

Guide d'application pour les époxies

3.0 – Durcissement de l'adhésif



Ce guide est un outil pédagogique conçu pour aider les utilisateurs de colle à acquérir une compréhension plus approfondie des adhésifs par des tests définissant ses propriétés. Ce guide est la résultante des efforts combinés de plusieurs départements d'Epoxy Technology, Inc. notamment: la Qualité, la recherche et le développement, le service technique, le service des formulations spécifiques, la fabrication et les services des ventes et du marketing.

Bien que nous ayons fondé notre guide sur les plus récentes données et tests disponibles, les progrès des méthodes d'essai et des matériaux sont en constante évolution.

Merci d'utiliser cet ouvrage seulement comme un guide général et de suivre dans tous les cas les recommandations répertoriées sur des fiches techniques ainsi que toutes les instructions techniques supplémentaires fournies avec votre produit de collage.

Nous espérons que les informations contenues dans ce guide vous seront utiles dans le choix du meilleur adhésif pour votre application.

Pour toutes assistances supplémentaires nécessaires, merci de contactez nos experts applications chez John P. Kummer AG, info@jpkummer.ch; Tél : 041 748 10 80.

3.0 – Durcissement de l'adhésif

Le terme polymère vient du grec plus mots (ce qui signifie plusieurs) et méros (ce qui signifie parties). En tant que tel, les polymères sont de longues chaînes de molécules composées de plusieurs milliers de petites unités (monomères) jointes bout à bout. Un exemple de polyéthylène linéaire, le polymère d'hydrocarbure simple, est montré dans la figure 1 :

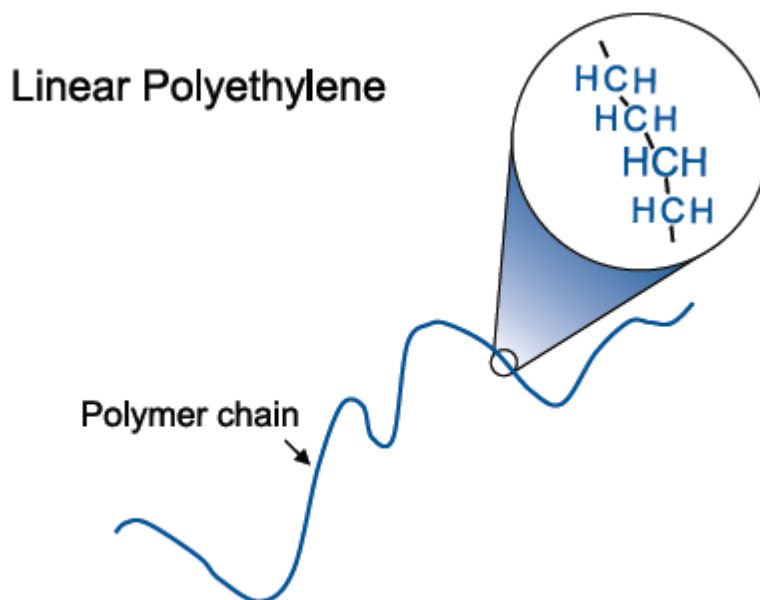


figure 1

Les Polymères se répartissent en deux catégories principales : les thermoplastiques et les thermodurcissables.

Les matériaux thermoplastiques sont généralement composés de chaînes de polymères linéaires avec peu ou pas de ramifications ou de groupes latéraux - semblable à la matière thermoplastique polymère de polyéthylène dans le diagramme ci-dessus. En conséquence, ces chaînes sont en mesure de facilement glisser les unes sur les autres lorsque l'ensemble est chauffé. De cette façon, les thermoplastiques peuvent être chauffés et formés, puis re-chauffés et re-formés de façon répétée sans dommage.

En revanche, les résines thermodurcissables subissent une réaction chimique lors de la première chauffe et durcissent pour former un réseau tridimensionnel réticulé. Une fois que ces matériaux sont polymérisés, la structure est verrouillée en place et le matériau ne peut plus être reformé ou retraité. Un exemple de la réticulation chimique d'une structure pour un type commun de polymère thermodurcissable est la résine époxy représentée en figure 2.

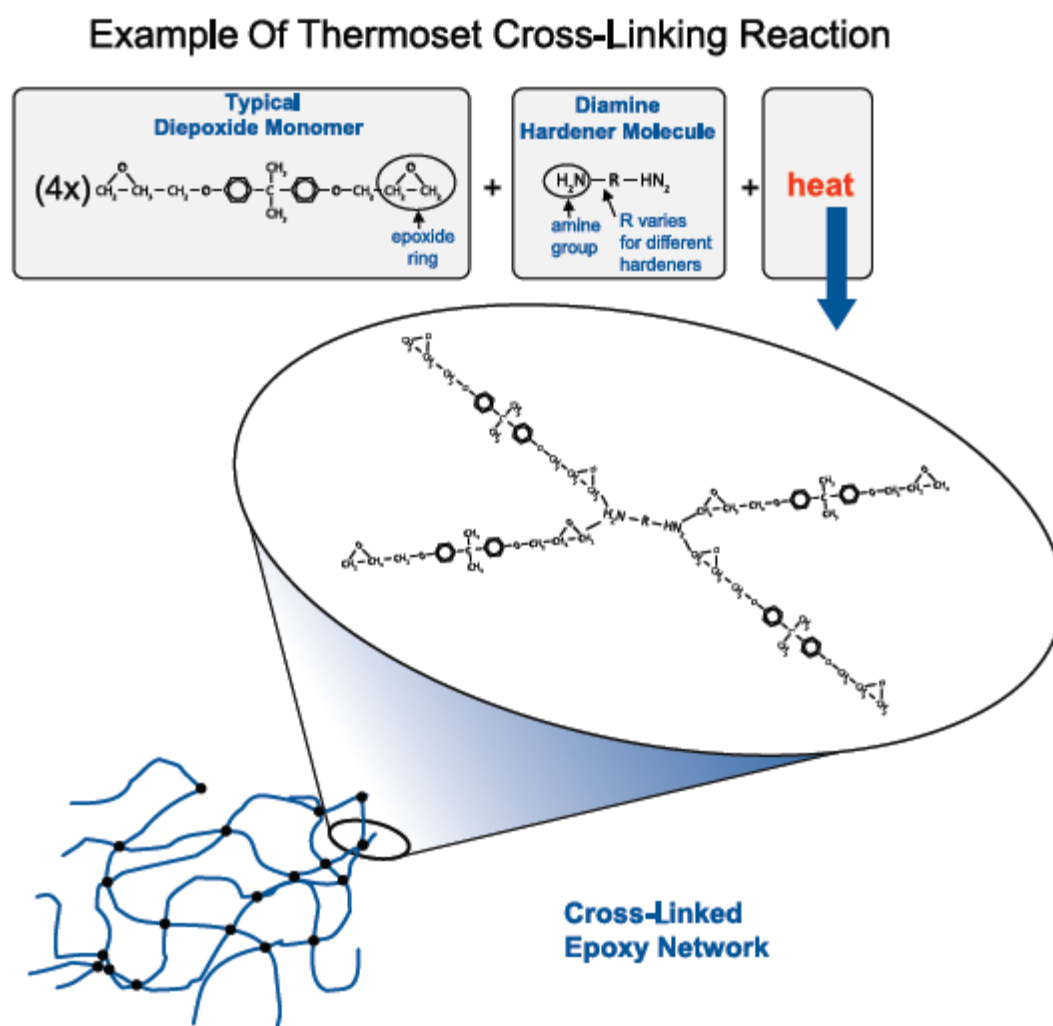


figure 2

Les résines époxydes tirent leur nom des trois chaînons "époxydes toriques" situées sur le monomère époxyde de départ. Dans le cas ci-dessus, le monomère de départ est effectivement un diépoxyde, qui contient deux groupes époxydes : un à chaque extrémité du monomère. Le durcisseur dans le système ci-dessus est une diamine, qui contient un groupe aminé réactif aux deux extrémités de la molécule. Chacun des anneaux époxydes peut être ouvert par un hydrogène actif sur la fin de la diamine et produire des liaisons chimiques entre le monomère époxyde et le durcisseur.

Ce durcisseur diamine particulier fournit quatre atomes d'hydrogène actifs qui sont capables de réagir avec quatre monomères différents pour lier l'ensemble chimiquement.

En règle générale, plus la fonctionnalité (nombre de groupes aminé réactifs) de l'agent durcisseur est importante, plus les liaisons moléculaires seront étroitement entrelacées pour donner un système thermodurcissable. En général, un système composé de très nombreuses liaisons donne un polymère plus dur et plus résistant à la chaleur, à l'agression chimique et à l'humidité.

3.1 Cinétique de Cuisson

Le taux de cuisson cinétique pour les adhésifs thermodurcissables peut être contrôlé à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La DSC mesure l'absorption d'énergie d'un échantillon que l'on soumet à un profil thermique spécifique. La quantité de chaleur contenue dans un matériau à un moment donné est connue sous le nom d'enthalpie. Comme de l'énergie thermique supplémentaire est fournie à la matière, son enthalpie augmente.

Le niveau de la variation de température résultant de ce matériel sera dicté par sa chaleur spécifique. A une température donnée, la chaleur spécifique est la quantité d'énergie thermique nécessaire pour modifier la température dudit matériau d'une unité. Figure 3 ci-dessous montre la section transversale d'un support typique de DSC pour échantillon.

Une petite quantité de l'échantillon non durcie (~ 5-10mg de teneur en résine) est placée dans une petite coupelle en aluminium avec couvercle. Un plateau pour échantillon est placé sur le dessus d'un disque individuel chauffant en chrome. Une coupelle vide en aluminium identique est placée sur un second disque de chauffage servant de référence pour l'expérience.

L'énergie thermique est fournie séparément à la coupelle de l'échantillon et à celle de référence pour correspondre exactement à la vitesse de chauffage d'un profil de température prédéterminé. Le taux d'énergie fournie à l'échantillon pour le chauffer à une vitesse contrôlée est proportionnel à la chaleur spécifique de l'échantillon.

La chaleur spécifique d'un matériau évoluera peu avec la température aussi longtemps que ce matériau reste dans le même état physique. Toutefois, lorsque le profil thermique imposé sur un matériau provoque une transition vers un nouvel état, (fusion, décomposition, durcissement, etc...) cela engendre un changement important dans la chaleur spécifique. Le changement rapide de la chaleur spécifique à une transition provoque alors un changement dans la quantité d'énergie nécessaire à l'échantillon afin de maintenir le chauffage souhaité ou le profil de refroidissement.

Standard DSC Cell*

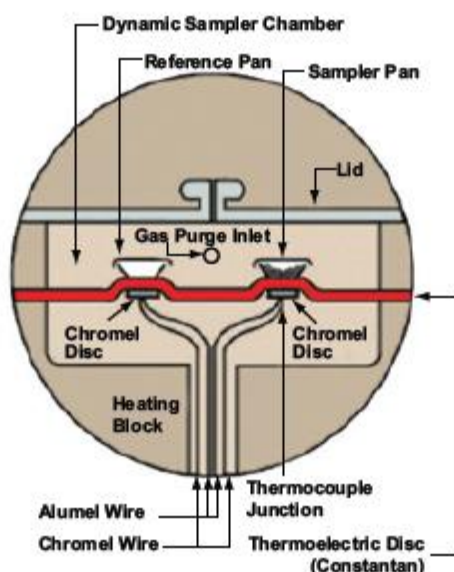


figure 3

*Courtesy of TA Instruments®

Les changements d'état qui absorbent l'énergie sont appelés changements endothermiques.

La fusion est un exemple d'un changement d'état endothermique. La chaleur est mise dans le système afin de permettre aux molécules de commencer à se déplacer. Dans certains cas, une chaleur suffisante mis dans le système pour provoquer l'écoulement global du matériau fondu. À ce point, l'énergie thermique, est converti en énergie cinétique du liquide. D'autre part, les changements d'état qui font évoluer l'énergie sont des transitions exothermiques. La chaleur de réaction (durcissement) et la cristallisation sont des exemples de transitions exothermiques.

La figure 4 montre un certain type endothermique et une transition exothermique comme ils apparaissent dans une analyse DSC.

Typical DSC Transitions

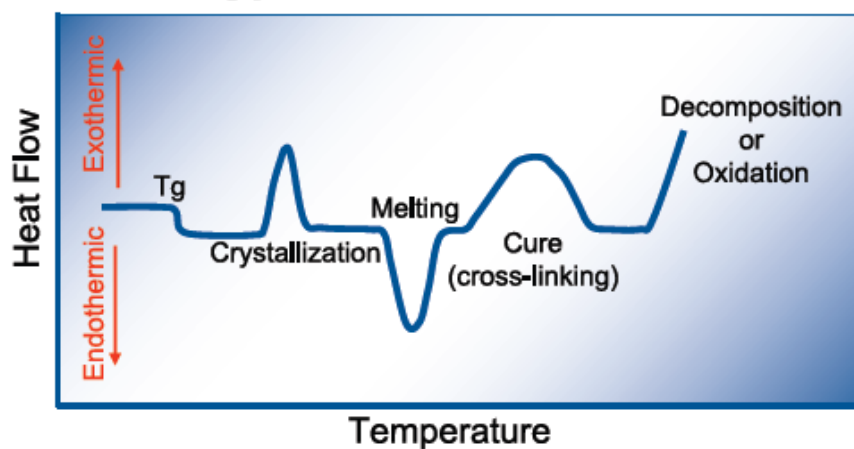


figure 4

Comme mentionné précédemment dans cette section, la DSC peut être utilisée pour surveiller la cuisson d'un matériau thermodurcissable. Ceci est accompli en soumettant un thermodurcissable non cuit à une rampe de température contrôlée et l'analyse de la localisation, la taille et forme du pic d'exothermie.

La figure 5 montre un profil DSC de durcissement cinétique pour un système époxy typique. Le pic de la réponse de l'échantillon au flux de chaleur est situé au-dessus du niveau de référence, représentant un événement exothermique. Le pic de ce durcissement exothermique se situe à environ 150°C, ce qui indique que la cuisson la plus rapide pour ce produit est à cette température. L'apparition du pic de cuisson pour ce produit est située 140°C.

Toutefois, cela ne signifie pas que le produit ne peut pas polymériser en dessous de 140°C. Comme la partie élargie de la courbe cinétique le révèle, il y a effectivement une petite quantité d'exothermie qui commence à une température aussi basse que 80°C. Ce produit particulier peut donc cuire à 80°C, mais il faudra environ quatre heures. En revanche, lorsque ce produit est durci à 150°C, la température du pic d'exothermie, cela ne prendra que 10 minutes environ.

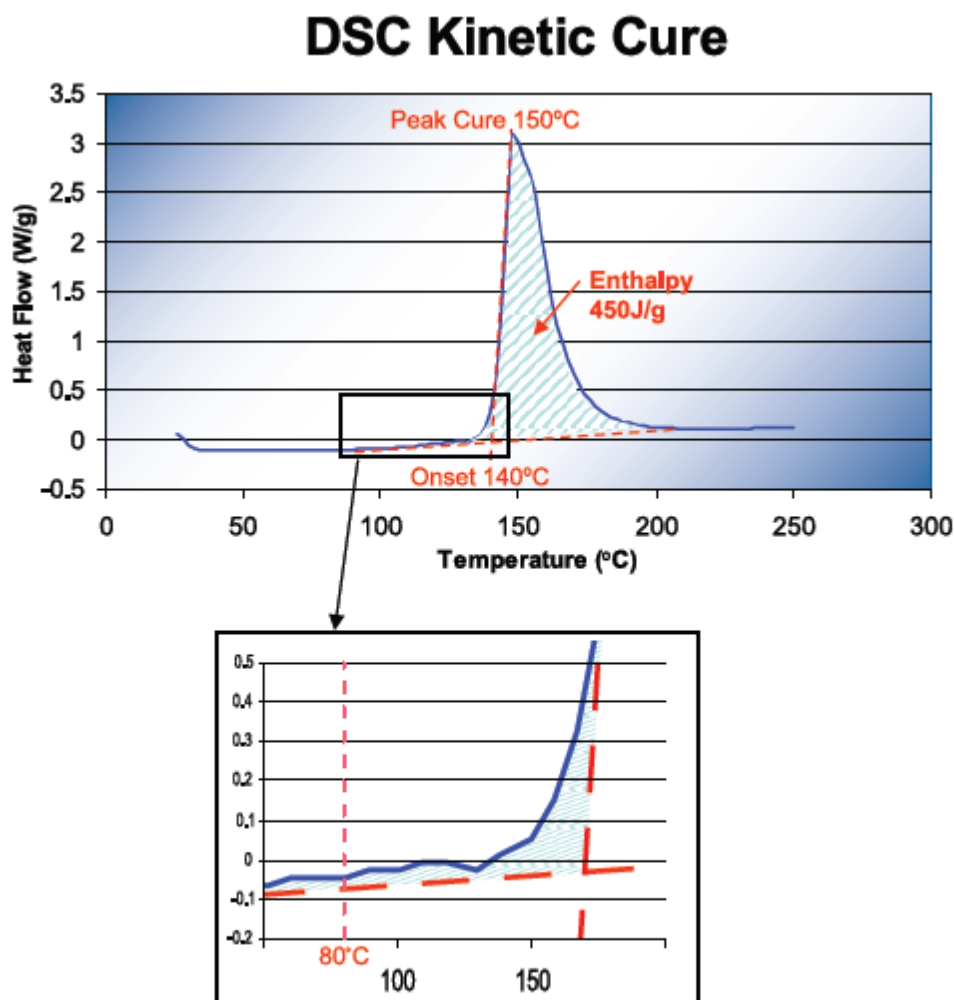


figure 5

La variation totale d'enthalpie que l'échantillon subit pendant le durcissement peut être calculé en intégrant la surface sous le pic exothermique. Pour le matériel en schéma ci-dessus, la chaleur totale de réaction est 450J / g. Comme spécifié dans la norme ASTM

D3418, "Méthode d'essai standard pour des températures de transition, les enthalpies de fusion et de cristallisation des polymères par calorimétrie différentielle à balayage ", cette chaleur totale de réaction peut ensuite être utilisée pour déterminer l'étendue de la réaction de la matière après qu'elle est durcie selon une condition voulue de durcissement.

Le matériau durci est analysée dans le DSC utilisant le même profil thermique utilisé pour mesurer le matériau non durci. La figure 6 montre l'original de la réaction exothermique matériau non durci ci-dessus, ainsi que celle de la même matière durcie à 150°C pendant 10 minutes.

DSC to Calculate Residual Cure

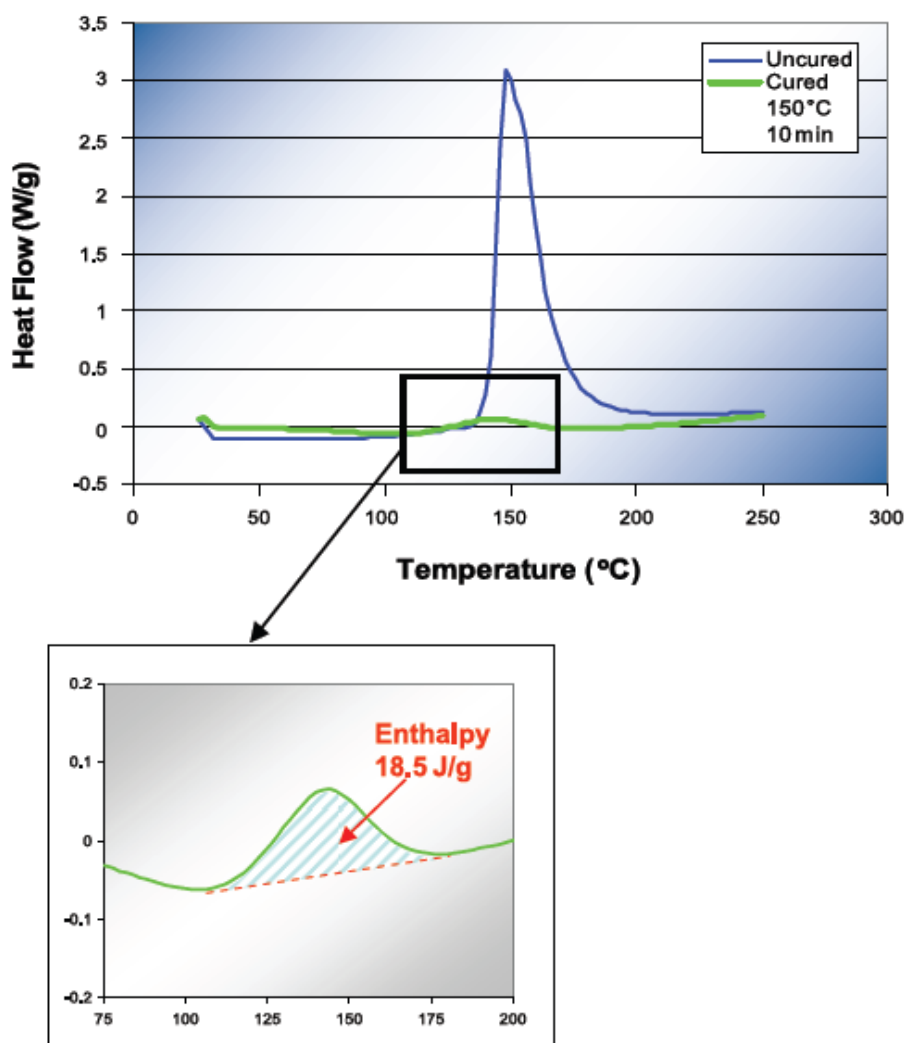


figure 6

Le matériau durci à 150°C pendant 10 minutes présente seulement un très faible pic exothermique résiduel. Ces données permettent d'identifier que la plupart des chaînes moléculaires théoriques se sont construites et se sont liées pendant la cuisson.

La vue agrandie du dégagement de chaleur de l'échantillon durci montre qu'il reste encore 18,5 J / g de l'énergie dégagée contre les 450 d'origine J/ g. Ainsi, seulement 4,1% de la matière reste non polymérisée suite à ce profil de cuisson. Les résines époxydes n'ont pas besoin d'obtenir une réaction de 100% dans leur intégralité afin de développer de bonnes caractéristiques en tant que colle. En règle générale, les systèmes qui ont été cuit avec au moins 90% de polymérisation présentent des propriétés mécaniques et physiques qui ne diffèrent pas sensiblement de leur état totalement réagi. En outre, même à un taux inférieur les propriétés obtenues peuvent être suffisantes pour une application donnée.

La DSC peut être utilisée pour la détermination du temps nécessaire pour cuire un matériau particulier à une température donnée afin d'obtenir un degré maximal de cuisson. Ce résultat est obtenu par la mesure du pic de la réaction exothermique d'un matériau à une température constante et dans un temps donné ou sur un balayage thermique.

La figure 7 montre les différents pics exothermiques pour un produit époxy typique cuite à 80°C, 90°C, 100°C et 110°C. Si le matériau peut durcir en dessous de 80°C, il exige une heure pleine pour atteindre une polymérisation complète à ce niveau de température. Toutefois, s'il est possible d'augmenter la température de cuisson à 110°C, il faudra moins de 15 minutes pour atteindre une polymérisation complète.

Isothermal Cure Profiles

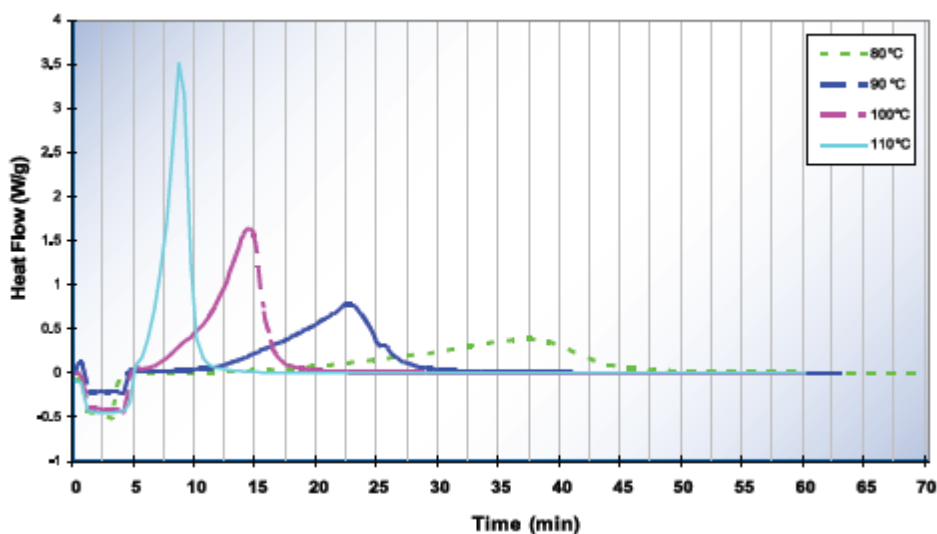


figure 7

Il est à noter que plus un thermodurcissable est polymérisé rapidement, plus le stress communiqué aux pièces est important. En conséquence, il n'est pas toujours souhaitable de cuire rapidement à la plus haute température. Pour certaines applications, il peut être nécessaire d'effectuer une rampe de température aux conditions de cuisson désirée, ou de commencer avec une température plus basse pour « précurer » afin d'obtenir des collages plus souple.

3.2 Température de transition vitreuse (Tg)

Comme nous l'avons vu dans le début de cette section, les liaisons chimiques croisées qui se forment au cours de la cuisson des matériaux thermodurcissables ne permettent pas la refonte du système lorsqu'il est réchauffé. Toutefois, les matériaux réticulés subissent un assouplissement très léger à des températures élevées et à un point connu sous le nom de Température de transition vitreuse (Tg).

La Tg n'est pas une transition thermodynamique ponctuelle, mais est en réalité une plage de température sur laquelle la mobilité des chaînes polymères augmente de manière significative et change le matériau d'un état rigide / vitreux à un état élastomérique.

La plage de température sur laquelle cette transition se déroule est très dépendante de la qualité des liaisons chimiques croisées, de leur niveau d'enchevêtrement, ainsi que du degré de flexibilité des chaînes du polymère.

Les polymères construits avec des chaînes moléculaires courtes et des maillages très

denses nécessitent une quantité d'énergie thermique très importante pour rendre les chaînes moléculaires mobiles et donc atteindre le stade élastomérique. Ces systèmes, comme celui indiquée dans la figure 8b ci-dessous, auront une Tg élevée. D'autre part, les systèmes tel que celui représenté dans la figure 8a, qui ont de longues sections de polymères flexibles entre les liaisons, évolueront vers un état élastomérique à une température significativement plus faible, résultat d'une Tg inférieure.

La Tg est un changement d'état endothermique où de l'énergie thermique doit être fournie à la colle en vue de sa transition vers un état « caoutchouteux ». Cette transition peut également être caractérisée par DSC selon la norme ASTM E1356, «détermination de la température de transition vitreuse par mesure du différentiel de calorimétrie». Les échantillons sont préparés et testés de la même manière que celle utilisée pour mesurer la cinétique de polymérisation, à l'exception faite que l'échantillon est déjà polymérisé. L'échantillon peut soit polymérisé en dehors de la DSC en utilisant un profil de cuisson par un procès spécifique (étuve, tunnel, plaque chauffante, etc...), ou peut être polymérisé dans le DSC lors d'une analyse cinétique ou isotherme précédente.

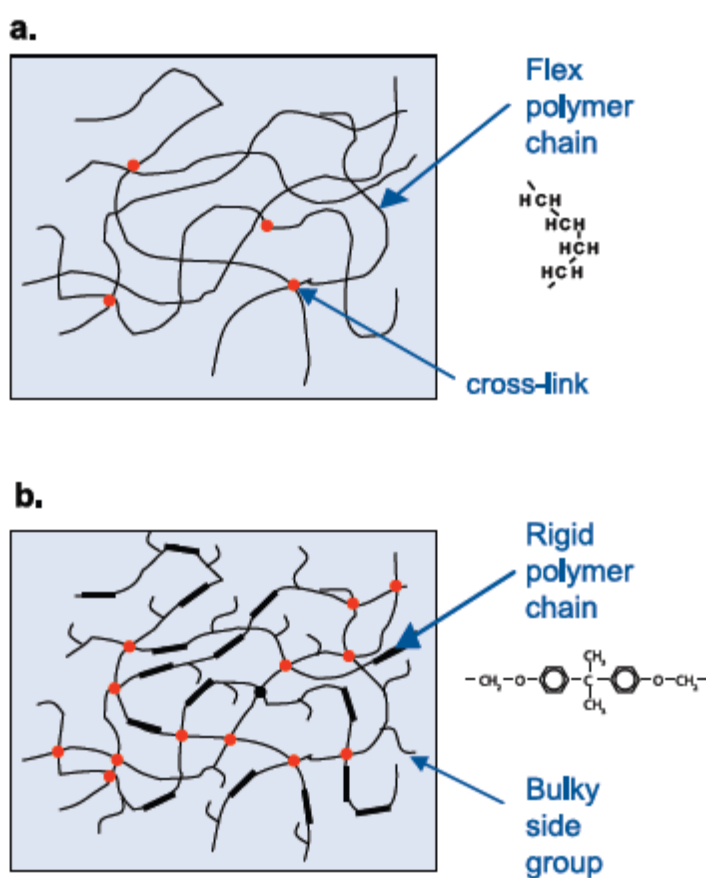


figure 8

Le format d'un balayage Tg est très proche de celui du balayage cinétique. La température est indiquée sur l'abscisse et la réponse du flux de chaleur sur l'ordonnée. Toutefois, contrairement aux pics exothermiques important qui apparait lors de la cuisson, la Tg est montrée comme un petit changement d'étape endothermique dans le flux de chaleur.

La figure 9 ci-dessous représente une Tg typique pour une résine époxy. La Tg est en fait une région de transition, plutôt qu'une température spécifique. Dans ce cas, la transition commence autour de 60°C et elle est complète à environ 100°C. Toutefois, l'usage est

de reporter une seule valeur de température défini comme le point central de la région de transition tel qu'il est délimité par les tangentes réalisées sur les deux parties plates de la courbe du flux de chaleur. Pour ce matériau, la Tg serait indiquée comme étant de 75°C.

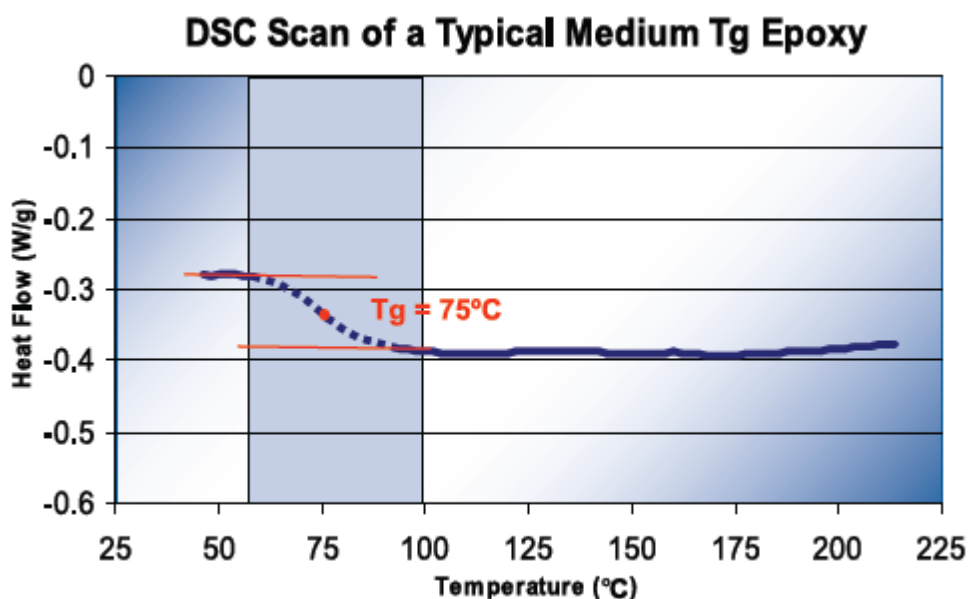


figure 9

La raison pour laquelle la Tg s'étend sur une plage de température plutôt qu'à une température spécifique, est que les chaînes de polymère réticulées prennent le temps d'accroître leur mobilité en réponse à l'énergie thermique appliquée. Au début de l'énergie appliquée, quelques-uns des segments de chaîne, plus flexibles et secondaires au groupe, peuvent commencer à se déplacer. Ce mouvement à petite échelle permet une augmentation du volume libre qui à son tour permet de libérer une partie plus grande avec des segments plus rigides qui pourront commencer à se déplacer une fois que des niveaux d'énergie plus élevés seront appliqués.

Ainsi, même à température constante, la transition vers un état élastomérique prendra un certain temps à évoluer. Toutefois, la Tg d'un matériau est mesurée en le soumettant à une rampe de température type. Le choix de cette dernière dans l'analyse va jouer un rôle important dans la détermination de l'emplacement de la Tg. Plus le balayage est lent et plus la réponse des chaînes de polymères à l'énergie appliquée sera longue. Il en résultera une mesure de la température de Tg plus basse.

En revanche, un balayage très rapide augmentera la température plus rapidement que la réponse des chaînes moléculaires à l'énergie dégagée. La mesure de la température pour la Tg sera augmentée vers des températures plus hautes.

Ainsi, il est très important de vérifier les conditions d'essai concernant la mesure d'une Tg. Des rampes de température de 10°C / min et 20°C / min sont les conditions de test typiques utilisées dans l'industrie. Le 20°C / min est fréquemment utilisé afin de réduire le temps de mesure par deux. Néanmoins, il en ressort une valeur de la Tg plus élevée. La Tg d'un matériau dépendra aussi de son degré de polymérisation. En règle générale, la mesure de la Tg sera basée sur un matériau polymérisé à 100%.

Toutefois, selon le profil de cuisson utilisé pour une application donnée, un moindre degré de polymérisation peut être atteint et, par conséquent, entraînera une Tg inférieure. Une Tg élevée n'est pas forcément nécessaire pour obtenir de bonnes performances pour une colle. Dans de nombreux cas il est effectivement souhaitable que celle-ci fonctionne au-dessus de sa Tg. Puisque le système est chimiquement polymérisé,

il ne se dégrade pas au-dessus de la Tg. Il sera simplement dans un état plus souple. Les colles seront utilisées le plus souvent dans des applications exigeants un comportement plus résistant aux chocs thermiques ou mécaniques.

Les colles ayant une Tg haute sont généralement souhaitables pour les applications avec de faibles dilatations dans une gamme de température donnée ou pour une résistance à de très hautes températures.

La figure 10 montre les analyses de Tg pour des époxies à faible, moyenne et haute Tg.

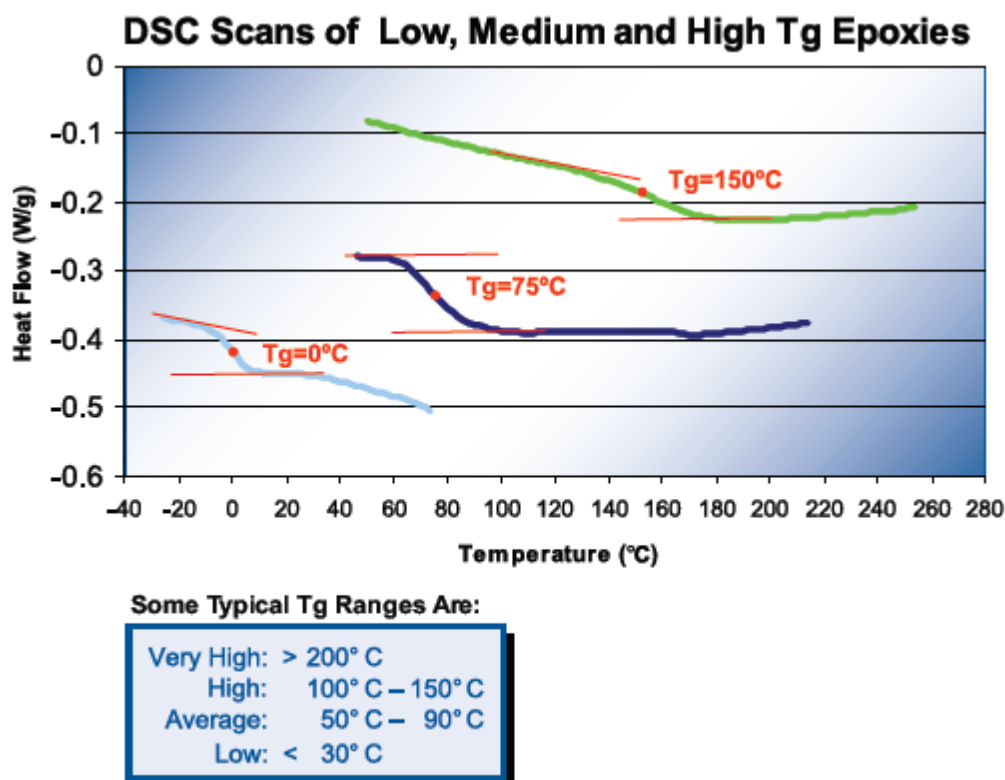


figure 10

John P. Kummer AG, Riedstr. 1, 6330 Cham, Suisse
041 748 10 80 ; info@jpkummer.ch