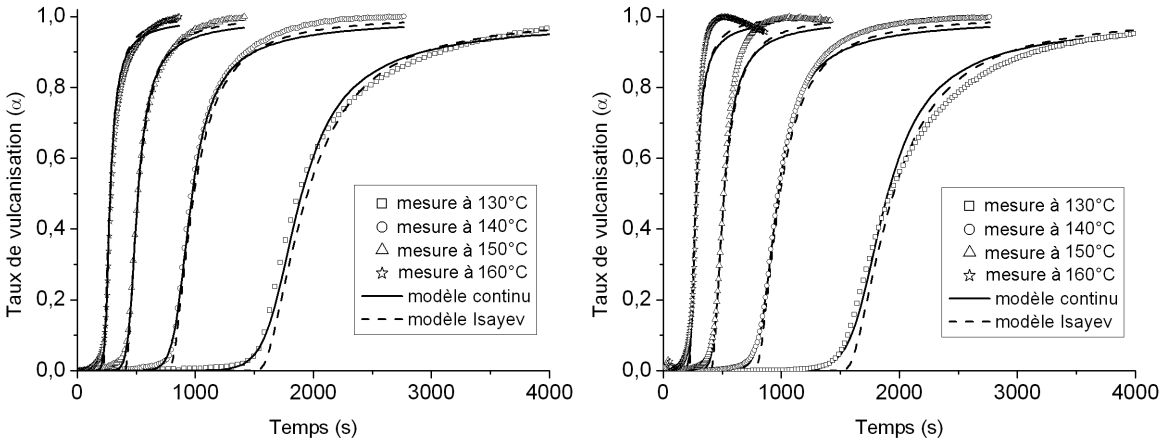
et 10000 s^{-1}) sans influence notable sur le processus d'optimisation.

Nous donnons dans le Tableau 2.3 les valeurs des différents paramètres identifiés pour les deux modèles respectivement modèle d'Isayev et modèle *continu*.

Modèle d'Isayev		**Modèle continu**	
$\mathbf{E_i}$ ***(J/mol)***	94590	$\mathbf{A_1(s^{-1})}$	$1,67.10^{2}$
$\mathbf{t_0(s)}$	$8,70.10^{-10}$	$\mathbf{A_2(s^{-1})}$	$1,00.10^{10}$
E/n *(J/mol)*	92700	**E*(J/mol)***	92700
$\mathbf{A(s^{-1})}$	$7,39.10^{16}$		
n	1,796		

Table 2.3 – *Paramètres cinétiques des modèles d'Isayev et continu*

Nous présentons sur la Figure 2.19 une comparaison de l'évolution du taux de vulcanisation en fonction du temps, entre les données expérimentales du rhéomètre RPA (Figure 2.19a), rhéomètre rotationnel (Figure 2.19b) et les simulations correspondantes obtenues par le modèle d'Isayev et le modèle continu.



(a) *Rhéomètre RPA* **(b)** *Rhéomètre rotationnel*

Figure 2.19 – *Évolutions du taux de vulcanisation déterminées à partir des données expérimentales et calculées à l'aide des modèles d'Isayev et continu*

Nous observons que les deux modèles permettent une description satisfaisante des courbes expérimentales du taux de vulcanisation. L'avantage du modèle continu est qu'il ne possède que deux paramètres cinétiques à estimer (A_1 et A_2), alors que le modèle d'Isayev nécessite quatre paramètres (t_0, E_i, n et A), puisque l'énergie d'activation est déterminée dans chaque cas d'une manière indépendante par l'analyse cinétique "*sans modèle*".

Le modèle continu permet aussi de décrire simultanément la phase d'induction et la phase de vulcanisation. Ceci permet d'éviter les problèmes de discontinuité du modèle d'Isayev. De plus, le modèle continu proposé permet une meilleure description des données expérimentales et de la vitesse de la réaction($\frac{d\alpha}{dt}$) comme le montre la Figure 2.20. En effet, la continuité de ce modèle permet de modéliser une augmentation de la vitesse de réaction progressive qui est en accord avec l'expérience (Figure 2.20).

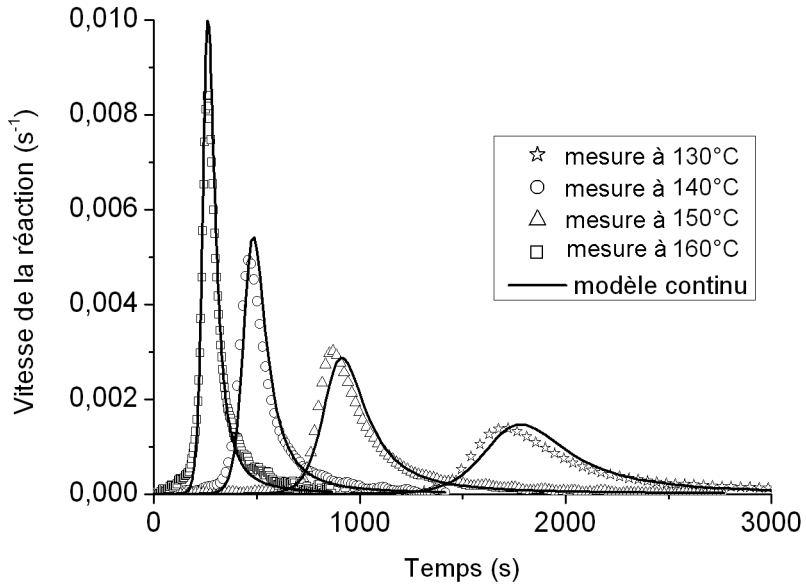


Figure 2.20 – *Évolutions de la vitesse de la réaction vulcanisation : données expérimentales et modélisation à l'aide du modèle continu*

Nous avons aussi testé le modèle en mode non-isotherme en réalisant des simulations pour différentes vitesses de montée en température. La Figure 2.21 montre une comparaison de l'évolution du taux de vulcanisation entre les données expérimentales et les simulations correspondantes pour les trois vitesses de montée en température 1°C/min, 2°C/min et 5°C/min.

Les courbes obtenues montrent une adéquation satisfaisante entre les données expérimentales et les simulations réalisées par le modèle continu. Ce résultat confirme l'aptitude du modèle continu proposé à décrire la cinétique de vulcanisation d'un mélange caoutchouc de type mélange Thermel (à base de caoutchouc naturel avec un système de vulcanisation au soufre).

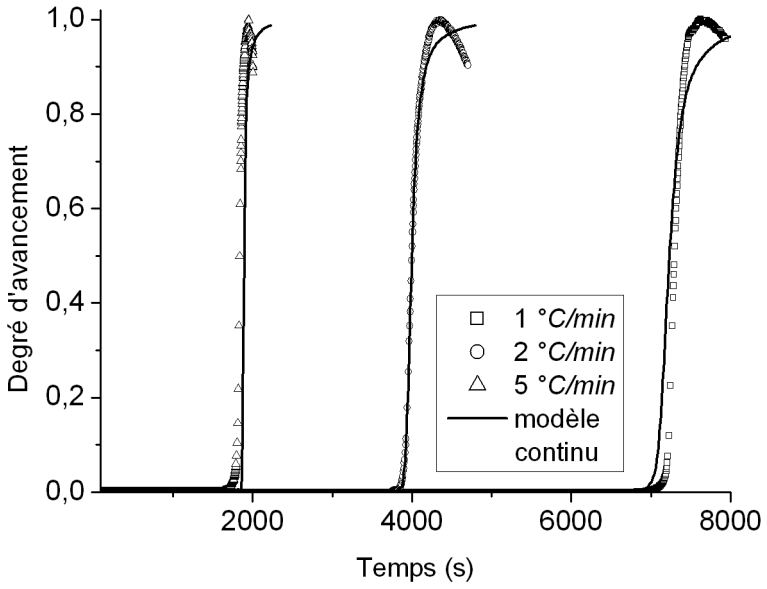


Figure 2.21 – *Évolution du taux de vulcanisation en mode non-isotherme : données expérimentales et modélisation à l'aide du modèle continu*

2.3 Thermocinétique des agents d'adhérisation

2.3.1 Caractérisation et analyse isoconversionnelle

Dans cette partie nous présentons les protocoles expérimentaux utilisés et les résultats des mesures de cinétique des agents d'adhérisation ainsi que l'analyse par la méthode isoconversionnelle.

2.3.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

2.3.1.1.1 Mesures effectuées

La caractérisation thermique des deux composants, le primaire d'adhésion *Chemosil211* et l'adhésif *Chemosil425*, est réalisée à l'aide de la DSC1 Mettler Toledo.

La préparation des échantillons pour les mesures en DSC passe par différentes étapes. Ces étapes sont les mêmes pour les deux composés. Nous commençons par agiter les produits, pendant au moins une heure avec un agitateur orbital [158], pour qu'ils soient bien homogénéisés. Ensuite, une seringue de faible contenance ($10ml$) est utilisée pour prélever l'adhésif. Quelques gouttes ($\sim 35mg$) de chaque adhésif sont déposées dans les creusets à picots de $40\mu l$ en alliage d'aluminium. Un temps de séchage est nécessaire pour obtenir un produit sec (une durée minimale de $20h$ à température ambiante en vue d'obtenir une masse stable). Nous décidons de procéder à un séchage

de $24h$ à température ambiante sous hotte pour la préparation des creusets avant de commencer la mesure.

Une fois le creuset préparé, les mesures sont réalisées selon deux modes. Soit en mode isotherme où une température constante est imposée, soit en mode dynamique ou non-isotherme où on impose une rampe de température à une vitesse constante.

2.3.1.1.1.1 Mode non-isotherme

Dans ce mode de mesure, les programmes de températures appliqués aux échantillons consistent en des rampes de températures à une vitesse donnée, précédées et suivies de paliers isothermes (Figure 2.22). Les vitesses utilisées varient entre 2°C/min et 10°C/min.

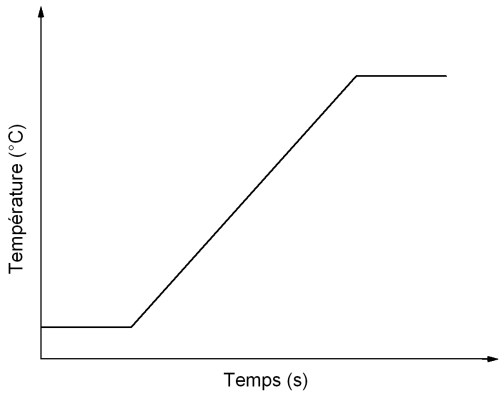


Figure 2.22 – *Cycle type pour les mesures en DSC avec le mode non-isotherme*

Le protocole de préparation d'échantillon et des creusets de la DSC est le même que celui décrit précédemment (§ 2.3.1.1.1). La gamme de température balayée lors des essais en mode dynamique s'étend de 25°C à 300°C. Nous avons réalisé une deuxième rampe de température pour vérifier que la réaction est complète.

Lors du dépouillement des résultats, nous allons nous intéresser plus particulièrement à une gamme de température réduite (entre 130°C et 180°C), correspondant à la plage de fonctionnement de ce type d'adhésif d'après les fournisseurs [159].

Pour la caractérisation du primaire d'adhésion, *Chemosil211*, nous avons utilisé les trois vitesses de chauffage suivantes : 2°C/min, 5°C/min et 10°C/min. La caractérisation du secondaire d'adhésion, *Chemosil425*, par les mesures en mode dynamique sont réalisées aux mêmes vitesses de chauffage.

2.3.1.1.1.2 Mode isotherme

Dans ce mode de mesure, le programme de température consiste en une température d'essai imposée au creuset lors de la mesure. Le four de la DSC est préchauffé à la température de l'essai et on vient y placer le creuset directement. Le protocole de préparation d'échantillon et des creusets de la DSC est identique à celui décrit dans le paragraphe (§2.3.1.1.1).

Les températures d'essais utilisées lors de la caractérisation en mode isotherme s'étendent de 130°C à 160°C. Cette gamme de température est comprise dans la gamme de température de cuisson des adhésifs préconisée par le fournisseur.

2.3.1.1.2 Résultats et discussion

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats des mesures réalisées par calorimétrie différentielle (DSC1 Mettler Toledo) pour les deux composés de la colle (*Chemosil211* et *Chemosil425*).

2.3.1.1.2.1 Caractérisation du primaire *Chemosil211*

La Figure 2.23 montre l'évolution du flux de chaleur de la réaction du primaire *Chemosil211* en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage.

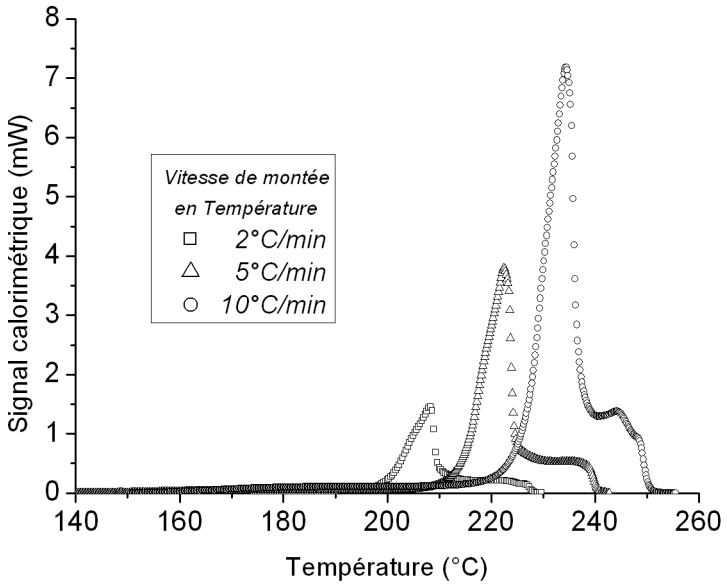


Figure 2.23 – *Évolution du signal calorimétrique de chaleur en mode non-isotherme du Chemosil211*

Les thermogrammes obtenus présentent un pic exothermique. Ce pic existe entre 200°C et 260°C pour toutes les vitesses testées. Cette plage de température est en

dehors de la plage de température de fonctionnement. Ce pic semble correspondre à une dégradation du matériau.

Pour la plage de températures comprise entre 130°C et 180°C nous remarquons que la présence de pic exothermique est difficilement détectable. Ce résultat est confirmé par les observations obtenues lors des mesures en mode isotherme (Figure 2.24). La limite de résolution de l'appareil de la technique d'analyse thermique ne permet pas de détecter les phénomènes qui semblent se produire lors de la réaction.

Nous en concluons qu'une caractérisation cinétique de primaire d'adhésion *Chemosil211* par calorimétrie n'est pas possible.

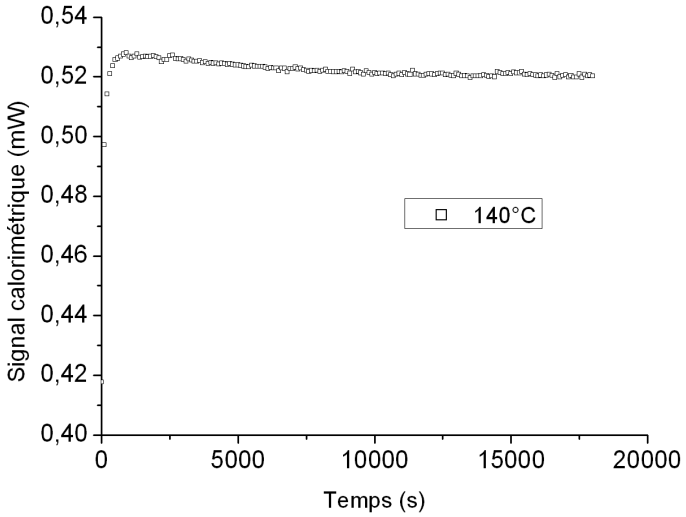


Figure 2.24 – *Évolution du signal calorimétrique en mode isotherme du Chemosil211*

2.3.1.1.2.2 Caractérisation de l'adhésif *Chemosil425*

Les thermogrammes des mesures non-isothermes pour le *Chemosil425* sont présentés sur la Figure 2.25.

Le type et la forme des thermogrammes obtenus avec les mesures en DSC en mode dynamique confirment la complexité de la formulation de ce type d'adhésif développé spécialement pour l'adhérisation de mélange en caoutchouc sur les substrats métalliques.

Les thermogrammes obtenus présentent plusieurs pics dans la plage de température balayée. Plus la vitesse de chauffage est élevée plus les phénomènes observés sont décalés vers des températures élevées.

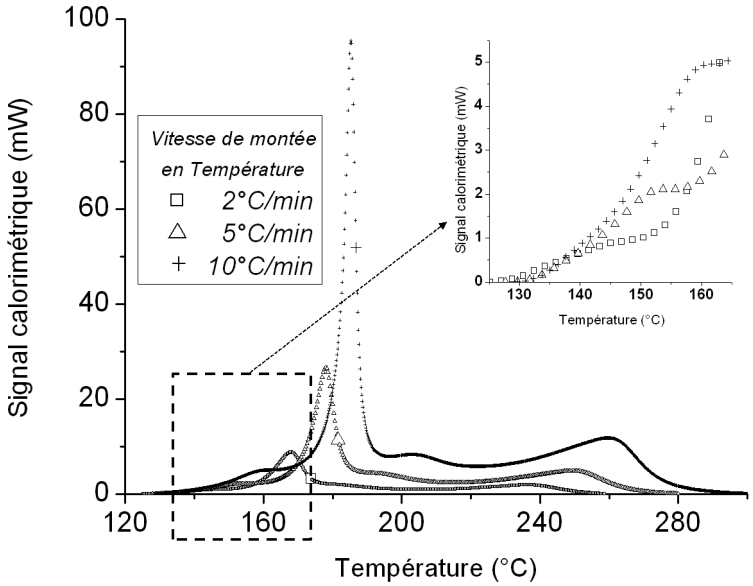


Figure 2.25 – *Evolution du signal calorimétrique en mode non-isotherme (Chemosil425)*

Dans la gamme de température préconisée par le fournisseur (130°C à 180°C), les courbes obtenues présentent deux pics qui semblent correspondre à deux réactions distinctes. Un premier pic (épaulement) faible de plus en plus prononcé pour les fortes vitesses de montée en température. Sur le zoom de la Figure 2.25 nous montrons que le premier pic démarre toujours à 130°C, quelle que soit la vitesse de la rampe de température. Ce résultat intéressant est à mettre en rapport avec la plage de température conseillée par le fabricant (130°C à 180°C).Il est donc probable que la réaction associée à ce premier pic soit importante pour l'adhérisation. L'enthalpie mesurée sur ce premier pic est d'une valeur moyenne de l'ordre de 18 J/g.

Comme pour le primaire on constate que le deuxième pic se décale vers les températures élevées avec l'augmentation des vitesses des rampes de températures. Nous relevons une valeur moyenne d'enthalpie de l'ordre de 239 J/g. Ce pic s'étend sur une plage température atteignant 200°C pour la vitesse de montée de température de 10°C/min.

Nous présentons sur la Figure 2.26 l'évolution du flux de chaleur pour le *Chemosil425*, obtenue avec les mesures en mode isotherme avec la DSC, pour les températures de 140°C, 150°C et 160°C.

La mesure à basse température (130°C) n'est pas présentée du fait que le signal obtenu est difficile à exploiter. En effet, le seul pic observé à cette température est très

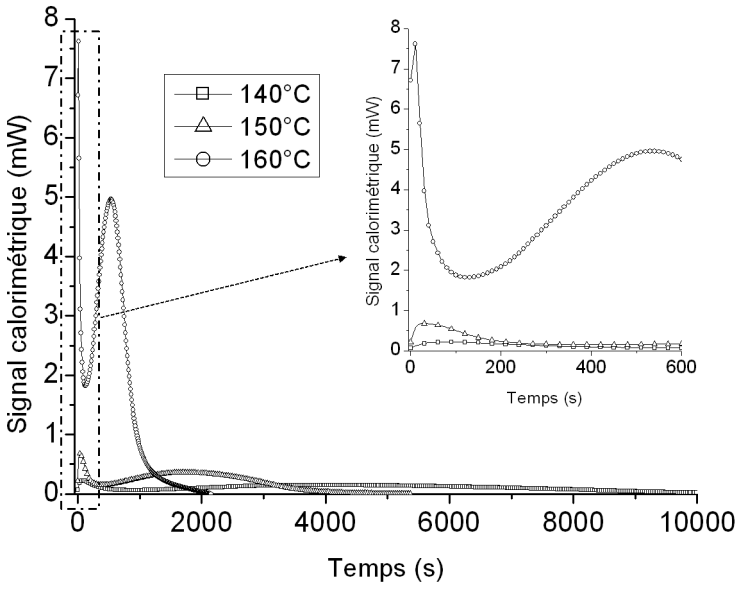


Figure 2.26 – *Évolution du signal calorimétrique en mode isotherme de l'adhésif (Chemosil425))*

faible, on atteint la limite de résolution de l'appareil de mesure. Ce qui confirme une faible réactivité en dessous de 130°C.

Pour les températures comprises entre 140°C et 160°C les thermogrammes obtenus présentent deux pics. La réaction démarre rapidement pour toutes les températures avec un premier pic au début de la réaction. Ce premier pic très rapide devient indétectable par les mesures isothermes au-delà de 160°C. Ceci montre que la température joue un rôle singulier sur cette étape de la réaction. Un deuxième pic se produit ensuite sur des temps beaucoup plus longs. Comme en mode non-isotherme, il semble donc y avoir deux réactions distinctes correspondantes à chacun des pics. Ces résultats montrent la complexité de ce type d'adhésif avec plusieurs phénomènes exothermiques qui sont décalés dans le temps et qui possèdent des énergies de réaction différentes.

Pour s'assurer que les pics observés ne soient un éventuel artéfact, les mesures sont réalisées plusieurs fois (5 fois). A chaque mesure le même phénomène se reproduit. La présence de deux pics, le premier très rapide et le second beaucoup plus long.

2.3.1.2 Rhéométrie

Dans ce paragraphe Nous présentons la caractérisation du primaire d'adhésion *Chemosil211* et de l'adhésif *Chemosil425* par des mesures rhéométriques. Les essais sont réalisés avec le rhéomètre rotationnel à géométrie plan-plan avec la démarche dévelop-

pée précédemment pour le mélange de caoutchouc Thermel.

2.3.1.2.1 Mesures effectuées avec le rhéomètre rotationnel

La caractérisation rhéométrique du primaire d'adhésion *Chemosil211* et de l'adhésif (secondaire) *Chemosil425* est réalisée à l'aide du rhéomètre rotationnel Haake Mars III. La géométrie utilisée est une géométrie plan-plan. Nous choisissons le système de chauffage à effet Peltier puisqu'il permet une bonne régulation de la température. Ce système possède des plateaux plan-plan jetables facilitant l'étude des adhésifs. Les échantillons utilisés lors des essais rhéométriques sont préparés à l'avance. En effet, après homogénéisation des produits par agitation, le CH211 et le CH425 sont séchés sous hotte à température ambiante pour obtenir les films d'extrait sec. L'épaisseur de ces films est comprise entre $50 \pm 5\mu m$ et $100 \pm 5\mu m$. Ensuite, des échantillons des films d'extrait sec sont découpés, à l'aide d'un emporte-pièce d'un diamètre identique à celui des plateaux du rhéomètre ($20mm$). Nous présentons sur la Figure 2.27, le résumé du protocole utilisé pour la préparation des pastilles du *Chemosil211* et *Chemosil425*.

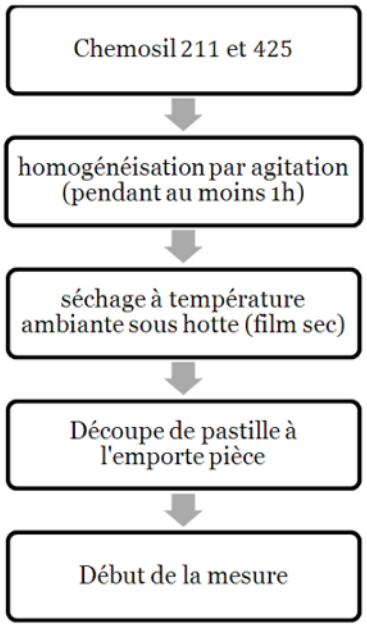


Figure 2.27 – *Protocole de préparation des pastilles du Chemosil211 et 425*

Une fois les pastilles découpées nous procédons aux mesures avec le rhéomètre. Les essais sont réalisés soit en mode isotherme soit en mode non-isotherme. En mode isotherme, une température d'essai est imposée en préchauffant les plateaux du rhéomètre

à la température de l'essai souhaitée. En mode non-isotherme, on impose une rampe de température. La température est programmée de la température ambiante (25°C) jusqu'à la température maximale du système de chauffage (200°C). Les mesures sur le rhéomètre sont réalisées en appliquant au plateau supérieur un mouvement sinusoïdal d'une fréquence de $1Hz$ et d'une amplitude de $0,7$ %.

Le mode de fonctionnement du rhéomètre choisi est celui à déformation imposée. Le suivi de la cinétique du primaire ainsi que celui du secondaire sont obtenus de la même manière que celle utilisée pour le mélange de caoutchouc Thermel. Le degré d'avancement α de la réaction est défini par l'évolution du module élastique réduit (équation 2.18).

$$\alpha = \frac{G'(t) - G'_{min}}{G'_{max} - G'_{min}} \tag{2.18}$$

avec $G'(t)$ est le module mesuré en fonction du temps, G'_{min} est le module minimal et G'_{max} est le module maximal.

2.3.1.2.2 Résultats bruts

La caractérisation rhéologique en mode isotherme des deux composants de la colle (*Chemosil211* et *Chemosil425*) utilisés dans le cadre de ce travail est réalisée dans une gamme de température comprise entre 130°C et 160°C. Cette gamme est comprise dans la plage de températures préconisée par le fournisseur et confirmée par les mesures non-isothermes. Nous avons programmé une série d'isothermes espacés de dix degrés. Les essais en mode isotherme sont réalisés dans les conditions de mesure décrites précédemment (§ 2.3.1.2.1). Le mode de préparation des pastilles utilisées ici dans les mesures isothermes est le même que celui défini au paragraphe 2.3.1.2.1.

2.3.1.2.2.1 Le primaire d'adhésion *Chemosil211*

Nous traçons l'évolution du module élastique du primaire d'adhésion (*Chemosil211*) en fonction du temps pour les différentes températures étudiées sur la Figure 2.28. Les essais sont réalisés plusieurs fois (3 fois) pour chaque température. Ceci nous a permis de nous assurer de la répétabilité de nos mesures.

Les courbes obtenues pour les différentes températures ont la même allure. Le module augmente très rapidement de deux décades. Le module élastique atteint un plateau final de stabilisation de l'ordre de 3.10^6 Pa . On remarque un démarrage immédiat de la réaction, Il n'y a pas de palier correspondant à un phénomène d'induction.

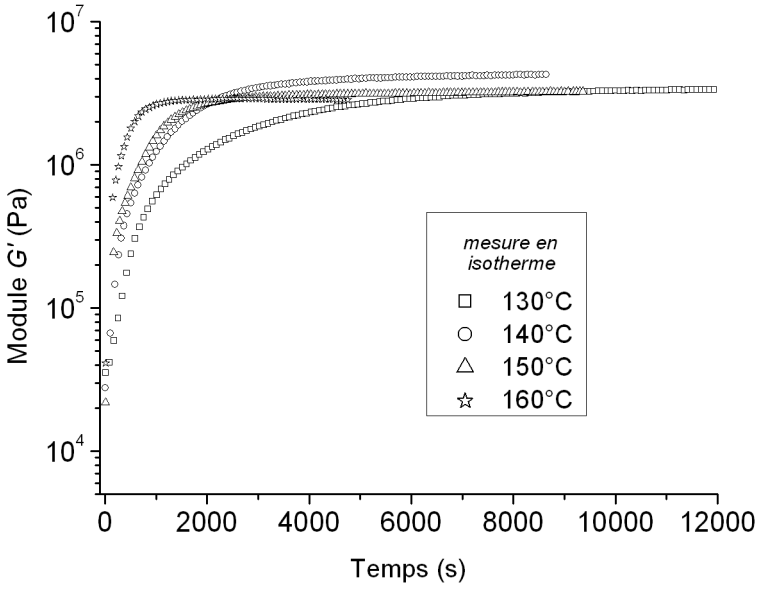


Figure 2.28 – *Évolution du module élastique du Chemosil211 à différentes températures : mesure avec rhéomètre rotationnel*

2.3.1.2.2.2 L'adhésif *Chemosil425*

La Figure 2.29 présente l'évolution du module élastique de l'adhésif *Chemosil425* en fonction du temps pour les températures étudiées.

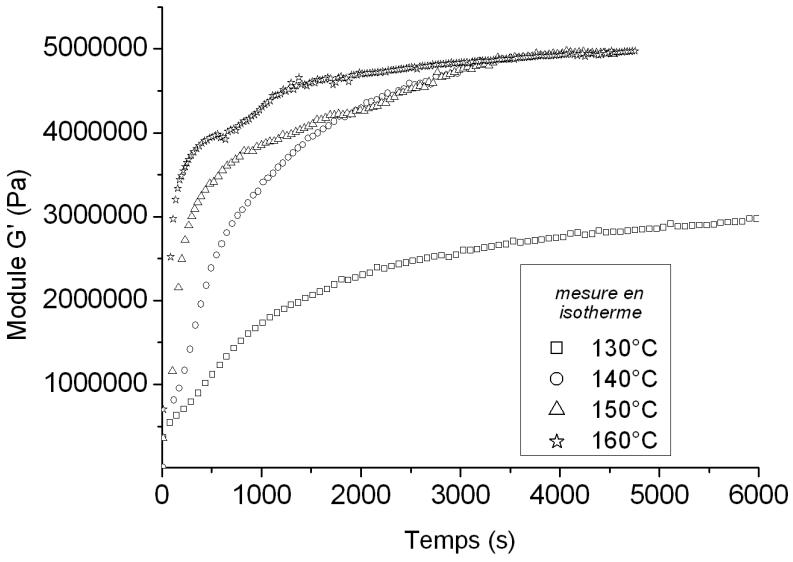


Figure 2.29 – *Évolution du module élastique du Chemosil425 à différentes températures : mesure avec rhéomètre rotationnel*

Les courbes obtenues montrent le comportement particulier de cet adhésif et l'effet de la température sur l'évolution du module. A 130 °C, le module augmente régulièrement jusqu'à atteindre un plateau final. Pour les températures au-dessus de 130°C(140

°C à 160 °C) les courbes montrent un changement de pente. En effet, nous observons toujours une augmentation brusque du module suivie par une augmentation plus lente sur des temps longs.

Les mesures en mode non-isotherme avec le rhéomètre rotationnel sont réalisées pour les vitesses de montée de température de 5°C/min, 10°C/min et 15°C/min. Nous n'avons pas cherché à faire des mesures à vitesses plus élevées du fait que nous avons atteint la limite du système de chauffage (18°C/min).

Nous montrons sur la Figure 2.30 l'évolution du degré d'avancement de la réaction de cuisson de l'adhésif CH425 en fonction de la température.

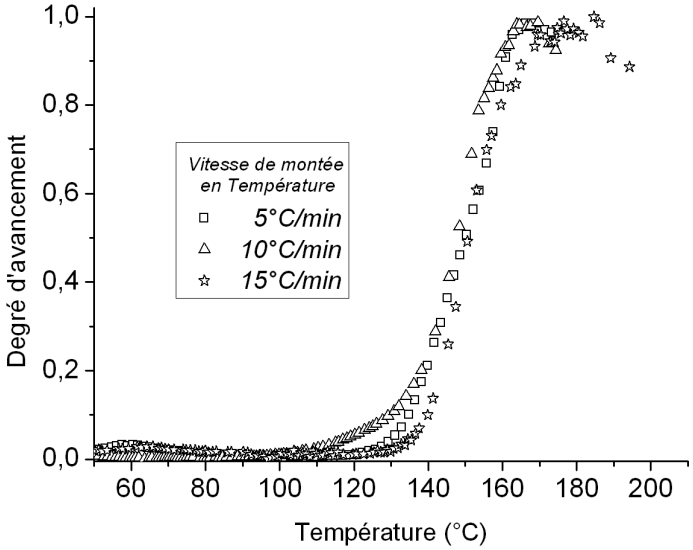


Figure 2.30 – *Évolution du degré d'avancement du Chemosil425 pour différentes vitesses de chauffage*

Les courbes obtenues pour les trois vitesses de chauffages étudiées semblent bien se superposer. Les résultats montrent que la réaction de l'adhésif (*Chemosil425*) démarre à la température de 130°C. Cette température reste identique quelle que soit la vitesse de montée en température. Cette température correspond à l'intersection de la tangente à la courbe au point d'inflexion avec l'axe des températures.

Cette constatation vient confirmer les résultats obtenus par la caractérisation thermique du matériau, lors de l'étude en balayage de température avec la DSC, où nous avons observé un démarrage du premier pic à la température de 130°C pour toutes les rampes de températures étudiées.

Pour une température comprise entre 170°C et 180°C, on remarque une diminution du module traduit par une réversion sur les courbes du degré d'avancement. Cette dimi-

nution est un indicateur de la fin de la réaction. Ceci est cohérent avec les observations données par les thermogrammes des mesures en DSC (Figure 2.25).

La superposition des courbes du degré d'avancement obtenues pour les vitesses étudiées (5°C/min, 10°C/min et 15°C/min) montre l'indépendance de ce système d'adhésif à la vitesse de montée en température. La plage de température de la réaction du *Chemosil425* obtenue par les mesures rhéométriques est en concordance avec les données fournisseurs [159].

La caractérisation de l'adhésif *Chemosil425* par analyse thermique ainsi que celle par mesure rhéologique nous ont permis de dégager des résultats cohérents. En effet, les mesures avec DSC mettent en évidence la présence de deux pics exothermiques. La réaction se déroule probablement en deux étapes. Ce résultat est confirmé par les mesures rhéométriques qui montrent une cinétique avec une évolution particulière. Une cinétique avec un démarrage très rapide à une vitesse élevée suivie d'un changement de pente dû à une diminution de la vitesse.

Nous avons voulu comparer les résultats des deux techniques. Pour cela nous présentons un exemple de superposition de l'évolution de la cinétique du *Chemosil425* obtenue par les mesures rhéométriques et de la vitesse de la réaction issue des mesures par calorimétrie différentielle pour la température de 150°C (Figure 2.31).

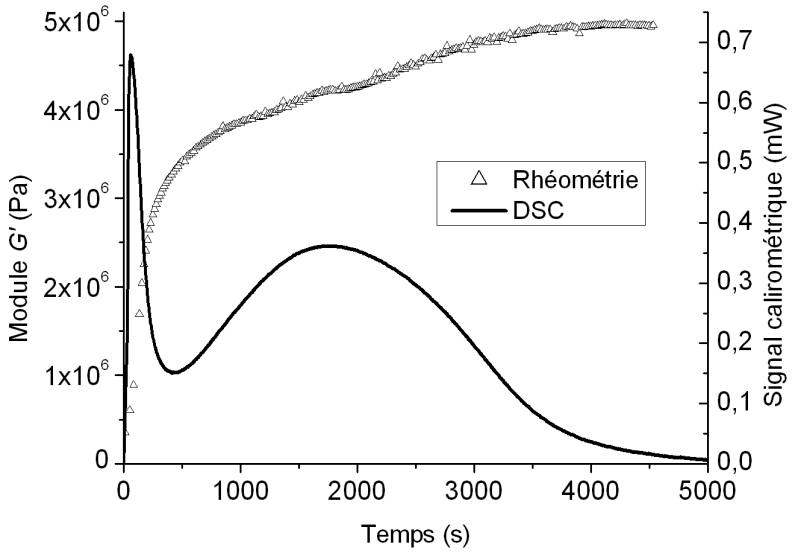


Figure 2.31 – *Comparaison entre DSC et rhéométrie pour le Chemosil425 en mode isotherme à 150 °C*

La superposition des deux signaux de mesure montre la bonne concordance des résultats obtenus par les deux techniques. En effet, la première augmentation rapide

du module correspond bien au premier pic obtenu par la mesure DSC. Alors que le deuxième pic coïncide avec une augmentation beaucoup plus lente du module.

2.3.1.2.3 Traitement des données et analyse isoconversionnelle

Nous avons présenté dans le paragraphe précédent, les résultats bruts des mesures, de caractérisation du primaire d'adhésion *Chemosil211* et de l'adhésif *Chemosil425*, réalisées avec le rhéomètre rotationnel. Dans cette partie nous allons présenter les résultats obtenus suite au traitement des données enregistrées.

Nous présenterons pour chaque agent, l'évolution du degré d'avancement de la cinétique de cuisson pour les températures étudiées, ainsi que l'évolution de l'énergie d'activation apparente en fonction du degré d'avancement.

Le calcul du degré d'avancement en fonction du temps est décrit par l'équation 2.18 et l'énergie d'activation est calculée pour les cinétiques mesurées par le rhéomètre rotationnel. Le calcul de cette énergie d'activation apparente est réalisé selon la méthode décrite dans le paragraphe 2.1.3.

2.3.1.2.3.1 Cinétique du primaire d'adhésion *Chemosil211*

La Figure 2.32 montre l'évolution du degré d'avancement de la réaction de cuisson du primaire *Chemosil211* en fonction du temps pour les températures étudiées.

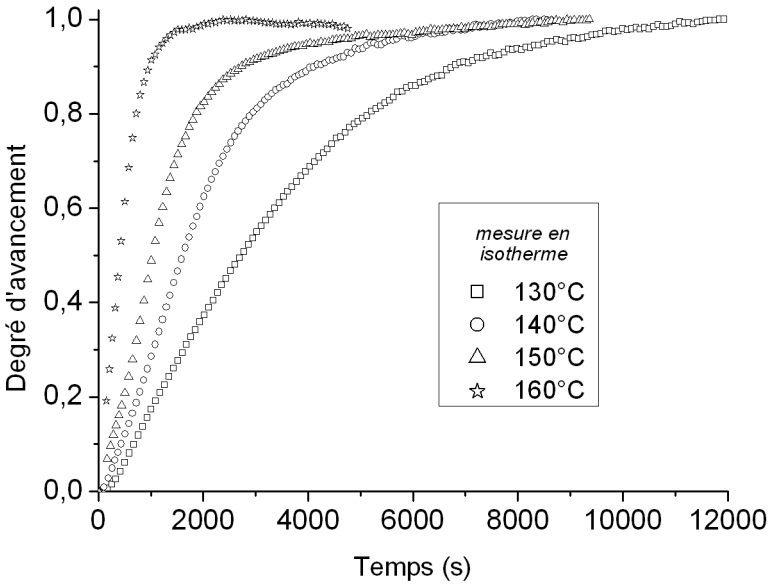


Figure 2.32 – *Evolution du degré d'avancement du Chemosil211*

Contrairement aux thermogrammes obtenus par les mesures en DSC, pour lesquelles nous n'avons pas pu observer de pic exothermique correspondant à la réaction chimique, les rhéogrammes des mesures rhéométriques montrent l'existence d'une réaction dans la gamme des températures étudiées.

On observe qu'à 160°C la réaction atteint un palier au bout de 1800 s, tandis qu'à 130°C , il faut plus de 10000 s pour atteindre le palier.

Nous présentons sur la Figure 2.33, l'évolution de l'énergie d'activation apparente du *Chemosil211* en fonction du degré d'avancement. Cette énergie d'activation apparente est quasi-constante.

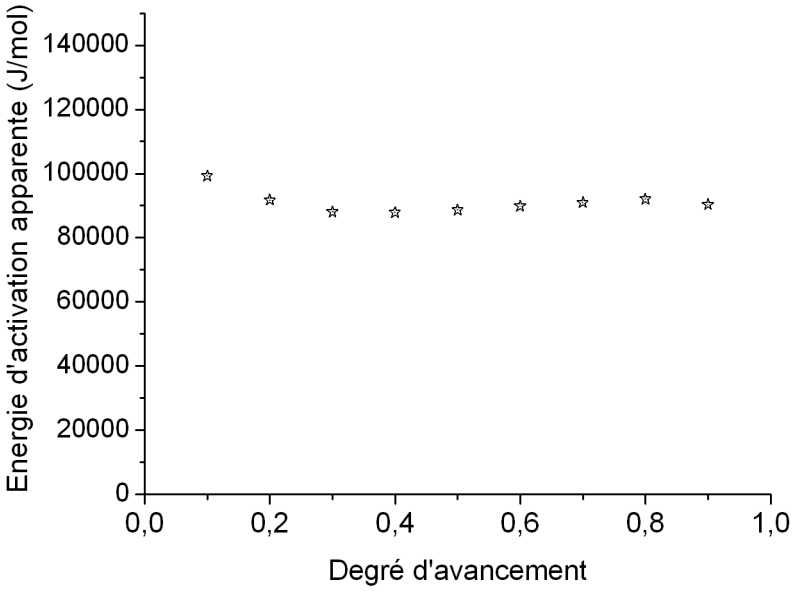


Figure 2.33 – *Evolution de l'énergie d'activation apparente du Chemosil211*

2.3.1.2.3.2 Cinétique de l'adhésif *Chemosil425*

La Figure 2.34 montre l'évolution du degré d'avancement de la réaction de cuisson du *Chemosil425* en fonction du temps pour les différentes températures étudiées.

Les courbes de la cinétique du *Chemosil425* montrent que la réaction est très lente à basse température (plateau à 6000 s à 130°C). Entre 140°C et 160°C nous remarquons une première augmentation rapide, vitesse de réaction très rapide, suivie par une augmentation continue beaucoup plus lente sur des temps longs. Ce comportement est détecté par le changement de la pente de la courbe de la cinétique pour les hautes températures.

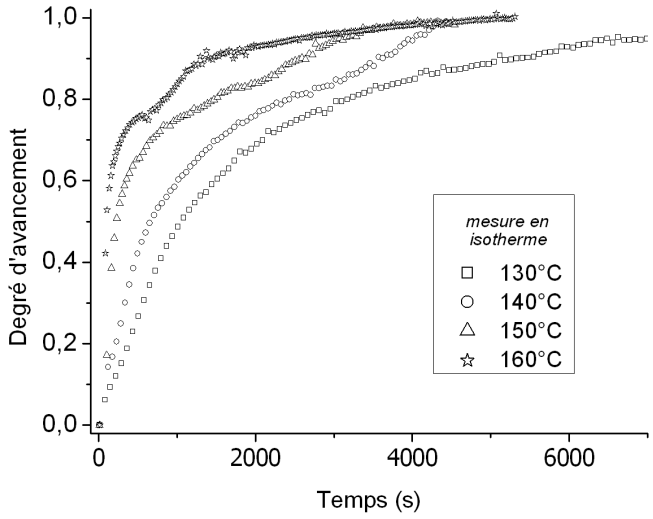


Figure 2.34 – *Degré d'avancement du Chemosil425 en mode isotherme*

Cette observation relative à une cinétique sur deux étapes est cohérente avec les résultats obtenus par les mesures de caractérisation thermique par calorimétrie différentielle (Figure 2.26).

Sur la Figure 2.35, nous traçons l'évolution de l'énergie d'activation apparente du *Chemosil425* en fonction du degré d'avancement de la réaction.

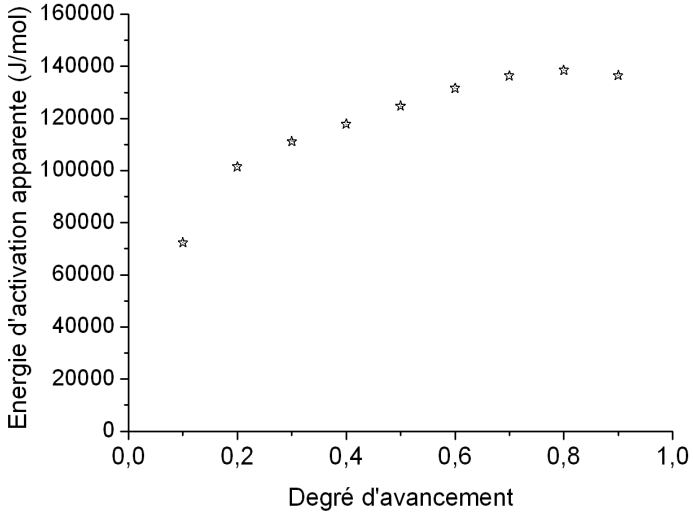


Figure 2.35 – *Evolution de l'énergie d'activation apparente du Chemosil425*

L'énergie d'activation apparente obtenue pour le *Chemosil425* n'est pas constante contrairement à celle du *Chemosil211*. En effet, elle passe d'environ $70000 J/mol$ pour un α de $0,1$ à plus de $140000 J/mol$ pour un α de $0,9$.

2.3.2 Modélisation cinétique

Dans ce paragraphe nous allons étudier la modélisation de la cinétique des réactions de cuisson du primaire d'adhésion *Chemosil211* et de l'adhésif *Chemosil425*.

2.3.2.1 Modèles cinétiques et méthode d'estimation des paramètres

Lors de cette modélisation de l'évolution des cinétiques de durcissement des agents d'adhérisation, nous utilisons le modèle d'Isayev et le modèle *continu* de Kamal-Sourour simplifié, présentés lors de la modélisation de la réaction de vulcanisation du mélange Thermel (§ 2.2.2.1).

Les méthodes d'estimation de paramètres, facteurs de fréquence, énergie d'activation et ordre de réaction pour les deux modèles sont celles développées dans le paragraphe § 2.2.2.1 de ce chapitre.

2.3.2.1.1 Cinétique du primaire d'adhésion *Chemosil211*

Pour le *Chemosil211*, l'énergie d'activation apparente est constante (Figure 2.33). Nous pouvons donc utiliser le modèle d'Isayev (équation 2.9) et le modèle *continu* de Kamal-Sourour simplifié, équation 2.16, en fixant l'énergie d'activation.

Il reste a identifier les autres paramètres par ajustement du modèle aux données expérimentales. les valeurs obtenues sont données par les Tableaux 2.4 et 2.5

Energie d'activation : E (*J/mol*)	**90972**
Facteur de fréquence : $A_1(s^{-1})$	$2,72.10^7$
Facteur de fréquence : $A_2(s^{-1})$	$9,97.10^8$

Table 2.4 – *Paramètres du modèle **continu** pour le Chemosil211*

Energie d'activation : E (*J/mol*)	**168580**
Facteur de fréquence : $A(s^{-1})$	$5,876.10^{14}$
L'ordre de la réaction : n	$2,104$

Table 2.5 – *Paramètres du modèle d'Isayev Chemosil211*

Nous présentons sur la Figure 2.36 une comparaison de l'évolution du degré d'avancement en fonction du temps du *Chemosil211* pour les températures étudiées.

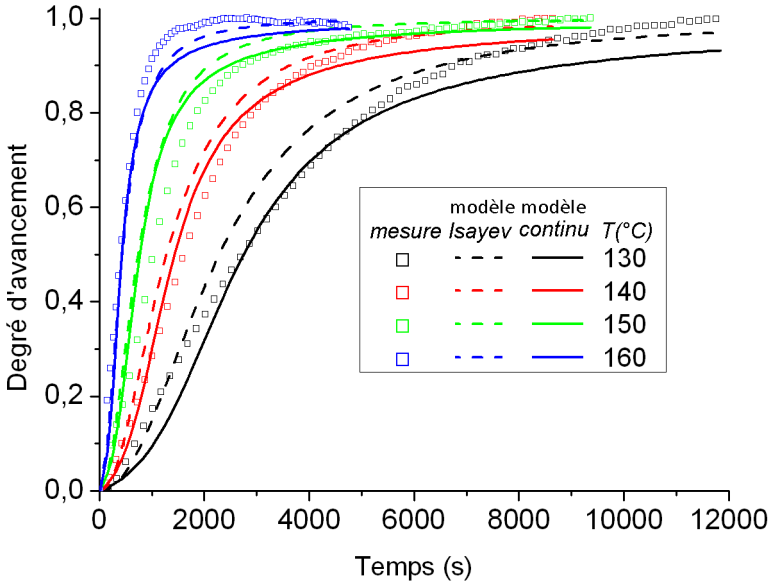


Figure 2.36 – *Modélisation de la cinétique du Chemosil211 à différentes températures*

Les résultats obtenus après simulation montrent que les deux modèles permettent une description satisfaisante des données expérimentales du degré d'avancement. Néanmoins, le modèle ***continu*** permet d'obtenir un critère d'optimisation des moindres carrés ordinaires (équation 2.13) plus faible (χ=0,91) que celui d'Isayev (χ =1,11).

2.3.2.1.2 Cinétique de l'adhésif *Chemosil425*

Nous avons observé que l'énergie d'activation n'est pas constante pour le *Chemosil425* (Figure 2.35).

En toute rigueur, cela voudrait dire que le modèle d'Isayev, qui ne comporte qu'une énergie d'activation apparente, ne peut pas être utilisé pour décrire la cinétique du *Chemosil425*. Seul le modèle de Kamal-Sourour non simplifié (avec deux énergies d'activation différentes) peut être adapté.

Nous avons donc commencé par ajuster ce modèle aux données expérimentales, dont les valeurs des paramètres sont données dans le Tableau 2.6.

En parallèle, nous avons tout de même voulu tester le comportement du modèle d'Isayev pour la simulation de la cinétique du *Chemosil425* (même si on a vu que l'énergie d'activation apparente n'est pas constante). Pour cela nous avons déterminé aussi les paramètres de ce modèle. Les valeurs des paramètres sont données dans le Tableau 2.7.

Energie d'activation : E_1 (J/mol)	**39166**
Energie d'activation : E_2 (J/mol)	**177755**
Facteur de fréquence : $A_1(s^{-1})$	$6,04.10^{1}$
Facteur de fréquence : $A_2(s^{-1})$	$2,18.10^{20}$

Table 2.6 – *Paramètres du modèle de Kamal-Sourour* ***continu*** *pour le Chemosil425*

Energie d'activation : E (J/mol)	**218355**
Facteur de fréquence : A(s^{-1})	$9,66.10^{22}$
L'ordre de la réaction : n	$1,777$

Table 2.7 – *Paramètres du modèle d'Isayev pour le Chemosil425*

Nous traçons sur la Figure 2.37 une comparaison de l'évolution du degré d'avancement en fonction du temps du *Chemosil425* pour les températures étudiées.

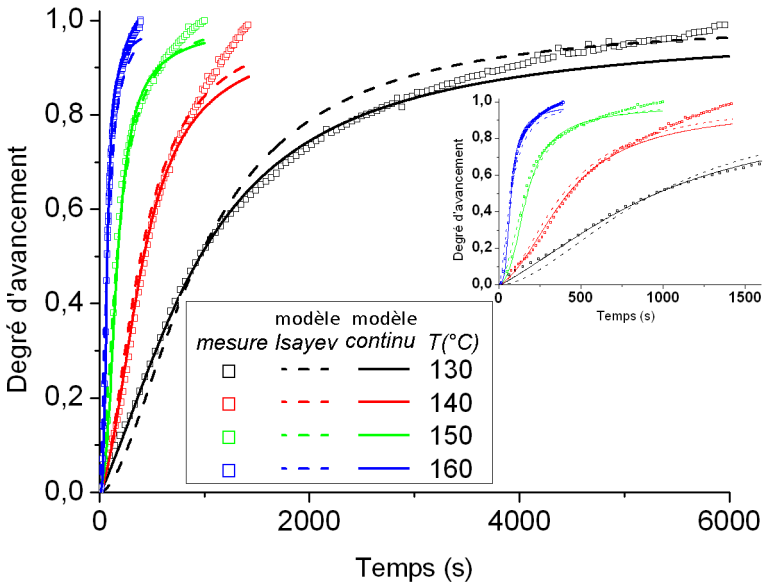


Figure 2.37 – *Modélisation de la cinétique du Chemosil425 à différentes températures*

Les courbes de simulation pour les différentes températures avec le modèle de Kalmal-Sourour ***continu*** présentent une bonne adéquation avec les courbes expérimentales. Il permet de reproduire fidèlement l'évolution de la cinétique du *Chemosil425*. Cependant, nous observons un écart relativement faible aux températures élevées et à partir d'un degré d'avancement supérieur à 80%. Cet écart reste acceptable pour notre simulation.

Contrairement à ce que nous attendions, les résultats des simulations obtenus par le modèle d'Isayev permettent eux aussi une description relativement bonne des données expérimentales.

Néanmoins, en comparant les résultats de simulations des deux modèles nous remarquons que la valeur du résidu du critère d'optimisation est plus petite dans la cas du modèle de Kamal-Sourour ***continu*** ($\chi = 0,53$) que dans le cas du modèle d'Isayev ($\chi = 1,94$).

2.4 Conclusion

Ce chapitre était dédié à la caractérisation expérimentale et à la modélisation cinétique des systèmes réactifs (mélange de caoutchouc Thermel, primaire d'adhésion *Chemosil211* et l'adhésif *Chemosil425*). La caractérisation de ces systèmes a été réalisée à l'aide de deux techniques de mesure. La première utilise un calorimètre différentiel à flux de chaleur (*DSC1 Metler Toledo*) et la deuxième consiste en des mesures rhéométrique avec deux types de rhéomètres : un rhéomètre à chambre oscillante (*RPA2000*) et un rhéomètre rotationnel à géométrie plan-plan (*Haake MarsIII*). La modélisation a ensuite été faite à partir des mesures rhéométriques.

En outre, nous avons montré la possibilité d'une caractérisation cinétique à l'aide d'un rhéomètre rotationnel (avec géométrie plan-plan), qui donne des résultats similaire à ceux obtenus avec le rhéomètre à chambre oscillante. Nous allons donc pouvoir utiliser le rhéomètre rotationnel pour l'étude de systèmes multicouches.

Lors de la modélisation de la cinétique de vulcanisation du mélange Thermel nous avons utilisé l'analyse cinétique "*sans modèle*". Cette analyse, appliquée pour la première fois à la cinétique de vulcanisation, s'est révélée fructueuse. En effet, elle a permis de mettre en évidence que l'énergie d'activation apparente de vulcanisation est constante. Ce résultat nous a conduit à proposer un nouveau modèle ***continu*** de type Kamal-Sourour avec une seule énergie d'activation.

Nous avons montré la capacité de ce nouveau modèle ***continu*** à décrire l'évolution de la cinétique de vulcanisation du mélange Thermel, ainsi que l'avancement de la réaction des deux agents d'adhérisation (*Chemosil211* et *Chemosil425*). Nous avons comparé les prédictions obtenues par le modèle d'Isayev avec celles du modèle ***continu*** que nous avons proposé et nous avons montré l'avantage de ce dernier.

Nous résumons dans le Tableau 2.8 les différents paramètres du modèle ***continu*** pour les trois composés du système d'adhérisation (mélange Thermel, *Chemosil211* et *Chemosil425*).

	Paramètres	**Caoutchouc**	**Chemosil211**	**Chemosil425**
Modèle Continu	$\mathbf{E_1}(J/mol)$	92700	90972	39166
	$\mathbf{E_2}(J/mol)$	92700	90972	177755
	$\mathbf{A_1}(\mathbf{s^{-1}})$	$1,67.10^{2}$	$2,72.10^{7}$	$6,04.10^{1}$
	$\mathbf{A_2}(\mathbf{s^{-1}})$	$1,00.10^{10}$	$9,97.10^{8}$	$2,18.10^{20}$
	Paramètres	**Caoutchouc**	***Chemosil211***	***Chemosil425***
Modèle Isayev	$\mathbf{E_i}(J/mol)$	94590	–	–
	$\mathbf{t_0}(\mathbf{s})$	$8,70.10^{-10}$	–	–
	$\mathbf{E}(J/mol)$	166489	168580	218355
	$\mathbf{A}(\mathbf{s^{-1}})$	$7,39.10^{16}$	$5,876.10^{14}$	$9,66.10^{22}$
	n	1,796	2,104	1,777

Table 2.8 – *paramètres du modèle continu et du modèle d'Isayev*

Chapitre 3

Phénomènes de diffusion-réaction lors du procédé d'adhérisation

Sommaire

Introduction **102**
3.1 Mécanisme mis en jeu et méthodes de caractérisation . . **102**
3.1.1 Phénomènes mis en jeu à l'interface caoutchouc-métal 102
3.1.2 Stratégie de caractérisation 104
3.2 Multicouches "colle-caoutchouc-colle" **104**
3.2.1 Protocole de mesure 105
3.2.1.1 Étapes de préparation 105
3.2.1.2 Mesures rhéométriques 106
3.2.2 Résultats obtenus et discussions 107
3.2.2.1 Mesure avec mélange Thermel 108
3.2.2.2 Comparaison avec les cinétiques individuelles des composants 110
3.2.2.3 Mesure avec mélange Thermel-NA 111
3.2.3 Modélisation de l'interphase colle-caoutchouc 113
3.2.4 Effet d'une précuisson de la colle 116
3.3 Étude des intéractions entre couches **120**
3.3.1 Couple adhésif - primaire 120
3.3.2 Couple adhésif - mélange *Thermel-NA* 121
3.4 Conclusion **124**

Introduction

La caractérisation des cinétiques individuelles des trois composants du système d'adhérisation (primaire *Chemosil211*, adhésif *Chemosil425* et mélange caoutchouc Thermel) a fait l'objet du chapitre précédent. L'objectif de ce chapitre est de caractériser le processus d'adhérisation par une approche rhéologique sur des systèmes multicouches reproduisant l'interface caoutchouc-métal.

Dans un premier temps, nous présentons l'étude de l'adhérisation par la caractérisation du système multicouche (*Chemosil211*+*Chemosil425*/mélange caoutchouc/ *Chemosil211*+*Chemosil425*). Lors de cette étude nous utilisons deux mélanges caoutchouc, le mélange Thermel et le même mélange Thermel sans système de vulcanisation.

Dans un deuxième temps, nous présentons l'étude de l'interaction entre les différents composés du système d'adhérisation. Nous exposons la caractérisation du couple primaire *Chemosil211*/secondaire *Chemosil425*. Ensuite, nous présentons l'analyse de l'interaction entre l'adhésif (*Chemosil425*) et le caoutchouc.

Dans la suite de ce chapitre, nous désignerons par « ***colle*** » le couple d'agents d'adhérisation primaire *Chemosil211* et l'adhésif *Chemosil425*.

3.1 Mécanisme mis en jeu et méthodes de caractérisation

Dans cette partie nous rappelons brièvement les différents phénomènes régissant le mécanisme d'adhérisation et la stratégie suivie pour la caractérisation du processus d'adhérisation des pièces caoutchouc-métal lors du moulage.

3.1.1 Phénomènes mis en jeu à l'interface caoutchouc-métal

Le procédé d'adhérisation des pièces caoutchouc-métal lors du moulage fait intervenir plusieurs phénomènes. L'étude des phénomènes se produisant entre les couches formant les pièces adhérisées reste empirique et limitée malgré les nombreuses applications dans le domaine industriel (automobile, aérospatial...)[1, 17, 27, 68].

Les phénomènes mis en jeu durant le processus d'adhérisation ont été décrits au chapitre 1 (§ 1.3.3.1). Nous résumons l'ensemble de ces mécanismes sur la Figure 3.1.

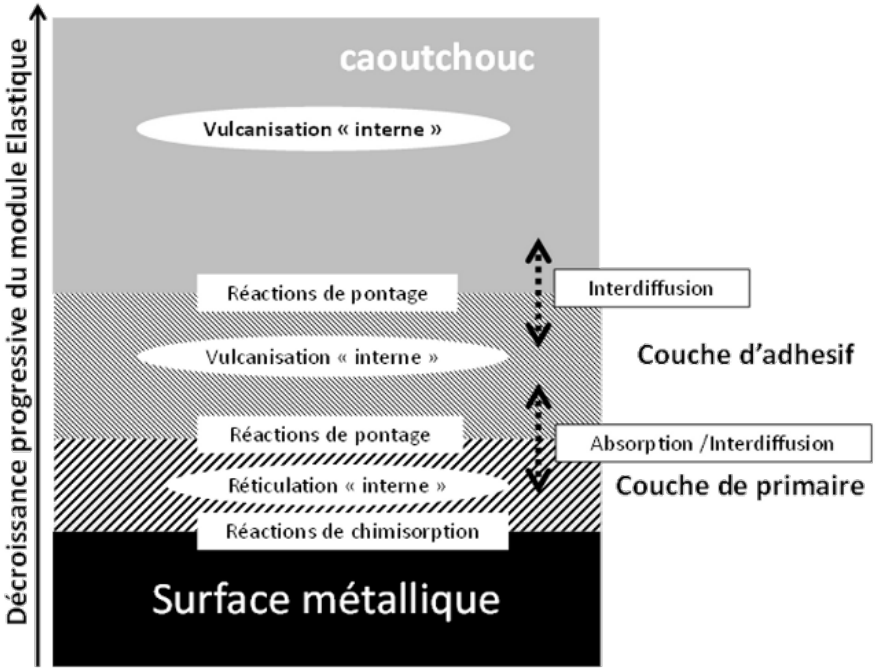


Figure 3.1 – *Schéma des mécanismes intervenants dans le processus d'adhérisation*

La Figure 3.1 montre les mécanismes suivants : la vulcanisation du caoutchouc, le durcissement (réticulation) des couches d'adhésif et du primaire d'adhésion, les réactions de chimisorption entre le primaire et la surface métallique et aussi les réactions d'interdiffusion entre les couples de couches (caoutchouc/adhésif) et (adhésif/primaire). Toutes ces réactions constituent le processus d'adhérisation.

D'après la littérature [111], une adhérisation de bonne qualité requiert la formation d'un gradient du module élastique entre le module plus élevé (le module du substrat métallique) et le module le plus faible (le module du caoutchouc). Ce gradient nécessite la création d'une interphase de caoutchouc de module élastique élevé. Les questions qui peuvent se poser à ce niveau sont :

- Est-il possible de mesurer ou de déceler la présence de cette interphase lors du processus d'adhérisation lors du moulage ?
- Comment, la présence et la diffusion des agents d'adhérisation affecteront la cinétique de vulcanisation du caoutchouc ?

Dans la suite de ce chapitre nous allons tenter de répondre à ces questions.

3.1.2 Stratégie de caractérisation

Nous avons adopté une approche rhéologique afin de caractériser des systèmes multicouches, reproduisant l'interface métal/colle/caoutchouc.

Nous débutons par une analyse globale des multicouches (colle/caoutchouc/colle) à l'aide de mesures effectuées sur un rhéomètre rotationnel à géométrie plan-plan. Ces mesures nous permettent le suivi de l'évolution du module élastique qui servira d'indicateur de la cinétique d'adhérisation.

- Dans un premier temps, nous mesurons la cinétique d'adhérisation du couple d'agent d'adhérisation (*Chemosil211 / Chemosil425*) avec le mélange Thermel (accéléré) noté "***Thermel***".
- Dans un deuxième temps, nous mesurons la cinétique d'adhérisation du couple d'agent d'adhérisation (*Chemosil211 / Chemosil425*) avec le mélange Thermel sans système de vulcanisation (Non Accéléré) noté "***Thermel-NA***". Cette dernière mesure permet d'isoler les contributions du soufre et des agents de vulcanisation présents dans l'adhésif sur la vulcanisation du caoutchouc. La formulation du mélange ***Thermel-NA*** est donnée dans le Tableau 3.1.

Ingredient	Part (phr)
NR (Caoutchouc naturel)	100
Noir de carbone	25
Huile	5
ZnO	4
Acide stéarique	2
Octamine	2

Table 3.1 – *Composition du mélange Thermel-NA*

3.2 Multicouches "colle-caoutchouc-colle"

Dans cette partie, nous présentons en détails le protocole de mesure utilisé pour la réalisation des multicouches et leur caractérisation rhéologique. Ensuite, nous présentons les résultats que nous cherchons à analyser et modéliser.

Nous avons choisi une configuration symétrique avec de la colle sur les deux plateaux du rhéomètre, pour augmenter la sensibilité.

3.2.1 Protocole de mesure

Nous allons caractériser la cinétique d'adhérisation par des mesures rhéométriques selon deux méthodes d'essais, comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent (§ 3.1.2).

Nous utilisons le mélange Thermel avec sa formulation présentée dans le chapitre 2 et le mélange Thermel-NA qui est décrit dans le paragraphe précédent (§ 3.1.2). Les mesures avec le mélange Thermel sont réalisées avec des plaques de caoutchouc d'une épaisseur d'environ $1 \pm 0,1mm$. Les mesures avec le mélange Thermel-NA sont réalisées pour différentes épaisseurs variant de $0,2 \pm 0,1mm$ à $1 \pm 0,1mm$.

Pour les deux types de mesures, nous utilisons les deux agents d'adhérisation (*Chemosil211*) et (*Chemosil425*) respectivement comme primaire d'adhésion et adhésif. La réalisation des mesures sur le rhéomètre rotationnel passe par différentes étapes de préparations que nous décrivons dans le paragraphe suivant.

3.2.1.1 Étapes de préparation

Avant de débuter les mesures, il est nécessaire d'homogénéiser les adhésifs, à l'aide d'un agitateur orbital sur lequel on fixe les récipients contenant les agents d'adhérisation. Avant de déposer le primaire d'adhésion (*Chemosil211*) sur les plateaux du rhéomètre, nous procédons au nettoyage de ces plateaux à l'aide d'un solvant (toluène). Une fois les plateaux secs, nous déposons le *Chemosil211* et le *Chemosil425* à l'aide d'un pinceau (Figure 3.2).

Figure 3.2 – *enduction des plateaux par le Chemosil211 et Chemosil425*

Les durées de séchage, à température ambiante, pour les agents d'adhérisation sont d'environ 40 *min* pour le *Chemosil211* et d'environ 15 *min* pour le *Chemosil425*. L'épaisseur des films sont mesurées à l'aide d'un elcomètre [160]. Les épaisseurs sont typiquement de 10 μm pour le *Chemosil211* et de 20 μm pour le *Chemosil425*.

Les plaques de mélanges Thermel et Thermel-NA, d'une épaisseur de $1 \pm 0,1mm$, sont obtenues par calandrage sur mélangeur externe. Les plaques de différentes épaisseurs pour le mélange Thermel-NA sont obtenues à partir de la plaque de 1 mm d'épaisseur, dont l'épaisseur est réduite par compression à l'aide d'une presse. Les pastilles utilisées pour les mesures avec le rhéomètre rotationnel sont découpées à l'aide d'un emporte pièces de diamètre $20 \pm 0,1mm$.

3.2.1.2 Mesures rhéométriques

Les mesures effectuées avec le rhéomètre rotationnel sont réalisées sous sollicitations dynamiques en mode de déformation imposée. Les mesures sont faites à faible déformation (0,7%) et à une fréquence de 1 Hz et une forme normale de 5 N, dans une gamme de températures de 120°C à 160°C. Le programme de température « type » imposé aux plateaux du rhéomètre est donné par la Figure 3.3.

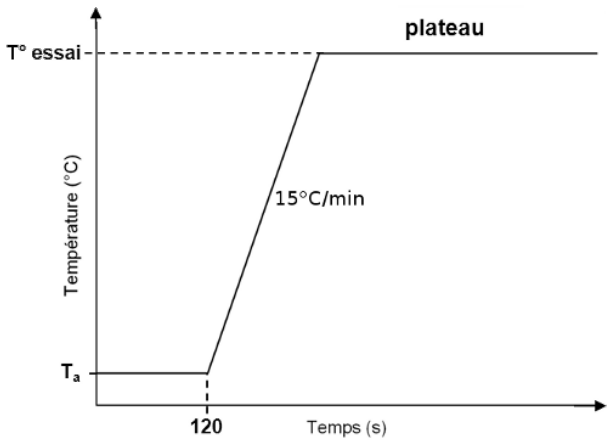


Figure 3.3 – *Programme de température type*

Le programme de température débute par une stabilisation à la température ambiante T_a pendant 120 s suivie d'une montée en température à 15°C/min et d'un plateau final à la température de l'essai.

Une fois les deux plateaux enduits par les agents d'adhérisation, la pastille de caoutchouc est déposée entre les plateaux (Figure 3.4) et l'essai peut commencer.

Nous présentons sur la Figure 3.5 le résumé du protocole de mesure de la cinétique d'adhérisation à l'aide du rhéomètre rotationnel.

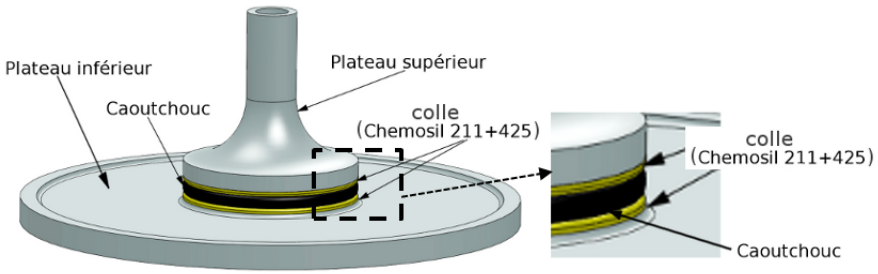


Figure 3.4 – *Montage pour la mesure de la cinétique d'adhérisation avec le rhéomètre rotationnel*

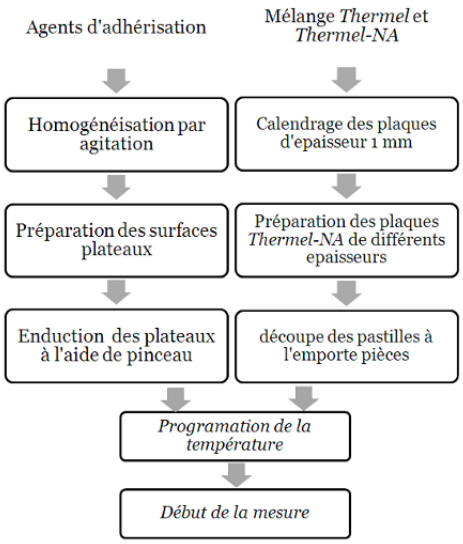


Figure 3.5 – *Protocole de mesure à l'aide du rhéomètre rotationnel*

3.2.2 Résultats obtenus et discussions

Les mesures rhéométriques nous permettent de suivre l'évolution du module élastique du système multicouche (colle-caoutchouc-colle) au cours du temps, pour différentes températures. Nous avons vu au chapitre précédent, que les grandeurs rhéométriques constituent les paramètres de référence de la mesure de cinétique. Nous présentons au début de cette partie, une comparaison de l'évolution du module élastique, représentatif de la cinétique, de chaque élément de la multicouche de l'adhérisation, respectivement primaire (*Chemosil211*), adhésif (*Chemosil425*) et caoutchouc (mélange Thermel).

3.2.2.1 Mesure avec mélange Thermel

Nous présentons sur la Figure 3.6 une comparaison de l'évolution du module du caoutchouc seul (réaction de vulcanisation du mélange Thermel) et celui du système multicouche (réactions couplées entre les agents d'adhérisation et le caoutchouc)

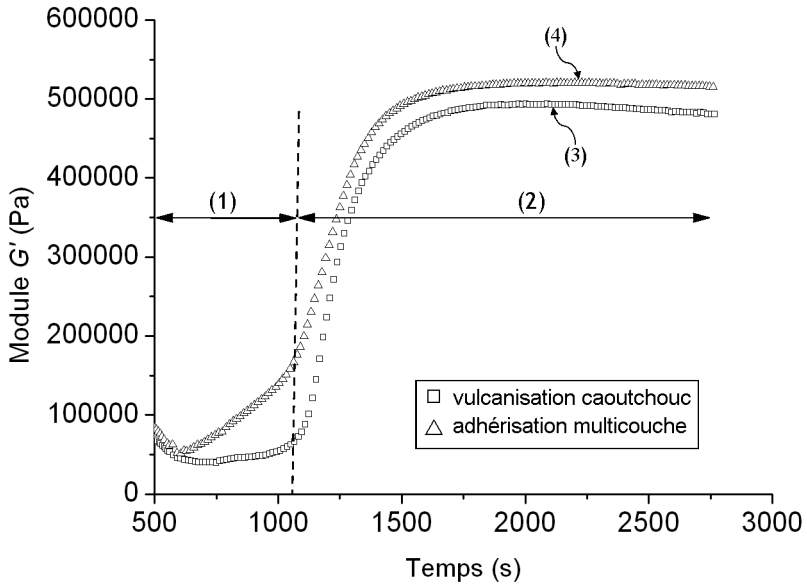


Figure 3.6 – *Évolution du module élastique à 150 °C : vulcanisation et adhérisation du mélange Thermel*

Les courbes obtenues sont des mesures réalisées selon le programme de température indiqué par la Figure 3. Pour la vulcanisation du caoutchouc nous retrouvons la phase d'induction ((1)-Figure 3.6) où le module n'augmente pas et la phase (2)-Figure 3.6 de vulcanisation durant laquelle le module augmente jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur du plateau final ((3)-Figure 3.6).

La courbe décrivant l'évolution du module durant l'adhérisation du mélange Thermel se divise également en deux parties correspondant aux deux premières phases de la courbe de la vulcanisation. Pour la phase (2)-Figure 3.6 nous retrouvons l'augmentation du module décrivant la réaction de vulcanisation du caoutchouc, cette augmentation atteint une valeur de plateau finale (515000 Pa, (4)-Figure 3.6) voisine de celle de la vulcanisation du caoutchouc (495000 Pa, (3)-Figure 3.6). Cependant, nous observons une augmentation du module pour la courbe d'adhérisation durant la phase (1)-Figure 3.6. Cette augmentation, d'environ 20% de la variation totale du module, peut correspondre au durcissement de la colle et/ou à une réticulation d'une couche du caoutchouc, au voisinage de la couche de colle. Cette réticulation serait due à la diffusion des agents

d'adhérisation dans le caoutchouc.

Il est utile de préciser que chaque expérience d'adhérisation conduit effectivement à un assemblage collé entre les plateaux métalliques et le caoutchouc. Nous avons donc réussi à transposer le procédé d'adhérisation à l'échelle du rhéomètre.

Nous avons réalisés des essais d'adhérisation pour différentes températures (120°C à 160°C) du plateau final du programme de température imposé (Figure 3.3) dans le but de voir l'effet de la température sur la cinétique d'adhérisation.

Nous montrons sur la Figure 3.7, l'évolution du degré d'avancement (cf. chapitre 2 équation 2.5) de la cinétique d'adhérisation en fonction du temps pour les températures étudiées et réalisées à l'aide du rhéomètre rotationnel à géométrie plan-plan.

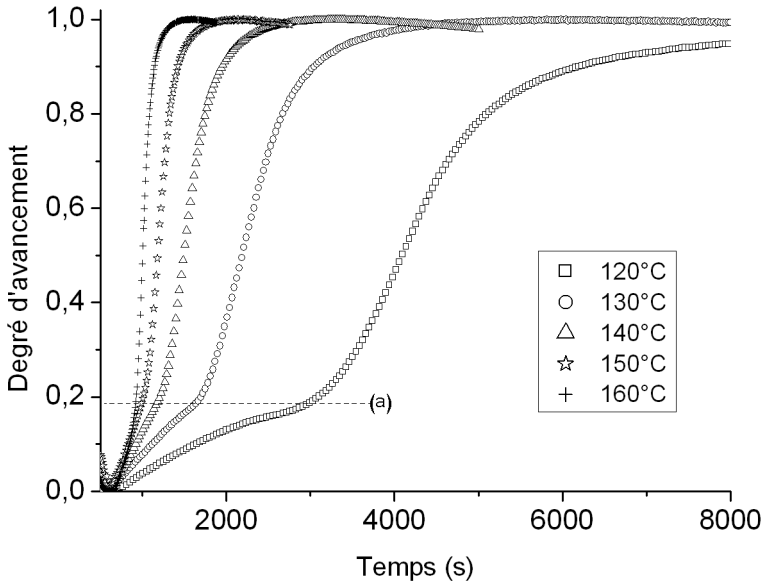


Figure 3.7 – *Évolution du degré d'avancement de l'adhérisation du mélange Thermel pour différentes températures*

Quelle que soit la température, nous observons une forme de courbe analogue : les courbes du degré d'avancement de la cinétique d'adhérisation montrent que la température affecte directement la phase (1)-Figure 3.6 définie précédemment. Durant cette phase nous observons une augmentation de la vitesse de la réaction avec l'augmentation de la température. Nous remarquons aussi que la variation du degré d'avancement, pendant la phase (1)-Figure 3.6, est la même (environ 20%) pour toutes les températures étudiées ((a)-Figure 3.7).

3.2.2.2 Comparaison avec les cinétiques individuelles des composants

Ce que nous observons sur les multicouches (colle/mélange Thermel/colle) est en accord avec les cinétiques individuelles des composants que nous avons étudiés au chapitre 2.

Nous montrons sur la Figure 3.8 une comparaison de l'évolution du module élastique, de chaque composé du système d'adhérisation, en fonction du temps pour quatre températures 130, 140, 150 et 160°C respectivement.

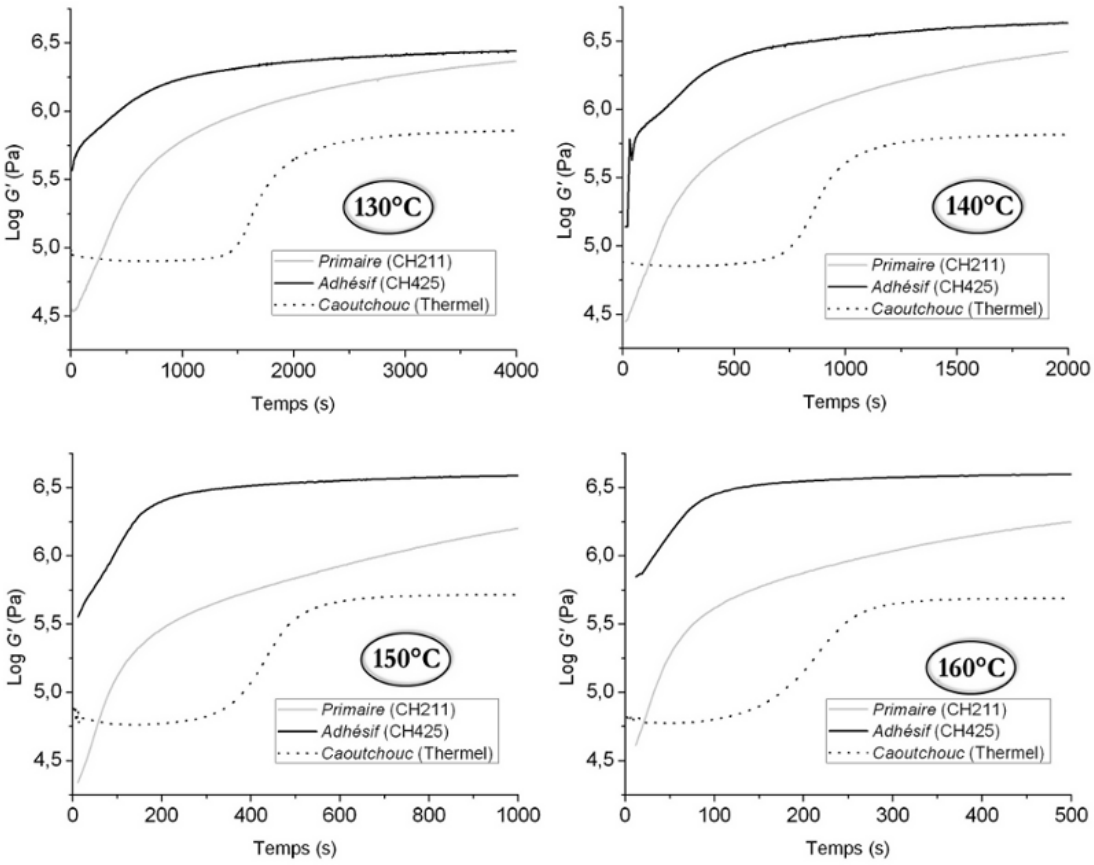


Figure 3.8 – *Évolution des modules du primaire, de l'adhésif et du mélange caoutchouc pour différentes températures*

La superposition de l'évolution des modules élastiques nous permet de suivre la séquence des réactions des trois composés du système d'adhérisation (primaire *Chemosil211*, adhésif *Chemosil425* et caoutchouc Thermel).

Les courbes d'évolution des modules montrent que pour toutes les températures étudiées, les deux agents d'adhérisation (primaire et adhésif) réagissent en grande partie durant la phase d'induction de la réaction de vulcanisation du mélange caoutchouc

(Thermel) utilisé. En effet, nous observons qu'on atteint un taux de conversion d'environ 90% pour l'adhésif au moment où la phase de vulcanisation du caoutchouc débute. Le primaire réagit en même temps que l'adhésif, on estime à environ 80% le taux de conversion atteint durant la phase d'induction du caoutchouc. Ceci est cohérent avec l'augmentation du module des multicouches pendant la période d'induction de la réaction de vulcanisation du caoutchouc.

3.2.2.3 Mesure avec mélange Thermel-NA

Nous avons vu dans le paragraphe précédent, lors des mesures rhéométriques, que le module élastique du système multicouche évolue durant la phase d'induction pendant la vulcanisation du caoutchouc. Cette variation peut être attribuée à la migration des agents d'adhérisation dans le caoutchouc provoquant la réticulation de ce dernier durant cette phase [17]. Cette réaction est susceptible de provoquer la vulcanisation du caoutchouc au moment où ce dernier est encore dans la phase d'induction de son propre système de vulcanisation.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé des mesures sur le mélange Thermel-NA qui ne contient pas d'agent de vulcanisation. Les mesures sont faites dans les mêmes conditions thermiques que les mesures avec le mélange Thermel en utilisant le montage des plateaux parallèles avec différentes épaisseurs (e) de pastilles (Figure 3.9).

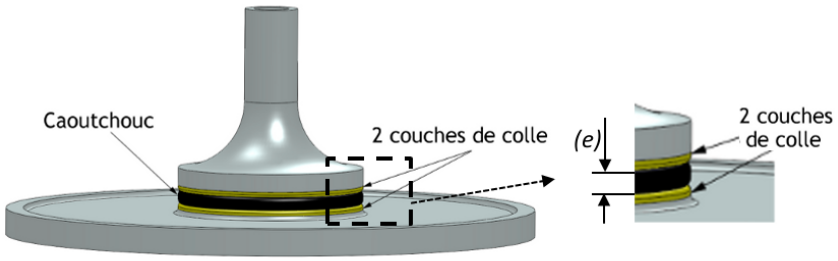


Figure 3.9 – *Montage pour la mesure de la cinétique d'adhérisation avec le mélange Thermel-NA pour différentes épaisseurs*

La Figure 3.10 montre un exemple de l'évolution du module élastique d'une mesure d'adhérisation avec le mélange Thermel-NA d'une épaisseur (e) d'environ $0,25\ mm$.

Sur la courbe du module nous pouvons identifier le module élastique minimum (G'_{min}) (Figure 3.10). Ceci est répété pour chaque essai avec toutes les épaisseurs (e) utilisées. Nous pouvons alors tracer la variation du module élastique ($G' - G'_{min}$).

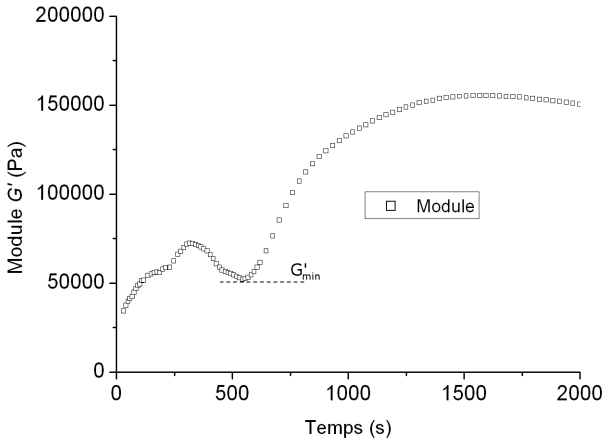


Figure 3.10 – *Exemple d'évolution du module élastique d'un caoutchouc du mélange Thermel-NA lors de l'adhérisation*

Nous présentons sur la Figure 3.11, la variation du module élastique $(G' - G'_{min})$ en fonction du temps pour les différentes épaisseurs (e) de caoutchouc Thermel-NA intercalé entre les couches de colle (Figure 3.9).

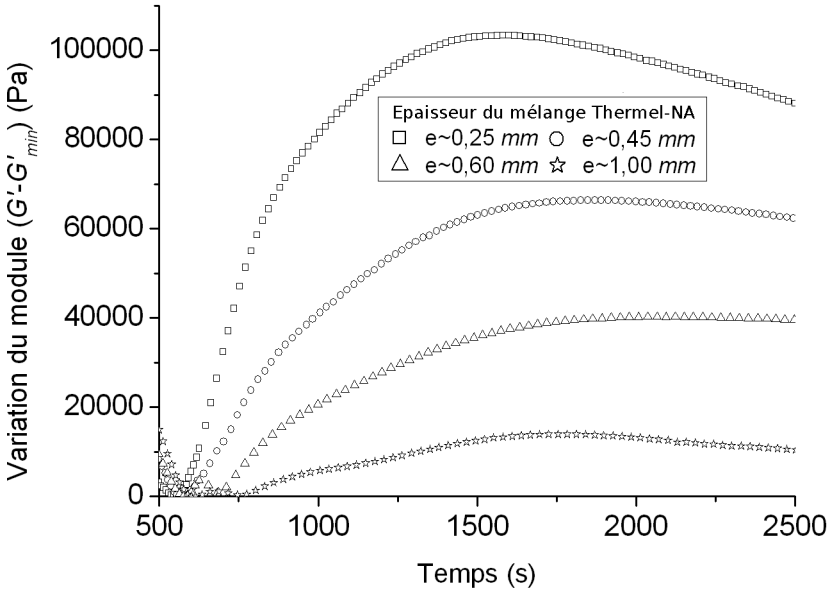


Figure 3.11 – *Variation du module élastique de l'adhérisation de différentes épaisseurs du mélange Thermel-NA*

Les résultats des mesures rhéométriques montrent la présence d'une variation du module élastique pour les différentes épaisseurs étudiées. Cette variation de module confirme le fait qu'il y a modification des propriétés mécaniques de la couche de caoutchouc Thermel-NA. Cette modification des propriétés correspond à la vulcanisation de cette couche de caoutchouc due à la présence des agents de vulcanisation qui ont

diffusés dans le caoutchouc. Nous appellerons cette couche : ***interphase***.

Nous remarquons que le module augmente avec la diminution de l'épaisseur de caoutchouc non accéléré ((e)-Figure 9). En effet, il varie d'environ 13500 Pa pour une épaisseur $e \approx 1\ mm$ à environ 103500 Pa pour une épaisseur $e \approx 0,25\ mm$. Ceci montre que dans ce cas, la proportion de caoutchouc transformée dans l'épaisseur ((e)-Figure 3.9) s'accroît.

Par ailleurs, nous observons une baisse du module après $1500s$ ce qui semble indiquer une la présence d'une réversion.

3.2.3 Modélisation de l'interphase colle-caoutchouc

Dans un premier temps, nous allons chercher à modéliser l'augmentation du module observée sur les multicouches (colle/mélange *Thermel-NA)*/colle).

Le modèle que nous proposons, s'inspire des travaux de Msakni et al. [110] sur des systèmes multicouches que nous avons présenté au chapitre 1.

Nous schématisons l'évolution des phénomènes décrits précédemment à l'aide de la Figure 3.12.

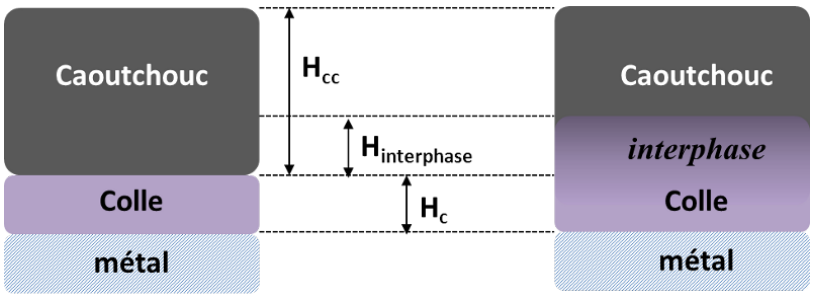


Figure 3.12 – *schéma du système multicouches étudié*

Pour confirmer cette hypothèse nous proposons une modélisation de l'évolution du module élastique d'un système multicouche incluant l'évolution de la couche d'interphase décrite précédemment. Cette couche est supposée uniforme, en première approximation.

Nous avons utilisé les mesures réalisées dans le paragraphe précédent (§ 3.2.2.3) pour les différentes épaisseurs (H_{cc}) de caoutchouc (Thermel-NA).

Nous présentons sur la Figure 3.13, l'évolution du module élastique G' de l'adhérisation du mélange Thermel-NA pour toutes les épaisseurs étudiées et celui du mélange Thermel-NA seul.

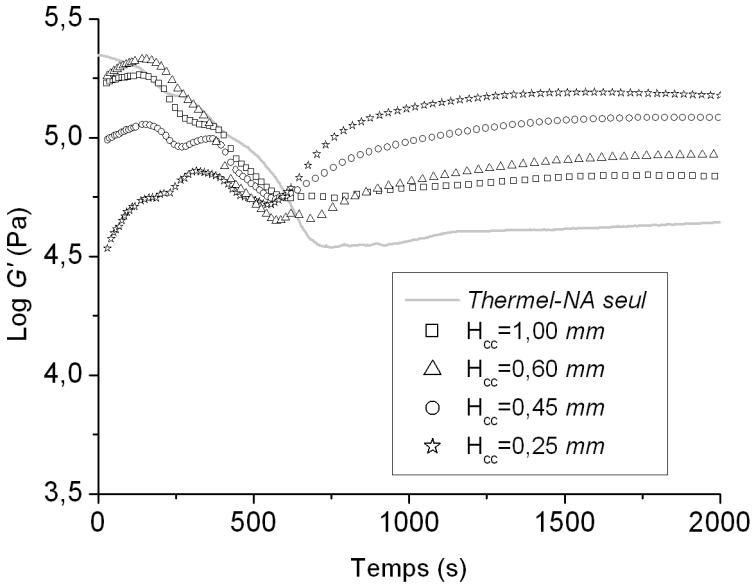


Figure 3.13 – *Évolution du module élastique à la température de 150° C*

Les épaisseurs de caoutchouc Thermel-NA utilisées sont comprises entre $0,25$ et $1\ mm$ avec une incertitude absolue de $\pm 0,1\ mm$. L'épaisseur de colle déposée à l'aide de pinceau est d'environ $H_c = 60 \pm 0,5\ \mu m$ (en fait c'est 2*30 μm car notre système est symétrique).

Puisque nous utilisons le même cycle de température pour les essais réalisés, nous pouvons faire l'hypothèse que l'épaisseur $H_{interphase}$ de l'interphase de caoutchouc "réticulé" par migration des agents de l'adhésif dans le caoutchouc est la même pour tous les échantillons.

En supposant que nous avons une interphase homogène, nous pouvons écrire qu'au maximum du module élastique mesuré $G'_{mesuré}$, nous avons la relation (équation 3.1) :

$$\frac{H_{cc} + H_c}{G'_{mesuré}} = \frac{H_c}{G'_c} + \frac{H_{interphase}}{G'_{interphase}} + \frac{H_{cc} - H_{interphase}}{G'_0} \tag{3.1}$$

Les deux premiers termes de droite sont a priori, très faibles par rapport au troisième car les modules de la couche de colle G'_c et celui de l'interphase $G'_{interphase}$ sont très supérieurs à celui du caoutchouc qui n'a pas réagi G'_0 . On peut donc les négliger d'où :

$$\frac{H_{cc} + H_c}{G'_{mesuré}} \approx \frac{H_{cc} - H_{interphase}}{G'_0} \tag{3.2}$$

Ce qui donne :

$$G'_{mesuré} \approx \frac{H_{cc} + H_c}{H_{cc} - H_{interphase}} G'_0 \tag{3.3}$$

Ainsi :

$$G'_{mesuré} - G'_0 \approx \frac{H_{cc} + H_c}{H_{cc} - H_{interphase}} G'_0 - G'_0 \tag{3.4}$$

On a alors :

$$\frac{G'_{mesuré} - G'_0}{G'_0} \approx \frac{H_c - H_{interphase}}{H_{cc} - H_{interphase}} \tag{3.5}$$

Nous montrons sur la Figure 3.14, une comparaison entre la modélisation et les mesures expérimentales de l'évolution du module élastique en fonction de l'épaisseur du caoutchouc H_{cc}.

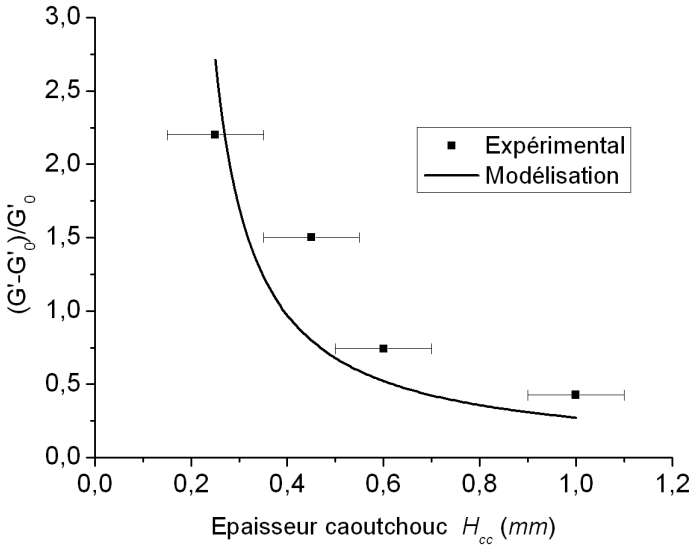


Figure 3.14 – *Evolution du module élastique en fonction de l'épaisseur du caoutchouc*

Les valeurs du modules $G'_{mesuré}$ sont prises au maximum de chaque courbe de l'évolution du module G' en fonction du temps pour les différentes épaisseurs de caoutchouc Thermel-NA.

La modélisation représentée sur la Figure 3.14 est obtenue par l'expression de l'équation 3.5 dans laquelle, la valeur de $H_{interphase}$ est obtenue par régression sur les points expérimentaux.

Malgré les incertitudes, la cohérence entre les résultats expérimentaux et les mesures nous permettent de déterminer une valeur $H_{interphase} = 0,16\ mm$. En tenant compte de la symétrie de notre montage, cela fait une épaisseur d'interphase de 80 μm.

En comparaison, les valeurs d'épaisseurs de l'interphase supposées dans la littérature [111] n'était que de 15 μm (5 fois moins). Cependant, il ne s'agissait que de suppositions. Notre travail fournit donc pour la première fois une mesure de l'épaisseur de l'interphase (malgré les incertitudes expérimentales, et celles dues aux hypothèses de modélisation).

3.2.4 Effet d'une précuisson de la colle

D'un point de vue pratique, les observations que nous venons de faire permettent d'imaginer un premier scénario, conduisant à une mauvaise adhérisation : il "*suffit*" que la colle subisse une pré-cuisson, avant sa mise en contact avec le caoutchouc.

Pour la réalisation des mesures rhéométriques montrant l'effet de la précuisson de la colle sur l'adhérisation et la modification de la cinétique nous avons utilisé la configuration indiquée par la Figure 3.15.

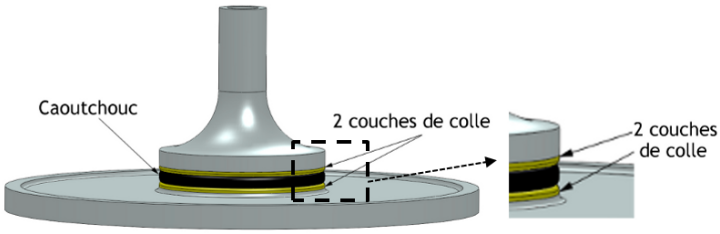


Figure 3.15 – *Configuration pour la mesure de l'effet de précuisson de la colle*

Le protocole de préparation des échantillons est celui qui est décrit par la Figure 3.5. Les deux plateaux sont enduits par les agents d'adhérisation (*Chemosil211* puis *Chemosil425*) et avant de déposer la pastille de caoutchouc nous procédons au préchauffage du plateau inférieur. Nous avons imposé différentes durées de préchauffage qui induisent une précuisson de la colle. Les mesures sont réalisées pour deux isothermes respectivement 140°C et 150°C.

Lors de la mesure à 140°C nous avons testé cinq durées de précuisson de la colle. Ces durées s'étalent de 1 à 5 *min* par palier de 1 *min*. Pour les mesures à 150°C quatre durées de précuisson sont utilisées (0 s, 30 s, 60 s et 120 s).

Nous présentons sur la Figure 3.16, l'évolution du degré d'avancement de la cinétique d'adhérisation en fonction du temps à 140°C pour les cinq durées de précuisson de la colle.

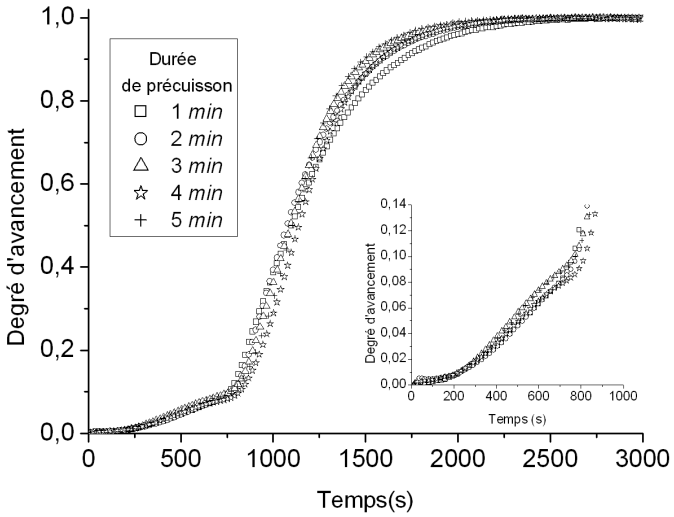


Figure 3.16 – *Évolution de la cinétique d'adhérisation à 140°C pour les différents temps de précuisson de la colle*

Les courbes de l'évolution de la cinétique pour toutes les durées de précuisson présentent le même aspect. Nous retrouvons la première phase d'augmentation du module suivie de la vulcanisation du caoutchouc. Nous remarquons aussi qu'à cette température (140°C), même en effectuant une précuisson de la colle jusqu'à 5 *min*, on n'observe pas de modification de la cinétique et les deux plateaux du rhéomètre sont adhérisés. Nous avons effectué un arrachage des plateaux à main nue (Figure 3.17) et nous avons observé que pour les deux configurations (précuisson 1 et 5 *min*) les plateaux présentent un état d'adhérisation semblable.

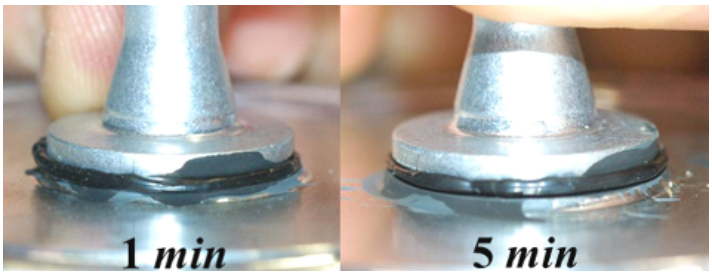


Figure 3.17 – *Plateaux adhérisés à 140°C*

La Figure 3.18 montre l'évolution du degré d'avancement de la cinétique d'adhérisation en fonction du temps à 150°C pour les différents temps de précuisson de la colle étudiés.

Les évolutions des courbes de la cinétique d'adhérisation pour les différents durées de précuisson se divisent en deux parties. En effet, jusqu'à 30 *s* de précuisson de la

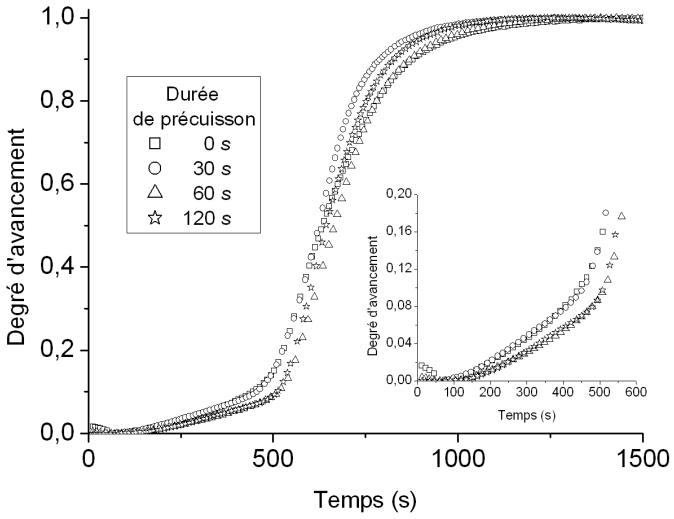


Figure 3.18 – *Évolution de la cinétique d'adhérisation à 150 °C pour les différents durée de précuisson de la colle*

colle, les deux premières courbes se superposent pendant la première phase. Au-delà de 30 s de précuisson de la colle les autres courbes se superposent également, mais on observe un décalage de la pente indiquant une diminution de la vitesse de la réaction. Dans chaque cas nous avons effectué un test d'arrachage à main nue (Figure 3.19).

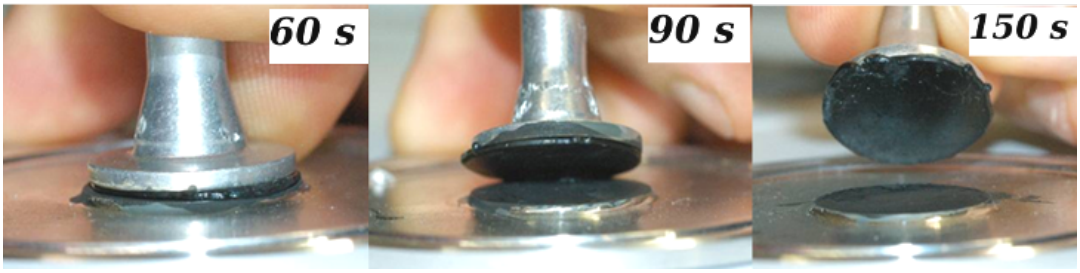


Figure 3.19 – *Plateaux adhérisés à 150° C*

Nous remarquons que pour les durées de précuisson inférieures ou égales à 60 s les deux plateaux sont collés fortement, tandis qu'à partir des 90 s de précuisson les deux plateaux commencent à se détacher. Il n'y a plus d'adhésion à 150 s. Cela confirme qu'on est en présence d'une réaction très rapide et cela montre aussi l'effet particulier de la température sur la réaction de durcissement de la colle.

Nous avons réalisé des mesures avec une seule couche de colle comme le montre la Figure 3.20, dans le but de confirmer la variation de la pente de la cinétique (Figure 3.18) qui correspondrait à une pré-cuisson de la colle.

Les configurations étudiées dans ce cas sont décrites dans Tableau 3.2.

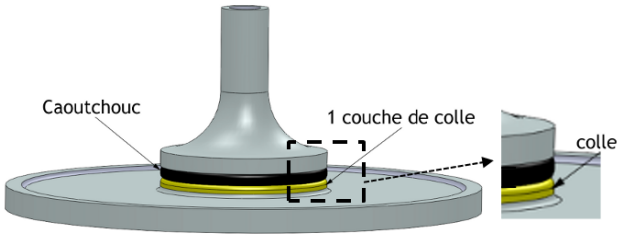


Figure 3.20 – *Montage d'adhérisation avec une seule couche de colle*

Expérience	Plateau inférieur	Plateau supérieur	Configuration
(a)	Enduit sans précuisson	Enduit sans précuisson	Figure 3.15
(b)	Enduit avec précuisson	Enduit sans précuisson	Figure 3.15
(c)	Enduit sans précuisson	Non enduit	Figure 3.20

Table 3.2 – *Configurations utilisées pour l'étude de la précuisson de la colle*

Nous présentons sur la Figure 3.21, une comparaison de l'évolution du degré d'avancement de la cinétique d'adhérisation en fonction du temps à 150°C pour les trois configurations étudiées.

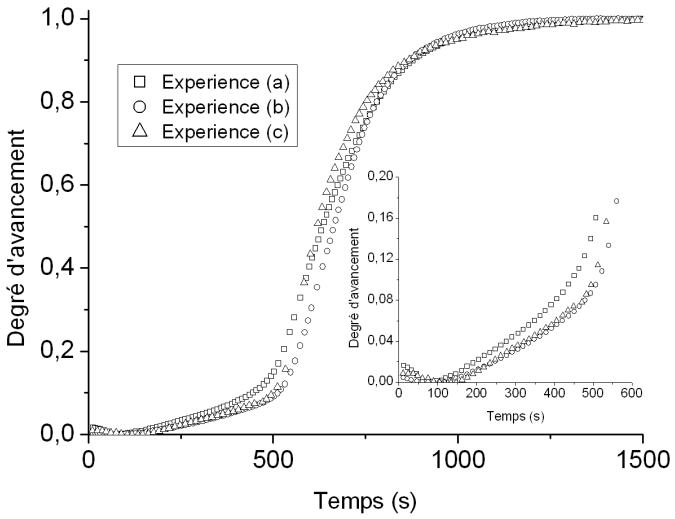


Figure 3.21 – *Comparaison des cinétiques avec et sans précuisson*

Les résultats obtenus montrent que les courbes des expériences (b) et (c) sont superposables (dans la première phase), ce qui confirme l'hypothèse que la modification observée sur la Figure 3.18 de la cinétique provient de la précuisson de la colle. On peut en déduire que le changement de pente de la courbe (Figure 3.21) provient directement de la réaction de réticulation du caoutchouc par la diffusion des agents présents dans

la colle.

Pour expliquer les différences observées dans le cas d'une précuisson à 140°C ou 150°C, il est intéressant de revenir à la Figure 3.8 qui présente les cinétiques individuelles des composants, telles qu'étudiées au chapitre 2. On observe qu'à 140°C la cinétique de durcissement de *Chemosoil425* et du *Chemosil211* s'étalent sur toute la durée de la période d'induction de la réaction de vulcanisation du mélange Thermel. Par contre, à 150°C, la cinétique des agents d'adhérisation est beaucoup plus rapide, comparée à la période d'induction du caoutchouc.

En conclusion, il semble bien possible de parvenir à un critère de perte de l'adhésion en fonction des conditions de la pré-cuisson de la colle. Il faudrait pour cela pouvoir définir un taux de réaction critique du *Chemosoil211* et/ou du *Chemosil425*, au delà duquel il ne peut plus y avoir d'adhérisation du caoutchouc.

3.3 Étude des intéractions entre couches

Nous allons maintenant nous intéresser aux intéractions entre deux couches en contact :

- Les couches du primaire d'adhésion *Chemosil211* et de l'adhésif *Chemosil425*.
- Les couches de l'adhésif *Chemosil425* et du mélange de caoutchouc.

3.3.1 Couple adhésif - primaire

Pour étudier l'interaction entre les agents d'adhérisation (le primaire *Chemosil211* et l'adhésif *Chemosil425*) nous avons réalisé des mesures rhéométriques en mode isotherme, à la température de 150°C, pour la configuration en multicouche donnée par la Figure 3.22.

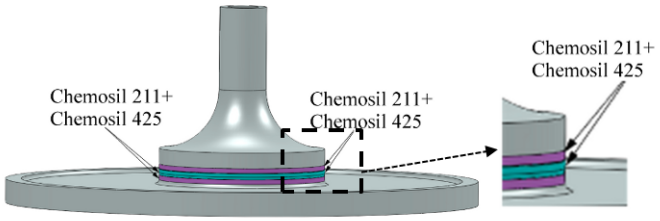


Figure 3.22 – *Configuration pour l'étude du multicouche primaire-adhésif*

Dans cette configuration nous déposons entre les plateaux du rhéomètre des pastilles

de *Chemosil211* et *Chemosil425*, d'une épaisseur d'environ 50μm, découpées à partir d'un film préalablement séché.

Sur la Figure 3.23 nous présentons une comparaison de l'évolution du module élastique en fonction du temps à 150 °C pour chacun des agents d'adhérisation et pour le couple primaire-adhésif.

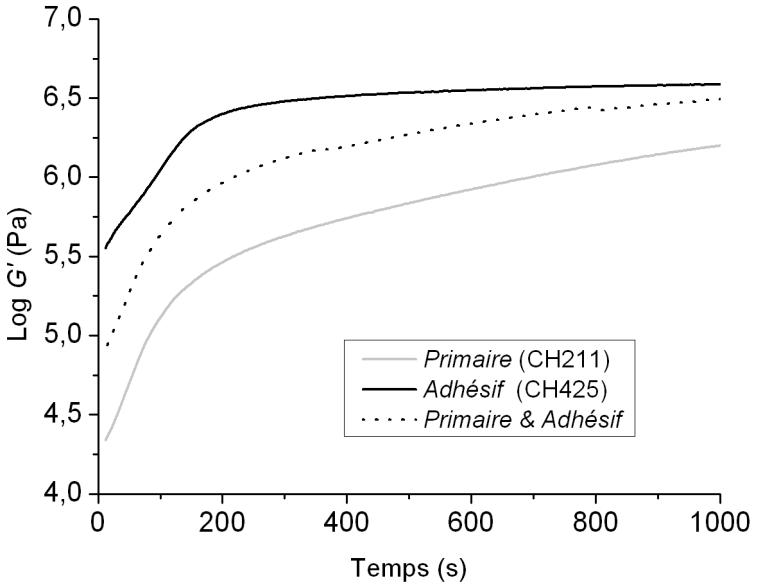


Figure 3.23 – *Évolution du module élastique à 150 °C des agents d'adhérisation et du couple primaire adhésif*

Nous observons que l'évolution du couple primaire-adhésif présente un aspect similaire à celui des deux agents d'adhérisation. La comparaison des trois courbes montre que l'augmentation du module du couple primaire-adhésif est comprise entre l'augmentation du module de chacun des deux agents l'adhérisation. Il n'y a donc pas a priori de forte influence réciproque entre les cinétiques des deux couches.

3.3.2 Couple adhésif - mélange *Thermel-NA*

Pour étudier l'interaction entre la couche de caoutchouc et l'adhésif (*Chemosil425*) nous avons réalisé des multicouches (caoutchouc/*Chemosil425*/caoutchouc). Les mesures sont faites en mode isotherme pour les six températures (120, 130, 140, 150, 160 et 170 °C). La configuration étudiée est présentée sur la Figure 3.24.

Les essais consistent à placer entre les plateaux du rhéomètre deux couches de caoutchouc (Thermel-NA) d'une épaisseur d'environ $0,5\ mm$, entre lesquelles est placée une pastille de *Chemosil425* d'une épaisseur d'environ 50 μm.

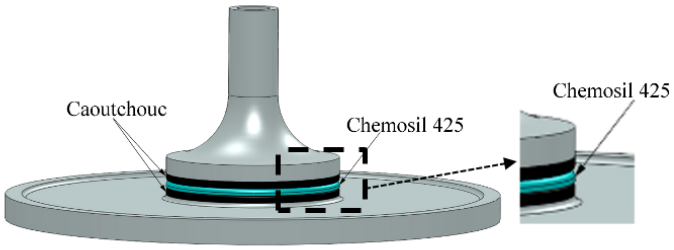


Figure 3.24 – *Configuration de l'étude de l'interaction Chemosil425/caoutchouc*

Sur la Figure 3.25 nous présentons l'évolution de la variation du module élastique $(G' - G'_{min})$ en fonction du temps pour les différentes températures étudiées.

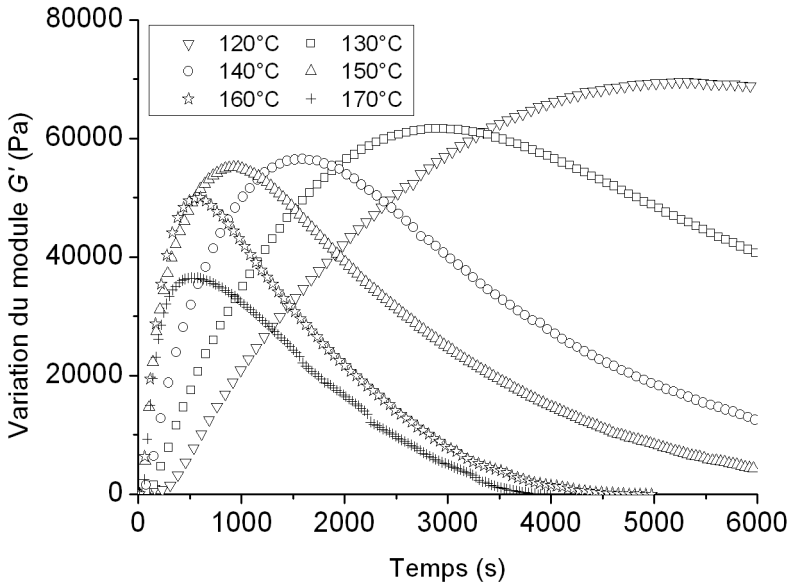


Figure 3.25 – *Variation du module élastique du multicouches Chemosil425/Thermel-NA*

Les courbes obtenues (Figure 3.25) montrent l'augmentation du module élastique dû à la présence de l'adhésif. En effet, pour toutes les températures testées, on observe une augmentation du module atteignant 70000 Pa à 120°C. Cette augmentation confirme la formation d'une interphase qui correspond à la couche de caoutchouc vulcanisée par la diffusion des agents de réticulation de l'adhésif.

Les courbes montrent aussi l'influence de la température sur la vitesse de vulcanisation de cette couche de caoutchouc. En effet, l'augmentation du module atteint son maximum en 5500 s environ pour la température de 120°C, alors qu'elle atteint son maximum à 500 s à la température de 170°C.

La Figure 3.25 présente une autre caractéristique importante : la décroissance du module dans la deuxième partie des courbes. Cette diminution de module déjà observée sur la Figure 3.11 pourrait être attribuée à un phénomène de réversion de la couche de caoutchouc au voisinage de l'adhésif qui a subi une vulcanisation (c'est à dire l'interphase). La décroissance du module est plus prononcée pour les hautes températures, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'un phénomène de réversion.

Nous avons vu précédemment que d'après Lindsay, la rigidité de l'interphase (et donc son taux de réticulation) est une clé de la qualité du joint de collé. Cela doit permettre une évolution graduelle du module entre le métal et le cœur du caoutchouc.

Par conséquent, si l'interphase formée subit une réversion, il serait logique que cela se traduise par une moins bonne adhésion. Nous pouvions donc définir un critère d'optimisation. Par exemple : ne pas dépasser le temps de réaction pour lequel le module G' atteint un maximum sur la Figure 3.25.

Dans cette configuration d'adhérisation, nous traçons sur la Figure 3.26 un diagramme temps/température correspondant à cet "*optimum d'adhérisation*".

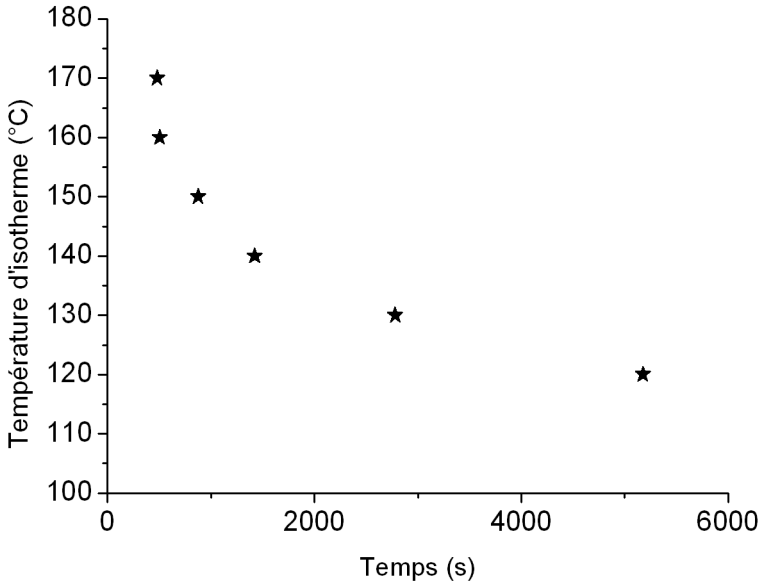


Figure 3.26 – *Diagramme temps-température*

Le tracé de ce digramme permettra de définir une limite de la zone, au-delà de laquelle la qualité de l'adhérisation est susceptible de se dégrader.

3.4 Conclusion

Notre pari de parvenir à reproduire l'interface caoutchouc-métal lors de l'adhérisation, dans un rhéomètre plan-plan s'est révélé fructueuse.

En étudiant des multicouches colle/caoutchouc/colle, nous avons pu mettre en évidence expérimentalement la diffusion-réaction des agents de réticulation présents dans l'adhésif, vers (puis avec) le caoutchouc.

Ce phénomène, qui a lieu durant la phase d'induction de la vulcanisation de caoutchouc (pour le système étudié) semble essentiel à l'obtention de l'adhérisation, comme l'ont confirmé les essais de précuisson de la colle. Par ailleurs, l'utilisation de différentes épaisseurs de caoutchouc non réactif (*Thermel-NA*), nous a permis d'estimer l'épaisseur de l'interphase formée par diffusion-réaction. La valeur obtenue (80 μm) est supérieure aux hypothèses de la littérature. Parallèlement, nous avons pu observer que la vulcanisation du caoutchouc induite par l'adhésif présente un phénomène de réversion très significatif. Cela semble indiquer que le taux de vulcanisation de l'interphase formée peut être optimisé, de manière à obtenir la variation progressive du module élastique souhaitée, depuis le métal vers le cœur du caoutchouc. Un diagramme temps/température a pu être proposé. Dans le chapitre suivant, nous allons tenter d'utiliser ce critère pour corréler les performances d'adhésion à différent cycles de moulage.

Chapitre 4

Effet du cycle de moulage sur l'adhésion caoutchouc-métal

Sommaire

Introduction **126**
4.1 Conception du moule ADHER **126**
4.1.1 Choix et définition de la géométrie de l'empreinte 126
4.1.2 Conception et dimensionnement des outillages 127
4.1.2.1 Description du moule 128
4.1.2.2 La partie centrale du moule ADHER 129
4.1.2.2.1 Conception 129
4.1.2.2.2 Dimensionnement thermique 130
4.1.2.2.3 Réalisation 135
4.1.2.3 Les inserts 136
4.1.2.3.1 Inserts multi-thermocouples 137
4.1.2.3.2 Inserts simples 139
4.1.2.3.3 Réalisation et instrumentation 140
4.1.2.4 Dispositif de démoulage 143
4.1.3 Montage expérimental 143
4.2 Validation thermique du moule ADHER **145**
4.3 Réalisation des moulages adhérisés **149**
4.3.1 Détermination des cycles de températures 150
4.3.2 Protocole expérimental et moulage 151
4.3.2.1 Préparation de l'insert 151
4.3.2.2 Moulage des éprouvettes adhérisées 152
4.4 Caractérisation mécanique **154**
4.4.1 Montage et protocole d'essai de pelage 154
4.4.2 Résultats et discussions 155
4.5 Conclusion **159**

Introduction

Ce dernier chapitre a pour objectif de mouler des éprouvettes de pelage caoutchouc-métal dans des conditions contrôlées, puis de les tester afin de rechercher des corrélations entre les conditions de moulage et la qualité de l'adhésion obtenue.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons détailler la conception et la réalisation du dispositif expérimental permettant le moulage des éprouvettes de pelage. Ce dispositif expérimental est en partie issu d'un montage (Figure C.1 dans l'annexe C) qui a fait l'objet d'un travail antérieur au laboratoire dans le cadre du projet *Thermel1* [28]. La modification principale appliquée à ce montage se situe au niveau de la partie centrale du moule pour la réalisation de l'assemblage caoutchouc-substrat métallique.

La deuxième partie de ce chapitre est dédiée aux différents tests de validation du transfert thermique dans le moule.

Dans la troisième partie, nous présentons le protocole expérimental et le moulage des éprouvettes adhérisées caoutchouc-métal.

La dernière partie de ce chapitre décrit la caractérisation mécanique par des tests de rupture en pelage sur les assemblages adhérisés obtenus lors des moulages précédents. Nous reviendrons alors sur le critère "d'*optimisation*" du chapitre 3

4.1 Conception du moule ADHER

Dans cette partie, nous allons détailler le dimensionnement, la conception et la réalisation du dispositif expérimental.

4.1.1 Choix et définition de la géométrie de l'empreinte

La méthode la plus répandue pour la caractérisation mécanique des assemblages adhérisés caoutchouc-métal est le test de rupture en pelage [17]. Ces tests de rupture nécessitent la réalisation d'éprouvettes adhérisées lors d'une opération de moulage. Ces éprouvettes possèdent une géométrie d'empreinte (Figure 4.2a) en caoutchouc dont les dimensions sont normalisées (Norme ISO813 [161]) présentées sur la Figure 4.1.

Nous avons choisi de réaliser des éprouvettes adhérisées respectant la norme *ISO813* et qui sont représentatives des tests réalisés par les partenaires industriels du projet Thermel. Nous verrons par la suite que la forme des inserts sera modifiée pour les

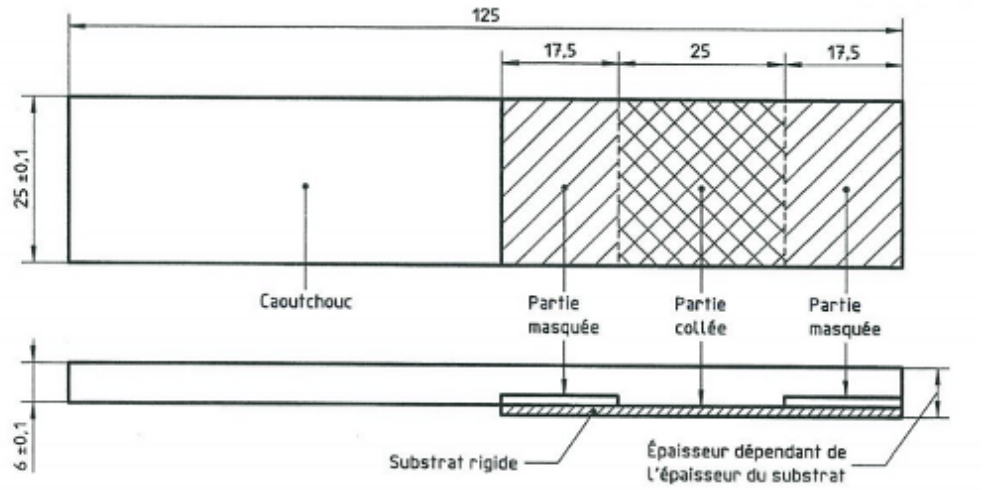
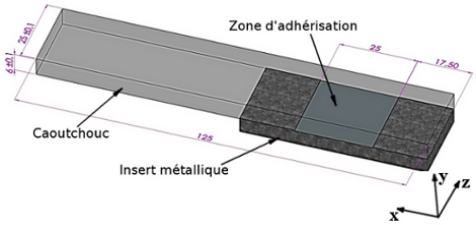
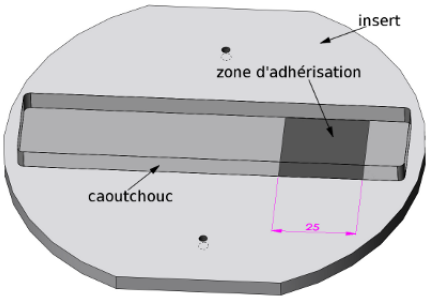


Figure 4.1 – *Éprouvette normalisée pour l'essai de pelage [161]*

adapter au montage de pelage disponible au laboratoire et pour maitriser le transfert de chaleur dans le moule. La Figure 4.2 montre la géométrie finale des éprouvettes adhérisées réalisées après modification de l'insert (Figure 4.2b).



(a) *Avant modification de l'insert*



(b) *Après modification de l'insert*

Figure 4.2 – *Éprouvette adhérisée lors du moulage : réalisée avec le moule ADHER*

4.1.2 Conception et dimensionnement des outillages

Pour réaliser des éprouvettes adhérisées dans les conditions de mise en œuvre industrielle, l'élément principal du dispositif expérimental est un moule instrumenté permettant le contrôle des conditions de moulage. Le moule développé sera monté sur une presse industrielle de type REP V39.

4.1.2.1 Description du moule

Le moule que nous avons conçu est une modification du moule appelé "*Thermel1*" réalisé lors d'anciens travaux du laboratoire [28]. Ce moule était initialement destiné à la cuisson des pièces épaisses en caoutchouc. Cet outil permet de maîtriser les transferts thermiques et le contrôle du taux de vulcanisation des pièces moulées. Nous utilisons les parties supérieures, inférieures et le système de régulation thermique du moule existant (*moule Thermel1*). Nous avons conçu et réalisé une partie centrale spécifique adaptée à la géométrie de l'éprouvette de pelage. Le nouvel ensemble est dénommé moule **ADHER** (acronyme d'**ADHER**isation). Nous présentons sur la Figure 4.3 une vue détaillée des différents éléments du moule ADHER.

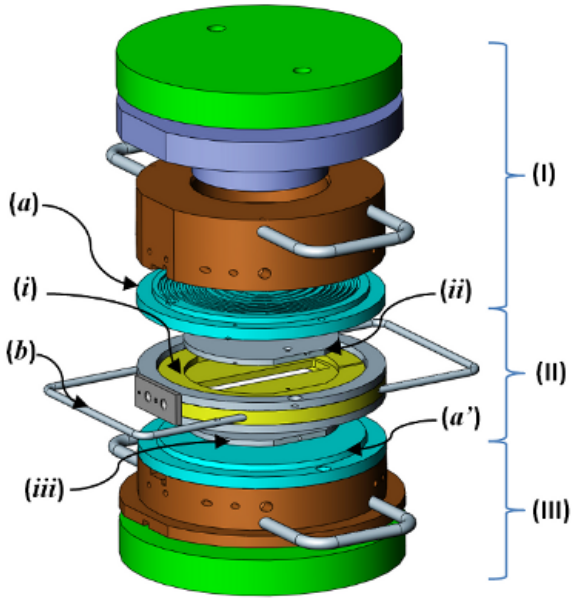


Figure 4.3 – *Vue d'ensemble des parties du moule ADHER*

La partie supérieure ((I)- Figure 4.3) et la partie inférieure ((III)- Figure 4.3) sont constituées d'un alliage d'*Ampcoloy83*® [1] [162] qui est un matériau bon diffuseur de la chaleur. Ces deux parties sont équipées de résistances chauffantes ((*a*) et (*a*')- Figure 4.3) qui sont disposées de manière à assurer une densité surfacique de puissance de chauffage uniforme. Le lecteur peut se référer aux travaux d'Ellaban [163] pour plus de détails. La partie médiane du moule ((II)- Figure 4.3) est l'empreinte qui donnera la forme finale de l'éprouvette adhérisée. Cette partie est composée d'un isolant ((*i*)-

1. *Ampcoloy* est la marque déposée d'un alliage métallique de la société Ampco. L'Ampoloy83 est un alliage composé de Cuivre mélangé à 2% de Béryllium et 0,5% de Cobalt + Nickel.

Figure 4.3), en matériaux *Deltherm*® [2] [164] dont les propriétés thermophysiques sont proches de celles du caoutchouc, et de deux inserts métalliques supérieur ((*ii*)- Figure 4.3) et inférieur ((*iii*)- Figure 4.3). Le Deltherm comporte la forme de l'empreinte du caoutchouc. Des poignées ((*b*)- Figure 4.3) permettent de manipuler aisément les différentes parties du moule. Elles sont démontables afin de minimiser les pertes thermiques par effet d'ailette.

4.1.2.2 La partie centrale du moule ADHER

La partie centrale du moule ADHER est l'élément principal pour la réalisation des pièces adhérisées. Cette partie possède une forme particulière, conforme à la norme ISO813, permettant d'obtenir des éprouvettes adhérisées lors du moulage qui seront testées lors des essais mécaniques de pelage. Nous allons détailler la conception, le dimensionnement thermique et la réalisation de cette partie centrale.

4.1.2.2.1 Conception

Dans le but de réaliser les éprouvettes adhérisées et de pouvoir les caractériser, la conception de la partie centrale du moule ADHER doit répondre aux critères suivants :

- La forme et les dimensions extérieures de cette partie doivent être adaptées à la forme des deux parties, supérieure et inférieure, présentées sur la Figure 4.3. Nous utiliserons une forme cylindrique de diamètre extérieur de 200 mm.
- L'épaisseur totale sera imposée par l'épaisseur de l'empreinte en caoutchouc et l'épaisseur de l'insert métallique.
- La forme de l'empreinte moulante doit satisfaire les exigences de la norme ISO813 (Figure 4.1).
- La géométrie de l'insert doit permettre son positionnement rapide, simple et précis dans l'empreinte en respectant la limite de la zone de collage.
- Un accès pour la mesure de pression est prévu dans l'empreinte moulante.
- La maîtrise thermique du moulage requiert la symétrie du système de chauffage.

Suite à l'étude de ce cahier des charges nous avons réalisé une première conception de la partie centrale du moule présentant une forme qui répond à toutes les exigences nécessaires à l'adhérisation des pièces caoutchouc-métal lors du moulage.

2. *Deltherm* est une marque de composite à base de résine thermodurcissable renforcé par des fibres de verre de la société VonRoll-Isola.

Sur la Figure 4.4 nous présentons une vue en coupe de la géométrie du moule ADHER avec les détails de la partie centrale.

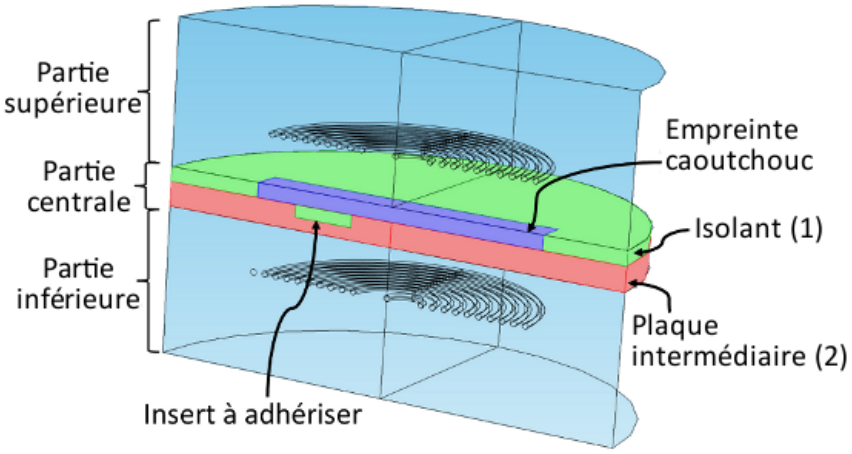


Figure 4.4 – *Conception de la partie centrale*

La partie centrale est formée de l'élément isolant en Deltherm ((1)- Figure 4.4) qui permet de donner la forme finale de l'empreinte. La partie centrale comporte aussi une plaque métallique intermédiaire ((2)- Figure 4.4) sur laquelle est usiné l'emplacement de l'insert à adhériser.

4.1.2.2.2 Dimensionnement thermique

Des travaux antérieurs du laboratoire [28] ont montré que la maîtrise de l'état de vulcanisation des pièces en caoutchouc passe par la maîtrise du champ de température lors de la mise en œuvre. Un transfert thermique unidirectionnel dans la pièce permet de simplifier le contrôle et l'optimisation de l'état final de cuisson. Pour cela, la partie centrale du moule doit répondre aux critères de dimensionnement thermique suivants :

- Assurer un transfert unidirectionnel dans l'empreinte moulante de la pièce en caoutchouc perpendiculairement à la surface de l'empreinte.
- Permettre la modulation de la régulation thermique de l'empreinte afin d'assurer le contrôle de la cuisson.

Pour répondre à ces exigences nous avons effectué un dimensionnement thermique et simulé le comportement du moule avec le logiciel COMSOL Multiphysics [165]. Un modèle 3D (Figure 4.5) a été développé pour l'étude thermique de la partie centrale dans le moule ADHER. Les données et paramètres de la simulation sont disponibles dans l'annexe D.

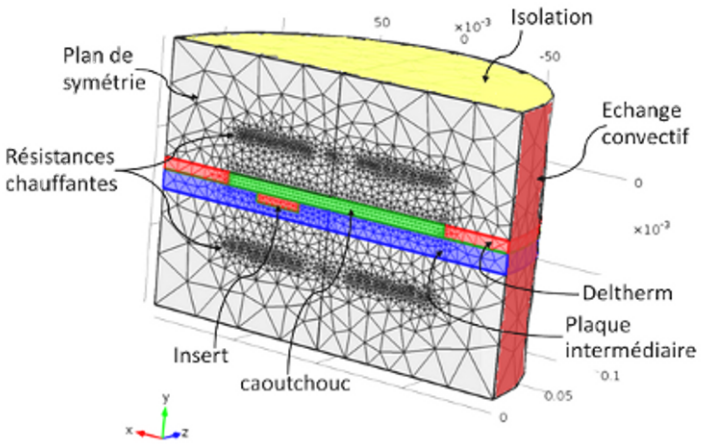


Figure 4.5 – *Modèle 3D du moule ADHER (version 1)*

Nous présentons sur la Figure 4.6, la distribution des températures dans le plan de symétrie du moule ADHER pendant le plateau de température d'un cycle de moulage.

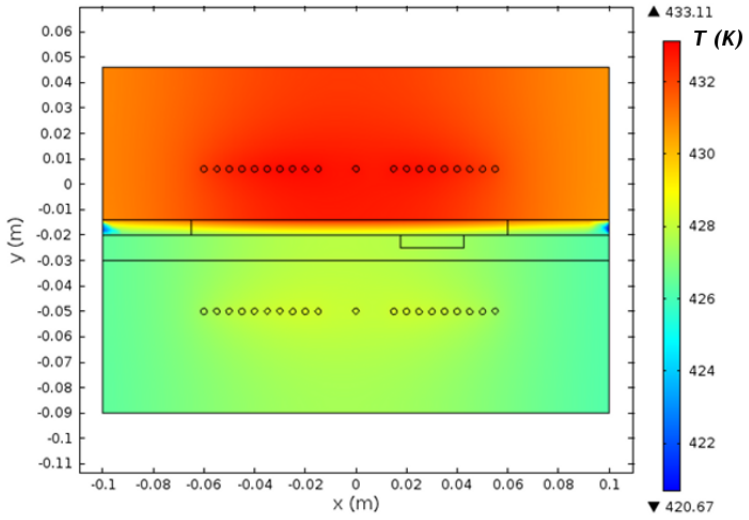


Figure 4.6 – *Champ de température dans le plan de symétrie du moule ADHER*

Le résultat de la simulation numérique montre que le champ de température dans le moule présente une dissymétrie entre la partie supérieure et la partie inférieure. En effet, la température à la surface supérieure de l'empreinte en caoutchouc atteint une valeur de $432K$ environ alors qu'à la surface inférieure elle ne dépasse pas $428K$. Cette dissymétrie ne permet pas d'obtenir une cuisson uniforme de la pièce en caoutchouc.

Ceci montre que l'utilisation d'une seule plaque intermédiaire (sur la face inférieure) ne permet pas un bon contrôle des conditions thermiques de moulage.

En tenant compte de cette observation, nous avons effectué une modification de conception de la version proposée afin de respecter les conditions de symétrie pour le transfert thermique. Nous avons choisi une nouvelle conception de la partie isolante en *Deltherm*, présentée sur la Figure 4.7, qui permet le positionnement de deux plaques métalliques de même forme (supérieure et inférieure).

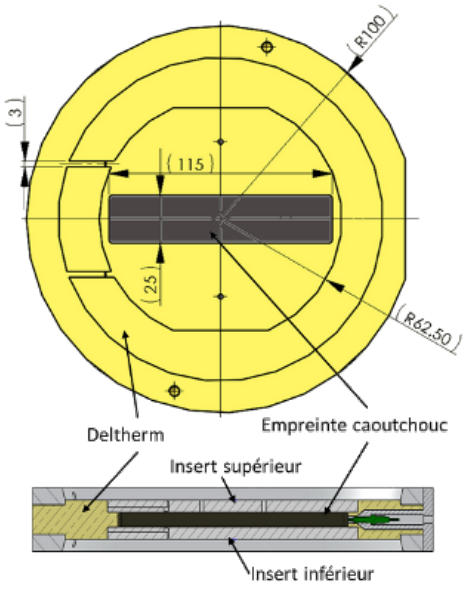


Figure 4.7 – *Géométrie de la nouvelle partie centrale du moule ADHER*

La conception de cette partie moulante permettra d'utiliser la plaque inférieure comme insert pour l'adhérisation.

Dans la suite du travail et pour alléger la rédaction, on désignera par insert haut (ou supérieur) la plaque métallique supérieure et par insert bas (ou inférieur) la plaque métallique inférieure. Dans ce cas l'insert inférieur sera utilisé pour la réalisation des pièces adhérisées caoutchouc-métal.

Nous avons procédé de la même façon que dans le cas de la première version conçue pour la vérification du transfert de chaleur dans le moule. Pour cela nous avons construit un modèle 3D (Figure 4.8) à l'aide du logiciel COMSOL [165] avec la nouvelle géométrie de la partie centrale.

Le matériau utilisé pour la réalisation de la partie centrale est le Deltherm, il permet un transfert thermique unidirectionnel dans l'empreinte le long de l'axe "y" (Figure 4.8).

Pour assurer la symétrie, le long de l'axe "y", de la cuisson du caoutchouc lors de l'adhérisation des pièces caoutchouc métal dans le moule ADHER, nous avons dupliqué le même insert métallique utilisé pour l'adhérisation, sur la surface supérieure de la

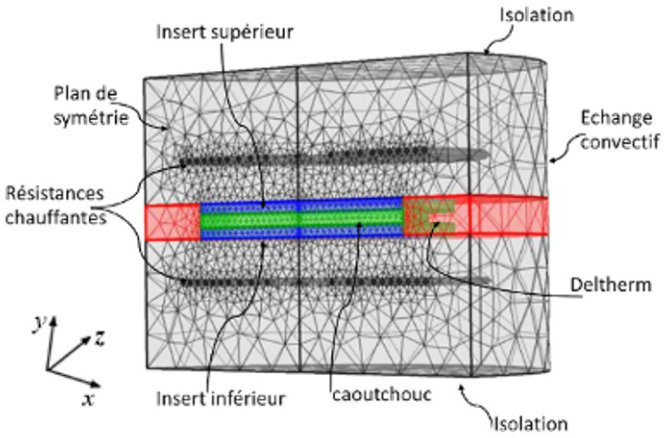


Figure 4.8 – *Modèle 3D du moule ADHER (version 2)*

pièce moulée en caoutchouc. Nous avons vérifié la symétrie du transfert thermique par simulation avec le modèle développé (Figure 4.9).

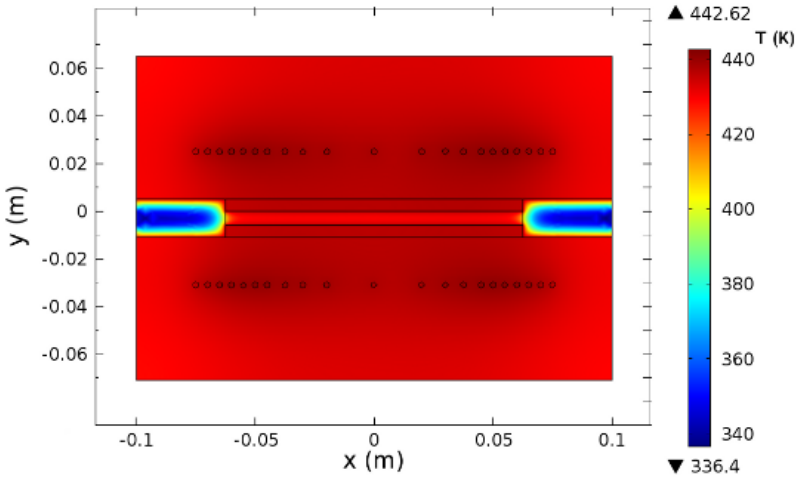
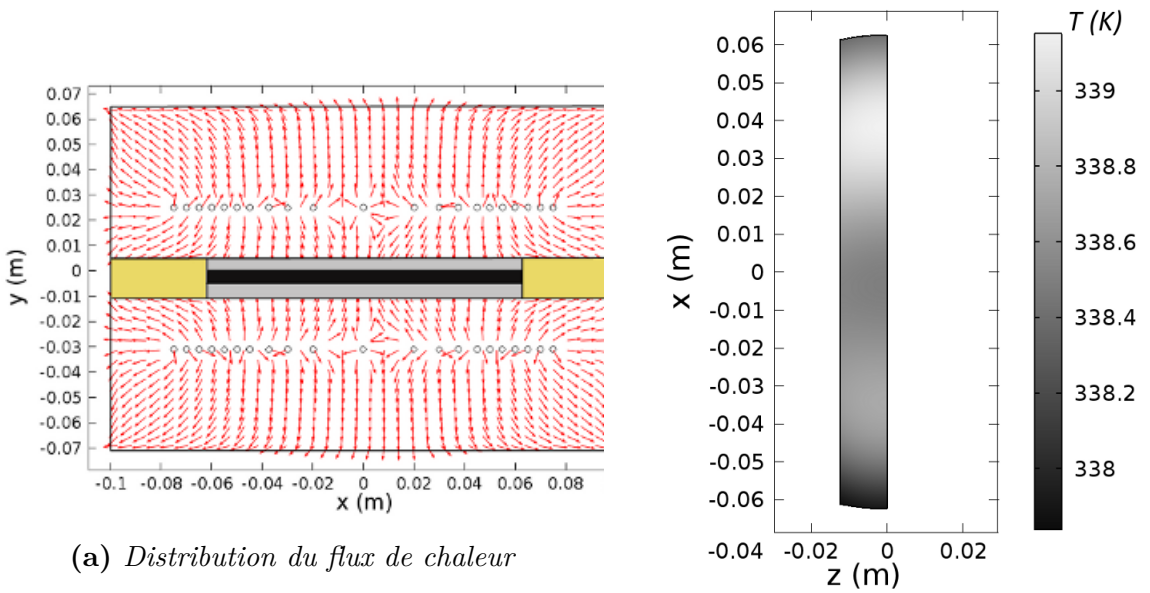


Figure 4.9 – *Champ de température dans le plan de symétrie*

La simulation thermique du nouveau montage montre une bonne uniformité du champ de température réalisé dans les mêmes conditions de simulation (Annexe D).

Sur la Figure 4.10 nous montrons le comportement thermique du moule par le flux de chaleur dans le plan de symétrie du moule (Figure 4.10a) et la distribution de la température à la surface de l'éprouvette (Figure 4.10b).

Nous observons une répartition symétrique et homogène du flux de chaleur sur les surfaces (supérieure et inférieure) de la pièce. La forme des inserts adoptés a permis d'obtenir une température uniforme au niveau de la surface de l'empreinte dans le plan (xz) comme le montre la Figure 4.10.



(a) *Distribution du flux de chaleur*

(b) *Température à la surface de l'empreinte*

Figure 4.10 – *Comportement thermique du moule*

Un écart maximal de température de $1K$ est atteint avec la nouvelle forme optimisée des inserts métalliques. Ceci montre aussi que cette conception de la partie centrale permet d'obtenir des températures plus homogènes dans la pièce en caoutchouc lors du moulage. Cette distribution de température nous permet aussi d'assurer le transfert unidirectionnel dans la pièce.

La zone d'adhérisation sur l'insert est décentrée par rapport à l'axe "y" du moule (4.8), son centre se situe à une distance de $32,5\ mm$ de l'axe. Pour s'assurer de l'uniformité de la température dans cette zone nous traçons sur la Figure 4.11 l'évolution de la température en fonction de la largeur de cette zone dans le plan de symétrie du moule. La courbe montre la quasi-uniformité de la température dans la zone d'adhérisation.

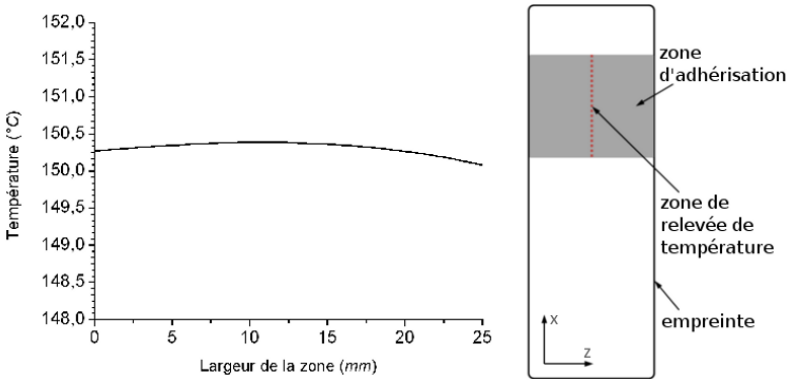


Figure 4.11 – *Profil de température dans la zone d'adhérisation*

4.1.2.2.3 Réalisation

Suite à l'étude de ce cahier de charge, nous avons conçu la partie centrale du moule présentant une forme particulière conforme à la norme ISO813 et qui répond à toutes les exigences nécessaires à l'adhérisation des pièces caoutchouc-métal lors du moulage.

Sur la Figure 4.12 nous présentons la géométrie de partie centrale du moule ADHER.

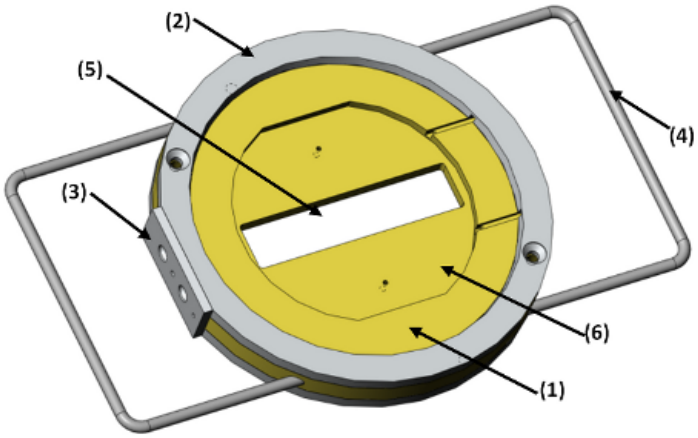


Figure 4.12 – *Partie centrale du moule ADHER*

L'élément principal est l'isolant (1-Figure 4.12) en *Deltherm*®. Pour plus de commodité dans la suite nous appellerons cet élément isolant par "***Deltherm***". La partie centrale comporte aussi deux cerceaux métalliques (2-Figure 4.12) qui permettent le maintien du *Deltherm* et son positionnement par rapport aux autres parties du moule. Une troisième pièce, nommée support capteur de pression (3-Figure 4.12), est rajoutée pour permettre le positionnement du capteur de pression. Deux poignées (4-Figure 4.12) facilitant la manipulation de cette partie sont installées dans le *Deltherm*. L'empreinte pour le caoutchouc (5-Figure 4.12) et l'alésage (6-Figure 4.12) qui permet de positionner les inserts sont usinés dans le *Deltherm*.

La Figure 4.13 montre une vue de coupe de la partie centrale du moule ADHER.

Cette vue montre les détails de l'alésage usiné pour le positionnement de l'insert avec le méplat ((a)-Figure 4.13) qui permet de fixer l'insert et de définir une zone d'adhérisation répétable. Les tolérances dimensionnelles ($\pm 0,02\ mm$) sont adaptées afin de limiter les fuites de matière dans le plan de joint. Nous présentons les rainures ((b)-Figure 4.13) usinées pour le passage des fils des capteurs de température. Nous montrons aussi le positionnement du capteur de pression ((c)-Figure 4.13) avec le support pour son intégration dans la partie moulante.

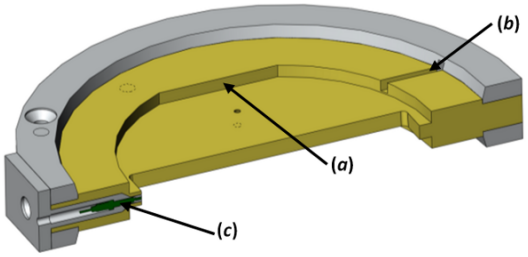


Figure 4.13 – *Vue en coupe de la partie centrale du moule ADHER*

4.1.2.3 Les inserts

Les inserts utilisés sont le deuxième élément principal nécessaire à la réalisation des pièces adhérisées caoutchouc-métal lors du moulage. Il existe plusieurs types d'insert qui peuvent être adhérisés avec le caoutchouc [17]. Nous utiliserons des inserts en acier qui sont représentatifs des applications industrielles des partenaires membres du projet.

L'insert métallique que nous avons conçu, Figure 4.14, est un disque tronqué de diamètre $125 \pm 0,02\ mm$ et d'épaisseur $5 \pm 0,02\ mm$.

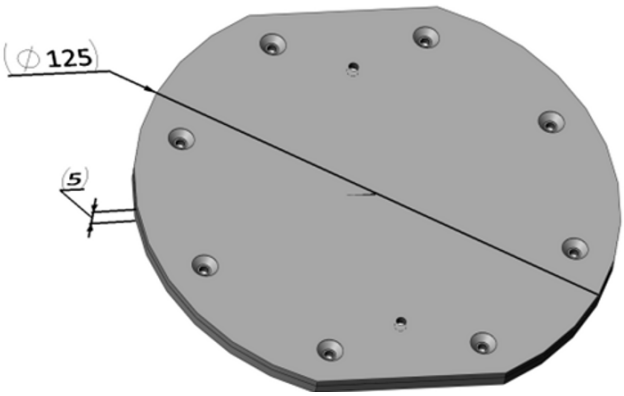


Figure 4.14 – *Insert métallique*

La cuisson du caoutchouc dépendant fortement du cycle thermique, une bonne régulation thermique du moule est alors nécessaire. Nous avons réalisé une instrumentation particulière des inserts, de manière à positionner les capteurs de température au plus près de l'éprouvette. Ils sont situés à une distance de $0,5mm$ de l'interface insert métallique et colle-caoutchouc.

Deux catégories d'insert ont été fabriquées. La première catégorie est appelée "***insert multi-thermocouples***", dans cette configuration l'insert est instrumenté avec neuf thermocouples. La deuxième catégorie est appelée "***insert simple***", dans ce cas les inserts sont instrumentés avec deux thermocouples.

Les inserts simples doivent être réutilisables après adhérisation. Ces inserts sont réalisés avec une instrumentation simplifiée (deux thermocouples) car ils doivent supporter la pyrolyse de la colle et du caoutchouc, qui entraîne la destruction des capteurs.

4.1.2.3.1 Inserts multi-thermocouples

Nous avons vu que la partie centrale comporte un insert de chaque côté (haut et bas), ces inserts sont identiques pour respecter la symétrie thermique. Nous avons réalisés deux inserts ***multi-thermocouples*** dans le but de valider le transfert unidirectionnel dans le moule et vérifier l'homogénéité de la température à la surface de la pièce adhérisée.

Nous présentons sur Figure 4.15, la conception de l'insert multi-thermocouples réalisé. Nous montrons sur cette figure l'emplacement dédié à l'implantation des thermocouples.

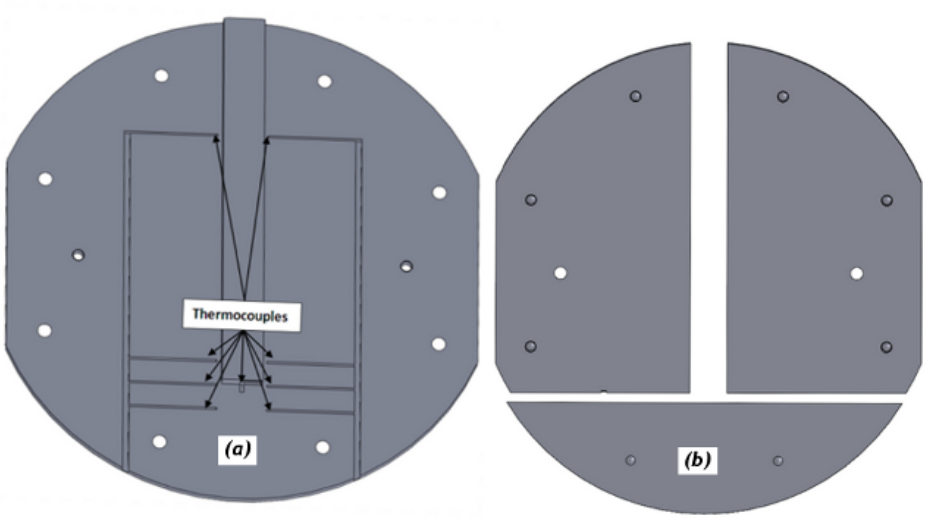


Figure 4.15 – *Insert multi-thermocouples*

L'insert ***multi-thermocouples*** est composé de deux parties :

- Le corps ((a)-Figure 4.15) de l'insert qui comporte les rainures pour les thermocouples.
- Les trois éléments de fermetures ((b)-Figure 4.15) qui sont fixés sur le corps à l'aide de vis cylindriques creuses à tête fraisée.

Les thermocouples sont distribués comme suit : sept thermocouples sous la zone d'adhérisation, un de ces thermocouples est situé au centre de la zone d'adhérisation. Deux autres thermocouples sont éloignés du centre de la zone d'adhérisation ($65,5 \pm$

$0,02\ mm$) pour vérifier l'homogénéité de la température à la surface de l'empreinte.

Sur la Figure 4.16 nous montrons les détails et les dimensions des rainures de thermocouples ainsi que leurs emplacements. Ces rainures ont été réalisées par électroérosion.

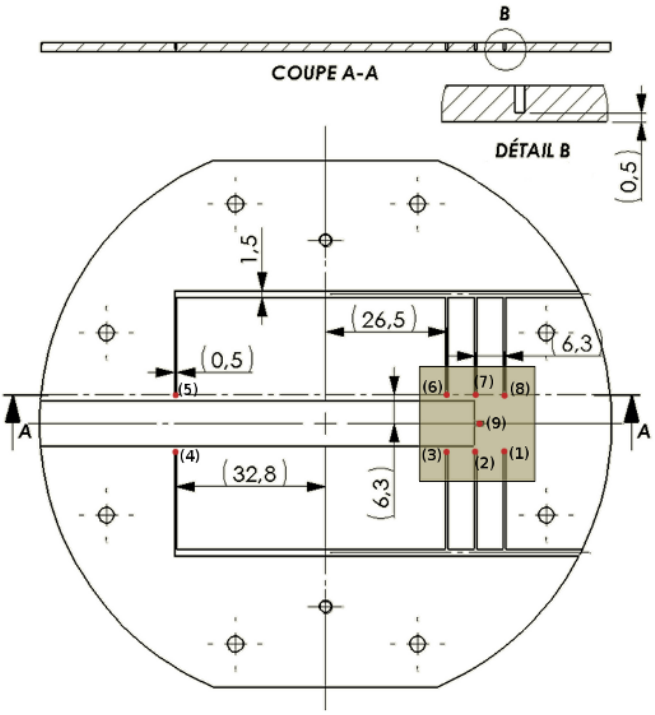


Figure 4.16 – *Face instrumentation de l'insert multi-thermocouples : position des thermocouples et dimensions (mm)*

Les thermocouples sont positionnés à une distance de $0,5 \pm 0,02\ mm$ (détail B) de la surface de contact avec l'empreinte en caoutchouc et la zone d'adhérisation. Pour simplifier leur identification, les thermocouples sont repérés par un numéro (Figure 4.16). Les inserts supérieur et inférieur sont équipés des mêmes thermocouples avec des implantations identiques. Nous utilisons le symbole « H » (haut) pour identifier les thermocouples de l'insert supérieur et le symbole « B » (bas) pour ceux de l'insert inférieur.

Les thermocouples installés sont utilisés comme suit :

- (1), (2), (3), (6), (7), (8) : vérification de l'homogénéité de la température dans la zone d'adhérisation.
- (4), (5) : mesure de la distribution de la température à la surface de l'empreinte.
- (9) : régulation de la température de chauffage et refroidissement du moule ADHER.

4.1.2.3.2 Inserts simples

Dans ce paragraphe, nous présentons la conception des inserts ***simples*** qui seront utilisés pour la réalisation des éprouvettes adhérisées lors du moulage.

La Figure 4.17 montre la conception de l'insert simple. Cet insert présente la même forme et les mêmes dimensions extérieures que celles de l'insert multi-thermocouples (disque de diamètre $125 \pm 0,02\ mm$ et d'épaisseur $5 \pm 0,02\ mm$).

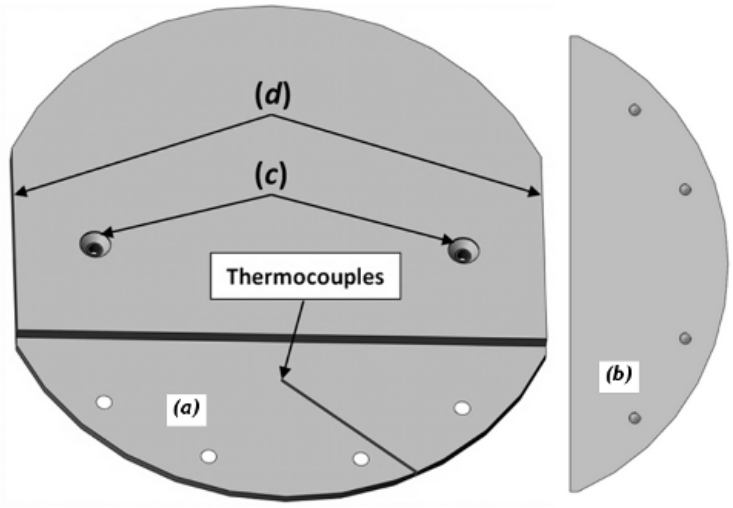


Figure 4.17 – *Insert simple*

L'insert simple est composé de deux parties :

- Le corps ((a)-Figure 4.17) de l'insert qui comporte la rainure pour les thermocouples.
- L'élément de fermeture ((b)-Figure 4.17) qui est fixé sur le corps à l'aide de vis cylindriques creuses à tête fraisée.

Deux perçages ((c)-Figure 4.17) de diamètre $3 \pm 0,02\ mm$ permettent la fixation de l'insert sur le *Deltherm*. Deux méplats ((d)-Figure 4.17) sont usinés facilitant le positionnement de l'insert dans le *Deltherm* et permettant sa fixation sur le montage d'essai mécanique de pelage.

L'instrumentation de l'insert consiste en deux thermocouples positionnés au centre de la zone d'adhérisation. L'un pour la mesure et l'autre pour la régulation de la température du moule. Les dimensions de la rainure usinée pour le passage des thermocouples sont présentées sur la Figure 4.18.

Comme dans le cas de l'insert multi-thermocouple, les thermocouples sont positionnés à une distance de $0,5 \pm 0,02\ mm$ de la surface en contact avec l'empreinte.

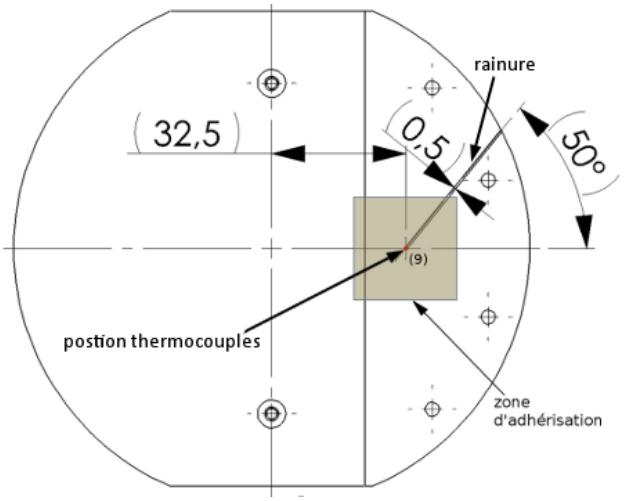


Figure 4.18 – *Face instrumentation de l'insert simple : position des thermocouples et dimensions (mm)*

4.1.2.3.3 Réalisation et instrumentation

Le matériau choisi, utilisé pour la réalisation de l'ensemble des inserts, est un acier prétraité (alliage PT 110 type 40CrMnMoS8.6) bon conducteur de chaleur. La conductivité thermique de l'acier choisi donné par le fournisseur est de 40 $Wm^{-1}K^{-1}$. La découpe des différentes plaques d'inserts est réalisée par fraisage tandis que les rainures pour thermocouples et les passages des fils sont réalisés par électroérosion. Les surfaces de chaque élément des inserts ont été rectifiées afin d'assurer le meilleur contact possible lors de l'assemblage des parties de l'insert.

Les inserts réalisés sont présentés sur la Figure 4.19 et la Figure 4.20.

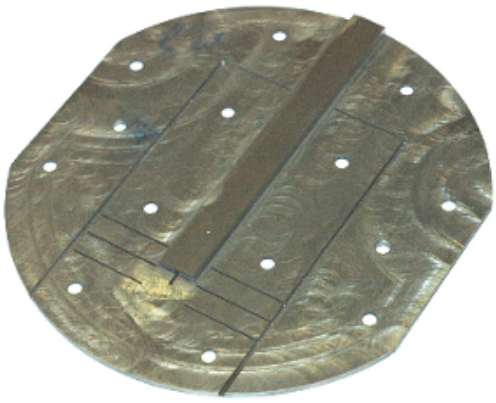


Figure 4.19 – *Insert multi-thermocouples : partie "corps"*

Figure 4.20 – *Insert simple : partie "corps"*

Après usinage, les inserts sont instrumentés à l'aide de thermocouples. On utilise des thermocouples de type "**K**" (Chromel/Alumel), avec des fils gainés de 50μm de

diamètre. Ils sont soudés directement sur l'acier de l'insert. Ce choix de la soudure directe sur l'insert permet d'avoir une réponses thermique rapides mais, d'un autre côté, nous oblige à soigner l'isolation électrique vis-à-vis des signaux parasites. Les soudures par points sont réalisées à l'aide d'un appareil doté d'une lunette binoculaire et d'un boitier de soudure développé au laboratoire. Cet appareil est équipé d'une aiguille en tungstène de diamètre $0,2\ mm$ utilisée comme pointe de soudure. La Figure 4.21 montre une photo de cet appareil.

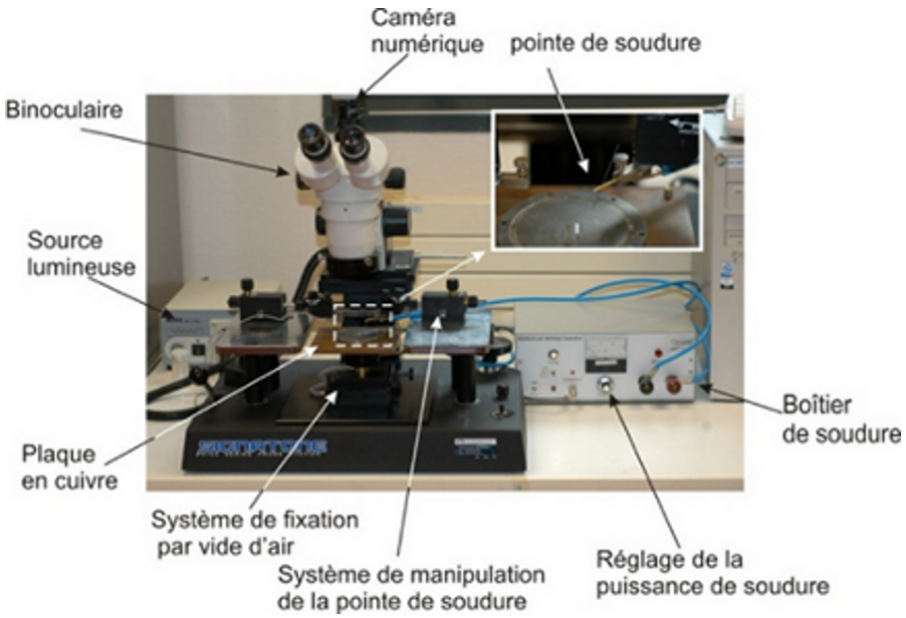


Figure 4.21 – *Machine de soudure par point*

La pointe de soudure en aiguille permet des soudures de bonne qualité dans la rainure de largeur $0,3\ mm$. La Figure 4.22 montre un exemple de soudure de thermocouple.

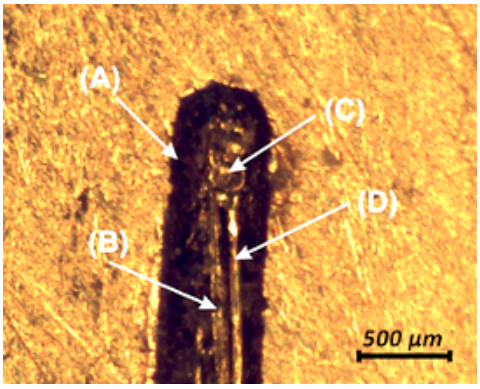


Figure 4.22 – *Thermocouple soudé : (A) rainure, (B) et (D) fils thermocouple, (C) point de soudure*

Après soudure, les rainures sont remplies avec une colle conductrice de la chaleur (Figure 4.23) d'une conductivité thermique d'environ 8 $Wm^{-1}K^{-1}$ [166]. Cette colle permet, d'une part le maintien des thermocouples et d'autre part de minimiser le problème de résistance thermique de contact (air emprisonné dans les rainures). Après remplissage des rainures, les fils thermocouples sont passés dans une gaine en téflon (Figure 4.23) qui résiste à des températures de 300°C. Ces gaines possèdent un diamètre extérieur de $0,4$ mm et un diamètre intérieur de $0,15$ mm . L'utilisation d'une telle gaine permet de faciliter la manipulation des inserts et la protection des fils des éventuelles coupures. Enfin, avant l'assemblage des différentes parties de l'insert une couche de graisse conductrice est déposée pour améliorer le contact entre les surfaces (Figure 4.24).

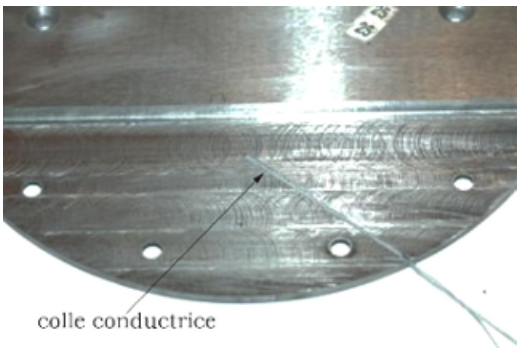


Figure 4.23 – *Remplissage de la rainure du thermocouple avec de la colle conductrice*

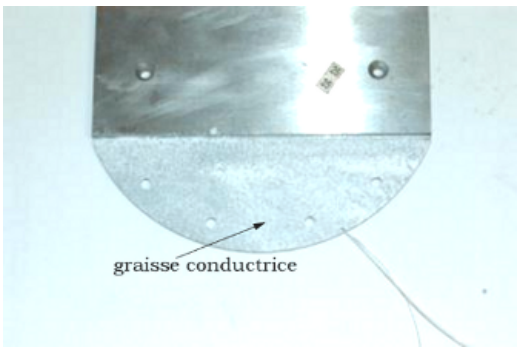


Figure 4.24 – *Dépôt de graisse conductrice sur les faces internes de l'insert*

Les formes finales des deux catégories d'inserts (multi-thermocouples et simple) après assemblage sont présentées par la Figure 4.25 et la Figure 4.26.

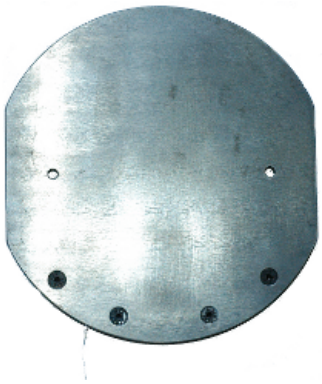


Figure 4.25 – *Insert multi-thermocouples assemblé*

Figure 4.26 – *Insert simple assemblé*

4.1.2.4 Dispositif de démoulage

Lors d'essais de moulage, la fermeture du moule sous pression entraîne l'encastrement des deux inserts métalliques dans la partie centrale en *Deltherm*. Pour le démoulage de la pièce adhérisée il faut extraire l'insert supérieur pour démouler l'ensemble adhérisé caoutchouc-métal du Deltherm. Pour cela nous avons conçu un dispositif permettant d'extraire l'insert supérieur ainsi que l'insert inférieur.

Nous présentons sur la Figure 4.27 les éléments constituant le dispositif de démoulage conçu.

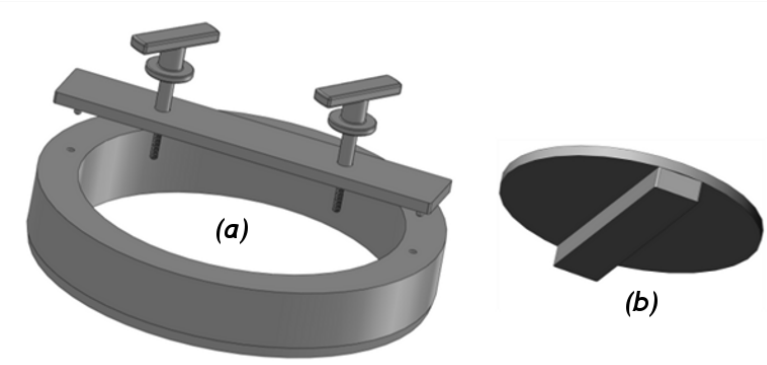


Figure 4.27 – *Dispositif de démoulage*

Le dispositif de démoulage est composé de deux parties : partie (a) pour l'extraction de l'insert supérieur et partie (b) pour l'extraction de l'insert inférieur.

4.1.3 Montage expérimental

Nous avons détaillé dans les paragraphes précédents la conception et la réalisation des différents éléments du moule ADHER, qui forment la partie principale du dispositif expérimental. Nous présentons sur la Figure 4.28, le schéma de principe du montage expérimental utilisé pour la réalisation des pièces adhérisées.

Le montage comporte une presse à injection dont les plateaux supérieur et inférieur ne sont pas chauffés, ils sont utilisés pour assurer la fermeture du moule ADHER. Nous utilisons deux régulateurs de températures (P.I.D) programmables pour la régulations des résistances de chauffage. L'acquisition de données est assurée par une chaîne d'acquisition *DAS1400* de marque SEFRAM. Un ordinateur permet de commander les régulateurs de températures selon la consigne souhaitée.

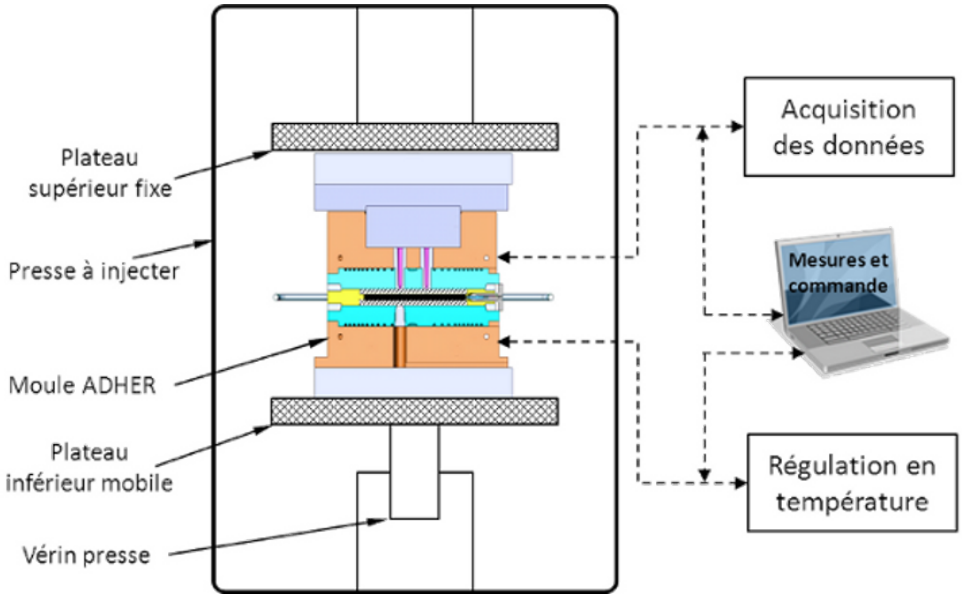


Figure 4.28 – *Schéma du montage expérimental*

Le système de chauffage et l'ensemble du dispositif expérimental sont présentés sur la Figure 4.29.

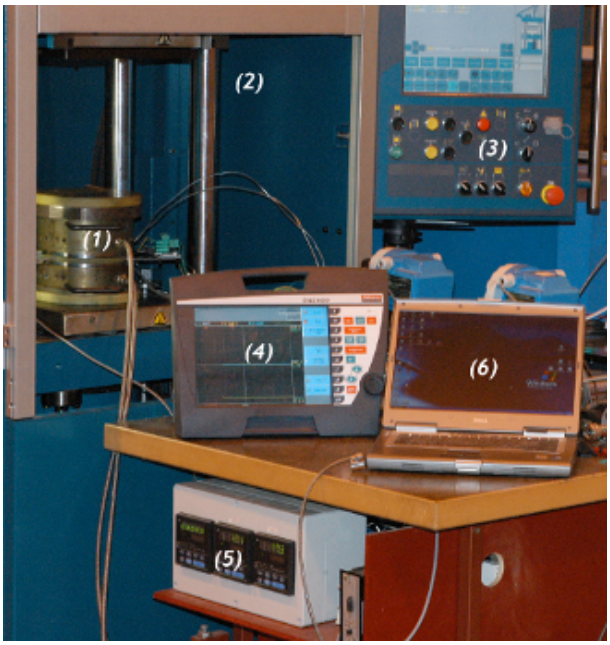


Figure 4.29 – *Dispositif expérimental : (1) Moule ADHER, (2) Presse REP, (3) Commande Presse, (4) Chaîne d'acquisition, (5) Régulateur de température, (6) PC de commande*

4.2 Validation thermique du moule ADHER

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'adhérisation des pièces caoutchouc-métal dépend fortement de l'historique thermique subi par la matière dans l'empreinte. La réalisation des pièces adhérisées de bonne qualité requiert un bon contrôle des conditions thermiques de moulage. Pour cela, nous avons validé le transfert thermique et l'homogénéité de la température à la surface de l'empreinte.

Dans la suite de ce paragraphe, nous présentons les différentes expériences réalisées pour la validation thermique du moule ADHER. Les mesures obtenues sont réalisées au cours du moulage du caoutchouc seul (vulcanisation du caoutchouc). Nous n'avons pas utilisé d'adhésif pour ce type d'essais dans la mesure où sa présence a une influence faible sur la qualité du champ de température. De plus, l'utilisation d'adhésif impliquerait de pratiquer une pyrolyse des inserts qui entrainerait la destruction des capteurs de température.

Les mesures sont enregistrées pour des programmes de températures "type" indiqués sur la Figure 4.30.

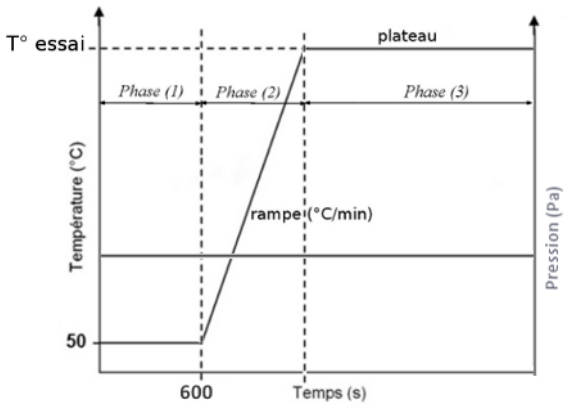


Figure 4.30 – *Cycle de moulage "type"*

Le programme de température est constitué de trois phases. La première phase consiste en une stabilisation du moule à une température de 50°C. La deuxième phase est une rampe de température jusqu'à la température de l'essai. La troisième phase est un maintien à cette température (plateau).

Un premier test de moulage a été réalisé avec une vitesse chauffage de $5°C/min$ jusqu'à une température de 140°C. Cette température est couramment utilisée pour la vulcanisation du caoutchouc.

Nous présentons sur la Figure 4.31 les évolutions de températures enregistrées sur les inserts supérieur et inférieur.

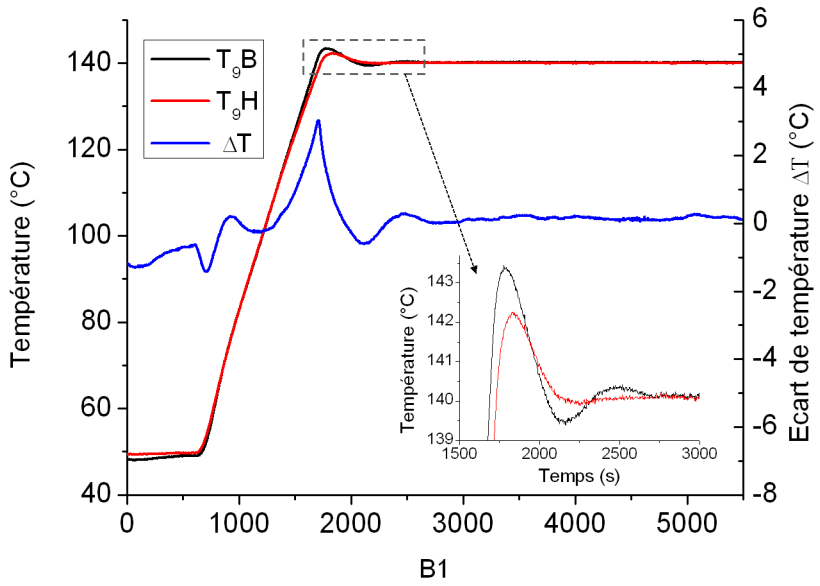


Figure 4.31 – *Évolution de la température sur les faces des deux inserts haut et bas : cas d'un chauffage à 5° C/min*

Les températures enregistrées sont mesurées par des thermocouples (T_9H et T_9B) positionnés au centre de la zone d'adhérisation (Figure 4.16). Les courbes présentent une superposition acceptable dans les trois phases, ceci confirme la symétrie de système de chauffage. Néanmoins, on remarque un dépassement de la consigne de la température d'essai, de l'ordre de $3,5°C$, à la fin de la rampe de température. Ceci est dû à la vitesse de chauffage utilisée et aux paramètres de régulation non adaptés. Pour éviter ce problème nous avons modifié ces paramètres et utilisé une vitesse de chauffage moins élevée.

Un deuxième test est réalisé, dans le but de vérifier les évolutions de températures et leurs distributions après le changement de la vitesse de montée en température. L'essai est réalisé dans les même conditions que le premier test avec la modification de la vitesse de chauffage à $2,5°C/min$ au lieu de $5°C/min$.

Sur la Figure 4.32 nous présentons les nouvelles évolutions de température mesurées.

Les courbes de températures montrent l'effet de changement de la vitesse de montée en température sur la stabilisation de champ de température. En effet, nous remarquons la diminution du dépassement de la température de consigne à la fin de montée

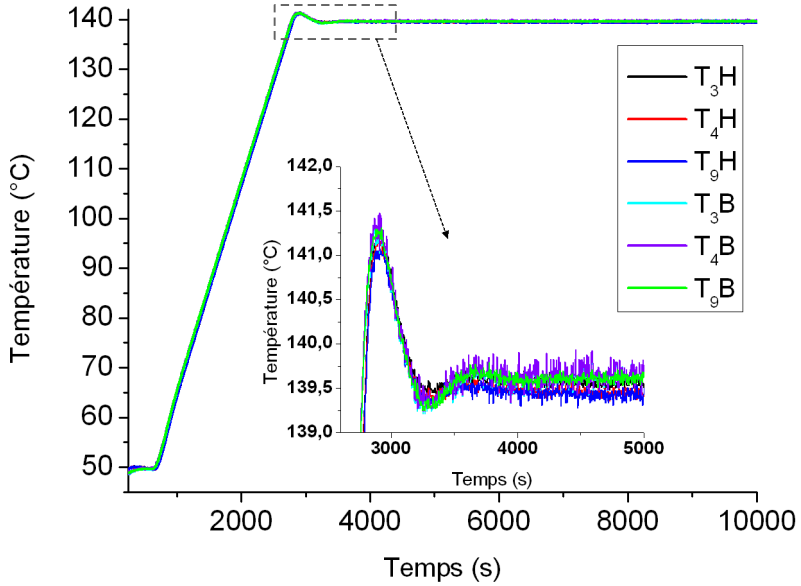


Figure 4.32 – *Distribution de la température sur les deux inserts : cas d'un chauffage à 2,5° C/min*

(inférieur à 1,5°C). Les paramètres de régulation choisis et la vitesse de montée adoptée nous permettent d'avoir une stabilisation de la température acceptable pour notre étude.

Nous montrons sur la Figure 4.33 un exemple de distribution de la température à la surface de l'empreinte donnée par les thermocouples placés dans l'insert.

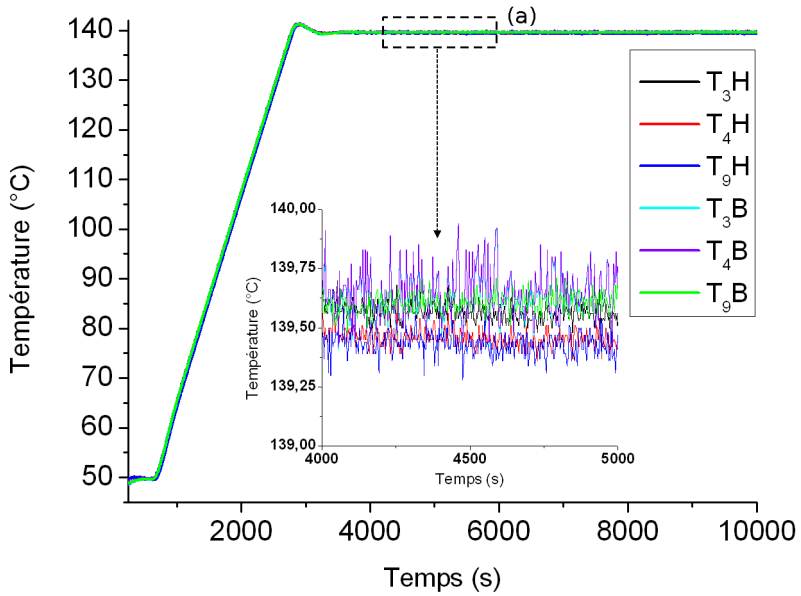


Figure 4.33 – *Distribution de la température dans les inserts supérieur et inférieur*

Pour les deux inserts supérieur et inférieur, les courbes de températures obtenues se superposent de façon satisfaisante pendant le plateau de température de vulcanisation ((a)-Figure 4.33). Ce résultat témoigne de la bonne régulation du moule ADHER et de l'uniformité de la distribution des températures à la surface de chaque insert. L'écart maximal de température mesuré entre les thermocouples est de 0,5°C. Nous remarquons un décalage de 0,5°C entre la consigne (140°C) et les températures mesurées. Ceci est dû en grande partie aux décalages de mesures des températures liées à la qualité des références froides équipant les régulateurs de températures.

Nous avons tracé le champ de température au niveau de la zone d'adhérisation, pendant la phase du plateau de température. Cette distribution est obtenue à l'aide des températures relevées par les 7 thermocouples qui sont positionnés en dessous de la zone d'adhérisation. Sur la Figure 4.34 nous présentons le champ de température obtenu.

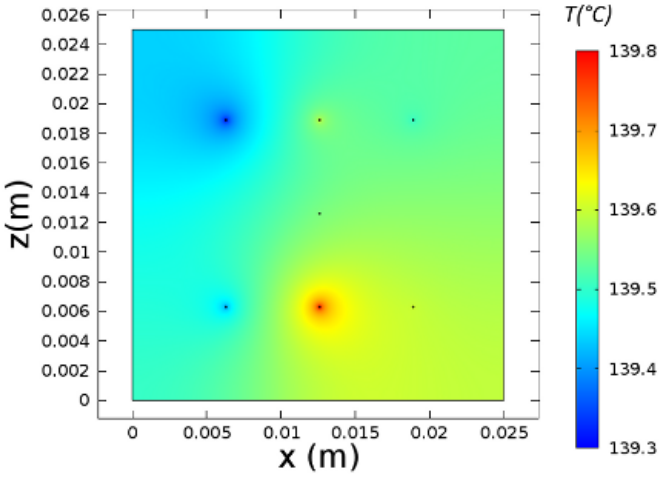


Figure 4.34 – *Champ de température dans la zone d'adhérisation à partir des mesures par thermocouples*

La cartographie de température confirme l'homogénéisation du champ de température dans la zone d'adhérisation. En effet, on enregistre un écart maximal de 0,5°C. Cette observation et en accord avec les simulations réalisées pour l'optimisation de la géométrie de la partie centrale du moule ADHER.

Pour vérifier la symétrie du chauffage dans le moule ADHER, nous traçons l'évolution de la température dans les parties inférieure et supérieure du moule.

La Figure 4.35 montre un exemple de comparaison entre la température de l'insert supérieur et l'insert inférieur.

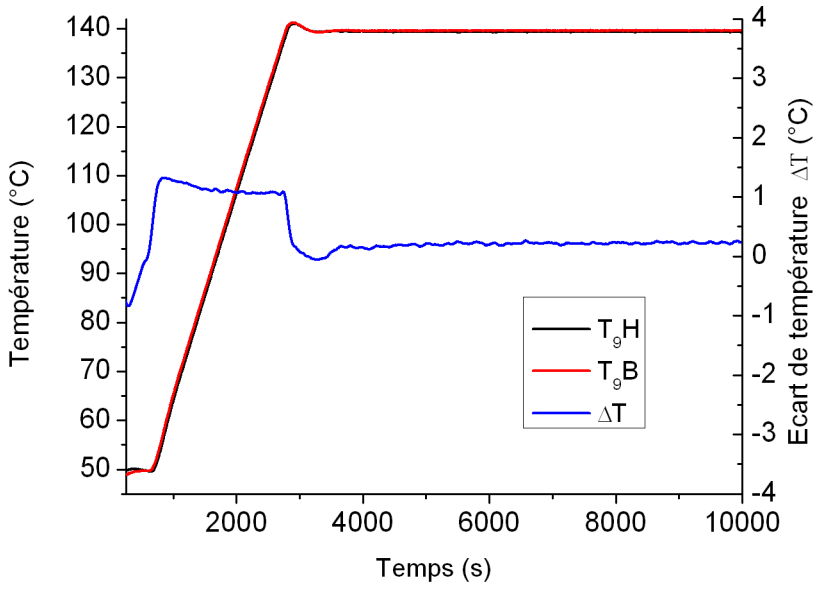


Figure 4.35 – *Écart de température entre la partie supérieure et inférieure*

Les mesures de température par les thermocouples, positionnés au centre de la zone d'adhérisation (Figure 4.16) des inserts, montrent que la symétrie de chauffage est vérifiée dans les conditions expérimentales utilisées. Pendant la montée en température un écart d'environ 1°C est observé entre les deux parties du moule (Figure 4.35). Cet écart reste faible et acceptable. Pendant le plateau de la température d'essai on mesure un écart inférieur à 0,5°C entre les deux thermocouples.

L'étude de la validation thermique de moule ADHER nous permet d'ajuster nos paramètres de régulation et de valider le choix de la vitesse de chauffage à utiliser. Nous avons choisi pour la suite du travail, de réaliser les essais d'adhérisation avec une vitesse de montée en température de $2,5°C/min$.

4.3 Réalisation des moulages adhérisés

Dans cette partie du chapitre, nous allons dans un premier temps, présenter les étapes nécessaires pour déterminer les cycles de moulages des éprouvettes adhérisées. Dans un second temps, nous allons décrire la réalisation des éprouvettes adhérisées moulées dans les conditions de mise en œuvre à l'aide du moule ADHER.

4.3.1 Détermination des cycles de températures

Avant la réalisation des moulages des pièces adhérisées nous avons procédé à la détermination de la durée du cycle de température (Figure 4.36).

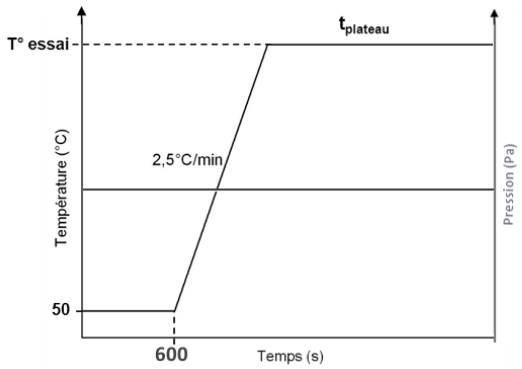


Figure 4.36 – *Cycle type de réalisation de moulage des éprouvettes adhérisées*

La détermination du temps du cycle revient à déterminer la durée du plateau final ($t_{plateau}$) de température. Pour cela nous avons réalisé des simulations avec le logiciel COMSOL dont le modèle 3D est présenté sur la Figure 4.37.

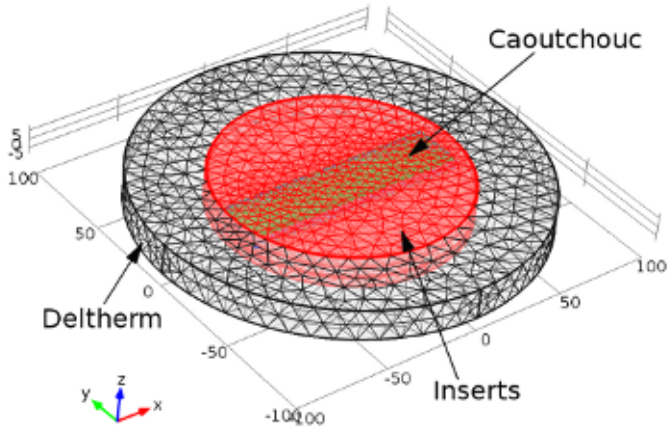


Figure 4.37 – *Modèle 3D pour la détermination des temps de cycle de moulage*

Lors des simulations nous ne prenons pas en compte la réaction de la colle puisqu'elle se produit pendant la période d'induction de vulcanisation du caoutchouc (chapitre 3). C'est la fin de la vulcanisation du caoutchouc (sans réversion) qui déterminera la durée totale du cycle. Nous avons déterminé le temps nécessaire à l'obtention d'un taux de vulcanisation d'environ ($\alpha \approx 0,97$) pour les différents niveaux de températures utilisés comme le montre la Figure 4.38 (identifiés à l'aide des linges en pointillé).

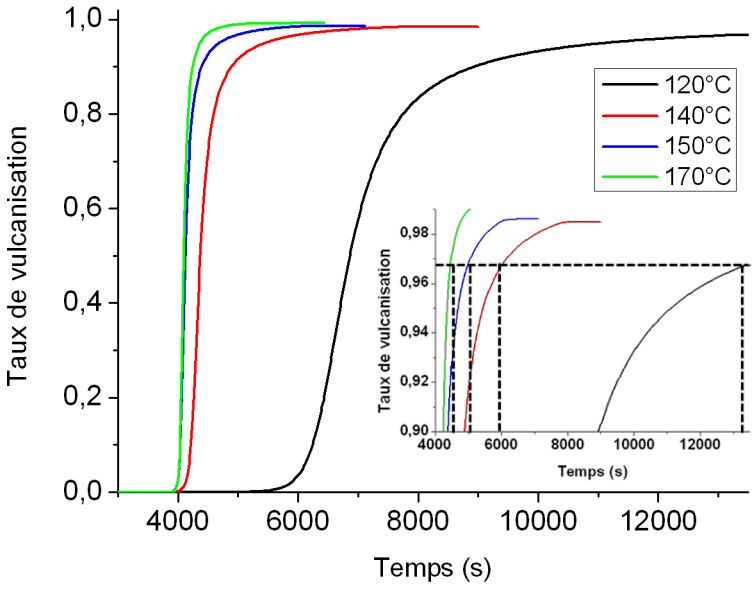


Figure 4.38 – *Détermination des durées de cycle de moulage*

Nous donnons dans le Tableau 4.1, la durée totale de chaque cycle de moulage pour les différents niveaux de températures.

Durées des cycles de moulage				
Température du plateau (°C)	120	140	150	170
Temps du cycle (s)	13080	5940	4800	4500

Table 4.1 – *Durées des cycles de moulage*

4.3.2 Protocole expérimental et moulage

Dans cette partie nous décrivons le protocole expérimental utilisé pour la réalisation des éprouvettes adhérisées avec le moule ADHER, puis nous présentons la préparation de l'insert avant la mise en place dans le moule. Ensuite, nous détaillons les étapes du moulage.

4.3.2.1 Préparation de l'insert

Après l'instrumentation et assemblage des deux éléments de l'insert "simple" nous procédons à un dégraissage de la surface de l'insert à l'aide d'un chiffon imprégné dans un solvant (toluène). Après rinçage, l'insert subit une abrasion par ponçage au papier de verre. Une fois la surface poncée, nous effectuons un rinçage final suivi d'un séchage.

La surface nettoyée, (à l'aide du solvant) et séchée, nous délimitons la zone d'adhérisation à l'aide d'un ruban adhésif comme le montre la Figure 4.39.

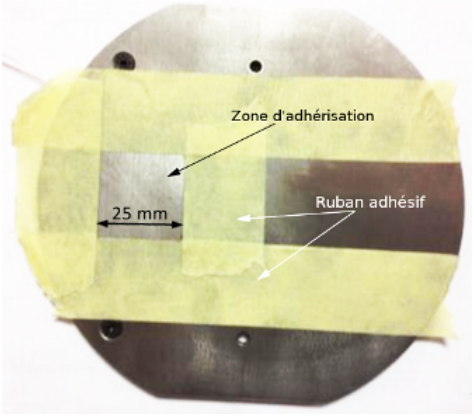


Figure 4.39 – *Délimitation de la zone d'adhérisation*

Ensuite, nous procédons au dépôt du primaire d'adhésion (*Chemosil211*) par pinceau. L'insert est alors placé sous hotte aspirante à la température ambiante pour le séchage du *Chemosil211* pendant 24h. Ensuite, nous déposons l'adhésif (*Chemosil425* couleur noir) au pinceau et nous mettons l'insert sous une hotte aspirante pendant 15 *min* afin d'assurer le séchage du *Chemosil425*. Une fois l'adhésif sec nous décollons le ruban adhésif et nous obtenons l'insert disponible pour le moulage (Figure 4.40).

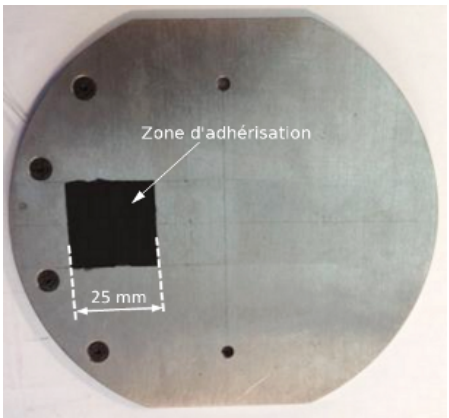


Figure 4.40 – *Dépôt de l'adhésif sur l'insert à adhériser*

4.3.2.2 Moulage des éprouvettes adhérisées

Une fois l'insert préparé, les deux composants de colle déposés et séchés, nous procédons au montage de l'insert sur le moule et à sa fixation sur le *Deltherm* à l'aide des vis de fixation. En parallèle nous avons préparé une ébauche de l'éprouvette en

caoutchouc d'une masse de $18,1 \pm 0,2\ g$ qui sera utilisée lors du moulage. Cette ébauche est déposée dans l'empreinte (Figure 4.41), ensuite nous positionnons l'insert supérieur et la partie supérieure du moule pour la fermeture finale du moule.

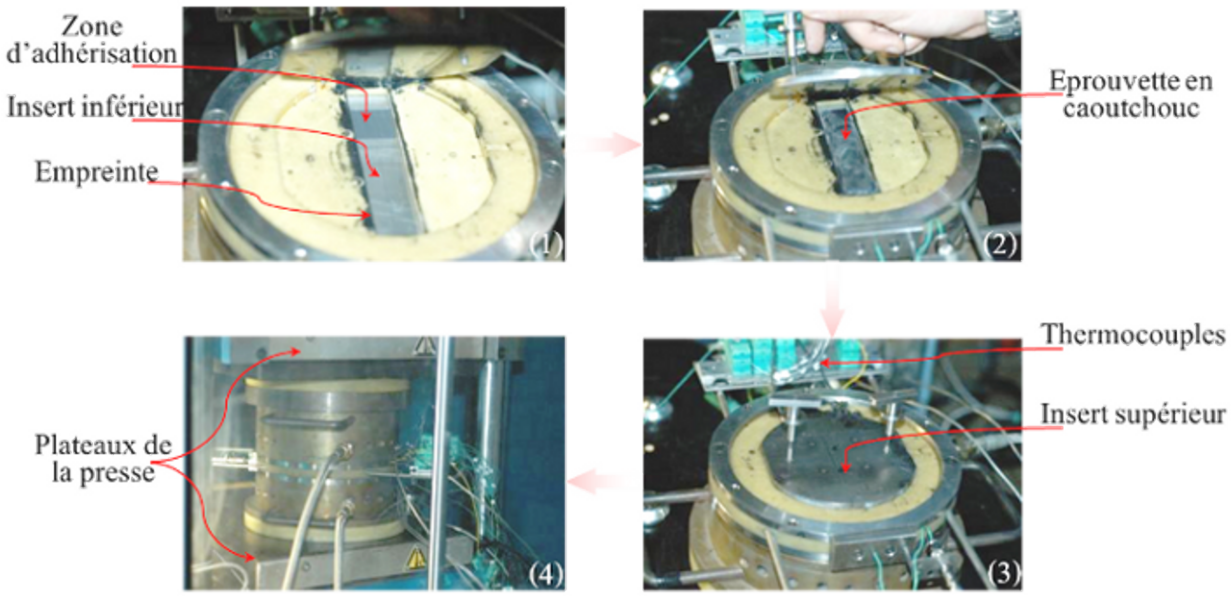


Figure 4.41 – *Etapes de moulage des pièces adhérisées*

Nous avons réalisé une série de moulages d'éprouvettes adhérisées avec le moule ADHER. Les essais sont réalisés en utilisant le cycle de température type défini dans le paragraphe précédent (Figure 4.38). Les températures et les durées des différents cycles (Annexe E) sont celles qui sont indiquées dans le Tableau 4.1.

Nous présentons sur la Figure 4.42 un exemple d'éprouvette adhérisée réalisée avec le moule ADHER.

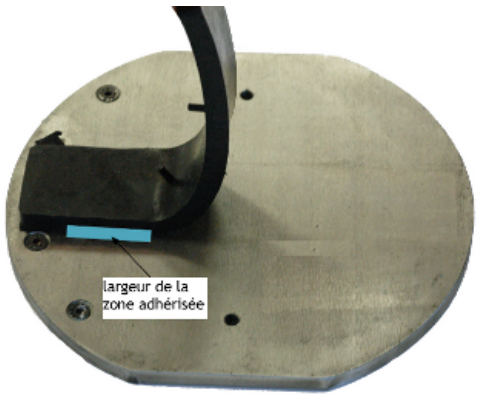


Figure 4.42 – *Éprouvette adhérisée avec le moule ADHER*

4.4 Caractérisation mécanique

Dans cette partie nous présentons le montage de pelage adapté pour la réalisation des tests de rupture en pelage sur les éprouvettes adhérisées avec le moule ADHER et les différents résultats obtenus.

4.4.1 Montage et protocole d'essai de pelage

Les essais de pelage sont réalisés sur une machine de traction de marque *Zwick* [167], équipée du logiciel d'acquisition "*testXpertII*®". Cette machine est dotée d'un capteur de force supportant une force maximale de $10kN$ avec une résolution de $0,1N$. Sur cette machine nous avons installé un montage spécifique pour les essais de pelage à 90° de type *Instron* [168] (Figure 4.43).

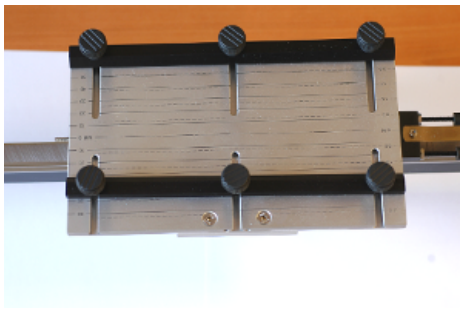


Figure 4.43 – *Table coulissante du montage de pelage*

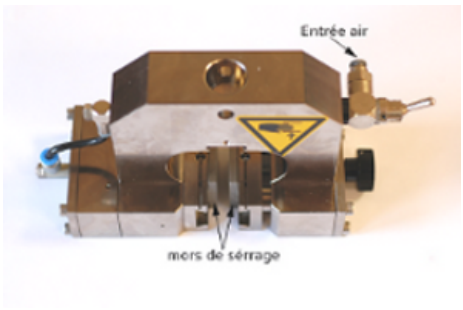


Figure 4.44 – *Mors à serrage pneumatique*

Ce montage est composé d'une table coulissante permettant de conserver un angle droit entre l'éprouvette et l'insert lors des essais et d'un mors à serrage pneumatique (Figure 4.44) permettant d'assurer le non glissement de l'éprouvette en caoutchouc durant le test de pelage.

Sur la Figure 4.45 nous présentons une vue d'ensemble du montage de pelage utilisé pour la réalisation des essais de rupture sur les éprouvettes adhérisées.

Les essais de pelage sont réalisés en respectant les conditions de la norme de pelage *ISO813*. L'insert est fixé sur la table coulissante à l'aide des deux bras de fixation. Nous avons utilisé une vitesse de pelage constante égale à 50 mm/min.

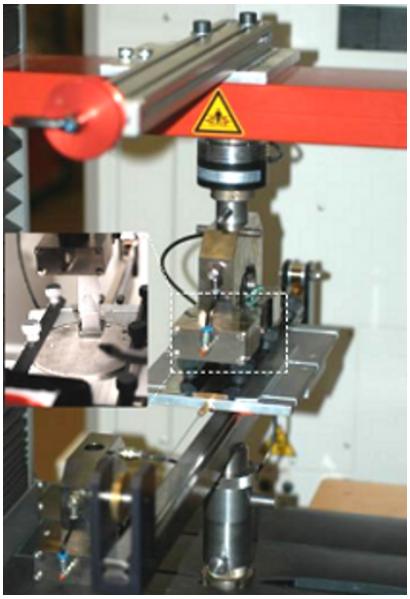


Figure 4.45 – *Montage de pelage sur la machine Zwick*

4.4.2 Résultats et discussions

Les essais de rupture réalisés à l'aide du montage, présenté précédemment, nous ont permis d'évaluer les forces de pelages pour chaque cycle de moulage.

Sur la Figure 4.46 nous montrons l'évolution de la force de pelage en fonction du déplacement de la traverse de la machine pour les différentes températures de moulage.

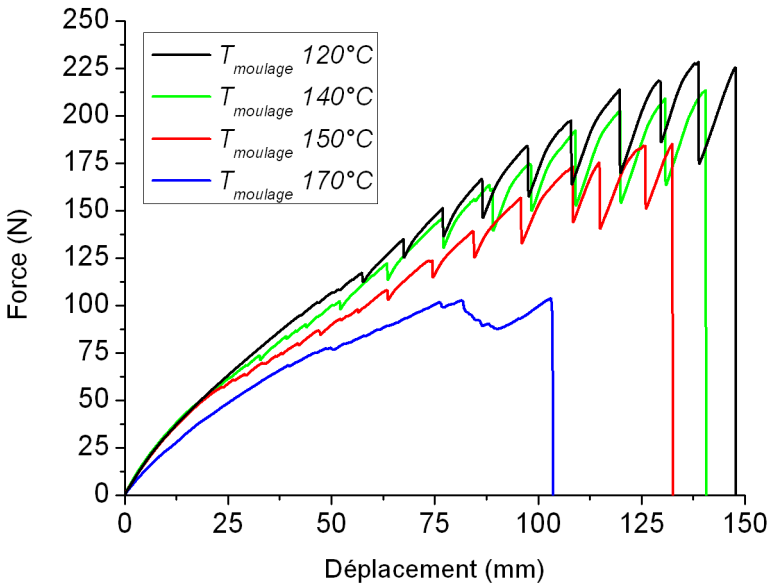


Figure 4.46 – *Courbes de pelage : évolution de la force en fonction du déplacement pour différentes températures de moulage*

Nous observons que les éprouvettes moulées aux températures relativement basses (120°C, 140°C et 150°C) présentent une meilleure qualité d'adhésion, par rapport à celle moulée à la température la plus élevée (170°C). En effet, nous enregistrons une force à la rupture moyenne d'environ $200N$ dans le cas du pelage des éprouvettes moulées aux températures les plus basses, alors que la force obtenue sur l'éprouvette moulée 170°C n'est que d'environ $100N$.

Nous remarquons aussi que les courbes obtenues à 120°C, 140°C et 150°C présentent un aspect en "dent de scie" (phénomène appelé "*stick-slip*" [85]) représentatif d'une rupture saccadée. Tandis que, la courbe à 170°C ne montre pas ce type de comportement et présente une rupture précoce.

Nous avons réalisé des photos des faciès de rupture obtenus après l'arrachage du caoutchouc de l'insert suite à l'essai de rupture destructif (pelage). Nous présentons sur la Figure 4.47 un exemple des faciès obtenus après les essais des tests de pelage.

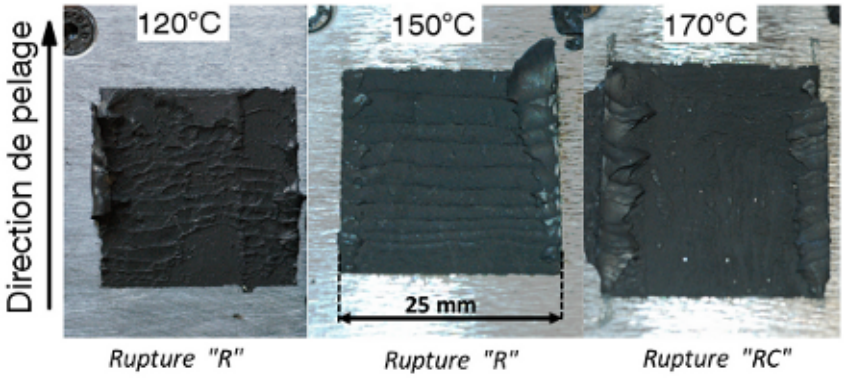


Figure 4.47 – *Faciès des inserts après pelage*

Les faciès des ruptures correspondants aux températures de 120°C et 150°C(Figure 4.47), présentent un aspect de rupture saccadée ou "*stick-slip*" qui est en accord avec les observations montrées par les courbes de pelage (Figure 4.46). Nous constatons que l'apparition du faciès de rupture de type "*stick-slip*" coïncide avec les force de rupture en pelage les plus élevées. Ce résultat correspond à des observations faites par d'autres auteurs [132, 144]. Pour des températures de moulage supérieures ou égales à 170°C (Figure 4.47) on observe systématiquement une rupture adhésive signe d'une mauvaise adhérisation.

Par ailleurs, nous remarquons qu'un faciès de type "*stick-slip*" est relatif à une rupture cohésive dans le caoutchouc, alors qu'un faciès de rupture adhésive n'engendre

pas le phénomène de "*stick-slip*". En effet, nous observons une rétention [3] de 100% de caoutchouc dans les cas de l'adhérisation à basse température et une rétention d'environ 40% dans le cas d'adhérisation à haute température.

Dans le Tableau 4.2 nous donnons les valeurs de la force maximale de pelage pour les différentes températures de moulage étudiées.

Force de pelage maximum				
Température de moulage (°C)	120	140	150	170
Force de pelage F_p (N/mm)	$\mathbf{9,56}$	9,50	7,8	$\mathbf{4,54}$

Table 4.2 – *Forces de pelage pour les différentes températures de moulage*

Les valeurs de forces enregistrées confirment qu'une adhérisation avec un moulage à 170°C donne une force de pelage deux fois plus faible que celle des moulages réalisés à 120°C ou 140°C.

Pour tenter d'expliquer les phénomènes qui contribuent à la création d'une mauvaise qualité d'adhérisation observée suite aux essais mécaniques, nous avons réalisé des mesures rhéométriques sur le système multicouche (colle/caoutchouc/colle), en utilisant des cycles de température identiques à ceux utilisés pour la réalisation des moulages adhérisés sur le moule ADHER (Figure 4.36 et Tableau 4.1). Nous montrons sur la Figure 4.48 la configuration des plateaux du rhéomètre rotationnel utilisée pour la réalisation des mesures rhéométriques.

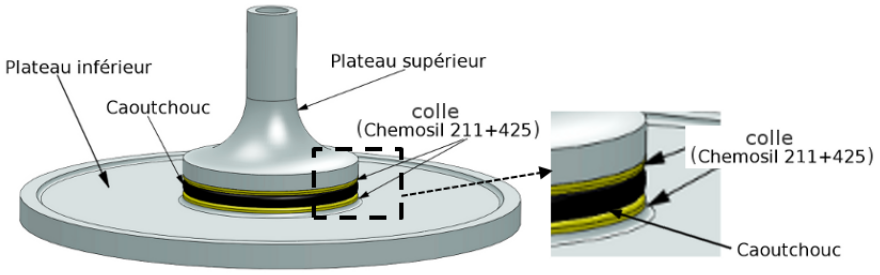


Figure 4.48 – *Configuration des mesures rhéométriques*

Sur la Figure 4.49, nous présentons l'évolution des cinétiques en fonction du temps pour les différents cycles de températures utilisés.

3. Rétention : représentation de pourcentage de la surface adhérisée couverte par du caoutchouc qui est resté collé.

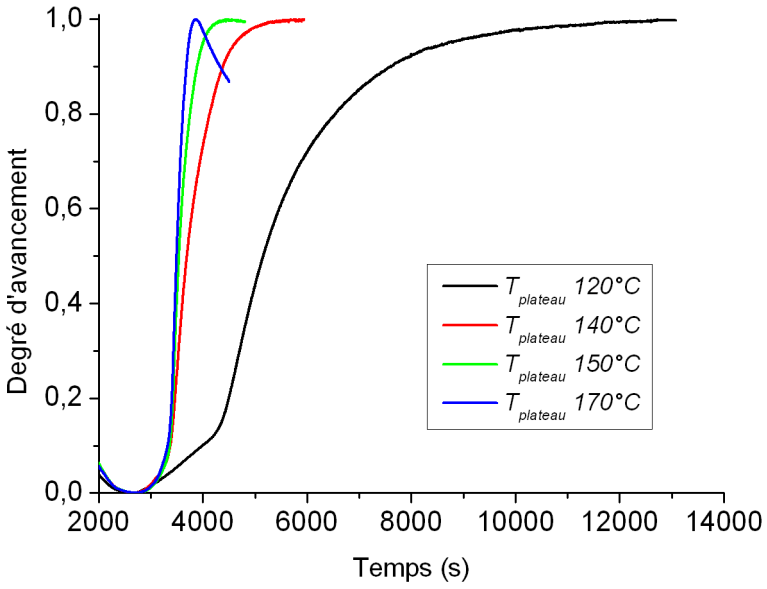


Figure 4.49 – *Degré d'avancement pour différentes températures : adhérisation avec Thermel*

L'évolution des courbes de la Figure 4.49 montre la présence d'un phénomène de réversion pour l'essai réalisé avec le cycle à haute température (170°C), alors qu'aucune réversion n'est détectée pour les cycles effectués aux autres températures.

Nous constatons une coïncidence entre une mauvaise qualité d'adhérisation et l'apparition de la réversion dans le système multicouche lors de l'adhérisation. Ce phénomène doit être rapproché du phénomène de réversion de la zone d'interphase constaté dans le chapitre 3 : nous avions observé l'accélération d'un phénomène de réversion du caoutchouc non accéléré (*Thermel-NA*) sous l'action des agents de vulcanisation de l'adhésif à 170°C.

Nous avons donc réalisé des expériences d'adhérisation, à l'aide du rhéomètre, en utilisant le mélange caoutchouc *Thermel-NA* dans les mêmes conditions thermiques que dans le cas des essais avec le mélange Thermel (cycles de moulages d'éprouvette adhérisée).

Sur la Figure 4.50 nous avons superposé les courbes du degré d'avancement obtenues pour les mesures avec le mélange Thermel-NA avec celles obtenues précédemment avec le mélange Thermel.

Les courbes montrent que pour les mesures réalisées à basse température (120°C à 150°C) nous n'observons pas de phénomène de réversion. Pour la température de 170°C la réversion apparaît pour les deux types d'essais. Ceci indique que la réversion du sys-

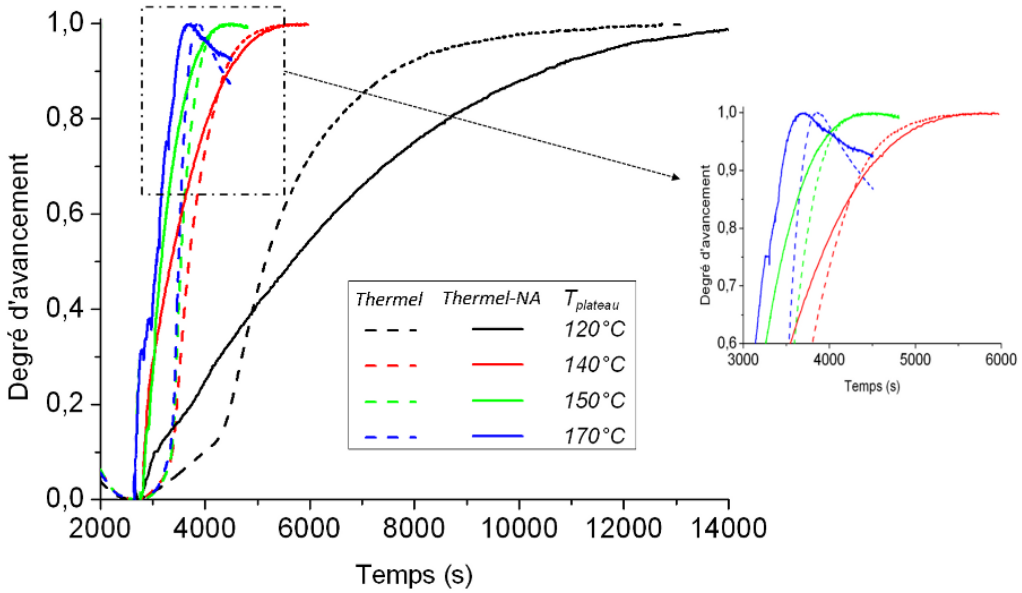


Figure 4.50 – *Degré d'avancement pour différentes températures : adhérisation avec Thermel et Thermel-NA*

tème multicouche (colle/caoutchouc/colle) et la réversion dans l'interphase coïncident avec la mauvaise qualité d'adhérisation.

La présence de ce phénomène de réversion de la vulcanisation du caoutchouc et celui mise en évidence de l'interphase colle/caoutchouc (chapitre 3) pourraient être à l'origine de la formation d'une rupture adhésive.

Le critère d'optimisation défini au chapitre 3 (Figure 3.26) semble donc pertinent.

4.5 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons décrit la conception et la validation de l'outil expérimental permettant le moulage d'éprouvette de pelage caoutchouc-métal.

Tout d'abord, nous avons détaillé les étapes de conception et de réalisation du moule, nommé moule ADHER, pour la réalisation des pièces adhérisées caoutchouc-métal. Un modèle numérique 3D a été utilisé pour le dimensionnement thermique de la partie centrale du moule. Ensuite, nous avons présenté les inserts métalliques utilisés comme substrat pour les pièces adhérisées caoutchouc-métal. Ces inserts sont équipés d'un système spécifique de mesure des températures. La qualité du transfert thermique dans le moule a été validée par des mesures lors de moulages.

Le moule ADHER nous a permis de réaliser des éprouvettes adhérisées dans les

conditions de mise en œuvre. Nous avons soumis ces éprouvettes à des tests de pelage afin caractériser mécaniquement l'adhérisation. Les résultats obtenus ont été confrontés avec des mesures d'adhérisation rhéométriques, qui nous a permis d'identifier une cause possible de la mauvaise qualité de l'adhérisation lors du moulage, liée à la réversion de l'interphase déjà observée au chapitre 3.

Conclusion générale

Ce travail a porté sur le procédé dit d'adhérisation caoutchouc-métal, qui consiste à surmouler un caoutchouc cru sur une surface métallique préalablement enduite d'une couche d'adhésif, ce qui permet d'obtenir un assemblage collé caoutchouc-métal en une seule étape de moulage.

A travers l'état de l'art réalisé au chapitre 1, nous avons vu que ce procédé complexe fait intervenir des réactions de réticulation au sein de la couche d'adhésif et du caoutchouc, mais aussi des phénomènes de diffusion-réaction entre ces couches. La diffusion des agents de réticulation, présents dans l'adhésif, vers le caoutchouc puis leur réaction avec celui ci permet la formation d'un gradient de module d'élasticité depuis la surface métallique jusqu'au cœur du caoutchouc, qui est généralement considéré comme un facteur clé pour l'obtention d'une bonne adhésion.

L'objectif principal du notre travail était de mieux comprendre ce processus complexe mis en jeu à l'interface caoutchouc-métal, par une approche expérimentale et représentative du procédé industriel, en utilisant un système d'adhérisation commercial (primaire d'adhésion et adhésif)

Nous y sommes parvenus grâce à 3 approches complémentaires.

La première approche développée dans le chapitre 2 a consisté à étudier et modéliser le comportement thermo-rhéo-cinétique de chacune des trois couches réactives (primaire d'adhésion, adhésif et caoutchouc) de l'interface, prises individuellement.

Cela nous a amenés à développer une méthodologie de caractérisation de la cinétique de vulcanisation du caoutchouc à l'aide d'un rhéomètre rotationnel de type plan-plan. On obtient des résultats comparables à ceux obtenus avec un rhéomètre à chambre oscillante considéré comme l'outil de référence pour l'industrie du caoutchouc, excepté à haute température lorsque le phénomène de réversion intervient. Parallèlement, nous avons proposé une démarche de modélisation basée sur l'analyse isoconversionnelle, appliquée pour la première fois à la cinétique de vulcanisation d'un caoutchouc. Cette

approche nous a permis de proposer un modèle cinétique de type Kamal-Sourour à une seule énergie d'activation, permettant une description continue des étapes d'induction et de vulcanisation, contrairement au modèle d'Isayev, généralement utilisé [4]. La méthodologie développée a été appliquée, avec succès, à la caractérisation et la modélisation de l'adhésif et du primaire d'adhésion. Nous avons ainsi pu caractériser avec le même rhéomètre plan-plan et simuler avec le même modèle cinétique continu, la thermo-rhéo-cinétique des trois couches réactives qui sont mises en contact lors du procédé d'adhérisation.

Dans le chapitre 3, nous avons reproduit la mise en contact des couches réactives, dans un rhéomètre plan-plan en étudiant un système multicouches, dont la réaction conduit à un assemblage collé ("*adhérisé*") plateau métallique/colle/ caoutchouc /colle/plateau métallique. Cette configuration symétrique permet un suivi rhéologique suffisamment sensible pour détecter, à travers une augmentation du module élastique global, le phénomène de diffusion-réaction des agents de vulcanisation présents dans l'adhésif vers (puis avec) le caoutchouc. Ce phénomène, mesuré pour la première fois expérimentalement, a pu être modélisé en tenant compte de la formation d'une interphase dans le caoutchouc, au voisinage de la couche d'adhésif. L'épaisseur de cette interphase a pu être estimée à 80 μm. Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence un phénomène de réversion de l'interphase (passage du module élastique par un maximum, puis diminution) pour des temps de réaction longs, ou des températures élevées. Cela nous a amenés à proposer un critère d'optimisation mesurable expérimentalement, devant permettre l'obtention d'une interphase la plus rigide possible, apte à assurer la continuité du gradient de module élastique, entre le substrat métallique et le cœur du caoutchouc.

Enfin, dans le chapitre 4, nous avons pu valider ce critère de qualité de l'adhérisation à l'aide d'un outil expérimental permettant le moulage d'éprouvettes de pelage respectant la norme $ISO\ 813-97$ qui est largement utilisée pour caractériser l'adhésion caoutchouc-métal. Le moule instrumenté que nous avons conçu spécialement à cet effet, à partir d'un système modulaire déjà utilisé au laboratoire, permet d'effectuer le moulage avec un cycle de chauffage parfaitement contrôlé. A l'aide à un logiciel développé au laboratoire, il permet d'optimiser le cycle de cuisson, connaissant le modèle

4. Ce travail a d'ailleurs fait l'objet d'une publication parue dans le journal *Polymer Testing* ; E. Leroy, A. Souid, A. Sarda and R. Deterre, A knowledge based approach for elastomer cure kinetic parameters estimation. *Polymer Testing* 32 (2012) p 9-14

thermocinétique du caoutchouc. Nous avons ainsi pu mouler des éprouvettes adhérisées caoutchouc-métal pour différents cycles de cuisson optimisés, puis mesurer l'adhésion par le test de pelage $ISO\ 813-97$. Des défauts d'adhésion ont ainsi pu être mis en évidence pour des températures de cuisson élevées (170°C). Nous avons ensuite reproduit le même cycle de réaction à l'aide du rhéomètre plan-plan sur un système multicouche et mis en évidence le phénomène de réversion de l'interphase. Nous avons ainsi confirmé la pertinence de ce critère d'optimisation de l'adhérisation.

En résumé, nous avons réussi à développer des outils et une méthodologie relativement simples d'utilisation, qui permettent de mieux comprendre le procédé d'adhérisation et de proposer des d'optimisation par une approche de Génie des Procédés. Dans futurs travaux, il serait intéressant d'étudier certains aspects qui n'ont pu être pris en compte dans le cadre de ce travail de thèse, comme l'influence de la nature et la préparation de la surface métallique. D'autres points ont été abordés que très succinctement, comme l'effet d'une pré-cuisson de l'adhésif, avant la mise en contact avec le caoutchouc. Enfin, nous avons travaillé avec un seul système caoutchouc/adhésif/primaire d'adhésion, d'origine commerciale, ce qui ne permet pas une bonne compréhension des mécanismes intervenants dans les réactions et une modélisation avancée, faute de connaître sa composition exacte.

D'autres perspectives intéressantes concernent l'étude du vieillissement thermique des assemblages caoutchouc métal, en suivant la réversion de l'interphase, ou encore l'étude d'assemblages collés par adhérisation du caoutchouc avec des substrats non métalliques comme les polymères et les composites.

Références bibliographiques

Remarque : Les nombres qui suivent l'année de publication renvoient aux pages contenant les citations.

[1] S. Buchan. *Rubber to metal bonding.* C. Lockwood, 1959. 7, 102

[2] D.E. Packham. *Handbook of Adhesion (2nd Edition).* Wiley, Hoboken, NJ, USA, 2005. 7, 9, 31, 38

[3] D.M. Alstadt. Some fundamental aspects of rubber-metal adhesion. *Rubber World*, 133 :221–231, 1955. 7

[4] A.K. Bhowmick and D. Mangaraj. Vulcanization and curing techniques, ak bhowmick, mm hall, h. benarey, editors. *Rubber Products Manufacturing Technology*, pages 363–383, 1994. 19

[5] W.M. DeCrease. Compounding elastomers for rubberto-metal adhesion. *Rubber Age*, 87 :1013, 1960.

[6] D.J. Elliott. *Developments in Rubber Technology.* Applied Science Publishers : London, 1979.

[7] P.J. Jazenski and J.S. Sadowski. Aqueous compositions comprising phenolic resin and crosslinking agent, 1979. 7

[8] G. Alliger and I.J. Sjothun. *Vulcanization of elastomers : principles and practice of vulcanization of commercial rubbers.* Reinhold Pub. Corp., 1964. 7, 20, 66

[9] J.E. Mark, B. Erman, and F.R. Eirich. *Science and technology of rubber.* Academic Press, 2005. 8, 16, 19

[10] C.M. Blow and B.B. Boonstra. *Rubber technology and manufacture.* C.M. Blow, London. 1975. 8

[11] Patent. German patent 170361, 1904. 8

[12] L. Daft. Attaching rubber to metals us patent 1036576, 1912. 8

[13] L. Daft. Method of attaching rubber to metals, us patent 1057333, 1913.

[14] L. Daft. Method of attaching rubber to metals us patent 1057334, 1913. 8

[15] L. Daft. Rubber-covered article and method of making the same, ud patent 1120794, 1914. 8

[16] B.G. Crowther. *Rubber to Metal Bonding, Rapra rewiew reports*, volume 3. Smithers Rapra, 1996. 9, 14, 35

[17] B.G. Crowther. *The handbook of rubber bonding*. Rapra Technology Ltd., Shawbury, U.K., 2003. 9, 38, 47, 102, 111, 126, 136

[18] J. Warschnitter. *A la rencontre d'Hutchinson*. Chotard, 1980. 10

[19] A. Bennani. *Elaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. 11

[20] Natuur-rubber. Rubber technology part 1, dry nr technology. *Newsletter of the Rubber Foundation Information Center for Natural Rubber*, 35, 3rd quarter 2004. 11

[21] W. Kleemann and K. Weber. *Elastomer processing : formulas and tables*. Hanser, 1998. 11

[22] H. Staudinger. *Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose*. Springer, 1960. 11

[23] A. Cheymol. *Mise en œuvre des élastomères*. Série polymères. Hermès Lavoisier, 2006. 11, 13, 14, 15

[24] M. Koscher. *Etude de l'extrusion monovis de mélanges d'élastomères : approche expérimentale et simulation numérique*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003. 12, 13

[25] C. Oudet. *Polymères : structure et proprietés*. Masson, 1993. 12

[26] from : www.caoutchouc.qc.ca. 13

[27] G. Polaski. *Bonding Elastomers : A Review of Adhesives and Processes*. Smithers Rapra, Shrewsbury, , GBR, 2004. 14, 37, 39, 41, 102

[28] Abdulrahman ELLABBAN. *Optimisation du cycle de cuisson d'une pièce moulée en élastomère*. PhD thesis, Université de Nantes, 2008. 14, 15, 24, 126, 128, 130

[29] IFOCA. *Synthèse, propriétés et technologie des élastomères*. GFP, Paris, 1984. 15

[30] L.R.G. Treloar. *The physics of rubber elasticity*. Oxford University Press, USA, 2005. 16, 20

[31] S.W. Wong and K.C. Frisch. Studies of catalysed isocyanate reactions by high performance liquid chromatography. *Progress in Rubber and Plastics Technology(UK)*, 7(3) :243–270, 1991. 16

[32] D.W. Brazier, G.H. Nickel, and Z. Szentgyorgyi. Enthalpic analysis of vulcanization by calorimetry. thiuram monosulfide/sulfur vulcanization of nr, br and sbr. *Rubber Chemistry and Technology*, 53(1) :160–175, 1980. 16, 18

[33] G.E. Decker, R.W. Wise, and D. Guerry. An oscillating disk rheometer for measuring dynamic properties during vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology*, 36(2) :451–458, 1963. 16

[34] W.E. Claxton and J.W. Liska. Calculation of state of cure in rubber under variable time-temperature conditions. *Rubber Age*, 95(2) :237, 1964. 16

[35] A.I. Isayev. Injection molding of rubber compounds. *Injection and Compression Molding Fundamentals*, 15 :435, 1987. 29, 76

[36] J.A. Sezna and P.J. DiMauro. Processability testing of injection molding rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 57(4) :826–842, 1984. 16, 23

[37] P. Ghosh, S. Katare, P. Patkar, and J.M. Caruthers. Kinetic model for sulfur vulcanisation for naturel rubber. In *156th ACS Rubber Division Meeting*, Orlando, 1999. 17

[38] François Dimier. *Injection de systèmes réactifs : Détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation.* PhD thesis, Mines Paristech, 2003. 17, 18, 20, 26, 27, 63, 66

[39] T.D. Skinner. The cbs-accelerated sulfuration of natural rubber and cis-1, 4-polybutadiene. *Rubber Chemistry and Technology*, 45 :182, 1972.

[40] A.G. Talma, R.N. Datta, A.H.M. Schotman, and W.H. Helt. Reversion chemistry : Compensation of reversion and application possibilities by using 1, 3 bis (citraconimidomethyl) benzene. *American Chemical Society Division of Rubber Chemistry*, 1995. 17

[41] F. Poulard. *Adhésion du polyamide 11 : mécanismes et vieillissement hygrothermal.* PhD thesis, 1998. 17

[42] D. Rosu, C.N. Cascaval, F. Mustat, and C. Ciobanu. Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal dsc data. *Thermochimica Acta*, 383(1-2) :119–127, 2002. 18

[43] M.R. Kamal and S. Sourour. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering et Science*, 13(1) :59–64, 1973. 18, 29, 76

[44] M. Ginic-Markovic, N. Roy Choudhury, M. Dimopoulos, D.R.G. Williams, and J. Matisons. Characterization of elastomer compounds by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 316(1) :87–95, 1998. 18

[45] M.J. Moore. Characterization of rubber-to-metal adhesives by thermal analysis. In *Meeting of the Rubber Division, American Chemical society*, Milwaukee, Wisconsin, 2010. 18

[46] Zied Cheheb. *Mesure des propriétés thermiques des mélanges à base de caoutchouc dans les conditions de mise en oeuvre*. PhD thesis, Université de Nantes, 2012. 18, 58

[47] B. Garnier. *Etude du couplage entre transferts thermiques et réactions chimiques. Application à la vulcanisation du caoutchouc*. PhD thesis, Université de Nantes, 1990. 19

[48] E.S. Watson, M.J. O'neill, J. Justin, and N. Brenner. A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 36(7) :1233–1238, 1964. 19

[49] G. Höhne, W.F. Hemminger, and H.J. Flammersheim. *Differential scanning calorimetry*. Springer, 2003. 19

[50] M. André and P. Wriggers. Thermo-mechanical behaviour of rubber materials during vulcanization. *International Journal Of Solids And Structures*, 42(16) : 4758–4778, 2005. 20

[51] A.Y. Coran. Vulcanization. part vi. a model and treatment for scorch delay kinetics. *Rubber Chemistry and Technology*, 37(3) :689–697, 1964. 20, 25, 76

[52] B. Persoz. *La rhéologie. Monographie*. Masson et Cie, Editeur, 1969. 20

[53] A. Naranjo. *Plastics Testing and Characterization : Industrial Applications*. Hanser Gardner Publications, 2008. 20, 21

[54] P. Coussot and C. Ancey. *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*. EDP sciences, 1999. 21

[55] Haake mars iii available from : http ://www.thermoscientific.com. 21, 22, 23, 61

[56] C.W. Macosko. *Rheology : Principles, Measurements, and Applications*. 1994. 21

[57] P.D. Mauro. In *International Rubber Conference*, Kyoto, Japan, 1985. 23

[58] C. De La Chapelle. *Développement d'une technique torsionnelle dynamique pour l'étude du comportement non-linéaire de matériaux élastomères non-vulcanisés*. PhD thesis, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, 2004. 23

[59] A. Arrillaga, A.M. Zaldua, R.M. Atxurra, and A.S. Farid. Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds. *European Polymer Journal*, 43 : 17, 2007. 23, 29

[60] A. Mongruel and M. Cartault. Nonlinear rheology of styrene-butadiene rubber filled with carbon-black or silica particles. *Journal of Rheology*, 50(2) :115–135, 2006. 23

[61] J.S. Dick, H. Pawlowski, and E. Scheers. Alternate instrumental methods of measuring scorch and cure characteristics. *Polymer Testing*, 14(1) :45–84, 1995. 24

[62] Rpa2000 available from : http ://www.alpha-technologies.com/. 25, 67

[63] R. Ding, A.I. Leonov, and A.Y. Coran. A study of the vulcanization kinetics of an accelerated-sulfur sbr compound. *Rubber Chemistry and Technology*, 69(1) : 81–91, 1996. 25, 26

[64] I.S. Han, C.B. Chung, S.J. Kang, S.J. Kim, and H.C. Chung. A kinetic model of reversion type cure for rubber compounds. *Polymer (Korea)*, 22 :223–230, 1998. 27, 28, 29

[65] G. Rimondi and W.J. Toth. System for optimizing cure and assuring quality of reversion susceptible rubber articles, 1997. 27

[66] X. Sun and A.I. Isayev. Cure kinetics study of unfilled and carbon black filled synthetic isoprene rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 82(2) :149–169, 2009. 29

[67] A.I. Isayev and J.S. Deng. Nonisothermal vulcanization of rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 61(2) :340–361, 1988. 29, 58

[68] A. Pizzi and K.L. Mittal. *Handbook of adhesive technology*. CRC, 2003. 30, 102

[69] E.H. Andrews and A.J. Kinloch. Mechanics of adhesive failure. ii. In *Proceedings of the Royal Society of London*, volume 332, pages 401–414, London, 1973. 30

[70] J.J. Bikerman. Causes of poor adhesion : weak boundary layers. *Industrial et Engineering Chemistry*, 59(9) :40–44, 1967.

[71] A.N. Gent and R.P. Petrich. Adhesion of viscoelastic materials to rigid substrates. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical et Engineering Sciences*, 310(1502) :433, 1969.

[72] S.M. Skinner, R.L. Savage, and J.E. Rutzler. Electrical phenomena in adhesion. i. electron atmospheres in dielectrics. *Journal of applied Physics*, 24(4) :438–450, 1953. 30

[73] J.W. McBain and D.G. Hopkins. On adhesives and adhesive action. *The Journal of Physical Chemistry*, 29(2) :188–204, 1924. 31

[74] B. Rives. *Adhérence de primaires aéronautiques sur oxydes d'aluminium*. PhD thesis, Ecole des Mines d'Albi, 1999. 31

[75] A. Roche. Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence. *Le vide, les couches minces*, 47(257) :197–230, 1991. 32

[76] S. S. Voyutskii and V. L. Vakula. The role of diffusion phenomena in polymer-to-polymer adhesion. *Journal of Applied Polymer Science*, 7(2) :475–491, 1963. 32

[77] S. Helt. *Traitement de surface et propriétés acido-basiques d'un carbure de silicium Application au collage structural du SiC*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1998. 32

[78] H. Schonhorn and L.H. Sharpe. Theory gives direction to adhesion work. *Chemical et Engineering News Archive*, 41(15) :67–88, 1963. 33

[79] S. Ebnesajjad. *Adhesives technology handbook*. William Andrew, 2008. 33

[80] M. Barquins and K. Fadel. Adhésion et collage. *Revue du Palais de la Découverte*, 271 :31–46, 1999. 33

[81] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, and H. Mazille. *Revêtements et traitements de surface : fonctionnalités, durabilité, procédés*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1999. 33

[82] P. Blanc. *Etude de l'adhésion entre encre polyacrylate aqueuse et des films de polypropylène traités par décharge électrique*. PhD thesis, Universite de Haute-Alsace, 2002. 33

[83] A. Dupré. *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars, 1869. 34

[84] J. Cognard. *Science et technologie du collage*. PPUR, 2000. 34, 35, 46

[85] J.W. Cook, S. Edge, and D.E. Packham. Bonding of natural rubber to steel : surface roughness and interlayer structure. *Journal of Adhesion*, 72(3), 2000. 34, 156

[86] W.D. Bascom and R.L. Patrick. The surface chemistry of bonding metals with polymer adhesives. *Adhesives Age*, pages 25–32, 1974. 35

[87] M.E.R. Shanahan. In *GFP*, volume 7, page 247, 1987.

[88] J.R.J. Wingfield. Treatment of composite surfaces for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 13(3) :151–156, 1993. 35

[89] G.K.A. Kodokian and A.J. Kinloch. Surface pretreatment and adhesion of thermoplastic fibre-composites. *Journal of Materials Science Letters*, 7(6) :625–627, 1988.

[90] M. Shahid and S.A. Hashim. Cleavage strength of steel/composite joints. *The Journal of Adhesion*, 73(4) :365–384, 2000. 35, 37

[91] B.B. Johnsen, K. Olafsen, and A. Stori. Reflection-absorption ft-ir studies of the specific interaction of amines and an epoxy adhesive with gps treated aluminium surfaces. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 23(2) :155–163, 2003. 35, 36

[92] J. Cognard. The metal/polymer interphase in adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 11(2) :114–116, 1991. 35

[93] J.P. Sargent. Adherend surface morphology and its influence on the peel strength of adhesive joints bonded with modified phenolic and epoxy structural adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 14(1) :21–30, 1994. 35, 37, 45

[94] S.G. Hong and F.J. Boerio. Adhesive bonding of clean and oil-contaminated electrogalvanized steel substrates. *The Journal of Adhesion*, 49 :133–149, 1995. 36

[95] Shigeyasu Amada and Tohru Hirose. Influence of grit blasting pre-treatment on the adhesion strength of plasma sprayed coatings : fractal analysis of roughness. *Surface and Coatings Technology*, 102 :132–137, 1998. 36, 37

[96] A.F. Harris and A. Beevers. The effects of grit-blasting on surface properties for adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 19(6) :445–452, 1999. 36

[97] Clemens Bockenheimer, Bernd Valeske, and Wulff Possart. Network structure in epoxy aluminium bonds after mechanical treatment. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22(5) :349–356, 2002. 37

[98] W. Brockmann. Some analytical and theoretical aspects in adhesion science. *The Journal of Adhesion*, 37(1-3) :173–179, 1992. 37

[99] A.J. Kinloch. *Durability of Structural Adhesives*. Springer, 1983. 37

[100] H. Kollek. Some aspects of chemistry in adhesion on anodized aluminium. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 5(2) :75–80, 1985. 37

[101] J.S. Solomon and D.E. Hanlin. Aes and sem characterization of anodized aluminum alloy adherends for adhesive bonding application. *Applications of Surface Science*, 4(3-4) :307–323, 1980. 37

[102] P.F.A. Bijlmer. Influence of chemical pretreatments on surface morphology and bondability of aluminium. *The Journal of Adhesion*, 5(4) :319–331, 1973. 38

[103] M.J. Moore. Cure studies of rubber-to-metal bonding agents. In *International Rubber Conference Proceedings*, Orlando, 1993. 40

[104] E.P. Logacheva, S.V. Bokov, and G.S. Pol'sman. Adhesives for rubber bonding. *Polymer Science. Series D*, 1(2) :103, 2008. 40

[105] W.B. Wennekes, R.N. Datta, and J.W.M. Noordermeer. Mechanistic investigations into the adhesion between rfl-treated cords and rubber. part ii : The influence of the vinyl-pyridine content of the rfl-latex. *Rubber Chemistry and Technology*, 80(4) :565–579, 2007. 40

[106] W.B. Wennekes, J.W.M. Noordermeer, and R.N. Datta. Mechanistic investigations into the adhesion between rfl-treated cords and rubber. part i : The influence of rubber curatives. *Rubber Chemistry and Technology*, 80(4) :545–564, 2007. 40

[107] M. A. Ansarifar, J. Zhang, A. Bell, and R. J. Ellis. Role of primer in rubber to nylon 6,6 bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22(3) : 245–255, 2002. 40, 49

[108] Xiao-Feng Zhang, Li Fan, Xu-Hui Zhao, Li-Qun Zhang, Li Liu, and Yu Zuo. Bonding properties between nitrile–butadiene rubber and aluminum alloy treated by anodizing methods. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(1) :7, 2008. 40

[109] Sasidharan Achary.P, Gouri.C, and Ramaswamy.R. Reactive bonding of natural rubber to metal by a nitrile–phenolic adhesive. *Journal of Applied Polymer Science*, 81 :12, 2001. 40

[110] A. Msakni, P. Chaumont, and P. Cassagnau. Diffusion of the dicumyl peroxide in molten polymer probed by rheology. *Rheologica Acta*, 46(7) :933–943, 2007. 40, 51, 52, 53, 113

[111] J. Lindsay. Science and art of rubber to metal bonding. *Materials World*, 7(5), 1999. 40, 41, 103, 116

[112] W.J. Vanooij. The role of xps in the study and understanding of rubber-to-metal bonding. *Surface Science*, 68 :9, 1977. 40

[113] O.R. Klyuchnikov, D.V. Chachkov, R.Y. Deberdeev, and G.E. Zaikov. Mechanism of depolymerization of polymeric p-dinitrosobenzene in vulcanization of unsaturated rubbers : A quantum-chemical study. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78(2) :315–318, 2005. 42

[114] U. kumar. Polymer additives and compounding - additives for rubbers. *Polymer Science*, 2007. 42

[115] D. Maugis. Adhérence des solides. aspects mécaniques : Adhésion-adhérence. *Revue de métallurgie*, 94(5), 1997. 43

[116] A.A. Griffith. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions of The Royal Society of London. A*, 221 :163–198, 1921. 43

[117] J.K. Jethwa and A.J. Kinloch. The fatigue and durability behaviour of automotive adhesives. part i : Fracture mechanics tests. *The Journal of Adhesion*, 61 : 71–95, 1997. 43

[118] A.J. Kinloch and S.J. Shaw. The fracture resistance of a toughened epoxy adhesive. *The Journal of Adhesion*, 12 :59–77, 1981. 43

[119] A.J. Kinloch, C.C. Lau, and J.G. Williams. Modelling the fracture behaviour of adhesive joints. *The Journal of Adhesion*, 59 :217–224, 1996. 43

[120] G.R. Irwin. Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate. *J. Appl. Mech.*, 1957. 43

[121] A.N. Gent. In *19th Annual Meeting of the Adhesion Society*, 1996. 44, 45

[122] M.R. Piggott. Why interface testing by single-fibre methods can be misleading. *Composites Science and Technology*, 57(8) :965–974, 1997. 44

[123] Silvio Romero De. Barros. *Modèle d'interface pour la simulation du comportement des assemblages collés*. PhD thesis, Université de Versailles Saint-Quentin, 2005. 44

[124] A.J. Kinloch. *Adhesion and adhesives : Science and Technology*. Springer, 1987. 44

[125] J.D. Clark and I.J. McGregor. Ultimate tensile stress over a zone : a new failure criterion for adhesive joints. *The Journal of Adhesion*, 42(4) :227–245, 1993. 44

[126] F. Kadioglu, R.D. Adams, and F.J. Guild. The shear stress-strain behaviour of low-modulus structural adhesives. *The Journal of Adhesion*, 73(2-3) :117–133, 2000. 44

[127] W.T. McCarvill and J.P. Bell. Torsional test method for adhesive joints. *The Journal of Adhesion*, 6(3) :185–193, 1974. 44

[128] A.N. Gent and G.R. Hamed. Peel mechanics of adhesive joints. *Polymer Engineering and Science*, 17(7) :462–466, 1977. 44

[129] O. Volkersen. Recherches sur la théorie des assemblages collés. *Construction métallique*, 4(1) :3–13, 1965. 45

[130] J.W. Grant and J.N. Cooper. Cone-and-plate shear stress adhesive test. *The Journal of Adhesion*, 21(2) :155–167, 1987. 45

[131] M.P. Zanni-Deffarges and M.E.R. Shanahan. Evaluation of adhesive shear modulus in a torsional joint : influence of ageing. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 13(1) :41–45, 1993. 45

[132] M.A. Ansarifar, J. Zhang, J. Baker, A. Bell, and R.J. Ellis. Bonding properties of rubber to steel, aluminium and nylon 6,6. *International Journal of Adhesion et Adhesives*, 21 :12, 2001. 45, 49, 156

[133] J. W. Cook, S. Edge, and D. E. Packham. The adhesion of natural rubber to steel and the use of the peel test to study its nature. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 17(4) :333–337, 1997. 48, 50

[134] H. Foulkes, J. Shields, and W. C. Wake. Variation of bond strength with temperature - a preliminary study of metal-to-metal adhesion. *Journal of Adhesion*, 2 (OCT) :254, 1970. 45

[135] G.J. Spies. The peeling test on redux-bonded joints : A theoretical analysis of the test devised by aero research limited. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 25(3) :64–70, 1953. 46

[136] D.H. Kaelble. Theory and analysis of peel adhesion : Mechanisms and mechanics. *Transactions of the Society of Rheology*, 3(1) :161–180, 1959. 46

[137] D.H. Kaelble. Theory and analysis of peel adhesion : Bond stresses and distributions. *Transactions of the Society of Rheology*, 4(1) :45–73, 1960.

[138] D.H. Kaelble and C.L. Ho. Biaxial bond stress analysis in peeling. *Transactions of the Society of Rheology*, 18(2) :219–235, 1974. 46

[139] K. Kendall. The adhesion and surface energy of elastic solids. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 4(8) :1186, 1971. 47

[140] K. Kendall. Thin-film peeling-the elastic term. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 8(13) :1449, 1975.

[141] K. Kendall. Interfacial dislocations spontaneously created by peeling. (adhesive joint strength). *Journal of Physics D : Applied Physics*, 11(11) :1519, 1978. 47

[142] G. Anderson, K. DeVries, and M. Williams. The peel test in experimental adhesive-fracture mechanics. *Experimental Mechanics*, 16(1) :11–15, 1976. 47, 48

[143] R.F. Hamade and D.A. Dillard. Assessing the effects of shear, compression, and peel on the cathodic degradation of elastomer-to-metal adhesive bonds. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25(2) :147–163, 2005. 50

[144] A.B. Othman. Assessment of rubber-to-metal bond strength using the 90-degree peel test. *Polymer Testing*, 8(4) :289–299, 1989. 156

[145] S. Persson, M. Goude, and T. Olsson. Studying the cure kinetics of rubber-to-metal bonding agents using dmta. *Polymer Testing*, 22(6) :671–676, 2003. 48, 50, 51

[146] D.H. Mowrey. Adhesives for bonding peroxide-cured elastomers, 2003. 50

[147] D.B. Lee, T. Ikeda, N. Miyazaki, and N.S. Choi. Effect of bond thickness on the fracture toughness of adhesive joints. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 126(1) :14–18, 2004.

[148] G.S. Jeon and G. Seo. Influence of cure conditions on the adhesion of rubber compound to brass-plated steel cord. part i. cure temperature. *The Journal of Adhesion*, 76(3) :201–221, 2001.

[149] G.S. Jeon and G. Seo. Influence of cure conditions on the adhesion of rubber compound to brass-plated steel cord. part ii. cure time. *The Journal of Adhesion*, 76(3) :223–244, 2001.

[150] K. Hummel, T. Kretzschmar, F. Hofer, and F. Sommer. Rubber-metal-bonding : investigation of rupture behaviour of the bonding layer by means of transmission electron microscopy and bonding strength measurements. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 46 :710–717, 1993. 50

[151] Abdulrahman El Labban, P. Mousseau, R. Deterre, and J. L. Bailleul. Curing cycle optimization of a thick-section rubber part. *Rubber Chemistry and Technology*, 83(4) :331–348, 2009. 58

[152] Lrccp available from http ://www.lrccp.com/fr/. 59

[153] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli. Ictac kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520(1) : 1–19, 2011. 60, 61, 77

[154] Mettler toledo available from : http ://fr.mt.com/fr/fr/home.html. 61, 62

[155] Semaan Karam. *Modélisation de l'injection des élastomères chargés : approche expérimentale et théorique*. PhD thesis, Mines Paristech, 1995. 71

[156] E.P. Scott and Z. Saad. Estimation of kinetic parameters associated with the curing of thermoset resins. part i : Theoretical investigation. *Polymer Engineering & Science*, 33(18) :1157–1164, 2004. 77

[157] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli. Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, 29(6) :1867–1873, 1996. 77, 78, 79

[158] Ika yellow available from http ://www.grosseron.com/. 82

[159] Fiche technique chemosil available from http ://www.henkel.com. 83, 92

[160] Surfix available from http ://www.phynix.com. 105

[161] ISO 813-97. Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique - détermination de l'adhérence à un substrat rigide - méthode par pelage à angle droit. *Norme Française NF ISO813*, 1997. 126, 127

[162] Ampcoloy83 available from http ://www.ampcometal.com/fr. 128

[163] Abdulrahman El Labban, Pierre Mousseau, Rémi Deterre, Jean-Luc Bailleul, and Alain Sarda. Temperature measurement and control within moulded rubber during vulcanization process. *Measurement*, 42(6) :916–926, 2009. 128

[164] Deltherm available from http ://www.vonroll.com. 129

[165] Comsol available from http ://www.comsol.com/. 130, 132

[166] Cotronics corp. available from http ://www.cotronics.com. 142

[167] Zwick available from http ://www.zwick.fr. 154

[168] Instron available from http ://www.instron.tn.fr. 154

Annexes

Annexe A

Choix du système de chauffage du rhéomètre rotationnel

Le rhéomètre rotationnel *Haake Mars III* est équipé de deux systèmes de chauffage. Dans le but de valider le système le plus adapté à la caractérisation de la cinétique de vulcanisation du caoutchouc et qui sera utilisé dans ce travail, nous présentons dans cette annexe une étude comparative de ceux-ci. Le premier système est constitué d'un four à convection (cf. chapitre 2 Figure 2.10a) et le dispositif de plateau à effet Peltier (cf. chapitre 2 Figure 2.10b).

Les mesures de caractérisation de la cinétique du mélange Thermel sont réalisées en utilisant le protocole défini dans l'annexe B pour la préparation des pastilles pour les deux systèmes de chauffage.

Pour valider le choix, nous confrontons les résultats de courbes de taux de vulcanisation obtenus avec ceux obtenus par les mesures sur le rhéomètre *RPA2000*.

Mesure avec le four convection à air chaud

Les mesures sont effectuées en mode isotherme. Ce mode de mesure nécessite un préchauffage du four fermé. Au début de l'essai et au moment de l'insertion de pastille entre les plateaux du rhéomètre, une étape d'ouverture du four et obligatoire. Cette étape d'ouverture perturbe la régulation du système et influence la cinétique de cuisson du caoutchouc. Quatre essais sont réalisés, à une température moyenne de 150°C, pour voir l'influence de l'étape d'ouverture sur la cinétique.

La Figure A.1 montre l'évolution du taux de vulcanisation du mélange Thermel,en fonction du temps, à la température de 150°C pour les quatre essais réalisés.

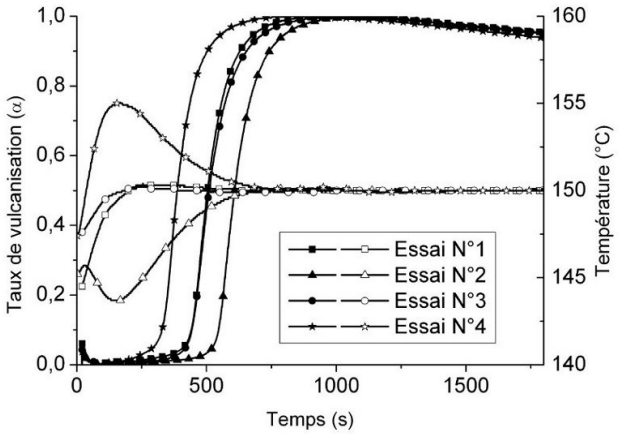


Figure A.1 – *Evolution du taux de vulcanisation (α) à 150° C avec le four à convection (α : symbole plein ; température : symbole vide)*

Les courbes des températures présentent une grande variation pouvant atteindre ±5°C. Ce qui influence directement le temps de démarrage de la réaction de vulcanisation. D'où la modification, augmentation ou diminution, du temps d'induction.

La Figure A.2 montre une comparaison de la cinétique de vulcanisation obtenue respectivement par le rhéomètre RPA et le rhéomètre rotationnel équipé du four à convection. Les évolutions du taux de vulcanisation sont tracées en fonction du temps pour les températures suivantes : 130, 140, 150 et 170°C

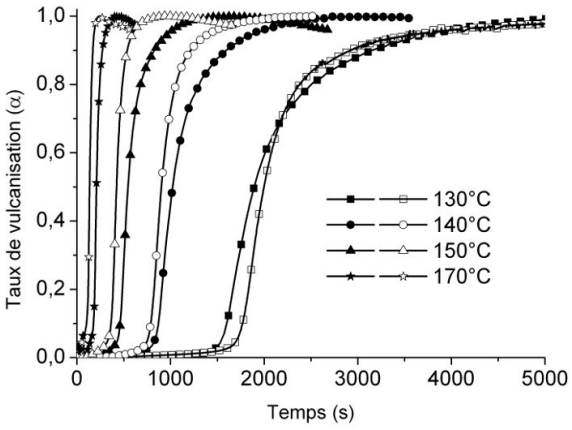


Figure A.2 – *Comparaison de l'évolution du taux de vulcanisation entre RPA : symbole plein et rhéomètre avec four convection : symbole vide*

Les résultats montrent le décalage du temps de démarrage de la cinétique de vulcanisation pour le mélange Thermel. Ce décalage est dû principalement à la variation de température liée à l'ouverture du four lors de la mise en place de la pastille. Ce décalage se traduit par une variation du temps d'induction. Dans le Tableau A.1, on donne les temps d'induction déterminé pour chaque température et avec les deux appareils de mesure.

Température (°C)	130	140	150	170
t_i (s) **pour le *RPA***	1553	793	408	121
t_i (s) **pour le rhéomètre avec four à convection**	1670	681	321	103

Table A.1 – *Temps d'induction pour les deux rhéomètres : RPA et rotationnel avec four convection*

Mesure avec les plateaux à effet Peltier

Les mesures de la cinétique de vulcanisation sont réalisées en mode isotherme comme dans le cas du four à convection. Il est également nécessaire de procéder au préchauffage des plateaux du rhéomètre, avec le dispositif à effet Peltier. On utilise le même protocole que précédemment.

Pour examiner la bonne répétabilité des mesures avec les plateaux à effet Peltier et l'influence de ce dernier sur la cinétique de vulcanisation, on a réalisé une série de trois essais. Les mesures sont réalisées à la température de 150°C et l'évolution du module élastique est enregistrée en fonction du temps.

Sur la Figure A.3 on présente l'évolution du taux de vulcanisation du mélange Thermel en fonction du temps à la température égale 150°C.

Les courbes obtenues sont parfaitement superposables, ce qui témoigne de la bonne répétabilité des mesures réalisées avec le système de chauffage par plateaux à effet Peltier. Ce système de chauffage permet une régulation rapide et précise de la température. En effet, les évolutions des températures confirment la qualité de la régulation thermique.

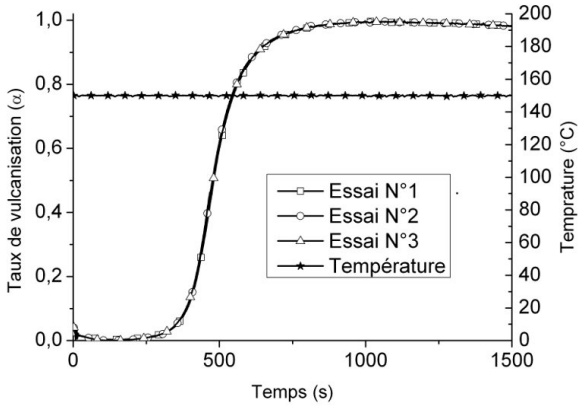


Figure A.3 – *Evolution du taux de vulcanisation à 150° Cavec plateaux à effet Peltier*

Annexe B

Protocole de préparation des pastilles

Nous décrivons les différents protocoles utilisés pour la préparation des pastilles en montrant leurs influences. Nous en déduirons le protocole final adopté pour la préparation des pastilles.

Pour la préparation des pastilles du rhéomètre nous avons utilisé une mini-presse à injecter (Figure B.1) disponible dans notre laboratoire. Cette presse est équipée d'une moule (Figure B.2) permettant l'obtention des pastilles de diamètre 20mm et d'épaisseur 1mm adaptés aux mesures rhéométriques sur le rhéomètre Haake Mars III.

Figure B.1 – *Mini-presse à injecter*

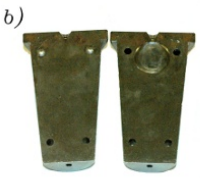


Figure B.2 – *moule de pastille rhéomètre*

Les pastilles du mélange Thermel obtenues après injection sont utilisées pour la caractérisation cinétique. Une étude de reproductibilité est faite à la température moyenne de 150°C.

Sur la Figure B.3 on montre l'évolution du module élastique du mélange Thermel en fonction du temps.

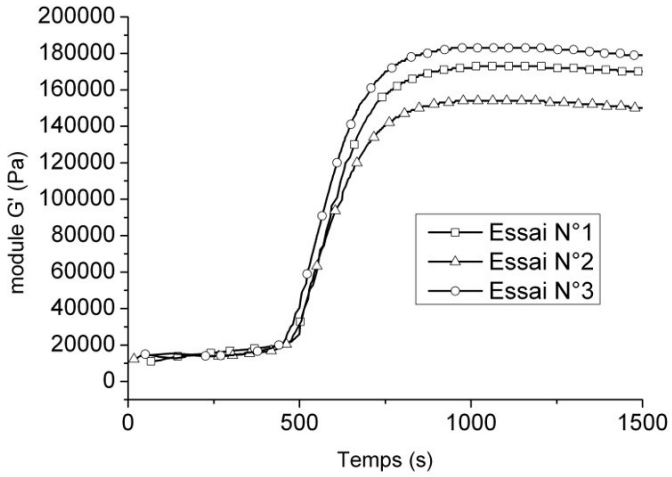


Figure B.3 – *Evolution du module élastique du mélange Thermel à 150° C*

Les courbes obtenues présentent une dispersion au niveau du module maximal. Cette variation peut atteindre une valeur de 15%. Cette dispersion peut être reliée au fait que lors de l'injection les pastilles subissent des contraintes différents, et leur relaxation dans le rhéomètre ne se passe pas de la même manière. D'où la différence des niveaux du module élastique. En plus on a remarqué, comme le montre la Figure B.4, la présence des bulles dans l'échantillon à la fin de la mesure. Cela peut être aussi un facteur impactant sur la répétabilité des essais.

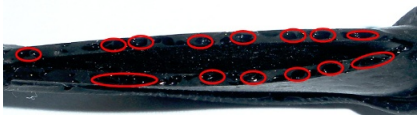


Figure B.4 – *Pastille rhéomètre rotationnel avec présence des bulles*

La Figure B.5 montre une comparaison, de l'évolution du taux de vulcanisation du mélange Thermel pour les deux températures 150°Cet 170°C, entre les mesures obtenues avec le RPA et celles réalisées avec le rhéomètre rotationnel plan-plan $(P-P)$ avec des pastilles injectées.

On remarque un décalage temporel entre les courbes obtenues. De plus, la pente de la courbe est accentuée pendant la phase de réversion. Ceci peut être attribué à la présence de bulles dans la pastille et que l'essai se déroule sans mise sous pression de l'échantillon.

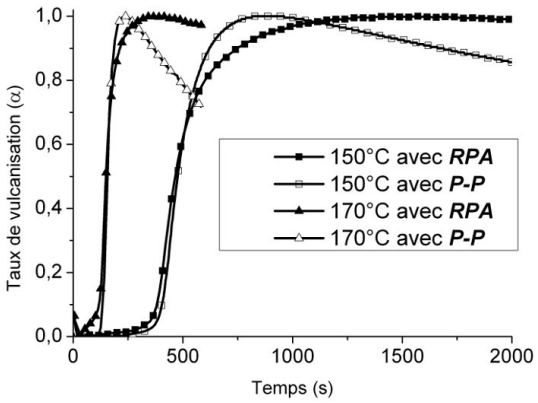


Figure B.5 – *Évolution du taux de vulcanisation du mélange Thermel*

Pour améliorer les résultats obtenus par le rhéomètre rotationnel plan-plan et leur répétabilité. Nous avons opté pour un nouveau protocole, noté "*Pf*", pour la préparation des pastilles utilisées lors des mesures rhéométriques. Ce protocole consiste à utiliser des plaques de caoutchouc du mélange Thermel calandrées avec un mélangeur à cylindre et d'une épaisseur de $1mm$. Les pastilles du rhéomètre sont découpées au sein de la plaque calandrée avec un emporte pièces d'un diamètre de $20mm$ adapté aux plateaux du rhéomètre. Enfin, les pastilles sont préchauffées dans une étuve à une température de 60°C pendant $1h$ avant d'être utilisées pour les essais rhéométriques. La Figure B.6 montre une pastille préparée avec le protocole *Pf* et utilisée lors d'une mesure avec le rhéomètre rotationnel. Sur l'image on remarque la disparition des bulles suite au préchauffage.

Figure B.6 – *Pastille rhéomètre rotationnel préparée avec "Pf"*

L'évolution du module élastique en fonction du temps du mélange Thermel est présenté sur la Figure B.7. Le module élastique G' est tracé pour quatre essais à la une température de 150°C et les essais sont réalisés en suivant le protocole *Pf*.

Les courbes montrent l'évolution du module en fonction du temps témoignent de la bonne répétabilité des mesures en utilisant le protocole *Pf* défini précédemment pour la préparation des échantillons. On observe une variation du module maximal inférieure à 3%.

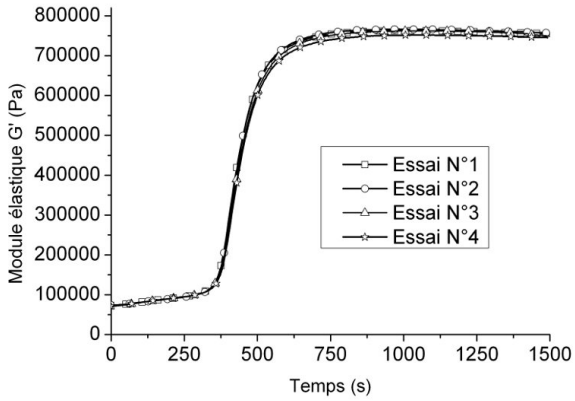


Figure B.7 – *Reproductibilité des mesures rhéométriques avec le protocole "Pf" à 150° C(mélange Thermel)*

Les résultats obtenus en utilisant cette démarche nous ont permis de définir un protocole précis pour la préparation des pastilles en caoutchouc utilisées lors des mesures rhéométrique avec le rhéomètre rotationnel *Haake Mars III* et la géométrie plan-plan.

Annexe C

Montage expérimental *Thermel1*

Nous présentons sur la Figure C.1 le synoptique du montage expérimental son développé au sein du laboratoire au cours des travaux du projet *Thermel1*.

Ce montage comporte le moule (h-Figure C.1), un système de chauffage et un système de refroidissement pour assurer la régulation thermique. Ces deux systèmes sont commandés par des régulateurs de température (P.I.D) programmables (j-Figure C.1).

Le système de chauffage est constitué de résistances chauffantes de type *thermocoax*© et d'alimentations en puissance (g-Figure C.1) électrique pilotés par les régulateurs de température. Ces alimentations peut fournir une tension réglable entre 0 et 80 $Volts$ ou une intensité réglable entre 0 et 15 $Ampères$.

La circulation d'air de refroidissement est contrôlé par des électrovannes proportionnelles (e-Figure C.1) qui régule le débit d'air issu du compresseur (a-Figure C.1).

Un régulateur de pression pression (c-Figure C.1) est branché au réservoir d'air (b-Figure C.1) alimenté par le compresseur,assurant une pression d'air constante. Des débitmètres (f-Figure C.1) permettent de mesure le débit d'air dans les circuits de refroidissement.

Une centrale d'acquisition DAS1400 (i-Figure C.1) de type SEFRAM est utilisée pour l'enregistrement des données.

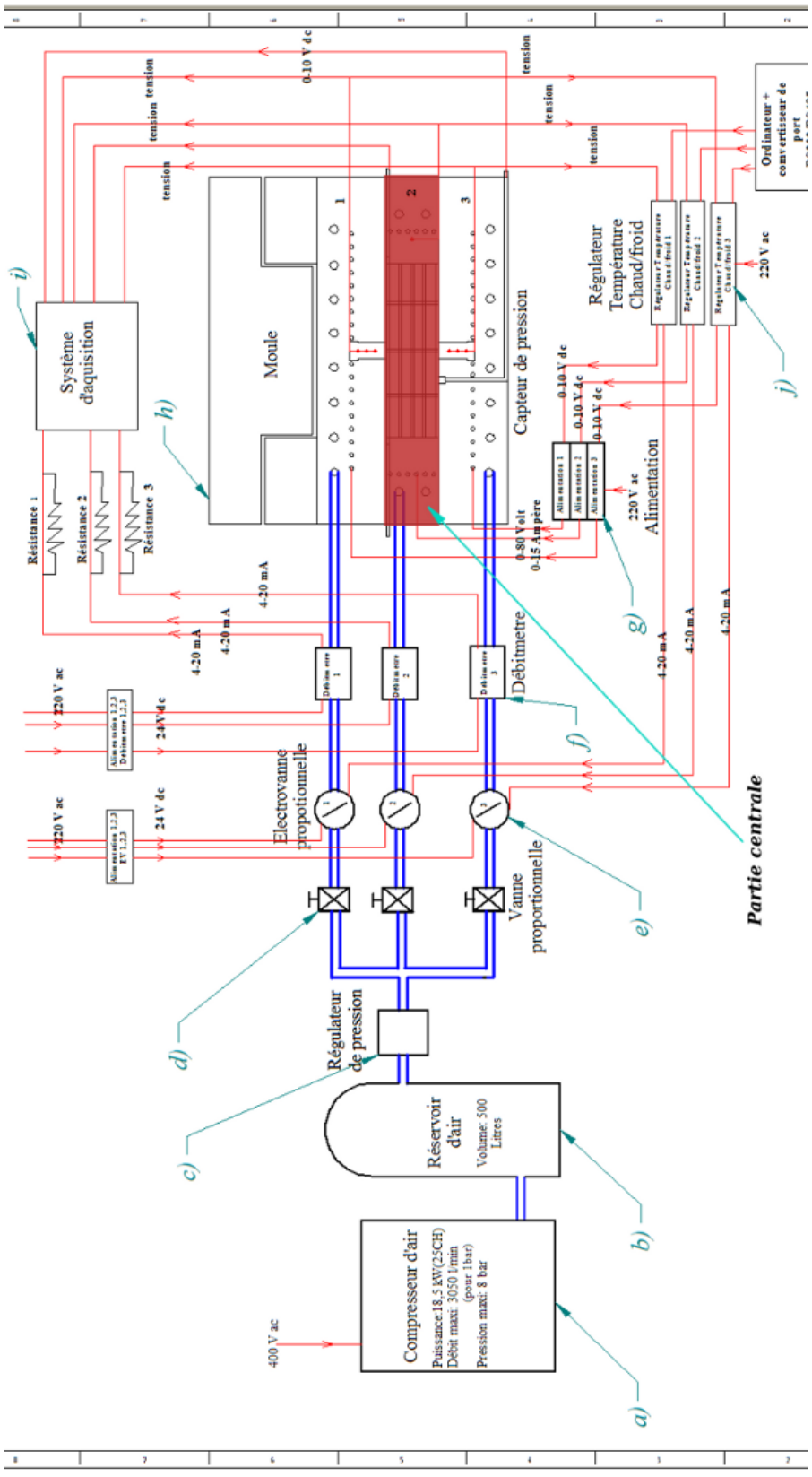
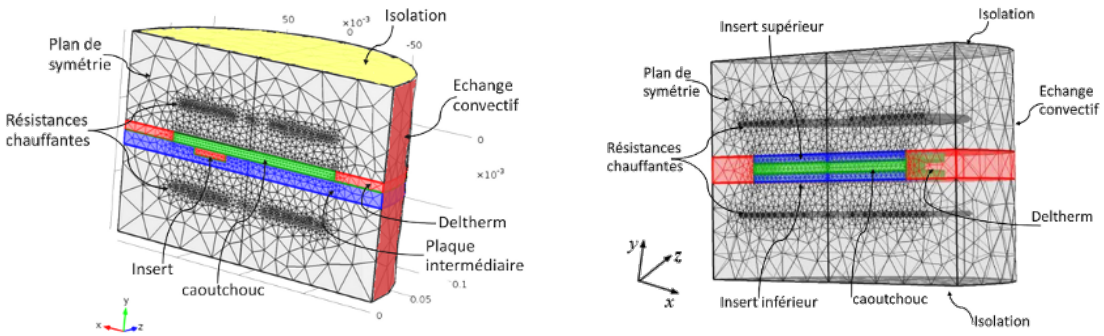


Figure C.1 – *Montage expérimental Thermel1*

Annexe D

Paramètres de simulation du comportement Thermique du moule ADHER

L'étude du comportement thermique du moule ADHER est réalisé en utilisant des modélisations construites avec le logiciel de simulation COMSOL Multiphysics. Un modèle 3D est développé pour cette étude. Nous avons utilisé deux configurations du moule ADHER pour ces simulations (Figure D.1).



(a) *Version 1* **(b)** *Version 2*

Figure D.1 – *Modèle 3D du moule ADHER*

Pour les deux configurations étudiées les mêmes matériaux ont été utilisés, les propriétés de ces matériaux sont regroupés dans le tableaux D.1

Matériau	ρ (Kg/m^3)	λ $(W.m^{-1}.K^{-1})$	C_p $(J.Kg^{-1}.K^{-1})$
Corps du moule en *Ampcoloy83*	8800	160	370
Isolant en *Deltherem*	1850	0,24	2400
Insert métallique en *Acier*	7850	40	460
Caoutchouc *Thermel*	1042	0,202	1432

Table D.1 – *Propriétés des matériaux*

Nous avons simplifié les calculs à l'aide de la symétrie du moule (plan de symétrie Figure D.1).

Dans le cas général le transfert de chaleur dans le moule peut s'écrire sous la forme :

$$\rho(T)C_p(T)\frac{dT}{dt} = \overrightarrow{\nabla}(\lambda(T)\overrightarrow{\nabla}T) + \underbrace{\rho(T)\Delta H\frac{d\alpha}{dt}}_{terme\ \ source} \tag{D.1}$$

Le terme source correspond à la réaction de vulcanisation du caoutchouc. Dans ce calcul on intéresse uniquement aux transferts thermiques, l'équation qui régit les transferts de chaleur dans les différents éléments se réduit à :

$$\rho_i(T)C_{pi}(T)\frac{dT}{dt} = \overrightarrow{\nabla}(\lambda_i(T)\overrightarrow{\nabla}T) \tag{D.2}$$

Les conditions utilisées pour la simulation sont comme suit :

- Une condition d'isolation thermique (flux nul) sur les faces supérieure et inférieure du moule.

- Un échange convectif été imposé sur les parois latérales avec un coefficient d'échange $h = 5\ Wm^{-2}K^{-1}$.

- Le comportement thermique du moule est suivi lors du chauffage avec les deux résistances chauffantes, en appilquant une densité de puissance de chauffage $103,85\ MW/m^3$ (soit une puisannce totale de $1200\ W$).

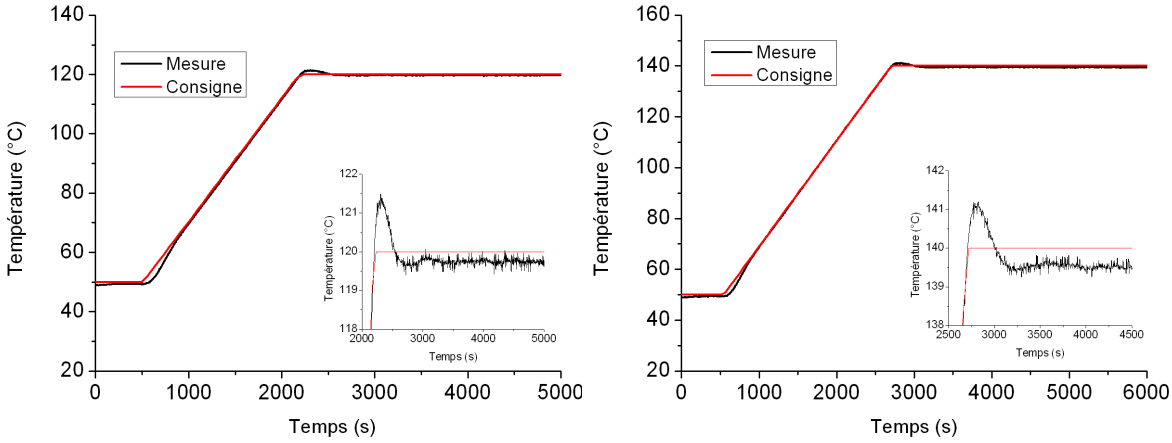
Annexe E

Courbes de températures lors du moulage

Lors du moulage des éprouvettes, adhérisées, de pelage l'évolution de la température à été enregistrer avec le thermocouple positionner dans l'insert simple.

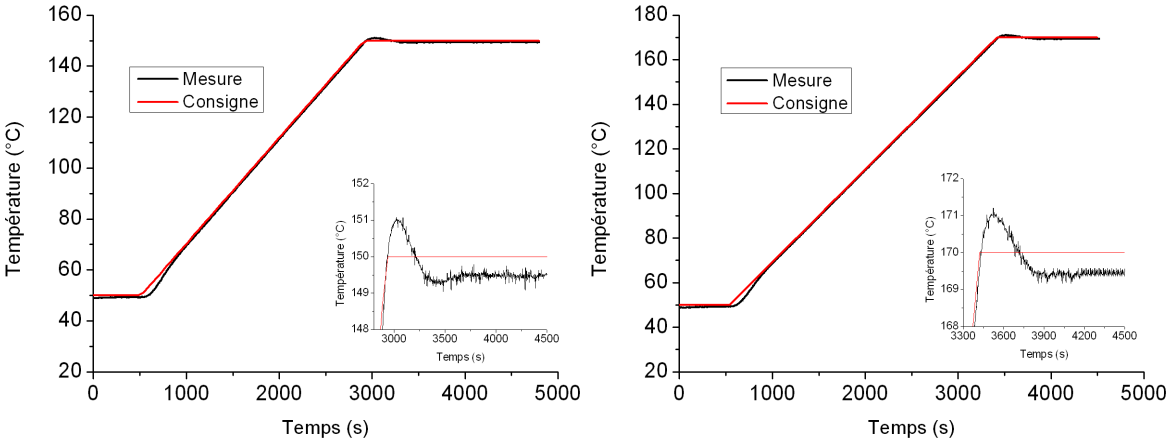
Les Figures de E.1a à E.2b présentent les évolutions de température pour les quatre température étudiée.

Les températures enregistrées montrent la bonne réponse du moule pendant le moulage.



(a) *Moulage à 120° C* **(b)** *Moulage à 140° C*

Figure E.1 – *Évolution aux températures 120 °C et 140 °C lors du moulage d'éprouvette adhérisée de pelage*



(a) *Moulage à 150° C* **(b)** *Moulage à 170° C*

Figure E.2 – *Évolution aux températures 150 °C et 170 °C lors du moulage d'éprouvette adhérisée de pelage*

ANALYSE DE L'ADHERISATION DES PIECES CAOUTCHOUC-METAL LORS DU MOULAGE

Les assemblages collés en caoutchouc-métal sont très utilisés dans l'industrie. Le moyen de production le plus employé, est le procédé d'*adhérisation*. Ce procédé, complexe, voit son développement ralenti par le manque de connaissances et la difficulté d'identifier l'origine des défauts en production. Ce travail de thèse a pour objectif d'améliorer la compréhension des mécanismes mis en jeu lors du procédé d'adhérisation. Pour cela nous avons analysé le comportement du système réactif par des expérimentations et des modélisations représentatives des conditions de mise en œuvre. Le premier chapitre présente un état de l'art de l'adhérisation. Le deuxième chapitre traite de la modélisation du comportement thermo-rhéo-cinétique de chaque couche réactive présente dans l'assemblage. Le troisième chapitre met en évidence le phénomène de diffusion-réaction entre la couche d'adhésif et le caoutchouc. Ces couches sont déposées sur les plateaux d'un rhéomètre qui permet de mesurer le couplage des réactions. Les résultats rhéométriques et de la modélisation du système multi-couches ont montré la formation d'une interphase entre la colle et le caoutchouc et d'estimer son épaisseur. Nous proposons également un critère qualificatif d'*optimisation* de l'adhérisation. Le dernier chapitre est dédié à la conception d'un dispositif expérimental de moulage d'éprouvettes adhérisées caoutchouc-métal. Destinées à subir un test de pelage, elles sont produites dans des conditions thermiques parfaitement contrôlées. La confrontation entre la cinétique du système adhérisé et la tenue au pelage des éprouvettes moulées a permis de déceler un critère de tenue et de durabilité des assemblages adhérisés.

Mots clés : Adhésion, Moulage, Caoutchouc, Caoutchouc-métal, rhéométrie, Caractérisation, Pelage, Thermique

ANALYSIS OF THE BONDING OF RUBBER-TO-METAL PARTS DURING THE MOLDING PROCESS

The rubber-to-metal bonding components is a major industrial issue. The most common rubber-to-metal bonding process is called *adherization*. This process is complex and its development is hindered by the lack knowledge and the difficulty to identify the defects' origin. The aim of the present work is to enhance the comprehension of mechanisms involved during the adherization process. For that we analyzed the behavior of the reactive system by experiments and modellings representative of the processing conditions. The first chapter presents a state of the art of the adherization. The second chapter deals with the modelling of the thermo-rheo-kinetic behavior of each reactive component. The third chapter highlights the diffusion-reaction phenomenon between adhesive and rubber layers. The adhesive and rubber layers are deposited between the rheometer plates which allow the measuring of the reactions' coupling. The results of rheometric measurements and modelling of multi-layer system have revealed the formation of an interphase between the adhesive and rubber and determined its thickness. We have also proposed a qualifier criterion for bonding *optimization*. The last chapter deals with the design and the manufacturing of the experimental device used to mold rubber-to-metal bonding specimens. These specimens which will be characterized on peel test are produced under controlled thermal conditions. The confrontation between the kinetics of the multi-layer system and the peel strength of the molded specimens has led to the identification of a potential criterion of the fracture toughness and durability of the bonded parts.

Keywords : Adhesion, Molding, Rubber, Rubber-to-metal, Rheometry, Characterization, Peeling, Thermal