



**HAL**  
open science

## Etude expérimentale de la polymérisation et du vieillissement d'un adhésif polyuréthane en milieu humide

Marion Girard, Rahma Zaabar, Frédéric Jacquemin, Mohamed Kchaou, Riadh Elleuch

### ► To cite this version:

Marion Girard, Rahma Zaabar, Frédéric Jacquemin, Mohamed Kchaou, Riadh Elleuch. Etude expérimentale de la polymérisation et du vieillissement d'un adhésif polyuréthane en milieu humide. Journées Nationales sur les Composites 2017, École des Ponts ParisTech (ENPC), Jun 2017, 77455 Champs-sur-Marne, France. hal-01621541

**HAL Id: hal-01621541**

**<https://hal.science/hal-01621541>**

Submitted on 23 Oct 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Etude expérimentale de la polymérisation et du vieillissement d'un adhésif polyuréthane en milieu humide

### *Experimental study of the polymerization and aging of polyurethane adhesive in a humid environment*

Marion Girard<sup>1</sup>, Rahma Zaabar<sup>1,2</sup>, Frédéric Jacquemin<sup>1</sup>, Mohamed Kchaou<sup>2</sup>, Riadh Elleuch<sup>2</sup>

1 : Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (UMR CNRS 6183)  
Université de Nantes  
58 Rue Michel Ange - BP 420, 44606 Saint-Nazaire Cedex, France  
e-mail : [marion.girard@univ-nantes.fr](mailto:marion.girard@univ-nantes.fr), [rahma.zaabar@univ-nantes.fr](mailto:rahma.zaabar@univ-nantes.fr), [frederic.jacquemin@univ-nantes.fr](mailto:frederic.jacquemin@univ-nantes.fr)

2 : Laboratoire des Systèmes Electromécanique  
Ecole Nationale des Ingénieurs Sfax-Tunisie  
Route Sokra km3, 3038 Sfax-Tunisie  
e-mail : [kchaou.mohamed@yahoo.fr](mailto:kchaou.mohamed@yahoo.fr), [riadh.elleuch@gnet.tn](mailto:riadh.elleuch@gnet.tn)

### Résumé

Dans le but de prédire la durabilité des assemblages collés à base de colle polyuréthane bicomposante, il est nécessaire au préalable d'étudier le comportement de cet adhésif vis-à-vis des sollicitations environnementales lors de sa mise en œuvre puis de sa vie en service. En effet, l'un des composants de base, le polyisocyanate, et l'adhésif formé sont sensibles à l'eau. La colle a été mise en œuvre à partir des deux composants de base, un polyisocyanate et un polyol, puis conditionnée, à température ambiante, dans 3 environnements avec pour chacun, un taux d'humidité relative différent (5%HR, 50%HR et 77 %HR). De plus, afin de dissocier les différentes cinétiques de réaction entrant en jeu, différentes épaisseurs ont été testées (1, 2 et 4 mm). La variation de masse de la colle a été suivie et le comportement mécanique a été caractérisé pour les 3 conditions de stockage. L'analyse du suivi gravimétrique effectué a pu mettre en avant un comportement différent en fonction de l'épaisseur de l'échantillon et celle des essais de traction un comportement optimal en condition sèche.

### Abstract

In order to predict the durability of the bicomponent polyurethane bonded assemblies, it is necessary to study the behavior of this adhesive with respect to environmental stresses during its implementation and then its life in service. Indeed, one of the basic components, the polyisocyanate, and the adhesive formed are sensitive to water. The adhesive was prepared from the two basic components, a polyisocyanate and a polyol, and then conditioned at room temperature in 3 environments, each with a different relative humidity (5% RH, 50% RH And 77% RH). In addition, in order to dissociate the various reaction kinetics involved, different thicknesses were tested (1, 2 and 4 mm). The mass variation of the adhesive was monitored and the mechanical behavior was characterized for the 3 storage conditions. The analysis of the gravimetric monitoring carried out was able to put forward a different behavior according to the sample thickness and that of the tensile tests an optimal behavior in dry condition.

**Mots Clés :** polyuréthane, adhésif, polymérisation, vieillissement humide

**Keywords :** polyurethane, adhesive, polymerization, humid ageing

## 1. Introduction

Le collage est une technique d'assemblage multi-matériaux qui est présente dans de nombreux domaines (aéronautique, automobile, off-shore...) [1–3]. Cependant, les assemblages collés, en particulier mettant en œuvre des colles polyuréthanes, sont fortement influencés par les sollicitations environnementales (température, humidité...), que ce soit lors de leur mise en œuvre ainsi que lors de leur vie en service [4–6].

La formation du polyuréthane nécessite une réaction de polyaddition d'un groupement polyisocyanate et d'un groupement polyol (réaction illustrée fig. 1a). Cependant, en présence d'humidité, le polyisocyanate réagit également avec l'eau (réaction illustrée fig. 1b). Il s'ensuit alors

une compétition entre la réaction souhaitée polyisocyanate/polyol et la réaction polyisocyanate/eau. Par la suite, lors du vieillissement en milieu humide, les molécules d'eau peuvent également avoir un impact sur la colle : soit un effet de plastification [4] ou bien provoquer une hydrolyse du matériau [5]. Dans le but de prédire la durabilité des assemblages collés à base de polyuréthane, il est nécessaire au préalable d'étudier le comportement de cet adhésif vis-à-vis des sollicitations environnementales notamment lors de sa mise en œuvre.

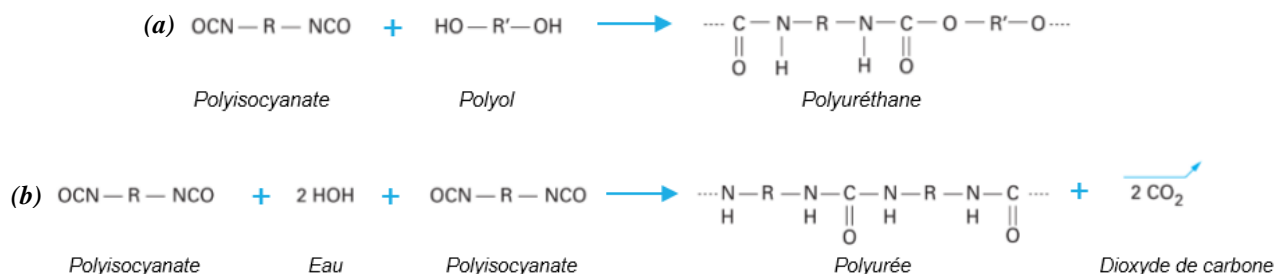


Fig. 1. (a) Réaction polyisocyanate / polyol ; (b) Réaction polyisocyanate / H<sub>2</sub>O [7]

L'objectif de cette étude est de déterminer le couplage entre l'évolution des propriétés mécaniques et les cinétiques de réaction et de diffusion au cours de la polymérisation et du vieillissement de la colle, afin de déterminer les conditions optimales de mise en œuvre et d'utilisation de celle-ci. Une campagne d'essai a été réalisée afin de comprendre les mécanismes de polymérisation et de vieillissement sous humidité.

Afin d'analyser le comportement de la colle polyuréthane, elle a été mise en œuvre à partir des deux composants de base, un polyisocyanate et un polyol, puis conditionnée, à température ambiante, dans 3 environnements avec pour chacun, un taux d'humidité relative différent (5%HR, 50%HR et 77 %HR). De plus, afin de dissocier les différentes cinétiques de réaction entrant en jeu, à savoir la réaction polyisocyanate/polyol *a priori* homogène dans le matériau et la réaction polyisocyanate/H<sub>2</sub>O favorisée en surface, différentes épaisseurs seront testées (1, 2 et 4 mm). La variation de masse de la colle a été suivie pour les 3 conditions de stockage. Dans l'optique de maîtriser les performances (mécanique et hygroscopique) de cette colle, le comportement mécanique de la colle a également été caractérisé, par des essais de traction uniaxiale, depuis son état initial, au cours de la polymérisation puis lors du vieillissement hygroscopique.

## 2. Procédure expérimentale

### 2.1 La colle étudiée

Le matériau étudié ici est une colle polyuréthane commerciale. Elle est élaborée à partir du mélange, par mélangeur statique, de deux constituants de base à savoir un polyol formulé de type polyethers (polyoxyalkylèneamine) et un diisocyanate de base MDI (diphényl méthane diisocyanate).

### 2.2 Géométries et élaboration des éprouvettes

Pour réaliser le suivi gravimétrique des colles et caractériser leur variation de masse, des éprouvettes « disques » de diamètre 70 mm et d'épaisseur 2 mm ont été réalisées conformément à la norme BS EN ISO 294-3 (Fig. 2a). Des éprouvettes de diamètres identiques ont également été réalisées avec des épaisseurs de 1 et 4 mm.

Concernant les essais de traction, afin de caractériser mécaniquement les colles au cours du vieillissement humide, des éprouvettes de type « haltère » ont été réalisées suivant la norme NF EN ISO 527-2 93 (Fig. 2b). Pour tester les autres épaisseurs, la même géométrie d'éprouvettes a été conservée avec une épaisseur de 1 mm et 4 mm.

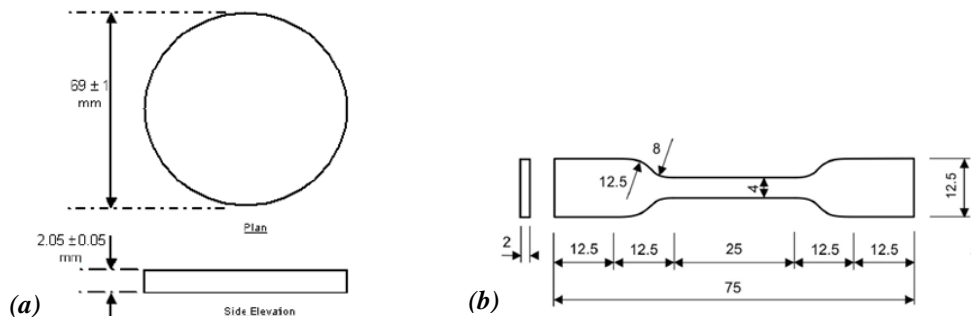


Fig. 2 – (a) Géométrie adoptée pour la réalisation des éprouvettes disques pour les suivis gravimétriques ; (b) Eprouvettes haltères pour les essais de traction.

Toutes les éprouvettes, disques et haltères, ont été fabriquées par moulage dans un moule en PTFE en trois parties, composé de deux plaques extérieures pleines et d'une plaque intermédiaire d'épaisseur souhaitée (1, 2 ou 4 mm) usinées aux dimensions définies précédemment.

### 2.3 Conditionnement des éprouvettes

Après moulage des éprouvettes, l'ensemble {moule fermé + éprouvettes} est stocké en conditions ambiantes pour une durée de 24h. Les éprouvettes sont ensuite démoulées, ébavurées, mesurées puis stockées dans trois environnements différents répertoriés dans le tableau suivant (Tab.1).

Numéro condition	type	Taux humidité relative (%HR)	Température (°C)
1	Dessiccateur (gel de silice)	$\sim 5 \pm 5$	$22 \pm 2$
2	Enceinte climatique	$50 \pm 1$	$23 \pm 0,5$
3	Enceinte climatique	$77 \pm 1$	$20 \pm 0,5$

Tab. 1. Environnements considérés.

### 2.4 Mesures gravimétriques

La variation de masse des éprouvettes « disques » est suivie périodiquement au moyen d'une balance Radwag XA 82/220.3Y (précision  $10^{-5}$ g). La durée de chaque mesure est considérée négligeable vis-à-vis de la cinétique de diffusion (absorption/désorption) de l'humidité dans les colles. La variation de masse  $M(t)$  de chaque échantillon en fonction du temps  $t$  après démoulage est exprimée en pourcentage :

$$M(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

où  $m(t)$  est la masse de l'échantillon au temps  $t$  et  $m_0$  la masse initiale au moment du démoulage. Pour les 9 conditions (3 environnements  $\times$  3 épaisseurs), 5 éprouvettes ont été suivies. Des problèmes expérimentaux concernant les séries de 2 et 4 mm en condition sèche ( $\sim 5\%$ HR) ont rendu inexploitable les résultats. Ils ne seront donc pas présentés dans la suite.

### 2.5 Essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction Zwick à une vitesse de traverse constante de 5 mm/min. Le suivi de la déformation de la zone utile des éprouvettes a été réalisé par extensométrie optique (suivi de point). Le capteur d'effort utilisé possède une gamme de mesure allant jusqu'à 500 N avec une précision de 0,01 N. Pour les 9 conditions (3 environnements  $\times$  3 épaisseurs), 4 éprouvettes ont été testées à 7 instants différents.

Pour l'analyse des courbes, les contraintes seront considérées homogènes dans la section. Compte tenu des déformations importantes enregistrées, de l'ordre de  $\sim 50\%$ , uniquement les courbes

rationnelles seront exploitées (contrainte vraie / déformation vraie). En considérant que le coefficient de poisson de la colle polyuréthane est proche de 0,5 [8], les déformations seront donc évaluées à volume constant. Dans ce cas, la déformation vraie et la contrainte vraie peuvent alors être exprimées en fonction de la force mesurée et de la variation de longueur de l'éprouvette (Eq. 2 et 3).

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) \quad (\text{Eq. 3})$$

### 3. Résultats et discussions

#### 3.1 Cinétique de variation de masse

La figure suivante (Fig. 3) montre la variation de masse mesurée en fonction de la racine carré du temps normalisée par rapport à l'épaisseur de chaque éprouvette lorsque celles-ci sont placées dans les 3 conditions définies dans le (Tab. 1).

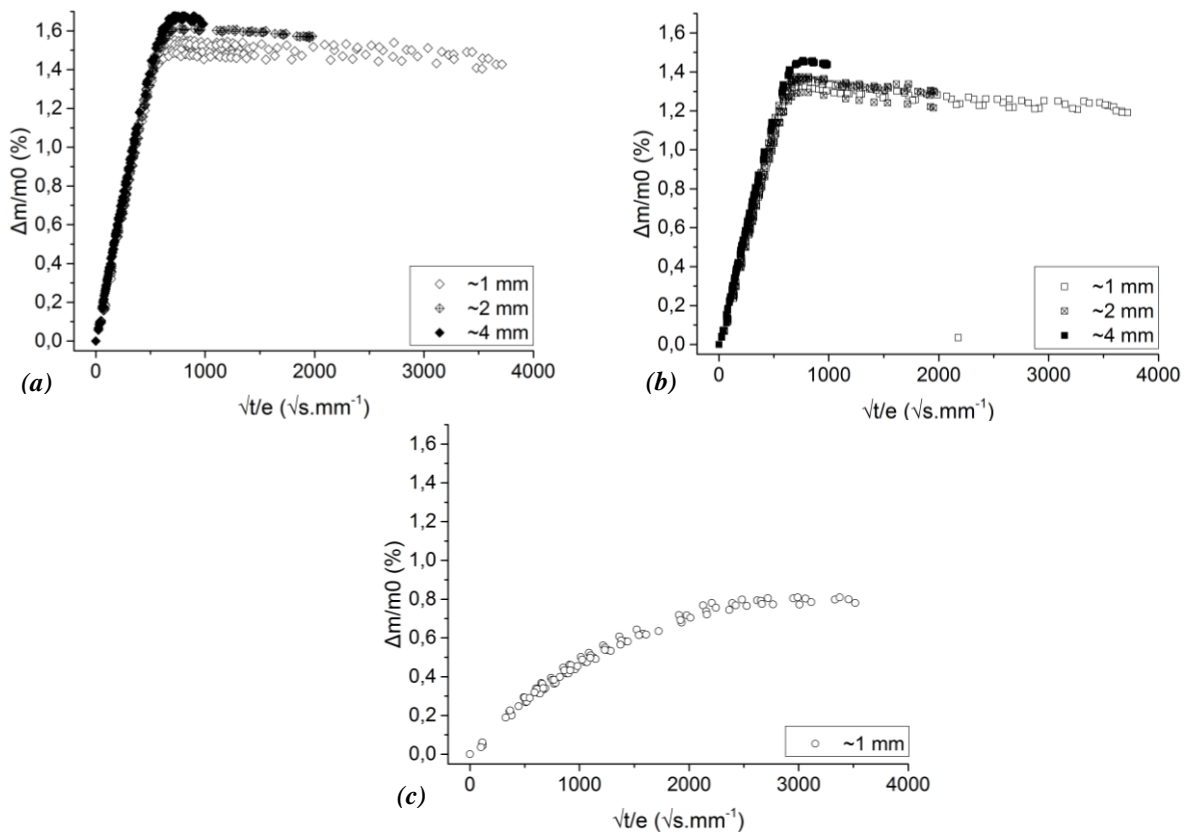


Fig. 3. Cinétique de prise de masse à : (a) 77%HR, (b) 50%HR et (c) 5%HR.

Un comportement de type fickien est observé (Fig. 3) [9, 10] : au début du conditionnement, la variation de masse est proportionnelle à la racine carré du temps normalisée par l'épaisseur de l'échantillon, puis pour les longs temps, au premier ordre, un plateau semble être atteint. Une identification à partir du modèle de Fick est proposée en utilisant la solution analytique de Crank [9]. En faisant l'hypothèse que la diffusion intervient sans interaction particulière entre l'espèce diffusante et le polymère, Fick réalise l'analogie avec le transfert de chaleur par conduction dans un milieu isotrope et considère que le gradient de concentration  $C$  de l'espèce diffusante est proportionnel au flux de matière  $\vec{F}$  qu'il induit (Eq. 4).  $L'$  (Eq. 5) représente la conservation de matière durant la diffusion :

$$\vec{F} = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div } \vec{F} = 0 \quad (\text{Eq. 5})$$

avec  $\vec{F}$  le flux de matière de l'espèce diffusante ( $kg\ m^{-2}\ s^{-1}$ ),  $D$  le coefficient de diffusion ( $m^2\ s^{-1}$ ) et  $C$  la concentration de l'espèce diffusante ( $kg\ m^{-3}$ ).

En considérant une diffusion unidirectionnelle dans la direction  $x$ , et en considérant un coefficient de diffusion  $D$  constant et uniforme, ces deux équations se simplifient et se combinent de la façon suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 6})$$

Dans le cas d'une plaque mince d'épaisseur  $2e$ , de longueur et largeur infinies devant l'épaisseur (diffusion uniquement dans l'épaisseur), placée dans un environnement extérieur de concentration d'espèces diffusantes  $C_1$ , avec une concentration initiale  $C_0$  uniforme, Crank propose une solution analytique de l'évolution spatiale et temporelle de la concentration  $C$  :

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[ -D \frac{(2n+1)^2 \pi^2 t}{4e^2} \right] \times \cos \left[ \frac{(2n+1)\pi x}{2e} \right] \quad (\text{Eq. 7})$$

où  $x$  est la distance suivant la direction normale à la plaque et prenant son origine à mi épaisseur et  $t$  le temps d'immersion dans le milieu fluide diffusant.

L'intégration de l'équation précédente sur l'épaisseur permet de déterminer la masse d'espèce diffusante absorbée par le film en fonction du temps,  $M(t)$ , comparé à la masse à l'équilibre  $M_\infty$ .

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[ -D \frac{(2n+1)^2 \pi^2 t}{4e^2} \right] \quad (\text{Eq. 8})$$

Dans le cadre de cette étude, afin d'identifier un coefficient de diffusion  $D$  et la teneur en eau absorbée à saturation  $M_\infty$  pour chaque éprouvette à partir de l'(Eq. 8), différentes hypothèses fortes ont été réalisées en premier lieu : il n'y a pas d'interaction entre l'eau et la colle, le coefficient de diffusion  $D$  est uniforme dans l'épaisseur et constant en fonction du temps, et la partie décroissante du plateau sur les courbes expérimentales est négligée. Les coefficients de diffusion  $D$  et la teneur en eau absorbée à saturation  $M_\infty$  calculés sont représentés (Fig. 4) en fonction de l'épaisseur effective de chaque éprouvette et de leur condition de stockage.

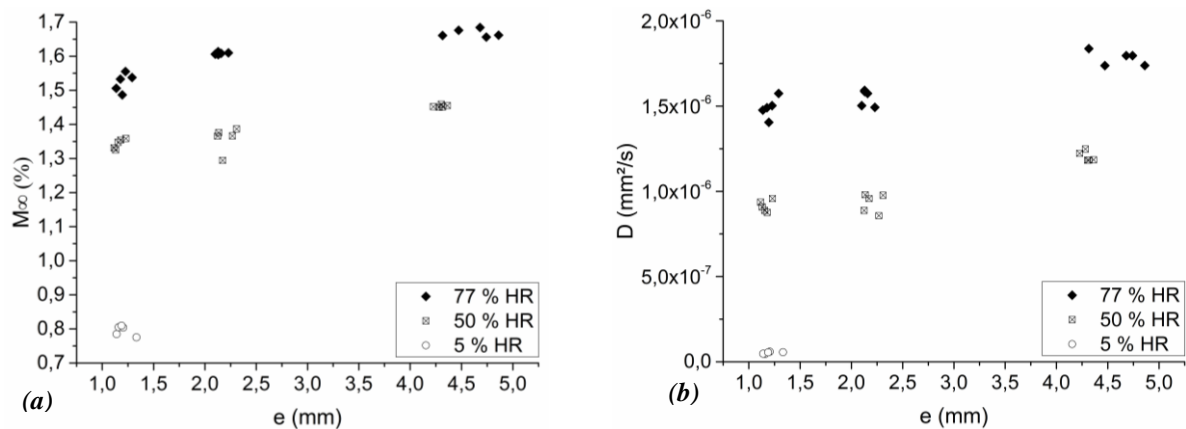


Fig. 4. Paramètres de la loi de Fick identifiés pour chaque éprouvette : (a)  $M_\infty$  et (b)  $D$ .

Les coefficients de diffusion  $D$  et les teneurs à saturation  $M_\infty$  sont fortement dépendants du taux d’humidité relative de l’environnement dans lequel sont conditionnés les éprouvettes. La (Fig. 5) représente la teneur à saturation pour une épaisseur moyenne de 1 mm en fonction du taux d’humidité relative. Une fonction affine permet de bien représenter les données expérimentales avec un coefficient de corrélation de Pearson de 0,9886 (Tab. 2).

Enfin, la (Fig. 4) montre également une dépendance des teneurs à saturation et du coefficient de diffusion dans une moindre mesure à l’épaisseur de l’éprouvette : plus celle-ci est épaisse, et plus la masse à saturation et le coefficient de diffusion sont élevés.

Ces résultats différents pour une même condition en taux d’humidité relative montrent un comportement différent en fonction de l’épaisseur de l’éprouvette. Ces résultats laissent sous-entendre un gradient de propriété hydrique dans l’épaisseur différent d’une série à l’autre indiquant probablement des cinétiques et processus de réaction différents.

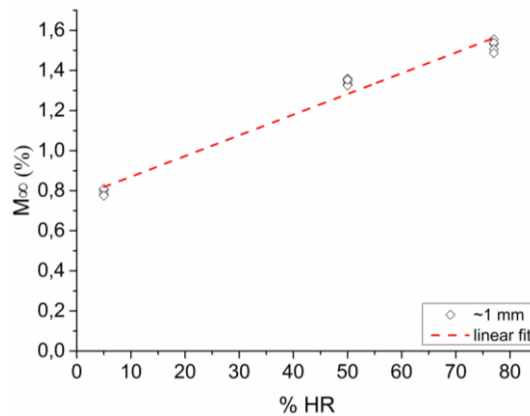


Fig. 5. Teneur en eau absorbée à saturation  $M_\infty$  en fonction du taux d’humidité relative ambiant (éprouvettes d’épaisseur  $\sim 1\text{mm}$ ).

a	b	Coefficient de corrélation de Pearson
0,010	0,767	0,9886

Tab. 2. Identification des paramètres de la droite affine  $M_\infty = a \times \%HR + b$

### 3.2 Propriétés mécaniques

La (Fig. 6) montre l’évolution du comportement mécanique en fonction du temps pour deux séries d’éprouvettes de sections proches ( $1 \times 4 \text{ mm}^2$ ). Par souci de lisibilité, il a été choisi une courbe parmi les quatre testées par lot. Pour des temps d’interrogation proches, une différence de comportement importante est à noter en fonction de l’environnement dans lequel les éprouvettes se trouvent.

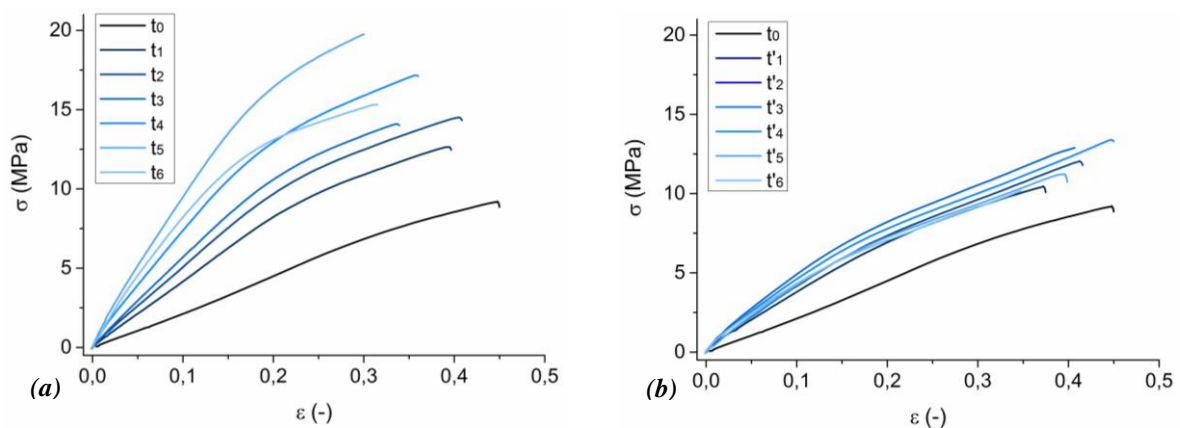


Fig. 6. Courbe de traction à différents instants (a) épaisseur 1 mm à 5%HR et (b) épaisseur 1 mm à 77%HR.

Une comparaison des données pour des épaisseurs différentes est difficile, puisque dans le cas des éprouvettes haltères, la diffusion est bidirectionnelle. En effet, leur section est comprise entre  $1 \times 4$  et  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ . Les deux dimensions définissant la section sont du même ordre de grandeur et ne permettent pas d'en négliger l'une par rapport à l'autre.

En considérant que la diffusion est isotrope dans le matériau, les équations de la diffusion en deux dimensions sont définies à partir de l'équation différentielle suivante définissant la concentration en espèce diffusante dans l'espace, défini par  $[-\frac{e}{2}; \frac{e}{2}]$  sur  $x$  et par  $[-\frac{\ell}{2}; \frac{\ell}{2}]$  sur  $y$ , en fonction du temps :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (\text{Eq. 9})$$

Dans cette configuration, Crank [9] propose une solution analytique de l'évolution spatiale et temporelle de la concentration  $C$  :

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (-1)^m}{(2n+1)(2m+1)} \exp \left[ -\pi^2 t D \left( \frac{(2n+1)^2}{4e^2} + \frac{(2m+1)^2}{4l^2} \right) \right] \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\times \cos \left[ \frac{(2n+1)\pi x}{2e} \right] \times \cos \left[ \frac{(2m+1)\pi y}{2l} \right]$$

L'intégration de l'équation précédente sur la surface permet de déterminer la masse d'espèce diffusante absorbée par l'éprouvette en fonction du temps,  $M(t)$ , comparé à la masse à l'équilibre  $M_{\infty}$ .

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2}\right)^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 (2m+1)^2} \exp \left[ -\pi^2 t D \left( \frac{(2n+1)^2}{4e^2} + \frac{(2m+1)^2}{4l^2} \right) \right] \quad (\text{Eq. 11})$$

Il est proposé de définir une épaisseur équivalente  $h_{eq}$  telle que la variation de masse dans l'éprouvette de section rectangulaire  $2e \times 2l$  soit équivalente à la variation de masse d'un film infini de demi-épaisseur  $h_{eq}$  en considérant le même coefficient de diffusion. L'équivalence entre le développement limité au premier ordre au voisinage de 0 de (Eq. 8), écrite pour un film de demi-épaisseur  $h_{eq}$ , et le développement limité au premier ordre au voisinage de 0 de (Eq. 11), permet d'écrire la relation suivante :

$$h_{eq} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{e^2} + \frac{1}{l^2}}} \quad (\text{Eq. 12})$$

La (Fig. 7) présente la variation de masse en fonction du temps d'une éprouvette parallélépipédique de section carré dont la longueur est très grande devant les côtés du carré. Cette variation de masse est calculée à partir de 3 modèles différents. Le premier est un modèle unidirectionnel (Eq. 8) avec pour dimension caractéristique  $e = 1 \text{ mm}$ . Le deuxième modèle utilisé est le modèle bidirectionnel (Eq. 11) avec  $e = l = 1 \text{ mm}$ . Enfin le dernier modèle utilisé est le modèle unidirectionnel équivalent (Eq. 8) en utilisant l'épaisseur équivalente définie (Eq.12). Il est montré que le modèle unidirectionnel équivalent est très proche du modèle bidirectionnel. Dans la suite, les résultats des essais de tractions seront alors exprimés en fonction de leur épaisseur équivalente  $h_{eq}$ .

Afin d'affiner l'analyse des courbes, les caractéristiques suivantes sont extraites de celles-ci à savoir le module sécant à 2% de déformation, noté  $E$ , la contrainte maximale atteinte, notée  $Rm$ , et l'allongement au maximum de contrainte, noté  $A$ . Ces résultats sont présentés en fonction du taux d'humidité relative de l'environnement, du temps soumis à cet environnement  $t$  et de l'épaisseur équivalente de l'éprouvette testée  $h_{eq}$  (Fig. 8-10).



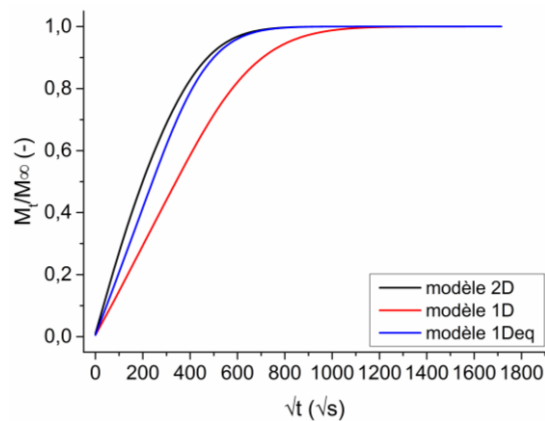


Fig. 7. Comparaison de 3 modèles de diffusion pour  $D=1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$  dans le cas d'une section carré de demi côté 1mm.

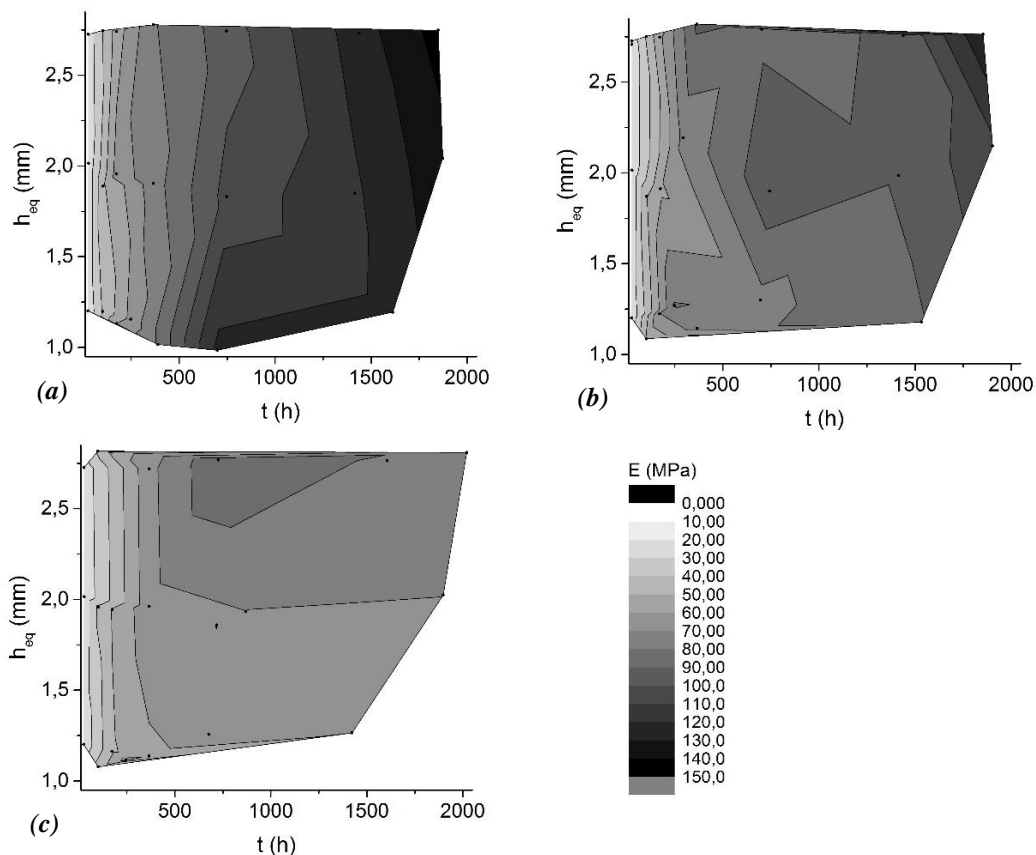


Fig. 8. Evolution de  $E$  pour différents environnements : (a) 5%HR, (b) 50 %HR et (c) 77%HR

La (Fig. 8) montre une évolution rapide du module  $E$  dans les premières heures indépendamment de l'épaisseur et du taux d'humidité de l'environnement. Il s'ensuit une croissance importante et continue, homogène en épaisseur, pour l'environnement le plus sec, une croissance moyenne pour l'environnement intermédiaire, puis pour l'environnement le plus humide, une croissance faible dépendante de l'épaisseur de l'échantillon.

Concernant les courbes présentées (Fig. 9, 10), une augmentation de la résistance à la traction  $Rm$  et une diminution de l'allongement au maximum de contrainte  $A$  sont observées de manière indépendante à l'épaisseur et au taux d'humidité de l'environnement pendant les premiers instants. Par la suite, les variations les plus importantes sont observées pour la condition la plus sèche, à savoir une hausse du  $Rm$  et une baisse du  $A$  toujours de manière indépendante à l'épaisseur. Ces évolutions sont beaucoup moins marquées pour la condition intermédiaire (50%HR). Enfin pour la condition la plus humide (77%HR), un pic du  $Rm$  est observé suivi d'une décroissance variant avec l'épaisseur ainsi qu'une baisse du  $A$ , plus faible que pour les autres conditions, et dépendantes de l'épaisseur.

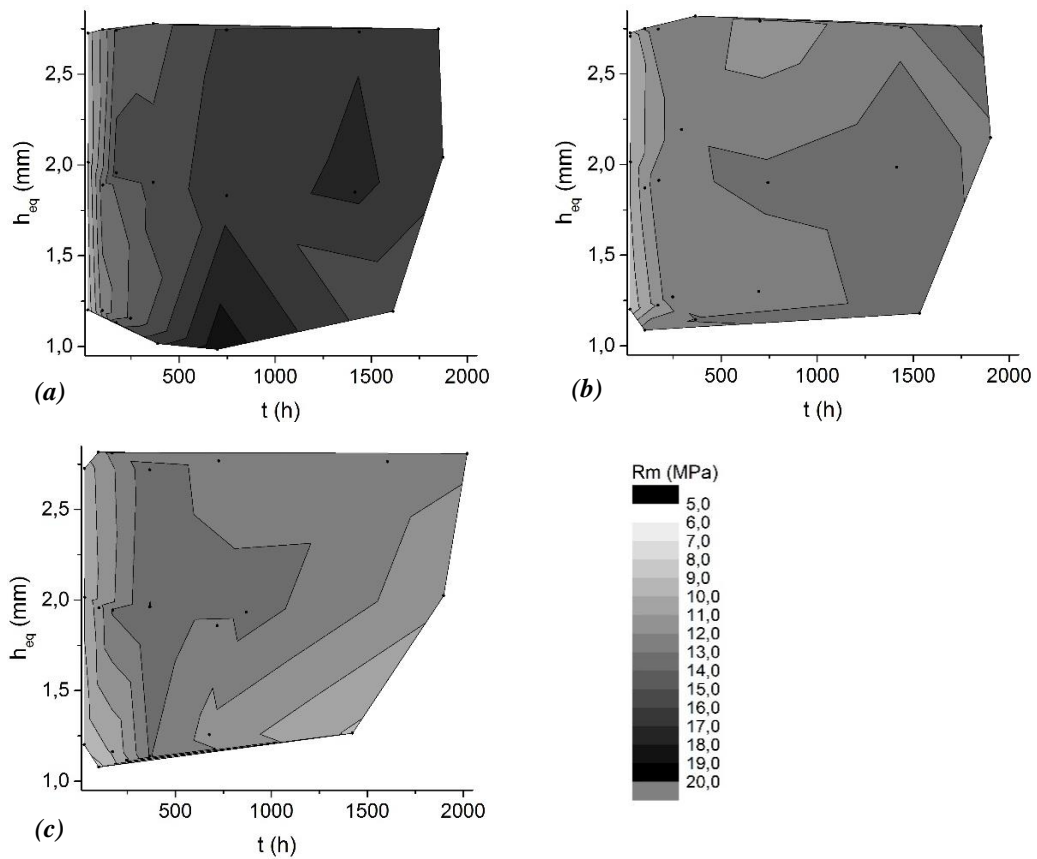


Fig. 9. Evolution de  $R_m$  pour différents environnements : (a) 5%HR, (b) 50 %HR et (c) 77%HR

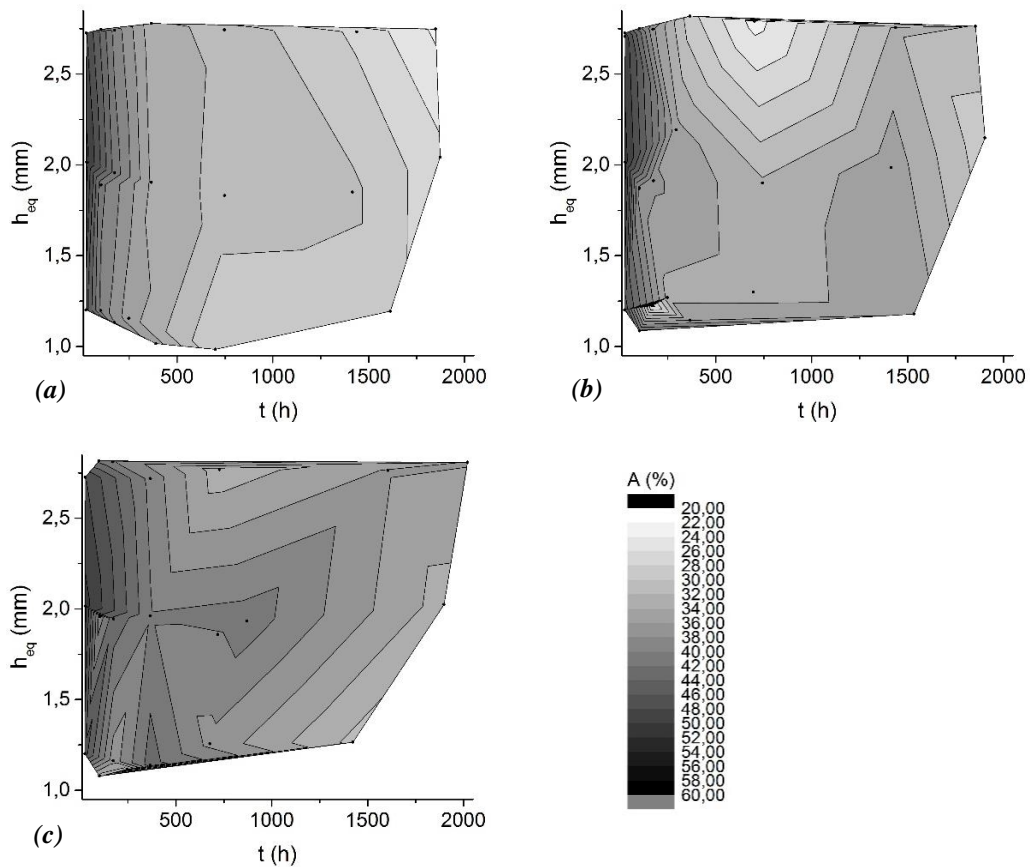


Fig. 10. Evolution de  $A$  pour différents environnements : (a) 5%HR, (b) 50 %HR et (c) 77%HR

Les variations ayant lieu à faible humidité montrent toutes une indépendance à l'épaisseur indiquant un phénomène homogène dans l'épaisseur, que l'on pourrait attribuer *a priori* à la réaction polyol/polyisocyanate. En effet, la réaction de polyaddition formant le polyuréthane est cohérente avec une rigidification du mélange (augmentation de  $E$ ), une résistance  $Rm$  plus importante et une diminution de l'allongement  $A$ .

Les variations ayant lieu à forte humidité ambiante sont nettement dépendantes de l'épaisseur montrant une incidence directe de la diffusion de l'humidité depuis l'environnement sur le comportement global de l'échantillon. Comme énoncé précédemment, l'eau peut réagir avec le polyisocyanate mais également agir sur le vieillissement de la colle. La décroissance observée sur les figures (Fig. 8c) et (Fig. 9c) indique une prépondérance du phénomène qui dégrade les propriétés de la colle, à savoir la plastification. Par rapport aux conditions sèches aux mêmes temps, on observe en effet une baisse du module  $E$ , de la résistance  $Rm$  et une augmentation de l'allongement  $A$ .

Finalement, ces essais mécaniques permettent de montrer la cinétique de polymérisation de la colle à partir de la condition la plus sèche, de montrer l'influence de l'eau sur le vieillissement de la colle grâce à la condition la plus humide mais ne permettent pas de conclure sur la cinétique de réaction eau/polyisocyanate.

#### 4. Conclusion

Afin d'étudier la durabilité des assemblages collés à base de polyuréthane lors de leur mise en œuvre et de leur vieillissement, l'adhésif a été mise en œuvre et soumis à trois environnements avec trois taux d'humidité relative différents. Un suivi gravimétrique a été réalisé et le comportement mécanique a été caractérisé pour les trois environnements ainsi que pour les 3 épaisseurs étudiées (1, 2 et 4 mm). L'analyse des résultats a permis de mettre en avant un comportement de prise en masse dépendant de l'épaisseur. Le comportement mécanique optimal a été observé pour la condition la plus sèche. Pour la condition la plus humide, il a été montré un effet de plastification de l'eau abaissant les propriétés mécaniques. Enfin, afin de conclure sur la différenciation des cinétiques de la réaction polyisocyanate/eau et de la réaction polyisocyanate/polyol, il est nécessaire de réaliser des essais supplémentaires de caractérisation chimique.

#### Références

- [1] M. Bordes, "Etude du vieillissement des liaisons adhésives en milieu marin pour application offshore", Thèse de doctorat, 2009.
- [2] N. Arnaud, "Analyse de l'effet du vieillissement en milieu humide sur le comportement mécanique d'adhésifs en assemblages sous sollicitations multiaxiales", Thèse de doctorat, 2014.
- [3] S. R. Hartshorn, *Structural adhesives - Chemistry and Technology*. 1986.
- [4] J. E. Huacuja-Sánchez, K. Müller, and W. Possart, "Water diffusion in a crosslinked polyether-based polyurethane adhesive", *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 66, pp. 167–175, 2016.
- [5] P. Y. Le Gac, D. Choqueuse, and D. Melot, "Description and modeling of polyurethane hydrolysis used as thermal insulation in oil offshore conditions", *Polym. Test.*, vol. 32, no. 8, pp. 1588–1593, 2013.
- [6] K. Hakala, R. Vatanparast, E. Vuorimaa, and H. Lemmetyinen, "Monitoring water uptake of polyurethanes by in situ fluorescence technique", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 7, pp. 1593–1599, 2001.
- [7] J.-C. Berthier, "am3425 - Polyuréthanes PUR", *Techniques de l'ingénieur*. 2009.
- [8] M. Leroy, J. Renard, and A. Thionnet, "Caractérisation d'une colle structurale polyuréthane", *Materiaux 2010*, 2010.
- [9] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. 1975.
- [10] C.-H. Shen and G. S. Springer, "Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials", *J. Compos. Mater.*, vol. 10, pp. 2–20, 1976.