

SOUTENANCE DE THESE

par **Marisol JI**

Présentation de thèse en vue de l'obtention du
Doctorat en Chimie et physico-chimie des polymères
Ecole Doctorale N° 596 Matière, Molécules, Matériaux

Élaboration et compréhension des propriétés adhésives de joints synthétisés par voie plasma pour l'assemblage métal-élastomère

Thèse présentée et soutenue

le 04 juin 2021 à 10h

Salle des Conseils - UFR Sciences et visioconférence (confidentiel)

à Le Mans Université – UMR 6283

Composition du Jury :

Rapporteurs :	Simon BULOUP Valérie NASSIET	Chercheur – Luxembourg Institute of Science and Technology PRU – Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes
Examineurs :	Pascal BRAULT	DR CNRS – Université d'Orléans
Dir. de thèse :	Fabienne PONCIN-EPAILLARD	DR CNRS - Le Mans Université
Co-dir. de thèse :	Lazhar BENYAHIA	PRU - Le Mans Université

Invités :

Guy AUBERT	Directeur R&D - EFJM
Jorge Arturo SOTO	Chef de projet - Safran

Titre : Élaboration et compréhension des propriétés adhésives de joints synthétisés par voie plasma pour l'assemblage métal-élastomère

Mots clés : polymère plasma, vulcanisation adhésive, suivi rhéologique, tack, pelage

Résumé : Les assemblages métal-élastomère sont largement employés pour des fonctions d'étanchéité et/ou d'amortissement dans divers domaines. Les substrats métalliques sont actuellement enduits d'agents d'adhésion contenant des produits hautement toxiques de façon manuelle et répétitive. Afin de s'affranchir l'utilisation de ces liquides d'enduction, l'objectif de ce projet a consisté à élaborer un joint adhésif par voie plasma pour une bonne tenue mécanique de l'assemblage avec un contrôle des propriétés physico-chimiques à l'interface.

Les joints adhésifs sont synthétisés par polymérisation plasma en mode pulsé et/ou continu à partir de trois précurseurs : l'acétylène (Ac), l'acide acrylique (AA) et l'anhydride maléique (AM). Ils sont étudiés grâce à un plan d'expériences afin de définir les conditions de dépôt les plus fonctionnalisantes et réactives vis-à-vis de l'élastomère lors de sa vulcanisation. La structure chimique du dépôt est dépendante de la puissance, du débit, de la durée du plasma et du temps de post-décharge. La combinaison des dépôts obtenus en mode continu et / ou pulsé permet d'appréhender les mécanismes d'adhésion mis en jeu. Ces couches modèles sont caractérisées en surface (XPS, mouillabilité, AFM) et en volume (IRTF). Bien que de structure proche, il apparaît que la nature chimique du précurseur prévaut sur celle du mode de dépôt.

La deuxième partie consiste en un suivi de la vulcanisation grâce aux mesures rhéologiques de deux assemblages Al – NBR et inox – FKM. La cinétique de vulcanisation des élastomères est indépendante du joint adhésif plasma. La tenue mécanique de l'assemblage a été mesurée via les tests de tack. Cette étude montre que le mécanisme d'adhésion dépend du type d'assemblage et du joints plasma déposé. D'après l'étude des effets physicochimique, chimique et thermodynamique, la cohésion de l'assemblage Al – NBR est interprétée par le mécanisme d'interdiffusion à l'interphase grâce à une faible viscosité du NBR à haute température. L'assemblage inox-FKM est plus dépendant de l'ancrage chimique à l'interface.

Enfin, cette étude de laboratoire a été étendue à un protocole industriel préconisant le test de pelage. Les résultats confirment qu'il est possible d'établir une corrélation entre le pelage et la mesure du tack. Finalement, les joints plasma permettent d'augmenter la tenue mécanique des assemblages métal-élastomère. Certains joints plasma montrent les résultats prometteurs et équivalents aux liquides d'adhésion.

Title : Elaboration and understanding of the adhesive properties of plasma adhesive joints for metal-rubber assembly

Keywords: Plasma polymer, vulcanization bonding, rheology monitoring, tack, peel test

Abstract: Metal-elastomer assemblies are widely used for sealing and/or damping features in various fields. Metal substrates are manually coated with bonding agents containing highly toxic products. In order to substitute the use of these liquids, the aim of this project was to develop an adhesive joint thanks to plasma technology for good mechanical strength of the assembly by controlling the chemical and physicochemical properties at the interface.

Three adhesive joints are synthesized by pulsed or continuous plasma polymerization of three precursors: acetylene (Ac), acrylic acid (AA) and maleic anhydride (MA). The optimization was carried out by design of experiment in order to provide the maximum concentration of reactive functions able to react with the elastomer during its vulcanization. The chemical structure depends on the overall and post-discharge times, the power, the flow rate. The adhesion properties of plasma adhesives were described by combining pulsed or continuous plasma waves. The polymer layers were characterized by XPS, wettability AFM and also by FTIR. Although of similar structure, it appears that the nature of precursor prevails over that of the deposition method.

The second part consists of monitoring the vulcanization using rheological measurements of two assemblies. The vulcanization of kinetic study of FKM and NBR elastomers are independent of the plasma adhesive joint at the interface. The mechanical strength of the assembly is measured by tack test. This study showed that the adhesion mechanism depends on the type of assembly and the plasma joint deposited. Based on the study of physicochemical, chemical and thermodynamic effects, the Al – NBR assembly is dependent on interdiffusion thanks to the low viscosity of NBR at high temperature. The inox-FKM assembly is dependent on the chemical anchoring at the interface.

Finally, the laboratory model is transferred to an industrial protocol using the peel test. The results confirm that it is possible to establish a correlation between those two tests (peeling and tack). Plasma joints increase the mechanical strength of metal – elastomer assemblies, even possible to compare to liquid one.