



HAL
open science

Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre

Marie-Barbara Heman

► To cite this version:

Marie-Barbara Heman. Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre. Physique [physics]. Université du Sud Toulon Var, 2008. Français. NNT : . tel-00348059

HAL Id: tel-00348059

<https://theses.hal.science/tel-00348059>

Submitted on 17 Dec 2008

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.

ACADEMIE DE NICE
UNIVERSITE DU SUD TOULON-VAR

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de

L'Université du Sud Toulon-Var

Spécialité : Chimie et physico-chimie des polymères

par

Marie-Barbara HEMAN

Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre

Soutenue le 23 octobre 2008 à l'ISITV, devant le jury composé de :

M. GARDETTE Jean-Luc, Professeur à l'Université Blaise Pascal Président
M. BALEY Christophe, Professeur à l'Université de Bretagne Sud Rapporteur
M. CHATEAUMINOIS Antoine, Chargé de Recherches CNRS à l'ESPCI..... Rapporteur
M^{me} BERGERET Anne, Professeur à l'Ecole des Mines d'Alès Examinatrice
M. CHAILAN Jean-François, Professeur à l'Université du Sud Toulon-Var Directeur de thèse
M^{me} BELEC Lénaïk, Maître de Conférences à l'Université du Sud Toulon-Var Co-directrice de thèse

M. BOUVART Daniel, Ingénieur ICT, DGA/DET/CEP, Bagnaux Invité
M. DALLIES Eric, Responsable Marketing OCV Renforcements, Chambéry Invité
M. DOUX Thierry, Responsable du Groupe Matériaux à l'AIA-CP, Cuers..... Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire « Matériaux à Finalités Spécifiques » de l'Université du Sud Toulon-Var, sous la direction de M^{me} Belec Lénaiik et M. Chailan Jean-François. Leur remarques avisées et leur disponibilité trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma sincère reconnaissance tant sur le plan professionnel pour m'avoir permis de mener à son terme ce travail de thèse, que personnel pour avoir témoigné à mon égard d'une grande compréhension face à mon choix de participer au programme de l'ABG, « Nouveau Chapitre de la Thèse ». Parenthèse engagée, je remercie M^{me} Echenne-Placa Catherine en qualité de « mentor » pour ses conseils avertis.

Je tiens à remercier M. Doux Thierry, responsable du groupe R&D service maintenance aéronautique de l'Atelier Industriel de l'Aéronautique de Cuers-Pierrefeu pour avoir supervisé ces travaux ainsi les ingénieurs chargés des études matériaux à l'AIA-CP, M^{me} Sabatier Emeline, M. Desserey Sébastien et M^{me} Gayraud Caroline qui se sont succédés à ce poste pour avoir mis à ma disponibilité les enceintes de vieillissement pour les différentes campagnes ainsi que de m'avoir permis de bénéficier des compétences de MM. Alberti Patrick et Santoni Frédérique, chargés du laboratoire d'essais mécaniques de l'AIA-CP qui ont suivi les vieillissement, réalisé la difficile découpe « haltères » des éprouvettes UD de traction ainsi que les essais sens longitudinal correspondant qui nécessitaient un appareillage adapté (mors auto-serrant, capteur de force élevé 5t).

Je remercie également M. Dalliès Eric et M^{me} Ceugnet Claire, qui lui a succédé au poste de directeur R&D chez Owens Corning (OCV Renforcements), initialement Saint-Gobain Vetrotex International (SGVI) pour avoir continué à s'intéresser à l'étude malgré les nombreux changements s'opérant pour eux. Je ne saurais oublier M. Mouret Stéphane, du laboratoire pilote R&D qui a réalisé les composites unidirectionnels par enroulement filamentaire.

Ce projet a été financé par la Délégation Générale pour l'Armement, à ce titre MM. Bouvard Daniel et Masclét Philippe, trouvent ici toute l'expression de ma reconnaissance.

Mes remerciements vont aussi aux rapporteurs, M. Chateauminois Antoine, chargé de recherches à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle et M. Baley Christophe, professeur à l'Université de Bretagne Sud et aux membres du jury, M^{me} Bergeret Anne, professeur à l'École des Mines d'Alès et M. Gardette Jean-Luc, professeur à l'Université Blaise Pascal pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Bien des membres de l'équipe enseignant-chercheur comme le service d'ingénierie des Matériaux (SIM) réalisant des prestations pour les industriels, associé au laboratoire et thésards qui se sont succédés, doivent être remerciés pour m'avoir aidé et supporté, pour l'ambiance amicale qui n'a cessé de régner tout au long de ces trois années passées en leur compagnie. Merci à : Edmond Arnaudo, Jean-Michel Robert, Céline Merlatti et Christophe Périce pour l'équipe SIM ainsi que Emmanuelle Nigrelli, Claire Martin, Christine Bressy, Catherine Branger, Brigitte Gédoux, Brigitte Tanguy, Pascal Carrière, François-Xavier Perrin, Emmanuel Aragon, et le directeur du laboratoire André Margailan puis Gaëlle, Sandra, Elise, Julie, Maryline, Franck et Alexandre.

Je remercie de tout mon cœur ma maman pour son soutien et sa patience. Enfin, je ne voudrais pas manquer d'associer mon mari M. ELÉNGA Geoffroid-Serge pour avoir fait preuve de compréhension et supporter mes humeurs tout au long de ces trois années et pour toutes celles à venir.

Avant-propos

Ce manuscrit est scindé en quatre chapitres possédant chacun leur numérotation de tableaux et de figures propre. Les références bibliographiques sont éditées en fin de chaque chapitre.

Bonne lecture !

Table des matières

INTRODUCTION.....	1
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	4
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	7
I.A. LES MATÉRIAUX COMPOSITES À MATRICES THERMODURES/FIBRES DE VERRE.....	9
I.B. VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE.....	37
CONCLUSION DU CHAPITRE I.	56
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	57
CHAPITRE II : MATÉRIAUX ET TECHNIQUES	67
II.A. TECHNIQUES	69
II.B. CHOIX ET ANALYSE DE NOS MATÉRIAUX	82
CONCLUSION DU CHAPITRE II.	116
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	117
CHAPITRE III : RÉSEAU 3D ET INTERPHASE À L'ÉTAT INITIAL.....	121
III.A. ÉVOLUTION DU RÉSEAU MACROMOLÉCULAIRE DES RÉSINES AUX COMPOSITES	123
III.B. ORGANISATION ET FRONTIÈRE DES INTERPHASES DE NOS SYSTÈMES.....	144
CONCLUSION DU CHAPITRE III.	164
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	165
CHAPITRE IV : VIEILLISSEMENTS HUMIDE ET THERMIQUE.....	169
MÉTHODOLOGIE D'ÉTUDE	171
IV.A. CINÉTIQUE	172
IV.B. EFFETS MACROSCOPIQUES DU VIEILLISSEMENT	188
IV.C. CONSÉQUENCE SUR LA MOBILITÉ MOLÉCULAIRE.....	201
IV.D. SYNTHÈSE DES EFFETS DU VIEILLISSEMENT.....	227
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	236
CONCLUSION GÉNÉRALE	239
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	242
ANNEXES.....	243
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	266

INTRODUCTION

Introduction

L'industrie aéronautique met en œuvre et incorpore de plus en plus de pièces en matériaux composites dans les avions. L'évolution de ces pièces passe par l'accroissement des performances des composites et leur maintien au cours du temps. Or, l'extrapolation à 40 ans (durée de service) des données obtenues à court terme ne peut se faire qu'à partir de la connaissance des mécanismes et cinétiques de dégradation de ces structures, et ceci par l'étude des mécanismes à une échelle appropriée. En effet, les études sur des modèles [1] ou à des échelles microscopiques [2] qui permettent d'accélérer le vieillissement, ou des études en vieillissement accéléré à haute température en immersion [3] ne sont pas concluantes. Il est plus que probable que d'autres mécanismes interviennent et faussent l'interprétation du comportement réel. Par ailleurs, les débouchés industriels des matériaux composites sont étroitement liés à une meilleure connaissance de leur comportement en service. Ceci implique la conservation des caractéristiques fonctionnelles des structures composites soumises à des sollicitations mécaniques et environnementales. Il existe une assez grande diversité d'effets physiques et chimiques aux interactions complexes, néanmoins la dégradation de la zone interfaciale est retenue pour être la cause majeure de la chute des propriétés mécaniques [4]. Une attention toute particulière a été portée ces trente dernières années à l'interface matrice /renfort pour la comprendre, la contrôler et pour la modifier de façon spécifique avec des ensimages de différentes natures [2, 5, 6]. Mais l'étude des interphases in-situ reste limitée par les moyens et les échelles d'analyse.

Ainsi, ce travail de porte sur l'étude de composites unidirectionnels au cours de leur vieillissement humide (VH). Ce travail est une contribution à l'étude des phénomènes physico-chimiques intervenant à l'interface fibre/matrice. Plusieurs objectifs sont visés :

- Que se passe-t-il à l'interphase lors du VH pour que les propriétés se dégradent ?
- Quels sont les mécanismes intervenants ?
- Quel type d'interphase résiste mieux au VH ?

Mais pour répondre à ces interrogations, il est nécessaire d'en élucider d'autres :

- Comment s'organisent et se structurent ces interphases ?
- Quels sont les effets du traitement de surface des renforts ?

La compréhension des phénomènes intervenant à l'interphase lors du vieillissement, permettra d'étendre les résultats à d'autres systèmes utilisés dans le domaine de l'aéronautique, ou tout du moins de posséder des éléments d'appréciation du comportement des interphases lors du vieillissement.

Le comportement des composites est conditionné dès l'état initial par la microstructure de la matrice et de l'interphase. Les performances des matériaux composites résultent des caractéristiques du renfort (nature, géométrie, orientation et fraction volumique) et de celles de la matrice, le principe étant d'associer des propriétés complémentaires. Une caractérisation de chaque constituant et des systèmes composites est donc nécessaire afin de pouvoir séparer leurs contributions respectives à l'état initial, avant de s'intéresser au vieillissement. Outre les propriétés intrinsèques des constituants, il est largement établi que la qualité du couplage entre le renfort et la matrice, donc l'interphase créée, joue un rôle déterminant sur les propriétés finales du composite mais aussi sur leurs évolutions. La démarche que nous proposons pour étudier l'impact du vieillissement sur les composites à renfort fibres de verre ensimées, s'appuie sur l'étude en parallèle de trois systèmes à matrices thermodurcissables avant, pendant et après leur exposition à un environnement chaud et/ou humide. Les matrices choisies sont parmi les plus utilisées dans de nombreux secteurs (aéronautique, marine...). Les résines époxydes sont intéressantes pour leurs excellentes propriétés mécaniques, cependant leur utilisation en environnement humide posent des problèmes quant à leur tenue en service. Par ailleurs, les résines vinylester à motif DGEBA présentent une bonne résistance au vieillissement humide, tout en ayant des propriétés mécaniques proches de celles d'une résine époxy, elles constitueront notre système de référence. Ainsi, deux de nos systèmes sont de nature chimique différente afin de suivre l'influence de la matrice pour des températures de transition vitreuse proches (époxy-aliphatique et vinylester). Pour suivre l'influence de la mobilité moléculaire, le troisième système (époxy-aromatique) présente une température de transition vitreuse beaucoup plus élevée. L'étude de l'état initial et du régime transitoire jusqu'à saturation nous permet de suivre l'évolution des propriétés au cours du vieillissement et donc de mieux interpréter chaque changement de comportement du matériau composite. Le suivi de la mobilité moléculaire repose sur l'utilisation de techniques de caractérisation à différentes échelles, et la connaissance des propriétés mécaniques est déterminante pour estimer les effets macroscopiques du vieillissement. Les différentes conditions d'humidité pour une même température nous permettent de dissocier l'influence de chacun de ces paramètres sur les effets du vieillissement. En outre, l'investigation menée à différentes échelles sur des composites à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre différemment traitées permet de comprendre la formation et la structure de l'interphase. Nous observons les conséquences des traitements de surface et du taux de renfort afin de corréler les résultats de l'organisation des interphases modèles aux mécanismes de vieillissement humide. Notre démarche globale d'étude peut se résumer schématiquement de la manière suivante (*Schéma 1*).

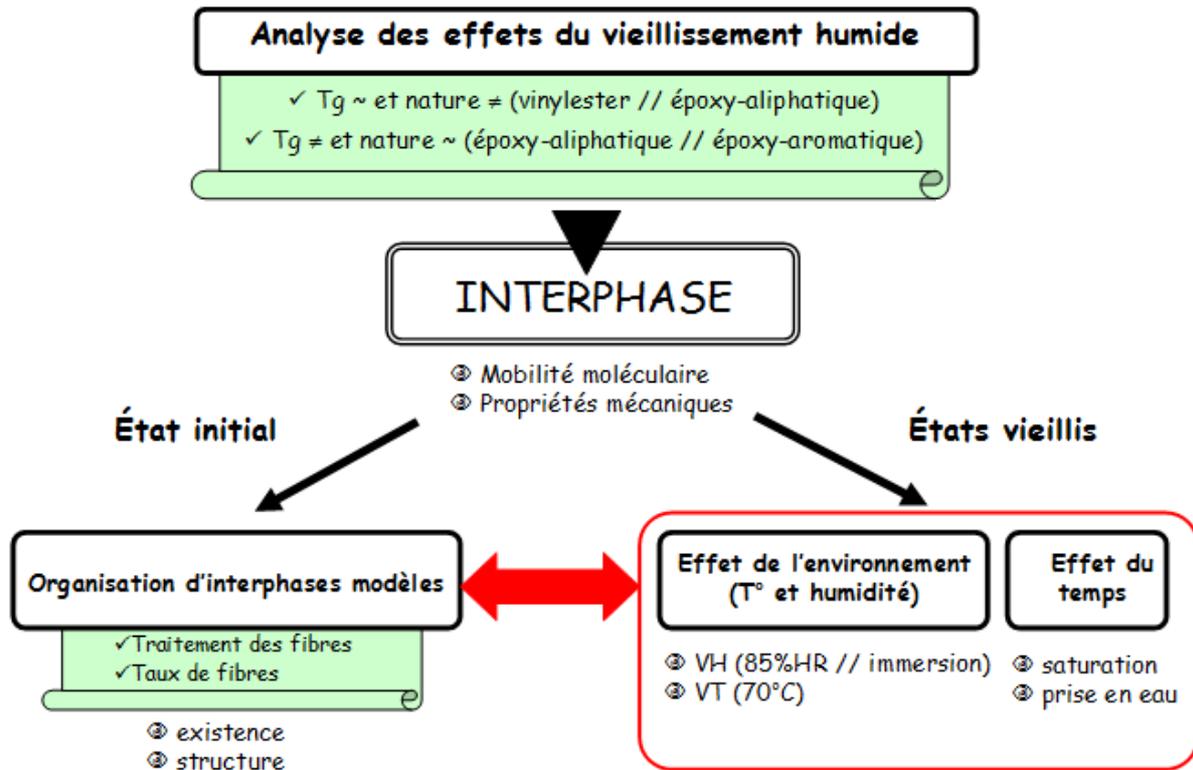


Schéma 1 : Schéma de principe de la stratégie de l'étude

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres en accord avec la démarche évoquée précédemment.

Ainsi, le chapitre I est consacré dans un premier temps à un état de l'art sur les matériaux composites et plus particulièrement sur la formation de l'interphase. Nous décrivons dans un second temps les principaux vieillissements et leur effets, ainsi que les modèles de leur cinétique. Les phénomènes de diffusion des molécules d'eau au sein du matériau et les modifications moléculaires induites par celles-ci sont développés.

Le chapitre II est consacré aux techniques expérimentales et aux différents systèmes étudiés. Les propriétés mécaniques et physico-chimiques des résines et de leurs composites associés sont présentées.

Dans le chapitre III, l'état de mobilité moléculaire de nos matériaux est analysé à différentes échelles. Une étude approfondie de l'influence du taux de renfort et du traitement des fibres sur la formation de l'interphase, nous permet de schématiser l'organisation des interphases ainsi créées.

Enfin, le chapitre IV est consacré au vieillissement. La première étape a été de déterminer les cinétiques d'absorption, avant de s'intéresser aux effets du vieillissement. Il regroupe différentes conditions de vieillissement selon l'humidité (85%HR, immersion et atmosphère sèche) pour une même température (70°C) afin de mettre en évidence à saturation les effets séparés de l'humidité et de la température. Les effets de la prise en eau sont étudiés dans le régime transitoire.

Références bibliographiques

1. Salmon, L., *Etude de la dégradation hydrolytique de l'interface fibre-matrice dans les matériaux composites fibres de verre-résine époxyde*. Thèse de doctorat soutenue à l'ENSAM Paris, 1997.
2. Zinck, P., *De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxydes-fibres de verre au comportement du composite unidirectionnel. Relations entre les échelles micro et macro*. Thèse soutenue à l'INSA de Lyon, 1999.
3. Dewimille, B. et A.R. Bunsell, *Accelerated ageing of a glass fibre-reinforced epoxy resin in water*. Composites, 1983. **14**: p. 35-40.
4. Krawczak, P., *Etude de la contribution de l'interface à la cohésion de composites à matrice organique et fibres de verre*. 1993, Thèse de doctorat soutenue à Lille 1.
5. Ahlstrom, C., *Interface fibre de verre/matrice polyépoxy. Introduction d'une interphase à propriétés contrôlées*. Thèse soutenue à l'INSA de Lyon, 1991.
6. Salmon, L., et al., *Hydrolytic aging of polysiloxane networks modeling the glass fiber epoxy-amine interphase*. Polymer Composites, 1999. **20**: p. 715 - 724.

CHAPITRE I

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	9
I.A. LES MATÉRIAUX COMPOSITES À MATRICES THERMODURES/FIBRES DE VERRE.....	9
I.A.1. Matrices thermodures	9
I.A.1.1. Résine époxyde	10
I.A.1.2. Résine vinylester	12
I.A.2. Renfort : Fibres de verre-E.....	14
I.A.2.1. Production	14
I.A.2.2. Ensimage	15
I.A.2.2.1. Rôle	16
I.A.2.2.2. Formulation.....	16
I.A.3. Interface/interphase	18
I.A.3.1. Ses différentes rôles	18
I.A.3.1.1. Rôle protecteur contre le vieillissement	18
I.A.3.1.2. Transfert de charge	18
I.A.3.1.3. Contraintes thermiques.....	19
I.A.3.2. Modèles de formation de l'interphase.....	19
I.A.3.2.1. Mécanismes d'adhésion.....	19
I.A.3.2.2. Structure : théorie de la liaison chimique	22
I.A.3.2.2.1. Réaction avec le verre	22
I.A.3.2.2.2. Réaction avec la matrice	26
I.A.3.3. Mise en évidence de l'interphase	30
I.A.3.3.1. Réponse globale du composite	30
I.A.3.3.2. Réponse locale.....	35
I.B. VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE.....	37
I.B.1. Différents modes d'action	38
I.B.1.1. Vieillissement chimique.....	39
I.B.1.2. Vieillissement physique	40
I.B.1.3. Vieillissement osmotique	41
I.B.1.4. Vieillissement humide des fibres	42
I.B.2. Modèles de diffusion.....	43
I.B.2.1. Fick.....	43
I.B.2.2. Langmuir	45
I.B.2.3. Interface diffusive	45
I.B.2.4. Ecart aux modèles	46
I.B.2.4.1. Expériences	46
I.B.2.4.2. Idées préventives.....	46
I.B.3. Différentes approches des mécanismes du vieillissement	47
I.B.3.1. Approche « volumique »	47
I.B.3.2. Approche « structurale »	47
I.B.3.3. Approche « interactionnelle »	49
I.B.4. Effets de l'eau sur les réseaux.....	51
I.B.4.1. Evolution de Tg.....	51
I.B.4.1.1. Plastification – Lois Tg humide	51
I.B.4.1.2. Réticulation secondaire ou post-réticulation	53
I.B.4.2. Gonflement.....	54
I.B.4.3. Evolution des propriétés mécaniques	55
CONCLUSION DU CHAPITRE I.	56
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	57

Chapitre I : Bibliographie

I.A. Les matériaux composites à matrices thermodures/fibres de verre

Les caractéristiques d'un composite dépendent de celles de ses constituants que sont la matrice et le renfort ainsi que leur synergie. Contrairement aux constituants qui peuvent faire l'objet d'un cahier des charges et être soumis chacun à des contrôles précis, l'interface, issue de leur interaction, ne peut être analysée qu'après mise en œuvre du composite et « in-situ ». L'association de la meilleure fibre et de la meilleure résine ne peut garantir que la meilleure interface en résultera. Inversement, une performance médiocre du composite ne peut pas toujours lui être attribuée si les constituants à l'origine ne donnent pas entière satisfaction. L'étude de l'interface passe tout d'abord par le choix des différents matériaux constitutifs.

Dans un composite chacun des constituants a une fonction bien spécifique :

- la matrice apporte la cohésion au matériau en répartissant les efforts appliqués au composite sur toutes les fibres,
- le renfort apporte la résistance mécanique, la structure étant conçue pour que l'essentiel des contraintes soit supporté par les fibres,

Ce transfert des contraintes se fait à travers une zone de contact qui est, suivant l'échelle considérée, bidimensionnelle (interface) ou tridimensionnelle (interphase).

Nous nous intéressons dans notre étude aux matériaux composites à matrice thermodurcissable renforcée de fibres de verre. Nous détaillons dans cette partie les caractéristiques des différents constituants, matrice, renfort et ensimage, et nous précisons leur procédé d'élaboration.

I.A.1. Matrices thermodures

Lors de la réticulation, les résines thermodurcissables deviennent infusibles et insolubles par réactions chimiques exothermiques irréversibles. Du point de vue du comportement à long terme, il convient de distinguer les matrices susceptibles de réagir chimiquement avec l'eau, en particulier celles qui comportent des groupements esters hydrolysables dans leur chaîne (les polyesters insaturés, les vinylesters, les époxydes réticulés par les anhydrides d'acide) des matrices non réactives vis-à-vis de l'hydrolyse telles que les époxydes réticulées par des amines.

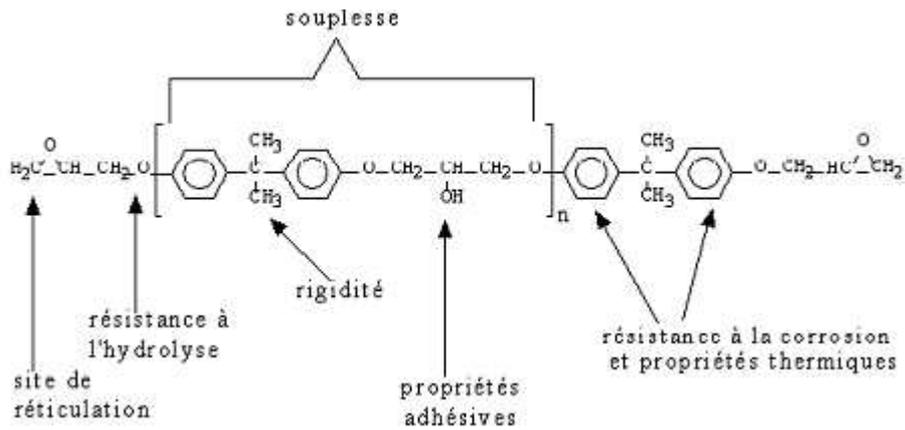


Figure I-2 : Relation structure-propriétés [4]

Un durcisseur vient ensuite réagir avec la résine pour former un réseau tridimensionnel selon le mécanisme qui suit (Figure I-3). Il est à noter que les deux groupes époxydiques qui subsistent sont amenés à réagir avec d'autres amines, et l'on conçoit que les liaisons vont se développer dans les trois directions de l'espace. La réaction de réticulation est exothermique.

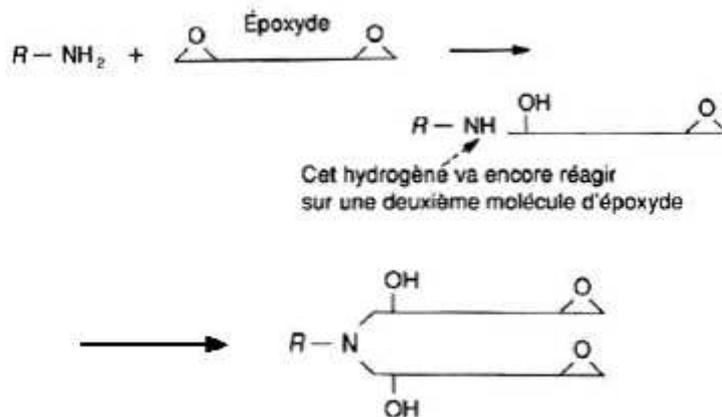


Figure I-3 : Mécanisme de réticulation avec les amines [5]

Comme on a affaire à une réaction de polyaddition, le retrait est minime. L'absence de post-retrait et la faible absorption d'eau assurent une stabilité dimensionnelle à ce type de résine. Les avantages conférés aux résines après réticulation avec ces durcisseurs aromatiques sont une bonne tenue en température, de bonnes propriétés mécaniques et une excellente résistance chimique. De plus, l'ouverture du cycle oxirane aboutit une fonction hydroxyle polaire qui confère une excellente mouillabilité à la résine sur de nombreux supports, et en particulier le verre.

Le problème principal lié à l'utilisation des durcisseurs, réside dans leur faible solubilité avec la résine. A l'issue de la réticulation, une fraction du durcisseur amine peut ne pas avoir réagi au sein du réseau tridimensionnel formé et reste piégée sous forme de grains solubles dans les solvants polaires tels que l'eau et les alcools : c'est le phénomène de lixiviation. Par ailleurs ces durcisseurs sont

susceptibles de s'hydrolyser et d'augmenter le pH du milieu, d'où la nécessité de contrôler le pH des milieux de vieillissement.

Les matrices polymères époxy-amine ne peuvent donc pas subir d'hydrolyse mais sont quand même physiquement réactives vis-à-vis de l'eau, elles sont susceptibles d'être plastifiées et gonflées par l'eau absorbée.

I.A.1.2. Résine vinylester

Les résines vinylesters se rapprochent des résines polyesters dans leur mode de polymérisation radicalaire, mais leurs caractéristiques sont plus proches de celles des résines époxydes. On pourrait les appeler « résines époxyvinylesters » afin de bien accentuer les similitudes entre ces deux familles. Le comportement des résines vinylesters en présence d'eau est tout à fait différent de celui des polyesters insaturés. Dans le cas de ces derniers, il a été montré que la dégradation hydrolytique s'accroît avec la concentration en fonctions esters et en chaînes pendantes dans le réseau. Considérant ces deux facteurs, on comprend l'intérêt des résines vinylesters qui, en principe, sont exemptes d'extrémités de chaînes et présentent une concentration en ester relativement basse. La résine vinylester à des motifs DGEBA (*Figure I-4*) est réputée pour sa résistance au vieillissement humide et présente une Tg relativement basse.

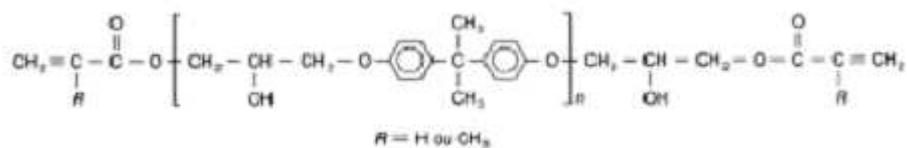


Figure I-4 : Résine vinylester bisphénolique [7]

Ces résines résultent de la polycondensation d'un acide carboxylique (acrylique ou méthacrylique) sur une résine époxyde (*Figure I-5*) donnant le prépolymère vinylester qui est réticulé par un monomère vinylique copolymérisable, le styrène [7].

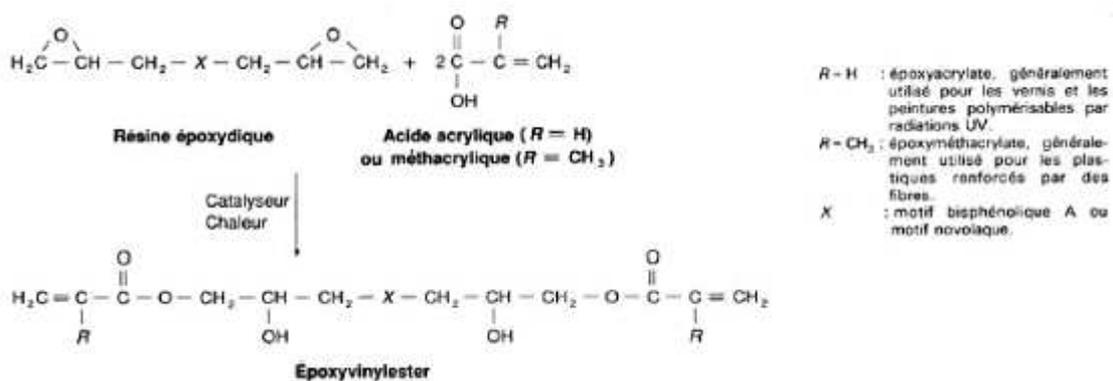


Figure I-5 : Réaction d'obtention d'un époxyvinylester [7]

La réticulation des vinylesters est une réaction de copolymérisation radicalaire entre les insaturations du prépolymère vinylester et celles du monomère vinylique, le styrène jouant le rôle de diluant qui conduit à un réseau tridimensionnel. Le processus de polymérisation est constitué de trois réactions, deux d'homopolymérisation du styrène et du prépolymère, et une réaction styrène-méthacrylate. Elles sont réparties en trois phases. Avant la gélification, on distingue principalement une homopolymérisation du prépolymère pour former des microgels avec une faible consommation du styrène. Le réseau vinylester se forme ensuite, et à l'approche de l'état vitreux, seules les molécules de styrène peuvent encore diffuser pour réagir entre elles et former du polystyrène [7, 8]. La polymérisation des résines vinylesters étant un mécanisme radicalaire catalysé, le système catalytique se compose d'un peroxyde organique qui initie la réaction radicalaire, d'accélérateurs et d'inhibiteurs. Les résines vinylesters passent par un état intermédiaire de gélification atteint rapidement. Les formulations présentent une grande flexibilité permettant d'adapter les temps de gel et/ou l'exothermie de la réaction. Ces résines possèdent une grande facilité de mise en œuvre, puisque la réticulation s'effectue à température et pression ambiantes [9].

Les matrices vinylesters bisphénoliques sont un excellent compromis entre les propriétés mécaniques, la résistance chimique et le prix de revient, ce qui fait qu'elles sont couramment utilisées dans l'industrie (*Figure I-6*). Les insaturations en bout de chaîne très accessibles accroissent la réactivité, conduisant à très **peu de doubles liaisons résiduelles sensibles à l'hydrolyse** et à l'oxydation. Le groupement ester, qui fait l'objet de la plupart des attaques chimiques, n'étant pas présent dans le motif, est donc en proportion moindre que dans les polyesters insaturés. De plus, le groupement méthyle crée un encombrement stérique qui le protège. **Les groupements hydroxyles assurent un bon mouillage, ainsi qu'une bonne adhésion par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes**. Ceci contribue à la résistance chimique en améliorant l'interface. Enfin, les cycles aromatiques du noyau bisphénolique, par leur grande stabilité chimique ainsi que par l'important encombrement stérique qu'ils engendrent, recréent les propriétés de résistance chimique caractéristiques des résines époxybisphénoliques [7]. Par contre, un retrait important est observé [8].

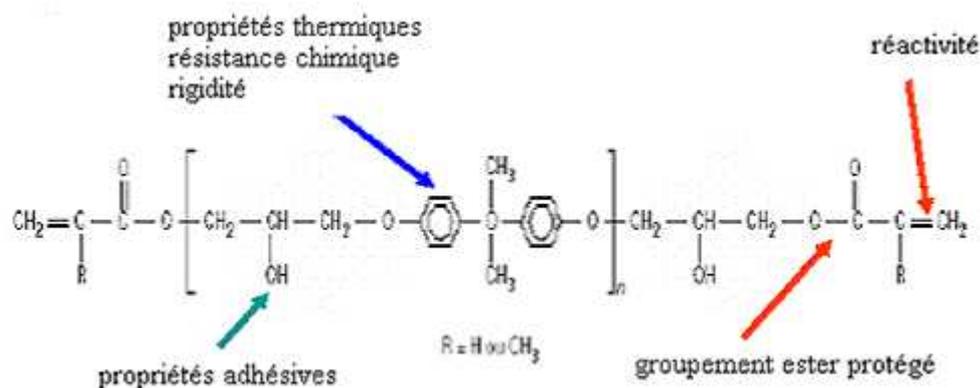


Figure I-6 : Relation structure – propriétés

I.A.2. Renfort : Fibres de verre-E

En raison de leur relative facilité de fibrage, de leurs propriétés mécaniques intéressantes et de leur coût modéré, les fibres de verre-E sont les plus diffusées.

I.A.2.1. Production

La composition chimique du verre-E est celle d'un borosilicate d'alumine à faible taux d'alcalin (*Tableau I-1*). Les réseaux tétraédriques de silice, agent vitrifiant, constituent la structure du matériau. Cette structure est modifiée par l'introduction d'autres oxydes dont le rôle est d'abaisser la température de fusion (B_2O_3 , CaO , ...), d'améliorer les propriétés mécaniques (Al_2O_3) ou de lui conférer des propriétés particulières comme diélectriques (B_2O_3).

SiO_2	52-62%
Oxydes alcalins (Na_2O , K_2O)	<2%
Oxydes alcalino-terreux (CaO , MgO)	16-30%
B_2O_3	0-10%
Al_2O_3	11-16%
TiO_2	0-3%
Fe_2O_3	0-1%
HF	0-2%

Tableau I-1 : Compositions en oxydes du verre-E [10]

Le procédé de fabrication des fibres (*Figure I-7*) est dit de fusion directe, le mélange vitrifiable alimente les filières d'où sont étirés à grande vitesse les filaments puis refroidis. Les filaments sont assemblés en mèches et enroulés afin de former des pelotes, appelées *rovings*. Le nombre de monofilaments N assemblés en parallèle et sans torsion ainsi que leur diamètre ϕ définissent la masse linéique (ou titre) du fil de base (*Équation I-1*).

$$\text{Équation I-1 : Titre} = 2.10^{-3} N \phi^2 \text{ (pour le verre-E)}$$

L'unité de la masse linéique est le tex : $1 \text{ tex} = 10^{-6} \text{ kg.m}^{-1} = 1 \text{ g.km}^{-1}$.

Il est à noter qu'un ensimage est appliqué à la surface des fibres directement après leur sortie de filière. En effet, l'ensemble des filaments de verre nus n'est pas utilisable directement pour de nombreuses raisons (absence de cohésion, sensibilité du verre à l'abrasion et à l'attaque de l'eau ainsi que création de charges électrostatiques). Afin de remédier à ces défauts et de donner certaines propriétés, un ensimage est déposé à la surface des filaments de verre. Ce procédé permet d'obtenir des fibres continues de diamètre contrôlé par le réglage des diamètres des filières et les températures de fibrage, et par la vitesse d'étirage et la vitesse de refroidissement [10-12].

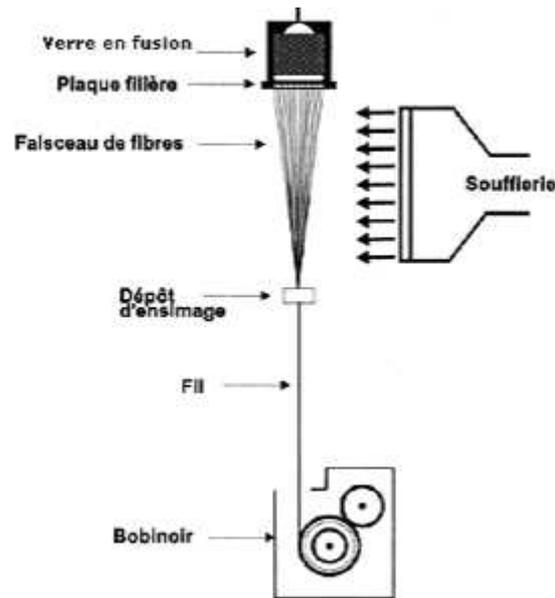


Figure I-7 : Schéma du procédé de fibrage

Les propriétés mécaniques du verre E sont communément mesurées sur monofilaments prélevés en sortie de filière (fibres vierges) (Tableau I-2) [13].

Masse volumique ρ_f	2.60 g/cm³
Module de Young E_f	73000 MPa
Contrainte à rupture σ_f	3400 MPa
Allongement à rupture ε_f	4,5%
Coefficient de poisson ν_f	0,22

Tableau I-2 : Caractéristiques mécaniques du verre E sur monofilaments [13]

Les valeurs du tableau indiquées en gras seront utilisées pour le calcul de la porosité et de la fraction volumique ainsi que pour le calcul des modules. Les valeurs sont données pour les monofilaments. Cependant, ils vont être soumis à différentes sollicitations mécaniques par la suite, ce qui réduit les données à rupture initiales [14]. Notons que la contrainte à rupture d'un fil imprégné dans un composite n'est plus que de 2400 MPa.

Il est intéressant de noter également que les fibres de verre conservent leurs caractéristiques mécaniques jusqu'à des températures assez élevées de l'ordre de 200°C pour le verre-E ; ainsi ces fibres sont bien adaptées pour le renforcement des résines à tenue thermique élevée.

I.A.2.2. Ensimage

Les fibres subissent un traitement de surface, l'ensimage, destiné à empêcher la rupture pendant leur mise en œuvre et à améliorer l'adhésion de la résine choisie. Les ensimages commerciaux universels

contiennent majoritairement des agents filmogènes à base d'oligomères époxydes ainsi que des agents couplants silane compatibles avec les matrices.

I.A.2.2.1. Rôle

Les principales fonctions de l'ensimage sont de protéger le filament de verre de l'abrasion tout au long des différentes étapes d'élaboration du renfort et d'assurer la cohésion des filaments pour assurer l'intégrité du fil de base. Mais il assure aussi un rôle lors de la mise en œuvre des composites, améliorant la mouillabilité des fibres, leur raideur et les propriétés antistatiques entre autres.

Rappelons que l'intérêt majeur de l'ensimage est d'assurer la compatibilité entre le verre et la matrice pour obtenir les meilleures performances du composite avant et après vieillissement (tenue à l'eau, en température...).

I.A.2.2.2. Formulation

Pour remplir toutes ces fonctions, les formulations d'ensimage propres à chaque fabricant et maintenues secrètes, ont toutes comme principaux constituants :

- Des agents filmogènes collants qui permettent d'assurer la cohésion des filaments et favorisent l'imprégnation par la matrice. Ils sont choisis pour être compatibles avec la matrice polymère prévue. Ils assurent, avec le lubrifiant, une protection des fibres contre l'abrasion.
- Des agents couplants ou pontants qui permettent d'établir des liaisons fortes entre la fibre et la résine (Cf. théorie de la liaison chimique), tout en assurant la protection contre les actions du vieillissement telles que l'attaque par l'eau. Ce sont des organosilanes.
- Des agents lubrifiants qui favorisent la répartition de l'ensimage et surtout apportent protection et lubrification des fibres. Ce sont des tensioactifs.
- Dans certains cas, des antistatiques dont le rôle est d'éliminer les charges électrostatiques, des antimoussants ... [15-18].

Gorrowsa & al [19] ont examiné des brevets américains [20-25] pour déterminer les agents employés et leurs proportions ; à titre indicatif, ils donnent la proportion relative de chaque constituant d'un ensimage type pour des fibres de verre utilisées avec des résines thermodurcissables (*Figure I-8*). L'élément principal de l'extrait sec est l'agent filmogène. Plusieurs études sur les fibres de verre ensimées commerciales ont été menées mais celles avec les constituants des ensimages connus sont très peu nombreuses [19, 26].

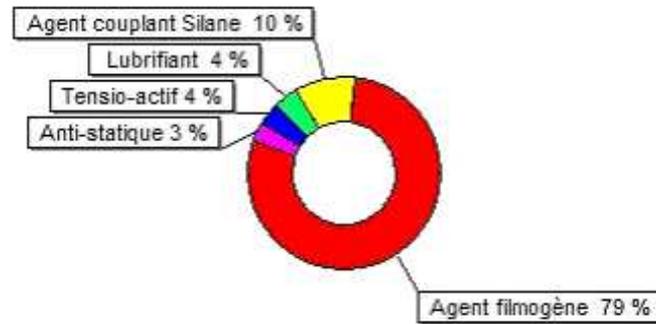


Figure I-8 : Composition typique de l'ensimage de fibre de verre

Certains additifs présents ont des fonctions multiples et même antagonistes comme par exemple l'agent couplant et le lubrifiant.

Par ailleurs, pour des raisons liées au procédé de fibrage, les ensimages doivent nécessairement former une émulsion aqueuse. Dans les quelques millisecondes de formation et de refroidissement, les fibres de verre sont recouvertes de l'ensimage généralement par contact avec un applicateur circulaire portant une couche du mélange aqueux d'agents couplants, de lubrifiants, de polymères émulsionnés... L'eau est couramment employée dans de grands volumes de relativement grande pureté pour différents rôles. Le principal est de refroidir les fibres, mais elle agit aussi en tant qu'élément porteur pour l'ensimage [10, 11]. La quantité (extrait sec) déposée à la surface des fibres est très faible, généralement de 0,2 à 2% en masse des fibres [27, 28] d'où l'importance du liquide vecteur dans le processus de fabrication. De plus, Liao [29] a montré par analyse IRTF que le pH de la solution aqueuse de traitement affecte de manière significative la liaison interfaciale.

De nombreuses études rapportent que **la distribution de l'ensimage n'est pas uniforme dans les trois dimensions** (Figure I-9) [19, 27, 28] ; et que son épaisseur dépend du diamètre des fibres.

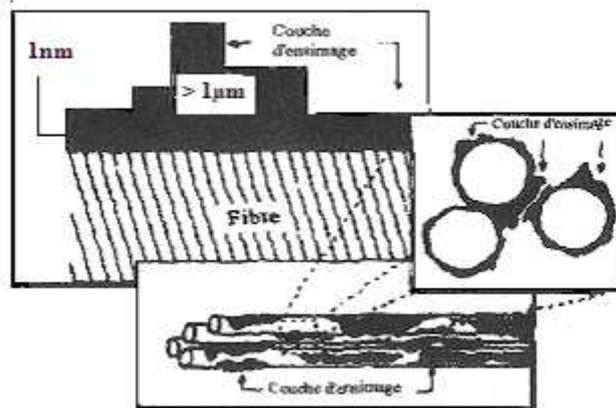


Figure I-9 : Schéma de la couche d'ensimage déposée sur des fibres de verre commerciales [19]

Gorowara & al [19] ont déterminé l'épaisseur de l'ensimage des fibres à partir du taux d'ensimage massique de 0,5-0,8% obtenu par perte au feu, ce qui implique une épaisseur moyenne de 50-80 nm

pour des fibres de 16,9 μm de diamètre. Dans l'étude menée par Onard [30] sur l'influence du mode de séchage de l'ensimage de fibres de verre-E dans des composites unidirectionnels époxy/amine, une répartition hétérogène de l'ensimage a été montrée, ce qui influe sur l'épaisseur de l'interphase.

I.A.3. Interface/interphase

Bien que la caractérisation de l'interphase apparaisse délicate, la prise en compte de cette région s'avère indispensable pour une meilleure compréhension du comportement des composites. Plusieurs propriétés du matériau composite lui sont attribuées. Les rôles de l'interphase sont présentés dans cette partie. Nous exposons les principales causes physiques, chimiques et mécaniques au développement de cette phase. Nous aborderons principalement deux modèles :

- le modèle mécanique de Théocaris [31, 32] qui propose d'utiliser les propriétés de l'interphase nommée mésophase [33] pour décrire quantitativement l'adhésion entre fibres et matrice,
- un modèle issu de l'analyse physico-chimique où Plueddemann [34] suggère que l'interpénétration peut être un facteur important dans les mécanismes d'adhésion.

I.A.3.1. Ses différentes rôles

I.A.3.1.1. Rôle protecteur contre le vieillissement

L'interphase assure la continuité physique dans le matériau pour empêcher la formation de porosités ou l'accumulation d'humidité et protéger l'une ou l'autre des phases. Les fissures peuvent être déviées ou stoppées et l'humidité arrêtée par l'ensimage pour éviter la corrosion des fibres de verre. Selon la théorie du couplage, une partie de l'aptitude d'un silane à améliorer la résistance en milieu humide est attribuée à la formation de liaisons chimiques hydrolytiquement stables -Si-O-Si- avec le verre, évitant ainsi l'infiltration de l'eau entre fibre et matrice. **Les agents de couplage silanes forment une interface résistante à l'eau entre le polymère organique et le substrat inorganique, étant capables de réagir et d'interagir avec le substrat et le polymère [35].**

I.A.3.1.2. Transfert de charge

Le chargement subi par le composite est transféré au renfort au niveau de l'interface, le rôle des fibres étant de supporter la majeure partie de la contrainte et la matrice étant là pour répartir les efforts. Le transfert de charge, prépondérant pour les performances finales du composite, est généralement évalué par des tests micromécaniques consistant à étudier une fibre unique enrobée de matrice. L'objectif de ces essais est de différencier l'efficacité d'un traitement de surface, d'un ensimage ou leur rôle [36]. Il faut néanmoins retenir qu'une amélioration de l'adhésion interfaciale ne suffit pas à optimiser le transfert de charge à l'interface. Ainsi, des liaisons interfaciales fortes engendrent certes des composites à haute rigidité et haute résistance statique mais contribuent également à une faible

ténacité et une faible tenue en fatigue. L'introduction de liaisons faibles ou d'une interphase souple peut permettre d'accroître l'absorption d'énergie à l'interface fibre-matrice. Un compromis entre ces deux aspects doit être trouvé par le choix par exemple d'un agent couplant approprié [37].

I.A.3.1.3. Contraintes thermiques

L'origine des contraintes résiduelles est double. Elles proviennent d'une part de la différence de coefficients de dilatation thermique du renfort et de la résine ; d'autre part, du retrait de la matrice qui contribue à une concentration de ces contraintes au niveau de l'interface. Les contraintes résiduelles interviennent sur le plan mécanique par la création d'une zone de matrice perturbée. Elles vont effectivement modifier le comportement de la zone interfaciale, car cette dernière sera soumise à ces contraintes internes. En outre, ces contraintes sont parfois suffisantes pour produire des microfissures, même en l'absence de contraintes externes.

L'interphase se formant au cours du procédé même d'élaboration du composite, le contrôle de ce procédé est d'importance majeure pour la qualité du composite. La contamination des surfaces, les phénomènes de diffusion, les gradients thermiques, ... sont autant de paramètres qui influent sur la constitution de l'interface. Celle-ci peut être le lieu où se concentrent les défauts de toutes sortes : porosité et humidité, gradients de contrainte ou de composition. L'ensimage favorisant l'adhésion entre les phases est à l'origine de l'interphase. Sachant que la morphologie des composites, et en particulier l'état de dispersion des renforts dans la phase organique, est conditionnée par l'intensité des interactions entre constituants, l'ensimage contrôle donc l'architecture finale du matériau composite. Afin de pouvoir qualifier cette adhésion, il est nécessaire de connaître les phénomènes physico-chimiques qui prennent naissance aux interfaces.

I.A.3.2. Modèles de formation de l'interphase

Le mouillage est un des phénomènes importants intervenant lors de la première étape de mise en œuvre du composite. Cela est obtenu seulement si la résine n'est pas trop visqueuse, mouillant la surface du renfort et provoquant une diminution de l'énergie libre de surface du système. Une fois le renfort mouillé par la matrice, la liaison peut se faire. Le type d'adhésion varie d'un système à l'autre et est souvent la somme de plusieurs mécanismes opérant en même temps.

I.A.3.2.1. Mécanismes d'adhésion

Rappelons les cinq théories différentes de l'adhésion généralement rencontrées [38]. Les différents types de liaisons décrites sont présentés sous forme de schéma (*Figure I-10*).

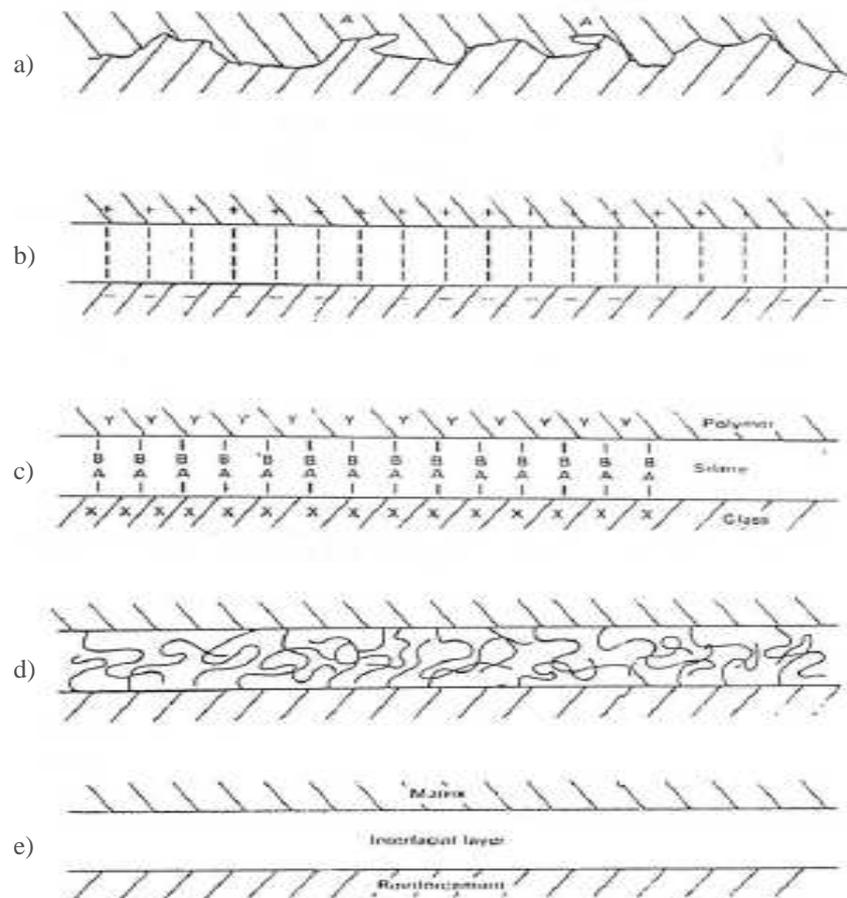


Figure I-10 : Mécanismes de liaisons interfaciales : a) adhésion mécanique, b) interactions électrostatiques, c) liaisons chimiques, d) interpénétration, e) couche interfaciale formée par interdiffusion

❖ Adhésion thermodynamique

Cette théorie suppose que l'adhésion résulte de la mise en contact de deux matériaux et implique des forces de surface qui se développent entre eux-ci ; ainsi un bon mouillage est essentiel. Ce mécanisme d'adhésion implique les forces interfaciales secondaires (Van der Waals et acide-base). L'adhésion aux fibres de verre par des interactions acido-basiques a été citée entre les sites de la surface des fibres de verre, l'agent couplant et le polymère [39, 40]. Nardin & Schultz [39] ont montré l'importance du rôle joué par les interactions acido-basiques sur le comportement mécanique de l'interface et notamment sur sa résistance au cisaillement (relation linéaire). Fowkes & al [40] ont observé l'interaction entre l'agent couplant et la résine comme une interaction acide/base à la surface. Les traitements des fibres de verre-E par des agents couplants silanes ont réduit l'accessibilité des sites basiques du verre-E mais ont doublé leur résistance par rapport à celle des fibres non-traitées. Ils ont mis en évidence un recouvrement incomplet de la surface par les agents couplants amino-silanes. De plus, les groupes amines devraient avoir des chaleurs d'interaction acide-base plus importantes que celles observées. Fowkes & al. suggèrent que les amines réagissent avec le dioxyde de carbone pour

former des sels de carbonate d'ammonium (base faible). Cela a été confirmé par des analyses XPS des surfaces dans cette étude et par IRTF dans d'autres études [41, 42].

❖ Liaisons chimiques

La théorie de la liaison chimique suggère que des liaisons chimiques peuvent se former à l'interface. La théorie de la liaison chimique est la plus couramment évoquée et elle est particulièrement adaptée pour les composites renforcés de fibres de verre ensimées. La présence de l'ensimage, en particulier l'agent de couplage organosilane, crée des liaisons chimiques. Des études XPS et SIMS [43, 44] combinées avec une procédure d'extraction ont mis en évidence la formation de la liaison chimique entre l'agent de couplage aminosilane, les fibres de verre et l'époxy simultanément.

❖ Ancrage mécanique

L'adhésion est plus ou moins bonne selon l'état de surface du substrat, en particulier, la rugosité facilite l'ancrage mécanique. Dans le cas de cette théorie, comme les fibres de verre ont un état de surface lisse à l'échelle du micromètre observé par microscopie à force atomique (AFM) [45], ce mécanisme est probablement insignifiant.

❖ Diffusion : "Interdiffusion"

Cette théorie requiert la diffusion mutuelle des molécules polymères à l'interface. Les molécules des polymères doivent être capables de mouvements (être non liées) et aussi être compatibles. Pour décrire le phénomène d'auto-diffusion des polymères, plusieurs théories ont été proposées dont l'enchevêtrement et la reptation. La théorie d'un réseau interpénétré est un mécanisme important s'ajoutant à la théorie de la liaison chimique. Bien qu'à l'évidence le phénomène d'interdiffusion existe pour les polymères mobiles et compatibles, la théorie de la diffusion a ses limites quand les polymères ne sont pas compatibles ou que les mouvements des chaînes sont contraints (degré de réticulation élevé, structure cristalline dans le cas des thermoplastiques ou sous la température de transition vitreuse T_g).

❖ Interactions électrostatiques

La théorie électrostatique est basée sur l'établissement de forces électrostatiques à l'interface formant une double couche électronique ayant pour résultat l'adhésion. Ces forces comptent alors pour la résistance interfaciale.

En conclusion, l'adhésion interfaciale se résume en trois catégories : chimique, physique et mécanique [46]. La théorie la plus répandue pour expliquer la formation de cette région interfaciale est la théorie de liaisons chimiques que nous détaillons ci-après.

I.A.3.2.2. Structure : théorie de la liaison chimique

La structure de l'interphase est liée au mode d'action de l'agent de pontage organosilicié R-Si(X)₃ difonctionnel, utilisé dans les ensimages. Les molécules d'organosilanes possèdent donc deux sites réactionnels. D'une part, le groupement alkoxy hydrolysable X est capable de réagir avec la surface minérale et ainsi lors de l'hydrolyse, former des silanols qui peuvent créer des liaisons siloxanes Si-O-Si (liaisons covalentes) ou hydrogène avec les silanols de la surface du verre. D'autre part, le groupement fonctionnel organique R compatible avec la résine, favorise la création de liaisons avec la matrice par réactions chimiques ou par la formation d'un réseau interpénétré. En fonction des matrices, il est soit méthacryl ou vinyl avec une matrice vinyl, soit amine ou époxy avec une matrice époxy. Les organosilanes sont capables de créer des interactions stables aussi bien avec la matrice polymère qu'avec la surface du verre. L'organosilane le plus commercialisé aujourd'hui est un alcoxysilane avec une amine primaire, le γ -AminoPropyltriéthoxySilane (γ -APS).

I.A.3.2.2.1. Réaction avec le verre

❖ Théorie de la monocouche

Les réactions des silanes sur les surfaces de verre se déroulent en quatre étapes. Dans un premier temps, une réaction d'hydrolyse des groupements X a lieu, suivie d'une condensation des oligomères sous forme de polysiloxane, puis de la formation des liaisons hydrogène entre les oligomères et les groupements OH du substrat en verre. En dernier lieu, la molécule est liée au substrat par liaison covalente (la liaison siloxane) et il y a départ d'eau simultanément lors du séchage : c'est la condensation des silanols de l'organosilane avec le verre pour former un réseau siloxane [47]. Ce mécanisme théorique est présenté ci-dessous (*Figure I-11*) [48].

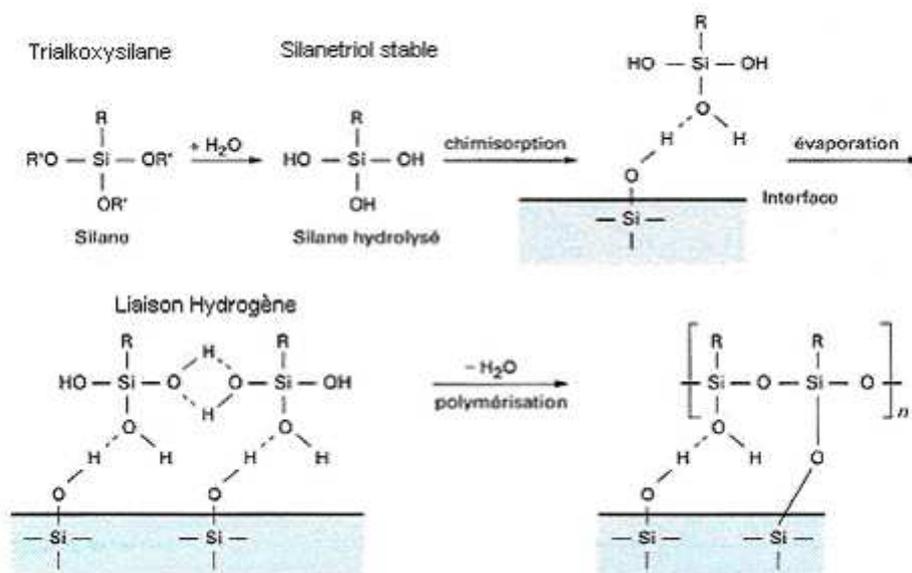


Figure I-11 : Mécanisme réactionnel du silane à la surface du verre [48].

Lorsque l'organosilane entre en contact avec le verre, l'interaction initiale est une interaction physique réversible (liaisons H). La molécule physisorbée peut être désorbée de la surface. Cette interaction, comme on l'a vu, fait intervenir la fonction silanol de l'agent de couplage. Mais la fonction organique, qui est destinée à réagir avec la matrice peut aussi interagir avec la surface. Dans le cas de l'agent γ -APS à fonction amine, Chiang & Koenig [49] ont pu montrer ces possibles interactions par analyse IRTF : ils ont vérifié l'existence de groupes amines libres et groupes amines liés par liaison H pour les films γ -APS formés à la surface des fibres de verre à partir d'une solution aqueuse. Les molécules γ -APS peuvent se lier par liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyles de la surface, soit par les groupes silanols, soit par les groupes amines (*Figure I-12*). De plus, ils ont observé que la formation de l'interphase avec l'agent couplant à la surface de verre dépend de la nature du groupe organofonctionnel du silane et de la préparation des solutions (pH, concentration) [49].

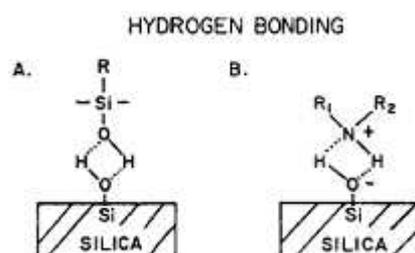


Figure I-12 : Interactions de l'agent couplant aminosilane avec la surface du verre [49]

Un effort particulier a été fait pour connaître la structure des aminosilanes, et en particulier du plus répandu le γ -APS [49-52]. Plueddemann [53] suppose la stabilité des aminosilanes en solution aqueuse et pour l'expliquer, fait l'hypothèse que la molécule d'aminosilane est cyclique (un cycle à 5 ou 6 atomes dans lequel l'atome d'azote N interagit avec un atome de silicium Si ou un silanol Si-OH) (*Figure I-13*).



Figure I-13 : Structure cyclique de l'aminosilane en solution d'après Plueddemann [53]

Les molécules de γ -APS peuvent donc être cycliques au sein de l'ensimage et l'être aussi à la surface du verre selon Chiang, Ishida et Koenig [51]. Ces derniers ont utilisé l'analyse IRTF pour déterminer la structure du polymère γ -APS et des films formés par adsorption d'APS sur des fibres de verre-E à partir de solution aqueuse. La présence de -NH_3^+ est une indication de la structure cyclique de la molécule de trialkoxy-silane avec une amine primaire (c-à-d la structure cyclique de Plueddemann à 6 chaînons) et -NH_2 est représentatif d'une amine libre. Ils suggèrent que les molécules d' γ -APS existent donc sous deux formes structurales : une structure cyclique par formation de liaisons H intramoléculaires (I), et une autre linéaire qui participe aux liaisons intermoléculaires (II) (*Figure I-14*).



Figure I-14 : Cyclisation proposée par Chiang & al [51]

Les spectroscopies IR et Raman ont été largement utilisées pour étudier la nature du silane déposé à la surface du verre [49-51]. Ishida & al [50] ont montré par l'analyse de γ -APS au moyen de ces deux techniques que les groupes amines sont liés par liaison H au silane non hydrolysé (la structure $\text{SiO}^- \dots \text{H} \dots \text{NH}_3^+$ est favorisée par rapport à $\text{SiO}^- \dots \text{NH}_3^+$).

Concernant les organosilanes en solution, ils ont longtemps été considérés comme stables [53, 54]. Cependant, ces fonctions silanols sont très réactives, c'est-à-dire que les silanols, unités métastables se condensent en unité siloxanes thermodynamiquement plus stables. La formation des silanols et des structures oligomères est influencé à la fois par le groupement fonctionnel organique et par les conditions d'hydrolyse (pH, température, concentration ou catalyse) [55]. Les silanols partiellement hydrolysés subissent la condensation et par conséquent les produits oligomères se forment dès l'étape hydrolyse (Figure I-15). Or, sous forme hydrolysée, ces unités monomères silanetriols sont responsables des propriétés d'adhésion. Celles-ci diminuent donc avec le degré d'oligomérisation.

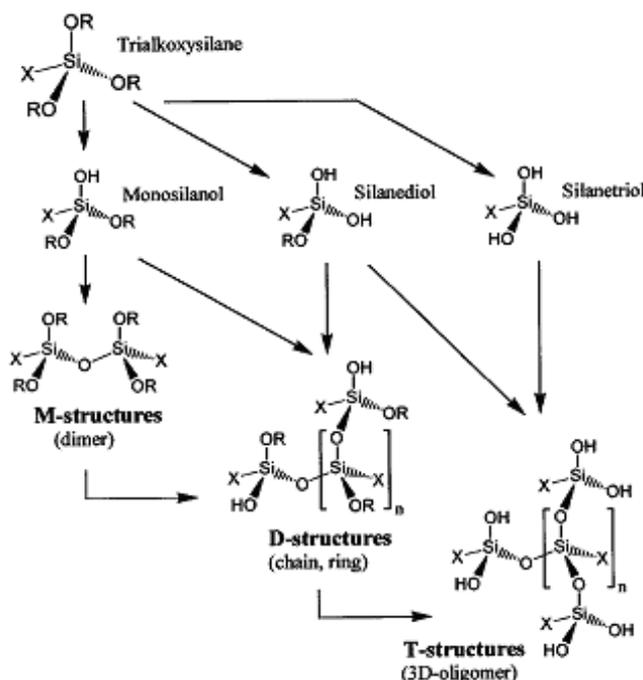


Figure I-15 : Hydrolyse et condensation [56]

La résonance magnétique nucléaire du silicium (RMN- ^{29}Si) peut être utilisée pour identifier les structures oligomères en solution diluée. Beari & al. [56] ont utilisé cette technique et ont montré que

les méthacryl ou glycidyl-silane par exemple avaient une plus faible tendance à la polymérisation en comparaison avec un aminosilane. Les conditions de concentration en silane et de pH de la solution aqueuse influencent la réactivité. Une période de 5 à 40 heures pour un méthacrylsilane à pH 3-4 et un aminosilane à pH 4-11 est recommandé pour optimiser le procédé, pour des solutions diluées inférieures à 10% [56]. Généralement, les industriels travaillent dans ces conditions de faible concentration (0,2-2%) et pH acide.

❖ Réalité : multicouche

Alors que la monocouche liée chimiquement à la surface du verre suffit théoriquement à assurer l'adhésion, de nombreux auteurs ont montré que l'organosilane déposé formait une structure multicouche plus complexe [43, 50, 51, 57]. Cette structure multicouche a été caractérisée par différentes techniques généralement conjuguées avec un procédé d'extraction (méthode d'extraction Soxhlet qui permet l'analyse de la composition de la fraction non liée). Thomasson [58] a montré que 80 à 90% de l'ensimage peut être enlevé par extraction à chaud, et les 10 à 20% restant sont supposés être l'agent de couplage silane. Schröder & al [57, 59] ont désorbé sélectivement l'aminopropyltriéthoxysilane marqué en carbone alpha de l'amine. Trois fractions peuvent être caractérisées à partir de leur résistance à l'extraction : la première extraite par l'eau à l'ambiante est constituée d'oligomères physisorbés à la surface du verre ; la seconde, extraite à l'eau bouillante est constituée d'une dizaine de couches d'oligomères liés et chimisorbés ; et la dernière résistante à l'extraction est équivalente à une monocouche. Chiang & al [51] ont calculé à l'aide des données de l'analyse IRTF, un nombre de couches L de γ -APS déposé sur des fibres de verre-E variant de 128 à 174 couches. Ce calcul suppose que l'aire occupée par chaque molécule de γ -APS est de 40 \AA^2 et que la surface spécifique des fibres de verre-E est de $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Ils ont aussi démontré que le γ -APS forme une structure multicouche à la surface des fibres de verre-E où les groupements amines forment des structures cycliques intramoléculaires. Ils suggèrent que la quantité de ces structures détermine probablement l'étendue des interactions de l'agent couplant avec la résine. Wang & al [43] ont confirmé la présence d'un revêtement multicouche de γ -APS sur des surfaces de verre par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS). Cette hypothèse a été vérifiée à partir des différentes masses moléculaires des fragments formés obtenus à la surface du verre recouverte de γ -APS à différentes étapes d'extraction. Il a été possible d'identifier trois couches de silanes de stabilité hydrolytique différente : une couche physisorbée, une couche tridimensionnelle et une couche interfaciale. Un modèle schématique est donné (*Figure I-16*).

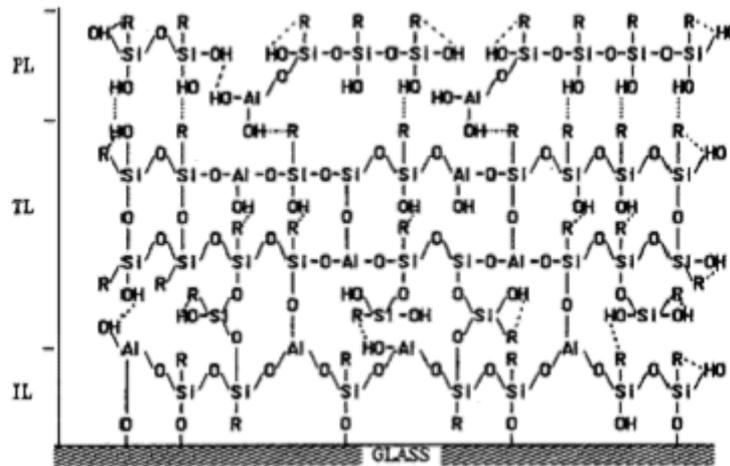


Figure I-16 : Modèle du film APS déposé à la surface du verre : (.....) liaisons H, R = $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3-$, couche physorbée PL (physorbed layer), couche 3D TL (three-dimensional layer) et couche interfaciale IL (interfacial layer) [43]

Dans ce qui précède, pour des raisons simplificatrices, le système de l'ensimage est limité au dépôt d'un organosilane seul. Cette simplification occulte les phénomènes d'interaction ou de synergie pouvant exister entre les différents constituants de l'ensimage. En effet, Dirand [8] a constaté que les fibres ensimées présentent une valeur de contrainte à rupture bien supérieure à celles mesurées sur des fibres identiques dépourvues d'ensimage, ou même traitées avec un silane seul. Cette protection par l'ensimage des fibres de verre sensibles à des phénomènes de corrosion induits par l'eau pourrait être due seulement au fait que le silane, hydrophobe, se fixe par chimisorption, physisorption sur la surface de la fibre et diminue l'hydrophilie de celle-ci. De plus, les autres constituants de l'ensimage (agents collants et/ou lubrifiants), eux-mêmes hydrophobes, se maintiennent avec la partie hydrophobe du silane à la surface de la fibre et forment une gaine protectrice. Jeanne [60] a noté que le mélange d'agent collant (prépolymère époxy) et d'agent pontant (aminosilane) est très réactif dès la température ambiante (ouverture des cycles oxiranes par les fonctions amines de γ -APS). Cette réaction intervient lors du dépôt d'ensimage et vient concurrencer avec les liaisons susceptibles de s'établir entre l'aminosilane et les fonctions silanols présentes à la surface des fibres.

I.A.3.2.2.2. Réaction avec la matrice

Les fonctions chimiques présentes à l'autre extrémité de la molécule d'organosilane sont de nature identique à celles qui interviennent lors de la réticulation de la résine. Plusieurs auteurs se sont penchés sur les réactions pouvant intervenir entre le silane et le groupement fonctionnel de la matrice. Avec le choix approprié de l'organofonctionnalité et des conditions traitantes, le silane peut réagir chimiquement avec la matrice pour former un copolymère (Figure I-17).

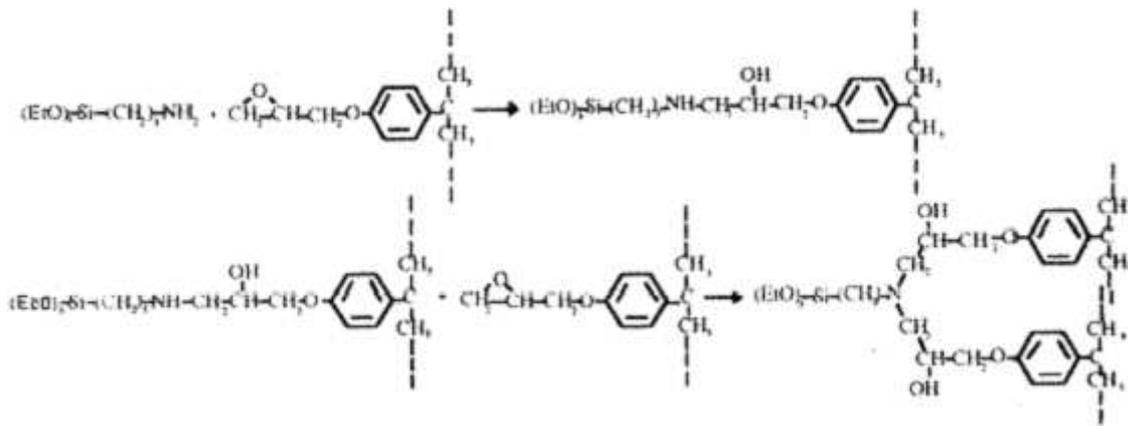


Figure I-17 : Réaction de l'APS avec DGEBA (la molécule étant symétrique une seule partie est représentée)[61]

Culler & al [41, 42] ont montré qu'il est nécessaire de contrôler les conditions expérimentales (atmosphère et température) qui affectent considérablement la structure de l'interphase de films de silane γ -APS et sa capacité à se lier à la matrice époxy. Ils ont étudié l'effet du séchage des films de γ -APS dans diverses conditions expérimentales. Ils notent qu'approximativement la moitié des groupes amines des agents de couplage forment un sel de bicarbonate avec le CO_2 de l'air quand l'échantillon est séché à l'air à température ambiante. Le sel de bicarbonate est facilement extrait des groupes amines par chauffage du film de γ -APS à des températures supérieures à 95°C . Par contre, pour des températures supérieures à 115°C , l'amine primaire de γ -APS peut s'oxyder en groupe imine qui ne peut pas réagir avec les groupes époxy. Ces deux processus réduisent la réactivité de l'agent couplant avec les résines époxydes. De plus, ils ont remarqué que la réactivité de la résine avec l'agent couplant est fonction de l'optimisation de leur contact ou interpénétration. Ishida [52] rappelle que l'interface agent couplage/matrice est une frontière diffuse où l'enchevêtrement a lieu par pénétration de la résine de la matrice dans les couches de silanes chimisorbées et par migration des molécules de silanes physisorbées dans la phase matrice. Hoh & al [62] ont montré la pénétration de l'époxy dans le silane γ -APS hydrolysé par IRTF. Quand le silane est hydrolysé et condensé, les liaisons Si-O-Si forment un réseau qui restreint la pénétration et la diffusion de l'époxy dans le silane. La présence d'enchevêtrement peut augmenter la rigidité et diminuer le degré de séparation de phase. Ikuta & al [63] ont montré dans le cas d'une matrice vinylester que le silane est capable d'affecter la polymérisation de la résine au-delà de l'épaisseur de l'interphase (à $200\ \mu\text{m}$ de la fibre), et l'ont attribué à la diffusion du silane dans la résine pendant la fabrication du composite. En effet, ils ont suivi par IRTF les vibrations des groupes fonctionnels propres à l'agent de couplage γ -MPS ($\nu(\text{C}=\text{O})=1720\text{cm}^{-1}$) et à la résine vinylester ($\nu(\text{méthylène})=1450\text{cm}^{-1}$) pour un échantillon recouvert de 1% de solution d'agent de couplage. Ils ont ainsi pu montrer avec l'intensité irrégulière du pic 1720cm^{-1} que le silane physisorbé migre des fibres vers la matrice. Pour finir Eckstein [64, 65], en étudiant le rôle de deux silanes dans l'adhésion (un réactif et l'autre non vis-à-vis de la matrice), a pu

conclure qu'un « bon » ensimage doit interagir avec la matrice et que la solution de silane doit être diluée afin de former une interphase « souple ».

Bien que la théorie de la liaison chimique domine, il est évident qu'elle n'est pas suffisante pour expliquer le comportement interfacial, et les propriétés du composite (haut module et meilleure résistance à la traction) [47]. Il a été conclu que la résistance de l'interphase et le mode de rupture initié par les propriétés de l'interphase peuvent être responsables des propriétés finales du composite. La théorie d'un réseau interpénétré initialement proposée par Plueddemann [34] en plus de la théorie de la liaison chimique semble être une meilleure approche pour décrire l'adhésion. Une synergie de ces deux mécanismes est probable dans les composites à matrice thermodurcissable. **Il y a deux sortes « d'intermélanges » impliquant la pénétration de la résine dans les couches chimisorbées du silane, et la migration des molécules de silanes chimisorbées dans la matrice.** Plueddemann [34] a proposé un modèle où l'on retrouve les réactions classiques de l'ensimage avec les silanols de la surface du verre, complété par l'existence d'une zone diffuse constituée par l'ensimage et le polymère, sous forme de réseau interpénétré à gradients de propriétés. La richesse en polymère de la matrice croît à mesure qu'on s'éloigne du verre (*Figure I-18*).

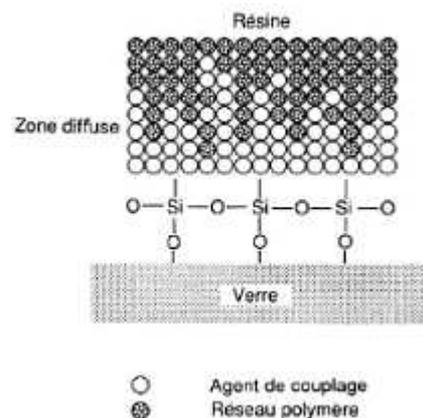


Figure I-18 : Représentation de l'interphase [34]

Il est bien connu que les traitements de surface affectent la cinétique de réticulation. Drown & al. [47], [66] ont conduit des recherches sur des mélanges d'ensimage silane compatibles époxy avec une résine à différentes concentrations représentatives des compositions trouvées à l'interphase fibres/matrice. Dans ces systèmes modèles, l'interphase est de plus basse T_g, plus haut module et meilleure résistance en traction que la matrice seule. Tanoglu & al. [67] ont aussi montré une diminution de la densité du réseau mais associée à une chute du module. Ils concluent aussi grâce à ces interphases modèles obtenues par des mélanges époxy-amine et silane, que la matrice n'est pas plastifiée par la présence des composés de faibles masses moléculaires de l'ensimage, hypothèse préalablement avancée. Cependant, les autres éléments d'ensimage peuvent influencer sur la formation de l'interphase. Gorowara & al [19] ont rapporté que **les constituants de l'ensimage non réactifs resteraient dans l'interphase à concentration élevée. Ceci aurait pour conséquence de réduire la**

densité de réticulation et augmenterait le potentiel de dégradation de l'interphase par l'eau réduisant ainsi la durabilité des composites [68]. La durabilité mesurée par la résistance au cisaillement interlaminaire varie en fonction de la composition de l'ensimage, et cela, avec le même agent silane.

Différents mécanismes peuvent être proposés pour définir le réseau polymère à l'interphase. La formation de l'interphase peut être influencée par la restriction des mouvements macromoléculaires au voisinage du renfort [69, 70]. Cependant, **la présence d'espèces extractibles dans la matrice [58] et de silanes mobiles [47] peut aussi expliquer l'augmentation de mobilité, soit par la plastification, soit par une sous-réticulation.** Dans le cas de matrice époxy, ces différences peuvent aussi résulter **d'une altération de la stœchiométrie dans les composants de la résine durant le processus de réticulation [71].** Pour des problématiques similaires sur différentes natures de substrats (métalliques [72], fibre de carbone [73]) avec des époxy, il a été montré que les molécules d'amine sont préférentiellement adsorbées à leur surface du fait d'une grande affinité entraînant un déséquilibre de la stœchiométrie [74]. De plus, l'effet de ségrégation n'est pas seulement le fait de surface solide, mais il a aussi été observé pour des surfaces en contact avec l'air. Les interactions CO₂/amine ont pour résultat une réticulation incomplète de la surface exposée [75]. Ainsi, l'adsorption spécifique des espèces réactives à la surface semble contrôler le mécanisme de formation de l'interphase. Il est intéressant de noter que les fonctions chimiques à la surface des fibres, de nature acide, peuvent affecter l'adsorption d'amine et que les groupes hydroxyles à la surface suggèrent alors une protonation de l'amine. Dans le cas des fibres de verre, les phénomènes mis en jeu à l'interphase sont plus complexes de par la présence d'ensimage. Gonzales-Benito [76] a observé, lors de l'étude d'un système époxy-amine / fibres de verre ensimées silane, différents taux de réticulation à travers l'interphase, attribués à un gradient dans la stœchiométrie époxy-amine. Deux origines peuvent être avancées, soit le durcisseur amine (qui est une petite molécule par rapport à la résine époxy DGEBA) diffuse plus rapidement, soit l'amine forme facilement des liaisons hydrogène avec les groupes silanols du verre selon leur accessibilité après le traitement de surface des fibres. Les expériences [76] montrent que la quantité d'amine active diminue près de la surface des fibres de verre, semblant confirmer la dernière hypothèse avec la neutralisation des groupes amine par liaisons hydrogène. Il a aussi été proposé que les molécules amine diffusent dans la couche riche en époxy, menant ainsi à un gradient de composition. Ainsi, deux mécanismes sont proposés pour expliquer la formation de l'interphase dans des composites à matrices thermodurcissables: adsorption ou diffusion préférentielle.

La formation de l'interphase à la surface des fibres de verre dans les composites est compliquée par la compatibilité et la solubilité des constituants avec et dans la résine. Thomasson & al [27] ont rappelé que dans le système complexe de l'ensimage, il est possible d'avoir une adsorption préférentielle à la surface d'un des constituants, que la plupart des composés les plus volatils de l'ensimage peuvent

avoir tendance à s'évaporer pendant l'étape de séchage et que d'autres peuvent être oxydés quand le séchage est effectué à température élevée.

I.A.3.3. Mise en évidence de l'interphase

L'interphase peut être mise en évidence de plusieurs manières par des observations par microscopie électronique (à balayage MEB, à transmission MET) ou par spectroscopie (IRTF, ToF-SIMS, AES et XPS) [27, 58]. Les techniques spectroscopiques sont utilisées pour caractériser la chimie de surface et des différents traitements. Ces techniques peuvent donner une analyse de chimie de surface qualitative, dans certains cas quantitative, mais dans tous les cas une information sur une profondeur très faible [77]. Elles sont applicables à l'analyse d'ensimage sur fibres nues, mais trouvent néanmoins leur limite dans l'analyse in situ des composites réels. Pour cela, on peut en premier observer les effets sur la mobilité des chaînes macromoléculaires du composite et en second suivre une réponse locale par des techniques spécifiques.

I.A.3.3.1. Réponse globale du composite

Nous nous intéressons ici à la mise en évidence de cette interphase par des techniques sur composites telles que la calorimétrie différentielle, l'analyse mécanique dynamique et diélectrique. Il s'agit de caractériser les phénomènes de relaxation qui reflètent la mobilité des segments de chaînes de la matrice polymère. Ces relaxations dans des composites à matrice organique peuvent être modifiées par l'existence d'une zone au comportement particulier, l'interface ou encore la portion de polymère de mobilité réduite qui se trouve au voisinage des fibres. Ceci justifie de s'intéresser aux transitions.

L'analyse calorimétrique différentielle permet de mesurer de façon courante la température de la transition vitreuse (T_g) et le saut de capacité calorifique (ΔC_p) de la matrice polymère. Lipatov [70] a essayé de déterminer l'épaisseur de la région interfaciale à l'aide des mesures de DSC en se basant sur les variations de chaleur spécifique du composite ΔC_p^c et de la matrice en masse ΔC_p^m . Il indique que la diminution de ΔC_p (généralement observée à taux de renfort croissant) peut être reliée au fait qu'une certaine quantité de macromolécules de la matrice interagit avec la surface des renforts, et se trouve exclue des processus coopératifs régissant la transition vitreuse. L'épaisseur de l'interphase peut être approximativement évaluée à partir de l'équation suivante (Équation I-2) dans le cas de composites particuliers [70].

$$\text{Équation I-2 : } e = r_{\text{renfort}} \left\{ \left[\left(1 - \frac{\Delta C_p^c}{\Delta C_p^m} \right) \left(\frac{V_{\text{renfort}}}{1 - V_{\text{renfort}}} \right) + 1 \right]^{\frac{1}{3}} - 1 \right\}$$

où r_{renfort} est le rayon moyen du renfort et V_{renfort} la fraction volumique de renforts.

Cela conduit dans le cas de composites unidirectionnels à l'expression de l'épaisseur de l'interphase e suivante (Équation I-3).

$$\text{Équation I-3 : } e = r_{\text{fibre}} \left\{ \left[\left(1 - \frac{\Delta C_p^c}{\Delta C_p^m} \right) \left(\frac{V_f}{1 - V_f} \right) + 1 \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}$$

où r_{fibre} est le rayon moyen des fibres et V_f la fraction volumique de fibres.

Kim & al. [78] ont montré que les résultats obtenus par mesures de sauts de capacité calorifique sont en adéquation avec les essais de nanoindentation; et ces derniers sont mêmes moins précis que la mesure thermique pour détecter de petits changements structuraux dans l'interphase. Ils estiment l'épaisseur d'interphase de composites à matrice vinylester à 1,5µm indépendamment du traitement des fibres de verre compatible (méthacrylsilane (γ -MPS)) ou non (époxy silane (γ -GPS)) avec la résine. Lagache [79] a estimé l'épaisseur de la zone interfaciale dans des composites unidirectionnels à matrice époxy/anhydride renforcée de fibres de verre-E (300Tex 14µm) ensimées au silane (γ -APS). Cette équation a été appliquée à différents taux de renforts. Pour une fraction volumique de fibres de 50% vol., l'interphase est de 2,2µm ; à 30% vol. de 1,3µm et à 15% vol., elle est de 0,6µm. Ces valeurs laissent présager d'une proportion croissante de matrice perturbée par la présence du renfort. D'après ces épaisseurs, les fractions de matrice modifiée sont respectivement de 3, 12 et 37%. Si d'autres observations peuvent être réalisées, citons les travaux de Théocaris & al [33, 80] qui indiquent que **la température de transition vitreuse de la matrice de composites unidirectionnels est principalement gouvernée par la qualité de l'adhésion interfaciale**. Ainsi, ils observent un décalage de T_g vers les hautes températures lorsque l'adhésion fibres de verre/polymère est forte [33] ; et un décalage de T_g vers les basses températures dans le cas contraire [80].

L'analyse mécanique dynamique est la technique la plus utilisée parmi celles citées pour la mise en évidence expérimentale d'interphases [81-84]. En effet, la réponse viscoélastique est le reflet des mouvements moléculaires ayant pu s'établir au niveau des chaînes macromoléculaires grâce à l'apport d'énergie mécanique. De ce fait, l'évolution des relaxations en termes de température et d'amplitude est susceptible d'apporter des informations sur la qualité et la quantité d'interphase. Reed [83] a ainsi observé une relaxation additionnelle sous forme d'épaulement à la transition principale de la matrice vers les hautes températures en sollicitant hors axes des composites unidirectionnels DGEBA/amine renforcée par des fibres de verre. Lipatov & al [85] expliquent les dédoublements de pics de relaxation par le fait que la matrice polymère est formée de deux phases ayant chacune sa propre T_g (une matrice identique au réseau seul (T_{g0}) et une interphase dont les propriétés diffèrent de celle de la matrice en masse (T_{gi})). Ils postulent que deux maxima peuvent apparaître s'il existe une différence suffisante entre les deux températures de transition vitreuse de 20 à 40°C. La présence de l'interphase affecte la température de transition vitreuse du composite pour des taux de renforts élevés. Quand

l'épaisseur de l'interphase augmente, un décalage régulier apparaît, c'est-à-dire un élargissement puis un dédoublement de la région de transition. Il définit deux types d'interphases : une interphase dite « souple » quand l'interphase a une Tg_i plus faible que celle de la matrice polymère seule Tg_0 , et une interphase « rigide » quand $Tg_i > Tg_0$. Dans le cas d'une interphase « rigide », la transition du composite augmente significativement pour des taux de renforts élevés quand la totalité de la matrice a les propriétés de l'interphase. Dans le cas d'une interphase souple, la transition se décale vers les basses températures et cela ne peut être observé que pour des taux de renforts élevés. Ils sont les premiers à formuler une relation entre l'interphase et les propriétés viscoélastiques de polymères renforcés. De nombreuses études par DMA ont été réalisées sur des composites renforcés par des fibres de verre concernant généralement l'influence de la présence d'un agent de couplage de type silane. Eckstein [64, 65] a observé des modifications de transitions viscoélastiques d'un composite, en fonction de la réactivité de l'agent de couplage utilisé vis-à-vis de la résine, et de sa concentration en solution, ainsi que de l'épaisseur d'ensimage déposé. Thomasson [81] conclut qu'il est possible de distinguer la relaxation de l'interphase dans le cas d'agents filmogènes collants différents de la matrice. Mais, aucune relaxation additionnelle n'est observée pour des composites polyépoxydes renforcés de fibres présentant un ensimage commercial compatible polyépoxyde. Par la suite, Thomasson [82] a étudié l'influence de la Tg sur la formation de l'interphase autour des fibres.

Ce paragraphe sur la mise en évidence d'interphase par spectrométrie mécanique doit être impérativement accompagné d'une mise en garde, afin de précéder toute exploitation abusive des données issues des thermogrammes viscoélastiques en vue de mettre en évidence une zone interfaciale. Il est nécessaire de préciser les contributions parasites les plus fréquemment rencontrées. Le premier cas concerne des pics additionnels résultant de la post-cuisson ou du séchage (évaporation d'eau ou de solvants résiduels) des matériaux. En effet, aucun phénomène de relaxation n'est impliqué : la nouvelle relaxation apparaît simplement parce que le système évolue au cours du traitement thermique qui lui est imposé lors de l'essai. Le pic additionnel disparaîtra bien évidemment au cours d'un second balayage en température. Gérard & al [86] ont constaté, l'apparition d'un pic additionnel à une température comprise entre celles de la transition secondaire et transition vitreuse de la matrice. Cette troisième relaxation correspond à la présence d'hétérogénéités locales de réticulation (présence de segments de chaînes n'ayant pas totalement réagi ou défauts du réseau). Thomasson [81] a mis en évidence que certains artefacts expérimentaux pouvant induire l'apparition de nouveaux pics. En effet, après s'être assuré de pouvoir exclure une post-cuisson ou un séchage des matériaux, au travers d'un plan d'expérience, il a pu affirmer que les épaulements additionnels étaient liés au gradient thermique présent au sein de l'échantillon. De même, Chateauminois [87] a montré l'influence des conditions expérimentales en particulier de la vitesse de balayage en température et de la fréquence de sollicitation sur les relaxations.

En dépit de ces artefacts de mesures, l'analyse mécanique dynamique est d'une très grande sensibilité pour détecter des hétérogénéités et, avec quelques précautions dans l'interprétation des résultats,

l'interphase. Keusch [84] a ainsi pu attribuer les différences de comportement seulement aux phénomènes interfaciaux en gardant constants tous les autres paramètres. Il a notamment montré que la diminution de l'amplitude de $\tan \delta$ à la relaxation α est liée à une amélioration des liaisons interfaciales. Chua [88, 89] a montré, par l'analyse mécanique dynamique de composites polyester renforcés de fibres de verre sollicités dans les directions transverse et longitudinale, que la qualité de l'adhésion peut être en effet caractérisée par $\tan \delta$ à la température de transition vitreuse. La liaison interfaciale dans les matériaux composites peut être qualifiée de faible, idéale ou forte. Dans le cas idéal, l'interface joue simplement le rôle de transfert des charges et ne contribue pas à l'amortissement. Une simple loi des mélanges peut prédire l'amortissement du composite (Équation I-4) en supposant l'amortissement du renfort négligeable:

$$\text{Équation I-4 : } \tan \delta_c^0 = (1-V_f) \tan \delta_m$$

En pratique, **la région interfaciale contribue à l'amortissement**. Différentes théories ont été proposées pour estimer la contribution de l'interface dans l'amortissement du composite selon le type de renfort et la qualité de la liaison interfaciale. La qualité de l'adhésion fibre/matrice dans les composites peut être évaluée en mesurant la contribution de l'interface à la part d'énergie dissipée lors de la relaxation. Pour des composites renforcés de particules [90, 91], deux paramètres A et B ont été introduits pour traduire la qualité des liaisons interfaciales. Ces paramètres rendent compte de tous les niveaux de qualifications des liaisons interfaciales de faible à forte, leurs valeurs minimales (A=0 et B=1) correspondant à un composite idéal. Le paramètre A (Équation I-5) prend toujours des valeurs positive. Les interactions fortes entre le renfort et la matrice tendent à réduire la mobilité des chaînes à l'interface, donc $\tan \delta_c$ d'où la une valeur de A faible [91].

$$\text{Équation I-5 : } A = (1-V_f)^{-1}(\tan \delta_c / \tan \delta_m) - 1$$

Le paramètre B a été introduit (Équation I-6) pour prendre en compte la présence d'une couche d'interphase de mobilité réduite résultant d'interaction fortes avec le renfort. Plus les interactions interfaciales sont fortes, plus l'épaisseur de la couche immobile est important et, plus élevée est la valeur de B [90].

$$\text{Équation I-6 : } \tan \delta_c = (1-B.V_f) \tan \delta_m$$

Pour des composites unidirectionnels, Zorowski & Murayama [92] identifient un facteur d'adhésion interfaciale $\tan \delta_{adh}$ (Équation I-7 et Équation I-8), dont l'amplitude est inversement proportionnelle à la résistance au cisaillement interlaminaire. Cette corrélation montre que l'amortissement $\tan \delta$ peut être utilisé pour qualifier la qualité de l'adhésion fibre/matrice. Ceci semble logique étant donné que l'énergie perdue à l'interface est directement liée à la force des liaisons interfaciales. Elle sera plus importante dans le cas d'une adhésion qualifiée de « faible ».

$$\text{Équation I-7 : } \tan \delta_{adh} = \tan \delta_{exp} - \tan \delta_c$$

$$\text{Équation I-8 : } \tan \delta_c = [\tan \delta_f \cdot E_f \cdot V_f + \tan \delta_m \cdot E_m \cdot V_m] / [E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m]$$

où E_f , E_m sont les modules d'élasticité des fibres et de la matrice et V_f , V_m les fractions volumiques de fibres et de matrice. En faisant l'hypothèse que l'amortissement des fibres de verre est négligeable et que les modules obéissent à la loi des mélanges, l'amortissement aux interfaces devient (*Équation I-9*):

$$\text{Équation I-9 : } \tan \delta_i = \tan \delta_c - (1 - V_f) (E_m / E_c) \tan \delta_m$$

Plusieurs études ont pour objectif la corrélation des caractéristiques d'amortissement avec les propriétés interfaciales. Cinquin & al. [93] ont observé une diminution de l'amortissement avec l'amélioration de la liaison interfaciale pour des composites fibres de verre à matrice polyamide-6 en introduisant un agent couplant. Cependant, ces modèles ne sont pas satisfaisants dans l'étude de Chua sur composites fibres de verre/ matrice polyester [89]. L'amortissement des composites est affecté par de multiples facteurs en dehors de la présence de défauts (fissures et délamination) : les propriétés et la fraction volumique de chaque phase, l'orientation et la géométrie du renfort, le traitement de surface du renfort...

L'analyse diélectrique est aussi un bon moyen pour suivre l'évolution des relaxations via le maximum du pic du facteur de pertes. De ce fait, les propriétés diélectriques (facteur de pertes) sont souvent couplées avec les propriétés viscoélastiques (amortissement) [94]. Bistac [94] a mis en évidence la formation de l'interphase par le décalage vers les valeurs élevées de la T_g quand l'épaisseur de la couche de polymère déposée diminue, dans le cas d'un thermoplastique. C'est la conséquence de la mobilité réduite des chaînes polymères dans la zone de l'interphase. Par ailleurs, Larson & Drzal [95] ont présenté une approche pour caractériser les interactions fibres/matrices soit l'interpénétration entre l'ensimage et la matrice en se basant sur le signal de conductivité ionique (facteur de pertes) à basses fréquences. La valeur de conductivité ionique est représentative de l'état d'interpénétration des chaînes, alors que la forme du signal est propre aux mécanismes, soit la diffusion de la matrice dans l'ensimage, soit la dissolution du film d'ensimage dans la matrice. Bartoloméo & al [96] ont une autre approche en se basant sur le signal de permittivité à haute fréquence s'affranchissant des phénomènes de conduction. **L'interphase se forme tout d'abord par pénétration de la matrice dans l'ensimage suivi de sa dissolution** (*Figure I-19*). Ils estiment la profondeur de pénétration d'une résine cyanate à $9 \mu\text{m}$ dans un film d'ensimage de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour une fraction massique de résine de 0,5 [97].

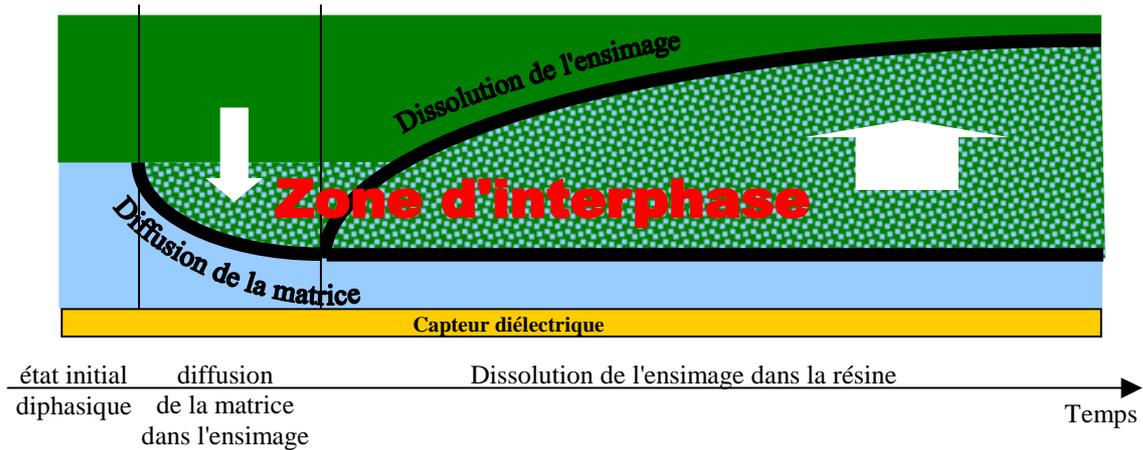


Figure I-19 : Représentation schématique de l'interphase au cours du temps par mesures électriques

I.A.3.3.2. Réponse locale

Les avancées technologiques de ces dix dernières années permettent d'accéder directement à l'interphase avec le développement de techniques à l'échelle micro voire nanométrique. La microscopie à force atomique (AFM) souvent couplée à une autre technique, est utilisée pour étudier l'interphase [45, 78, 98]. Dans le cas de composites époxy/fibres de verre, Mai & al. [45] ont observé par AFM en mode de modulation de force qu'il est possible de distinguer un gradient de propriétés linéaire d'une fibre ensimée vers la matrice, alors que pour une fibre non ensimée les propriétés sont quasiment constantes. L'épaisseur de l'interphase est ainsi estimée pour un système époxy/fibres ensimées à 1-3 μ m. Une recherche conduite simultanément sur la topographie de surface et la variation de module à l'interphase fait appel à l'imagerie de phase de l'AFM couplée à la nanoindentation. Cette configuration est utilisée dans plusieurs études [78, 98-104]. Les résultats sont discutés au regard de nombreux artefacts liés à l'instrumentation [99, 100] et à l'influence du renfort [101, 103]. Des doutes persistent quant à la présence de l'interphase, initiés par des résultats de dureté à proximité des fibres [102, 103]. Le module augmente significativement près de la fibre. Gao et Mäder [98] recommandent d'utiliser une force d'indentation assez faible ($\sim 0,2 \mu$ N) pour être capable de mesurer les propriétés de l'interphase dans une région de 100 nm à proximité des fibres et limiter les « effets de bords ». Les résultats montrent ainsi, un gradient de module décroissant depuis la fibre pour des systèmes époxy/fibres de verre traitées, alors que ceux du composite époxy/fibres de verre non ensimées montrent aucune différence de modules dans la matrice. Cette dernière observation souligne le fait que la matrice époxy ne forme pas d'interphase identifiable à proximité de fibres de verre non-ensimées. Ils proposent une représentation schématique de l'interphase, estimée à 300 nm. Celle-ci serait créée par le durcisseur amine qui a tendance à migrer et diffuser dans l'ensimage, créant une région riche en amine à proximité de la fibre. Griswold et al. [104] ont étudié l'épaisseur de l'interphase au sein de composite verre / époxy en fonction de la quantité d'agent couplant silane recouvrant des fibres «

nettoyées », afin de privilégier l'absorption du silane APS. Leurs essais de nanoindentation révèlent que **l'interphase est moins dure que la matrice en masse donc probablement sous-réticulée**. Ils estiment que l'épaisseur de l'interphase augmente avec la concentration en silane de 100 nm pour 0.1% en masse à 900 nm pour 5% en masse. Les tests de nanoindentation de Kim & al. [78] sur un système vinylester/fibres de verre ensimées, révèlent une chute de module sur 1 μ m d'épaisseur depuis la fibre traitée par différents agents silane compatibles ou non vers la matrice. La limite de résolution spatiale de leur appareillage ne permet pas de distinguer les effets des différents traitements.

Récemment, l'utilisation de l'AFM couplée à une fibre optique introduite in-situ dans le composite pour de la spectroscopie infra-rouge permet de sonder l'interphase [105]. Les résultats de spectroscopie montrent une réticulation incomplète à proximité de la fibre, l'imagerie de phase donne une épaisseur d'interphase de 2,5 μ m dans le cadre du système étudié à matrice époxy/anhydride.

Un gradient de propriétés dans l'interphase a été récemment confirmé par la microanalyse thermique (μ TA) [106-108]. La microanalyse thermique dans son mode d'analyse localisée permet d'étudier la relaxation d'un élément particulier. Cette technique a été appliquée avec succès à l'étude des interfaces, Haessler & al [109] se sont focalisés sur l'étude de couples, métal/époxy ou encore fibres de verre/époxy. Hammiche & al [110] ont montré que l'imagerie thermique peut être utilisée pour détecter des gradients dans les propriétés de transfert de chaleur à travers une interphase. L'analyse thermique localisée permet d'observer des variations de position verticale au point de ramollissement associé à la température de transition vitreuse. Sur un système époxy/anhydride renforcé de particules de silice poreuses, Van Assche & al. [106] ont observé des interphases de plus faible densité de réticulation à proximité des particules sur 60-80 μ m. Ils l'ont attribué à l'effet de l'eau adsorbée par le renfort. Avec l'étude de différents traitements des fibres de verre, Tillman [111] détermine l'étendue de l'interphase par la diminution de T_g à proximité des fibres. Il montre **la présence d'une couche d'interphase souple** et souligne l'importance des interactions fibre/matrice et de leur affinité. **Au contraire**, Mäder & al. [107] ont montré les **propriétés particulières de l'interphase avec l'augmentation significative de la température de transition vitreuse à proximité des monofilaments**. Mallarino & al. [108, 112, 113] ont mis en évidence, sur des composites à matrice cyanate renforcés de fibres de verre-D, un réseau de densité plus faible dans l'interphase. La température de transition vitreuse dans l'interphase est inférieure de 40°C à celle de la matrice en masse. Bien que les résines thermodurcissables soient le plus souvent utilisées comme matrices, leur microstructure n'est pas facilement étudiée comme celle des thermoplastiques [114]. Le ramollissement lié à une transition vitreuse est plus difficilement détectable qu'une fusion par cette technique.

La spectroscopie Raman est aussi une technique qui s'est développée ces dix dernières années. Elle permet de visualiser l'état de contraintes mécaniques et les propriétés physico-chimiques des différentes phases [115]. De nombreuses publications font référence à la spectroscopie Raman sur des composites à renforts carbone et plus particulièrement des nanotubes [116]. Ces derniers font l'objet

d'une littérature abondante. Ils ont été récemment introduit en tant que capteurs de contraintes dans des composites époxy/fibres de verre [117]. Les études en spectroscopie Raman sur les composites renforcés de fibres de verre sont peu développées car ces dernières ont un spectre Raman mal défini [118].

Dans cette première partie, nous nous sommes attachés à décrire les divers éléments d'un composite unidirectionnel : matrice, fibres de verre, ensimage et interphase. Les matrices thermodurcissables époxy et vinylester présentent des caractéristiques intéressantes (résistance et/ou propriétés mécaniques). Nous avons étudié plusieurs travaux menés sur la formation de l'interphase, du réseau siloxanes à l'interpénétration avec la matrice et les possibles perturbations du réseau polymère. L'accent a été mis sur son rôle essentiel dans les performances du matériau composite. Nous avons consacré une partie importante à la mise en évidence de cette interphase par des techniques à différentes échelles. Une bibliographie conséquente propose d'utiliser la spectrométrie mécanique dynamique en tant que méthode de caractérisation des zones interfaciales : plus généralement, de la mobilité moléculaire des chaînes macromoléculaires.

I.B. Vieillissement hygrothermique

La recherche sur le vieillissement hygrothermique des matériaux composites à matrice organique a été impulsée par l'industrie aéronautique. Celle-ci introduit de plus en plus de pièces en composite dans les structures des appareils et observe des évolutions significatives après utilisation, notamment en climat chaud et humide. Dans cette première phase, les chercheurs tentent d'abord d'identifier les causes de ce vieillissement et parviennent à la conclusion que les facteurs les plus importants sont l'absorption d'eau et l'état de contrainte auquel est soumis le matériau. L'étude du vieillissement hydrothermique des matériaux composites passe par la détermination des profils de concentration d'eau dans l'épaisseur des pièces, et l'étape suivante est l'analyse des effets locaux et globaux de l'eau absorbée. On observe l'existence d'une assez grande diversité d'effets physiques et chimiques donnant lieu à des interactions complexes :

- le gonflement et la plastification de la matrice par l'eau,
- l'hydrolyse de la matrice rencontrée dans des résines polyesters insaturés et époxydes réticulées par les anhydrides. Les résines vinylesters, en revanche sont beaucoup plus

stables. Quant aux résines époxydes réticulées par des amines, elles ne subissent pas en général d'hydrolyse, excepté quelques cas comme la dicydiamine.

- la dégradation interfaciale.

A ces trois phénomènes, s'ajoutent les phénomènes de cavitation qui sont susceptibles de jouer un rôle important dans le processus de vieillissement [2].

Dans les composites à matrice époxy réticulée par des amines et à matrice vinylester, l'hydrolyse n'aurait pas lieu d'être considérée. Ainsi, seuls deux mécanismes de vieillissement seraient susceptibles d'intervenir : les gonflements différentiels et l'interaction physique et/ou chimique de l'eau avec l'interphase. De plus, si on se place dans des conditions relativement douces d'exposition, la diffusivité de l'eau sera faible et les contraintes induites par gonflement seront en dessous des seuils d'endommagement. La cause majeure du vieillissement deviendrait alors la dégradation de la zone interfaciale. Les performances des composites seraient ainsi paramétrées principalement par la sensibilité des interfaces aux agressions extérieures. Si seule une altération des zones interfaciales intervient, il est probable que l'eau interagisse avec d'une part les liaisons siloxanes de l'ensimage au niveau des fibres, et d'autre part, la fonction organique chargée de la liaison avec la matrice [119]. A cet effet chimique se superposent des effets physiques étant donné que les fibres et la matrice ont un comportement différent vis-à-vis de l'eau : dilatation et gonflement. Pour évaluer les effets, une étude fine de l'interphase sera menée afin de réunir des informations précises sur l'étendue de la zone interfaciale, la structure de l'interphase, sa sensibilité vis-à-vis de l'hydrolyse, l'impact des changements de structure et de composition (plastification par l'eau) sur les propriétés de cohésion et l'impact sur les propriétés globales du composite.

La revue bibliographique suivante s'étend sur un large domaine d'études des processus physico-chimiques du vieillissement humide. Elle nous donne les évolutions microstructurales qui sont susceptibles d'influencer le comportement physique et mécanique des composites.

I.B.1. Différents modes d'action

Ce chapitre est consacré à une analyse bibliographique des phénomènes de vieillissement hygrothermique pouvant affecter les structures composites en milieu aqueux/humide. Les mécanismes physico-chimiques de vieillissement par absorption d'eau, à savoir les vieillissements physiques, chimiques et osmotiques sont détaillés pour différents composites largement utilisés. L'allure des cinétiques de sorption est caractéristique des phénomènes mis en jeu (*Figure I-20*).

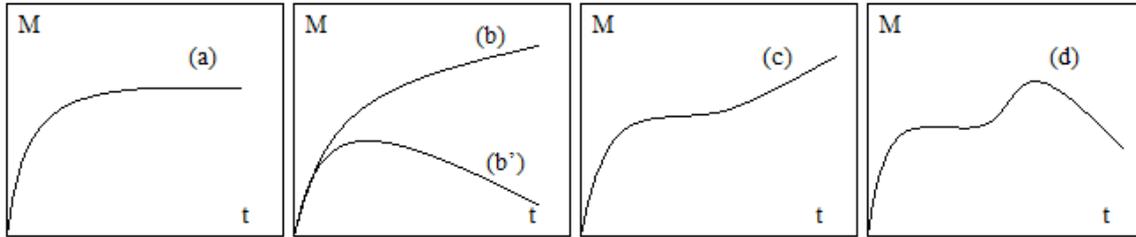


Figure I-20 : Allure des courbes gravimétriques dans les cas les plus fréquents de vieillissement humide (a) équilibre atteint sans hydrolyse ; (b) et (b') phénomène d'hydrolyse dans l'échelle de temps de la diffusion ; (c) et (d) phénomène d'hydrolyse plus lent que la diffusion ; (b) et (c) hydrolyse moins importante que le gain de masse ; (b') et (d) hydrolyse plus importante que le gain de masse et (d) typique endommagement osmotique

I.B.1.1. Vieillissement chimique

Le vieillissement chimique englobe tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence d'un environnement donné. En ce qui concerne le vieillissement chimique lié à l'absorption d'eau, on parle alors de vieillissement hydrolytique : les polymères adsorbent une certaine quantité d'eau en fonction de leur structure et en particulier de la polarité de leur motif monomère et ils peuvent réagir avec les molécules d'eau, c'est l'hydrolyse. Le vieillissement hydrolytique est irréversible :

$$\sim X-Y \sim + H_2O \rightarrow \sim X-OH + H-Y \sim$$

La coupure des liaisons a lieu principalement le long des chaînes macromoléculaires, mais se produit moins couramment lorsque la liaison est latérale. Les principaux groupements chimiques hydrolysables sont les groupes esters présents dans les vinylesters et les polyépoxydes réticulés par des anhydrides, les groupes amides dans les polyamides, les liaisons Si-O dans les silicones... [120]. La concentration en fonctions hydrophiles influe directement sur la concentration en eau dans le matériau et donc sur sa tendance à l'hydrolyse. La résistance particulière des résines vinylesters à l'hydrolyse est conférée par la bonne stabilité chimique de leurs fonctions esters méthacrylates sachant que les fonctions esters constituent le point faible du matériau [9]. En effet, la résistance à l'hydrolyse est influencée par la situation stérique de l'ester du prépolymère. La présence du groupement bisphénol A à structure rigide et encombrée constitue une protection de l'ester vis-à-vis des agressions de l'eau et le méthyl du groupement méthacrylate constitue un "rempart" entre l'ester et l'eau. Cependant, ce phénomène ne dépend pas seulement des fonctions réagissant pour former le réseau mais aussi du squelette. D'une façon générale, l'hydrolyse est visible sur la cinétique de diffusion de l'eau au sein de la matrice. Selon les phénomènes mis en jeu et leur vitesse, on obtient différentes courbes de prises en eau au cours du temps.

I.B.1.2. Vieillessement physique

Le vieillissement physique englobe tous les phénomènes dans lesquels la structure chimique du matériau n'est pas modifiée. On peut distinguer deux types d'absorption d'eau, dans le réseau macromoléculaire de la matrice et dans les hétérogénéités du matériau composite.

❖ Plastification de la matrice

La plastification de la matrice est due à une réorganisation morphologique du réseau et à l'établissement d'interactions secondaires (liaisons H) entre les molécules d'eau et le polymère. En s'insérant entre les chaînes macromoléculaires, les molécules d'eau brisent les liaisons secondaires entre groupes polaires portés par les chaînes pour établir avec elles des liaisons préférentielles (*Figure I-21*) [120].

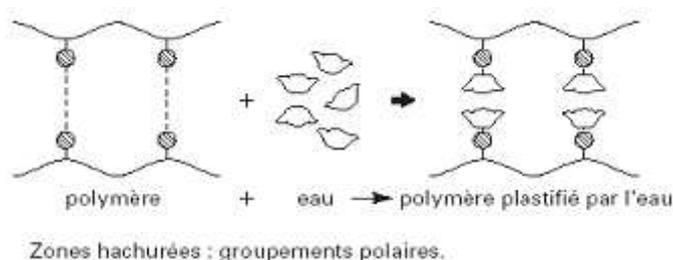


Figure I-21 : Schéma de la plastification d'une macromolécule [120]

Il y a une destruction partielle de la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons et ainsi une augmentation de la mobilité moléculaire. Ces effets « classiques » de plastification sont dits réversibles, autrement dit les propriétés initiales du matériau sont restaurées après dessiccation. Divers phénomènes peuvent altérer cette réversibilité en particulier les ruptures par gonflements différentiels.

❖ Absorption d'eau dans les hétérogénéités

Podgaiz & al [121] ont montré par des tests mécaniques que la résistance au cisaillement interlaminaire dépend principalement de la fraction volumique de pores incluant leur distribution en taille et leur localisation inter- ou intra.

Ces microvides peuvent être préexistants du fait d'une maîtrise imparfaite de la mise en œuvre comme un dégazage insuffisant (des bulles d'air se retrouvant prisonnières dans la résine visqueuse) [46], ou encore un cycle de cuisson non adapté avec des fissurations dues à des contraintes thermiques. Les cycles de cuisson et de post-cuisson influencent donc la prise d'eau à saturation [122].

L'absorption d'eau à haute température peut provoquer l'extraction des espèces non polymérisées créant ainsi des vides. Afin de minimiser ces phénomènes, les recherches sur les effets d'une post-cuisson effectuée après polymérisation se sont multipliées [9, 123, 124]. Des études sur résines vinylesters montrent que les résines non post-cuites présentent en effet des molécules de styrène et du prépolymère n'ayant pas réagi et susceptibles de s'extraire du réseau sous l'effet d'un vieillissement hygrothermique.

Des microvides peuvent résulter de l'endommagement par gonflements différentiels. Avant saturation, il y a un gradient de concentration dans l'épaisseur du composite qui crée des contraintes liées aux gonflements différentiels. Il est important de préciser que ces gonflements ne sont pas liés au développement d'interactions avec le réseau de la matrice et n'ont donc pas de conséquence sur la température de transition vitreuse, mais affectent d'autres propriétés physiques et mécaniques par création de contraintes internes. Ce type d'absorption d'eau augmente la sensibilité du système au phénomène de fissuration. Des fissures peuvent s'amorcer à leur surface lors de chocs thermiques. L'eau peut atteindre ainsi plus facilement l'interface fibre-matrice et par la suite engendrer la décohésion de façon plus ou moins importante selon la qualité de la liaison interfaciale et la température d'immersion. Le mécanisme par lequel la décohésion fibre-matrice est initiée est celui de la pression osmotique.

I.B.1.3. Vieillissement osmotique

L'endommagement osmotique est observé lorsque les trois conditions suivantes sont rassemblées : l'immersion dans l'eau, la présence de petites molécules organiques (issues d'une réticulation incomplète ou de la dégradation hydrolytique) et la présence de microvides préexistants ou résultants de l'endommagement par gonflements différentiels [125]. Ces microvides qui sont des chemins préférentiels de l'absorption d'eau, constituent des poches d'eau lors de vieillissement humide (*Figure I-22*) [120].

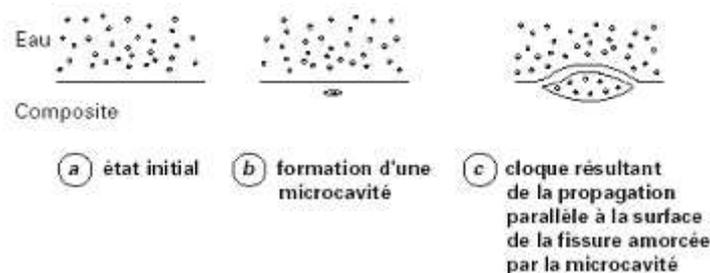


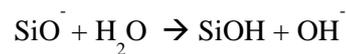
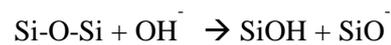
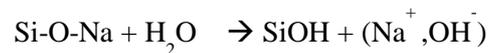
Figure I-22 : Schéma des étapes successives de la formation d'une cloque [120]

Quand il est induit par la dégradation hydrolytique, le phénomène est lent. Les petites molécules organiques se dissolvent préférentiellement dans les poches d'eau et augmentent la pression osmotique. Dans le cas d'un composite, le mécanisme osmotique semble être localisé essentiellement au niveau de l'interface fibre-matrice et entraîner la décohésion. Farrar & al [126] ont conclu que la pression osmotique à l'interface époxy/verre-E causant une poche de pression est due à la présence d'ions alcalins ou alcalino-terreux, Ca^+ ou K^+ provenant du verre et à la présence d'impuretés venant du durcisseur n'ayant pas réagi. En outre ils relatent que la conséquence de la présence de ces poches est la perte de la capacité de transfert de charge. L'absorption d'eau engendre des *gonflements différentiels*, et à long terme, l'endommagement de l'interface fibre-matrice du composite. Ce vieillissement a été en particulier observé sur des composites à matrice polyester insaturé dans des

applications nautiques [120]. Il est décrit dans la littérature que ce phénomène constitue dans les matériaux thermodurcissables à fonctions ester un problème important. Or, il semble que les matériaux vinylesters soient beaucoup moins enclins à ce type d'endommagement en immersion dans l'eau à 100°C [9].

I.B.1.4. Vieillessement humide des fibres

Suite à l'éventuel endommagement de l'interface, les fibres de verre sont exposées à la corrosion et sont ainsi fragilisées entraînant des fissurations susceptibles de se propager et d'entraîner la rupture. L'absorption d'eau à la surface du verre se caractérise par l'hydratation des oxydes alcalins présents dans les formulations même les plus résistantes comme celle du verre-E : il y échange d'ions alcalins (Na^+). La dégradation hydrolytique de la fibre peut être détectée facilement par l'analyse du milieu avec le relargage d'ions caractéristiques. L'eau absorbée semble dégrader la structure silice avec des groupes hydroxyles libres qui se forment. Les réactions sont rapportées par Ishai [127] :



Les mécanismes fondamentaux de l'altération du verre sont donc, l'échange ionique, phase pendant laquelle les cations sont remplacés par les protons de l'eau (lixiviation) et l'hydrolyse des ponts siloxanes (réaction réversible, le pont pouvant se recondenser). Dans l'eau, ces réactions entraînent la basification progressive du milieu. Chu & al. [128] ont suggéré que l'initiation des piqûres de corrosion à la surface des fibres sont dues à la perte de Na^+ . La figure suivante (*Figure I-23*) résume le principe d'extraction ionique et reflète les conséquences d'un tel phénomène sur une fibre de verre. L'échange ionique induit des contraintes de traction en surface amenant une rupture « en hélice » (le cœur de la fibre sain se distingue de la couronne où le verre est lixivié).

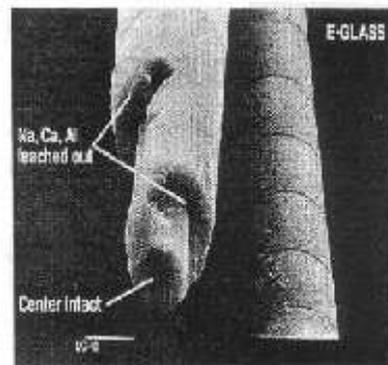
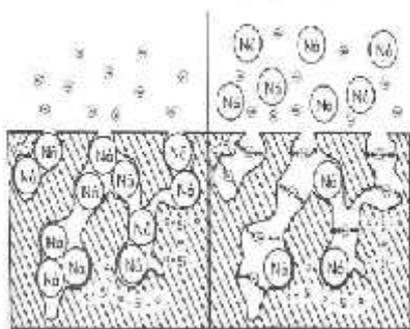


Figure I-23 : Principe et conséquences de l'extraction ionique [129]

En conclusion, l'eau peut potentiellement attaquer :

- la fibre en dégradant sa résistance
- la matrice en la plastifiant, la gonflant, la micro-fissurant ou encore en l'hydrolysant
- l'interface entre la fibre et la matrice par attaque hydrolytique ou par pression osmotique [130].

Le vieillissement hygrothermique des matériaux composites peut donc avoir des effets multiples, comme on vient de le voir, réversibles (plastification de la matrice et gonflements différentiels) et irréversibles (hydrolyse et microfissuration). Ces modifications sont contrôlées par de nombreux paramètres : la structure chimique de la matrice avec sa sensibilité vis-à-vis de l'hydrolyse ainsi que son degré de réticulation ou encore le taux de porosité. La qualité de l'interface fibre-matrice est un paramètre déterminant dans les mécanismes d'endommagement par diffusion de l'eau.

I.B.2. Modèles de diffusion

Il existe un grand nombre de modèles rendant compte du processus de diffusion de l'eau à travers la matrice et le composite. Le suivi de la cinétique se fait par analyse gravimétrique qui consiste à placer les échantillons en immersion dans l'eau ou dans des enceintes de vieillissement saturées en humidité à température fixée et à suivre l'évolution de leur masse au cours du temps. Ces essais de sorption d'eau permettent d'obtenir au moyen de modélisations les deux caractéristiques principales du matériau soumis à un vieillissement humide : la diffusivité ainsi que la masse à saturation de l'eau dans le polymère. Dans la plupart des études, on fait l'hypothèse d'un processus de diffusion fickien [1, 9, 58, 131]; même si d'autres modèles sont proposés dans la littérature [132-134].

I.B.2.1. Fick

Il est fondé sur l'hypothèse selon laquelle le flux d'eau pénétrant dans le matériau est proportionnel au gradient de concentration. Selon cette hypothèse, l'absorption d'eau va évoluer jusqu'à un équilibre. La proportionnalité entre le flux et le gradient de concentration donne la deuxième équation de Fick dont la résolution permettra de calculer la cinétique d'absorption. Cette équation est de la forme (*Équation I-10*) :

$$\text{Équation I-10 : } \delta C / \delta t = \text{Div}(D * \text{Grad}(C)) \quad (dC/dt = D (dC^2/dx^2) \text{ à une dimension})$$

Pour résoudre cette seconde loi de Fick, plusieurs hypothèses sont soumises : la diffusion se fait dans une plaque plane d'épaisseur très faible par rapport à la longueur et à la largeur (pour négliger les effets de bords) ; d'autre part, le matériau est isotrope, la diffusivité est indépendante de la direction de diffusion et le coefficient de diffusion est supposé dépendre uniquement de la température et donc indépendant de la concentration.

La solution de l'équation précédente (Équation I-10) pour une plaque plane mince homogène et isotrope est ainsi connue (Équation I-11) :

$$\text{Équation I-11 : } \frac{M_s}{M_t} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2}\right) \right)$$

avec M_s masse d'eau à saturation, D coefficient de diffusion et h épaisseur de la plaque. Cette relation se simplifie, aux temps courts, pour décrire la partie linéaire et donner le coefficient de diffusion D (Équation I-12) :

$$\text{Équation I-12 : } \frac{M_t}{M_s} = \sqrt{\frac{Dt}{h^2}} \frac{4}{\sqrt{\pi}}$$

avec M_t la masse d'eau absorbée au temps t , M_s masse d'eau absorbée à saturation, D coefficient de diffusion et h l'épaisseur de l'échantillon.

Aux temps longs, l'équation devient (Équation I-13) :

$$\text{Équation I-13 : } \frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \times \exp\left(\frac{Dt\pi}{h^2}\right)$$

La mesure expérimentale de M_t au cours du temps permet d'accéder à la diffusivité D et à la valeur à saturation M_s . On détermine d'abord graphiquement d'après la courbe expérimentale (Figure I-24), la masse absorbée à saturation M_s puis le coefficient de diffusion D grâce à l'approximation faite aux temps courts.

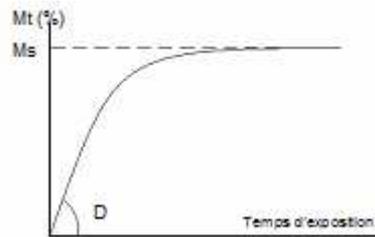


Figure I-24 : Courbe de sorption fickienne

REMARQUE. — *Quantification des effets de bords :*

La diffusion d'eau à l'intérieur d'un composite ne peut plus être considérée comme la solution d'un problème monodimensionnel lorsque la géométrie des échantillons fait intervenir des grandeurs telles que h/l ou $h/L > 0,1$ où h , l et L sont l'épaisseur, la largeur et la longueur de l'éprouvette. Dans ce cas, les calculs de diffusion doivent faire intervenir des effets de bords et s'effectuer dans les trois dimensions ; à moins que les cotés des échantillons ne soient protégés pour limiter la diffusion par les faces latérales. L'influence des effets de bords ne se fait sentir que sur la valeur du coefficient de diffusion apparent D qui ne peut plus être assimilé à D_x , coefficient de diffusion perpendiculaire aux

fibres. Les phénomènes de diffusion sont différents selon que les fibres sont parallèles ($D_{//}$) ou perpendiculaires (D_{\perp}) à la surface [135].

I.B.2.2. Langmuir

Le modèle de Langmuir considère que l'eau se trouve sous deux phases dans le milieu de diffusion : une première phase de molécules d'eau libre de diffuser mais qui peut se lier à des sites spécifiques selon la probabilité γ et une seconde liée aux sites actifs qui peut se libérer selon la probabilité α [136]. En conséquence, deux nouveaux paramètres sont ajoutés à la loi de diffusion fickienne : β qui représente la probabilité pour une molécule d'eau libre de se lier et, γ la probabilité pour une molécule d'eau de la phase liée de se libérer. La prise de masse s'écrit alors selon l'équation suivante (Équation I-14).

$$\text{Équation I-14 : } \frac{M_t}{M_s} = \frac{\beta}{\gamma + \beta} e^{-\gamma} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_n \frac{e^{-(2n+1)\pi^2 Dt / 4h^2}}{(2n+1)^2} \right) + \frac{\beta}{\beta + \gamma} (e^{-\beta t} + e^{-\gamma}) + (1 - e^{-\beta t})$$

De la même façon, la courbe d'absorption d'une plaque d'épaisseur h est composée de deux parties :

- pour les temps courts (Équation I-15):

$$\text{Équation I-15 : } \frac{M_t}{M_s} = \frac{\gamma}{\gamma + \beta} \sqrt{\frac{Dt}{h^2}} \frac{4}{\sqrt{\pi}}$$

- pour la saturation (Équation I-16) :

$$\text{Équation I-16 : } \frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} \times e^{(-\gamma)} - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} \times e^{\left(\frac{-Dt \pi^2}{h^2}\right)}$$

Le modèle a été appliqué avec succès par Ghorbel [137] sur un composite à matrice vinylester renforcée de fibres de verre-E immergé dans l'eau à 60°C.

I.B.2.3. Interface diffusive

Le Bris [138] propose de modéliser le rôle préférentiel des interfaces dans la propagation de l'humidité dans les composites unidirectionnels, selon une loi appelée, loi d'interface diffusive, construite par des techniques asymptotiques à partir d'une cinétique de diffusion fickienne. La mise en œuvre numérique de cette loi passe par un traitement par éléments finis. Cette modélisation a été confrontée à des résultats expérimentaux obtenus sur des composites polyester/fibres de verre-E et époxy/carbone immergés dans de l'eau distillée à 40°C. L'introduction d'un coefficient de diffusion interfaciale permet d'approcher de façon très satisfaisante les valeurs expérimentales.

I.B.2.4. Ecart aux modèles

I.B.2.4.1. Expériences

Pour Woo & al [131] la diffusion de l'eau dans des composites époxy renforcés de fibres de verre-E est fickienne (portion linéaire des courbes de prise de masse avec un pseudo-palier d'équilibre); une absorption préférentielle de l'eau à l'interface fibre-matrice a été notée. Pour Thomasson [58] et Zinck [1] dans le cadre de l'étude de système époxy, la sorption aux temps courts est aussi fickienne. Cependant il est possible d'avoir une déviation aux temps longs. Ce type de comportement a été rapporté par Chateauminois [133, 134] sur des systèmes époxy/amine, et cette déviation est d'autant plus marquée que la température est élevée. Précisons que pour Chateauminois [133] les conditions de vieillissement sont plus sévères (immersion à 90°C pendant 500 jours) que celles de Zinck [1] et Thomasson [58] (immersion à 60°C ou 80°C pendant 150 jours et à 23°C avec 100% HR pendant 2500 jours, respectivement). Dans le cadre de l'étude de résines vinylesters de différentes structures en particulier DGEBA et à taux de styrène variable, Ganem [9] a observé un comportement fickien sur ces éprouvettes placées dans une enceinte de vieillissement saturée en humidité (95%HR). Mais il apparaît aussi que la courbe de sorption s'écarte de la loi de Fick pour des composites à matrice vinylester renforcée de fibres de verre-E exposés à des conditions sévères de vieillissement [139]. Ces écarts peuvent être engendrés par des phénomènes d'extraction des molécules libres, de décohésion fibre-matrice ou même d'hydrolyse des fonctions esters [140], dans tous les cas par des dégradations chimiques irréversibles.

Pour justifier la déviation du comportement fickien, Verdu [141] parle d'une fixation d'eau sur les sites polaires créés par les phénomènes d'hydrolyse au sein de la matrice, et d'autres auteurs mettent en cause l'interface fibre-matrice comme chemin préférentiel de diffusion...

I.B.2.4.2. Idées préventives

Lee [142] a proposé d'effectuer un cycle (absorption, désorption et une réabsorption) afin de déterminer les véritables caractéristiques d'absorption dans le cas de résines vinylesters et de ne pas assister, par exemple lors de la première absorption, à une post-condensation de la matrice thermodurcissable qui n'aurait pas atteint son degré de réticulation maximum. Si une dégradation irréversible a lieu, il est difficile de mesurer les paramètres de diffusion. Enfin, il n'est pas évident de pouvoir juger des phénomènes présents à partir des courbes de sorption expérimentales des composites mêlant ceux de la matrice, des fibres et de l'interphase fibre-matrice. Morri [143] a proposé de montrer l'influence de l'interphase dans le cas d'une résine vinylester renforcée de mat de verre en suivant les variations de masse de la résine pure et du composite en parallèle pour estimer le comportement de l'interphase. Ce résultat montre que des chemins préférentiels d'absorption d'eau sont créés lorsque les décohésions interfaciales apparaissent. Ils ont ainsi pu conclure sur l'importance de l'interface fibre-matrice dans l'amélioration de la résistance à l'eau.

Par ailleurs, Merdas [144] montre que le paramètre pertinent concernant l'absorption d'eau n'est plus la fraction massique d'eau à l'équilibre qui varie avec la température mais la solubilité de l'eau dans le polymère. Cette solubilité est évaluée en considérant la loi de Henry (*Équation I-17*).

$$\text{Équation I-17 : } S = \frac{C}{P}$$

avec P la pression de vapeur saturante de l'eau à la température expérimentale d'absorption et C la concentration de l'eau à l'équilibre (*Équation I-18*) :

$$\text{Équation I-18 : } C = \frac{w_s \cdot \rho_s}{0.018} \quad \text{où } w_s = \frac{M_s}{1 + M_s}$$

avec ρ_s la masse volumique à l'état hydraté.

I.B.3. Différentes approches des mécanismes du vieillissement

Pour avoir tout le bénéfice des renforts haute performance, la matrice polymère doit garder ses propriétés physiques initiales sur un large domaine de température et en environnement humide. Dans le cas des matrices thermodures, ces pertes de propriétés résultent de l'absorption d'eau lors d'une exposition à un environnement humide, pertes dues par exemple à la plastification. La diffusion de molécules d'eau peut être considérée selon plusieurs approches qui sont plus ou moins distinctes.

I.B.3.1. Approche « volumique »

Elle néglige l'existence d'interactions spécifiques entre l'eau et les sites hydrophiles du réseau et propose que la concentration d'eau à l'équilibre soit gouvernée par le volume libre ou que l'eau occupe essentiellement les microvides ou autres défauts morphologiques dans le réseau polymère qui offrent des chemins préférentiels de diffusion [145-147]. Thomasson [2] a observé que la vitesse de sorption et la saturation en eau des composites fibres de verre-E/époxy dépendent principalement du taux de vide. Cette dépendance est si forte que la présence de 1% de microvides seulement suffit à plus que doubler la quantité d'eau absorbée [2]. Cette approche évoque la présence possible de plusieurs molécules d'eau agglomérées (clusters) dans des volumes disponibles entre les chaînes macromoléculaires du réseau 3D [146]. Cette hypothèse de formation de clusters se trouve réfutée par certains auteurs qui avancent comme arguments, que les simulations de pénétration de l'eau dans des réseaux époxy montrent que la formation de dimère ou trimère est impossible du point de vue énergétique [148] et, que cette eau libre présenterait un pic de fusion vers 0°C sur les analyses calorimétriques de polymère vieilli, ce qui n'est pas le cas [149].

I.B.3.2. Approche « structurale »

Elle fait appel à l'hydrophilie H du réseau polymère. Le nombre de sites hydrophiles de la matrice polymère capable d'établir des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau influence l'importance de

l'absorption d'eau au sein du réseau macromoléculaire de la matrice du composite [120]. On peut alors estimer le pourcentage massique maximum d'eau absorbée à partir d'une règle empirique pour laquelle on a défini une unité structurale représentative de la structure polymère (unité monomère) de masse molaire M absorbant H moles d'eau (Équation I-19).

$$\text{Équation I-19 : } H = \frac{M_s(\%).M}{1800} = \sum_i n_i H_i$$

où H est le nombre de molécules d'eau dans l'unité monomère, M_s le taux d'absorption, M la masse molaire de l'unité monomère, n_i le nombre de groupements de type i dans l'unité monomère et H_i le nombre de mole d'eau absorbée par mole du groupement de type i .

La contribution d'un groupement donné est supposée indépendante de son environnement structural, il existe donc des valeurs « universelles » de H_i des groupements chimiques hydrophiles. Les valeurs de H_i ont été rapportées par Van Krevelen pour un certain nombre de groupements couramment rencontrés dans les polymères à 25°C pour différents degrés d'humidité [150]. Ainsi H_i varie de 0 pour les groupements hydrocarbonés ou fluorés, à 1 ou 2 moles d'eau par moles de groupements capables d'établir des liaisons hydrogène fortes (alcools, amides, amines, acides); et prend des valeurs intermédiaires ($H_i=0.1$ à 0.3) pour des groupements de polarité moyenne (éthers, esters, cétones).

Le calcul de H peut s'avérer difficile. L'hypothèse de base (indépendance des contributions des différents groupements) n'est plus valable dans le cas des réseaux époxydes. Des liaisons hydrogène internes entrent en compétition avec les liaisons hydrogène époxy-eau. Cette difficulté peut être contournée en considérant des unités structurales qui englobent les groupements en interaction [151, 152]. On peut ainsi prédire la concentration en eau à l'équilibre $M_s(\%)$. Une classification de l'hydrophilie a été tentée pour différents réseaux (Tableau I-3) [153]. Les systèmes vinylesters sont moins hydrophiles que les systèmes époxy.

Tentative classification of network hydrophilicities		
Family	Examples	W_∞ (293 K)
Very low hydrophilicity	Polydimethylsiloxane Polyethylene Polystyrene co divinyl benzene	Typically < 0.5%
Low hydrophilicity	Many styrene crosslinked UP Some styrene crosslinked vinylesters Some anhydride crosslinked epoxies	0.5–1.5% Increase with ester concentration
Moderate hydrophilicity	Some vinyl esters Amine crosslinked epoxies of relatively low crosslink density	1.5–3% Increases with alcohol or amide concentration
High hydrophilicity	Some polyimides Amine crosslinked epoxies of high crosslink density (TGAP, TGMDA) Many polyimides	> 3%

Tableau I-3 : Classification selon l'hydrophilie de différents réseaux polymères [153]

Dans le cas de matrices polyépoxydes [2, 154], l'influence de la nature de l'agent durcisseur et de la stœchiométrie a été observée. Un excès d'agent réticulant se présente comme une introduction supplémentaire de groupes polaires libres qui a pour conséquence une absorption d'eau supérieure. Les molécules d'eau peuvent être sorbées sur les amines n'ayant pas réagi. Les matériaux vinylesters se comportent plutôt comme les réseaux époxy-amine, dans lesquels la concentration d'eau à l'équilibre est pratiquement constante (indépendante de la température) et dépend principalement de la concentration en sites hydrophiles [141]. Notons que les réseaux époxy-amine possèdent une reprise d'eau beaucoup plus élevée que celle des réseaux vinylesters, en raison de leur concentration importante en groupements polaires.

De récentes études [144, 155] montrent que le nombre de molécules d'eau absorbée est plus faible que le nombre de groupements polaires et qu'il augmente pseudo paraboliquement avec ce dernier. Une explication possible est que dans les complexes polymère-eau, l'eau peut se lier deux ou trois fois. Ainsi un site hydrophile est composé de deux, ou trois groupements polaires voisins. La diffusivité est donc globalement une fonction décroissante de l'hydrophilie.

I.B.3.3. Approche « interactionnelle »

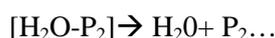
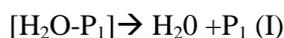
Selon elle, les molécules d'eau ne sont pas concentrées dans les défauts morphologiques ni réparties au hasard mais fixées sur des sites hydrophiles particuliers (fonction hydroxyle, amine, ester...). Elle est basée sur des observations spectroscopiques qui font état de l'affinité polymère – eau par liaisons hydrogène fortes. Antoon & al [156] ont montré par analyse IRTF que l'eau absorbée dans les résines époxy interagit avec les groupes polaires en affectant les vibrations des espèces polaires dans la résine par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Ils montrent également que pour un vieillissement à 28 et 80°C à 100%HR, les interactions eau-matrice sont réversibles.

Il est intéressant de noter que dans l'approche « volumique » le comportement du système eau-résine est principalement contrôlé par l'état physique du polymère tandis que dans l'approche « interactionnelle » et « structurale », la structure chimique joue un rôle prédominant. En se référant à ces approches, différents travaux [145, 146] suggèrent que l'eau absorbée dans les polymères est généralement divisée en molécules libres et liées. **Les molécules d'eau qui sont contenues dans le volume libre du polymère et qui sont relativement libres de circuler à travers les microvides, sont identifiées comme libres ; tandis que les molécules d'eau qui sont dispersées dans la matrice polymère et rattachées aux groupements polaires du polymère, sont désignées comme liées. Ceci est la base du modèle cinétique de Langmuir.** Zhou [157] a étudié la nature des liaisons entre les molécules d'eau et la matrice résine époxy. Il postule que **les liaisons sont de deux types :**

- type I : **la molécule d'eau forme une liaison hydrogène avec le réseau de la résine et a une énergie d'activation faible, elle est facilement désorbée; c'est plutôt un plastifiant,**

- type II : **la molécule d'eau forme plus d'une liaison H et a une énergie plus élevée, elle se désorbe difficilement et on peut parler d'un pont entre segment de chaînes ayant pour résultat une réticulation secondaire.** La quantité de liaisons type II dépend fortement de la température et du temps d'immersion : plus haute est la température et long le temps d'exposition, plus l'on a de liaisons type II.

Zhou [157] donne des énergies d'activation des liaisons H simple de l'ordre de 40 kJ/mol ou multiples de l'ordre de 60 kJ/mol. Dans le cadre de cette hypothèse alternative, Plueddemann [158] suggérait le rôle bénéfique de l'eau à l'interface en établissant un état de liaison hydrogène dynamique. Tcharkhtchi & al. [155] ont émis l'hypothèse que **le transport des molécules d'eau au sein de la matrice époxy/amine est cinétiquement gouverné par l'équilibre des associations-dissociations eau/polymère.** Les étapes élémentaires de la diffusion de l'eau peuvent être schématisées comme suit :



où H_2O représente une molécule d'eau, P_1 et P_2 des sites polaires hydrophiles voisins et $[\text{H}_2\text{O}-\text{P}]$ le complexe eau polymère lié par liaison hydrogène. Ainsi, il est possible d'imaginer que **la diffusion n'est pas fortement influencée par la mobilité moléculaire si la vitesse de dissociation du complexe eau/polymère (étape I) est plus lente que la diffusion de l'eau (étape II où les molécules d'eau diffusent d'un site hydrophile P_1 à une autre P_2 proche voisin).**

Cette absorption d'eau peut se concevoir selon que l'on considère la matrice seule mais également l'interface fibre-matrice avec l'ensimage. La stabilité hydrolytique de l'agent de couplage induit celle de l'interphase. Théoriquement, l'agent couplant peut réagir chimiquement avec le verre par des groupes silanols et avec la résine par des groupes organofonctionnels qui sont compatibles avec la chimie de la résine. Cette vision simpliste ne traduit pas la réalité d'une structure plus complexe multicouche. Le rôle que jouent ces phases dans l'amélioration de la durabilité n'est pas bien compris. Il est bien établi que les agents de couplage forment des liaisons siloxanes (Si-O-Si) avec les surfaces minérales. Il n'est pas évident que ces liaisons contribuent à la résistance à l'attaque de l'eau puisque ces liaisons siloxanes ne résistent pas à l'hydrolyse (les liaisons covalentes siloxanes sont hydrolysées par l'eau en silanol avec une énergie d'activation de 98,8kJ/mol, l'hydrolyse peut être catalysée par un environnement acide ou basique et avoir une énergie d'activation autour de 25kJ/mol ce qui est comparable à la force d'une liaison hydrogène) [159]. La réaction d'hydrolyse des liaisons siloxanes est un équilibre entre la rupture et la formation de ces liaisons à l'interface en présence d'eau :

$$\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Si-OH} + \text{HO-Si}$$

Plueddemann [158] considère ce mécanisme comme réversible. Ceci a été observé par Shih [160] par spectroscopie Raman [161], et par Ishida & al [162] par IRTF. Ces derniers ont étudié la stabilité hydrolytique de l'agent couplant silane à fonction vinyl sur des fibres de verre-E. Les groupes silanols formés par l'hydrolyse des groupes siloxanes ont été détectés dans le spectre de différence dans le domaine $930\text{-}840\text{cm}^{-1}$ dû au mode de vibration Si-O des groupes Si-OH.

L'équilibre de la réaction est d'une importance majeure dans la performance des fibres de verre ensimées et par là dans celle du composite. Plueddemann [53] a fait état de trois conditions pour maintenir les liaisons en présence d'eau : un maximum de liaisons Si-O-Si formées au départ, un minimum d'eau pénétrant à l'interface et une structure polymère qui maintient les silanols à l'interface, c'est-à-dire le développement d'un réseau polysiloxane tridimensionnel grâce à la trifonctionnalité des silanes lors de la condensation des oligomères. La spectroscopie IRTF a été appliquée à l'étude de la stabilité hydrolytique de l'interphase en suivant les changements structurels au cours du vieillissement. Ishida & al [161] ont montré que la résistance à la désorption est bien influencée par le degré d'organisation de l'interphase et la solubilité des oligomères silanes dans l'eau. Une résistance remarquable est obtenue avec un réseau 3D polysiloxane étendu. Rappelons qu'il existe un gradient dans la structure de l'interphase proposé en premier par Schröder [57, 59]. Ishida & al [161] ont montré que c'est le type de gradient qui déterminera la stabilité hydrolytique de l'interphase.

En conclusion, les réseaux thermodurcissables peuvent interagir avec les molécules d'eau, dont peuvent résulter des modifications morphologiques. La nature des interactions eau-réseau a fait l'objet de nombreuses dans les années 1980 avec l'hypothèse de la dualité eau libre/eau liée.

I.B.4. Effets de l'eau sur les réseaux

Après les mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors du vieillissement, les conséquences sur les propriétés des matériaux sont d'un intérêt primordial pour mesurer l'ampleur des effets du vieillissement.

I.B.4.1. Evolution de Tg

Un environnement hygrothermique a généralement pour effet une diminution de la température de transition vitreuse du matériau changeant sa température de service, mais un effet inverse de post-réticulation peut se produire.

I.B.4.1.1. Plastification – Lois Tg humide

La plastification est une conséquence de la diffusion et donc un effet du vieillissement se traduisant par la diminution de la température de la transition vitreuse. Pour des époxydes réticulées par des amines la chute de Tg peut théoriquement atteindre 30 à 40°C pour des systèmes adsorbant 2 à 3% d'eau, et dépasser 80°C pour des systèmes absorbant plus de 6% [163, 164]. Cette modification de Tg

reflète le degré de plastification de la matrice et les interactions eau/résine qui se produisent dans le matériau. Dans la littérature, il existe trois catégories de modèles de la plus simple loi des mélanges (Fox, 1956) [165] à des approches mécanistiques plus élaborées basées soit sur la théorie du volume libre (Kelley et Bueche, 1961) [166] soit sur l'entropie (Couchman et Karasz, 1978) [167].

❖ Modèle de Fox

Le modèle de Fox est une simple loi des mélanges inverse d'abord appliqué sur des mélanges binaires (Équation I-20).

$$\text{Équation I-20 : } \frac{1}{Tg_{12}} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2}$$

Il a été ensuite appliqué à des systèmes polymères/diluant où Tg_{12} , Tg_1 et Tg_2 sont les températures de transition vitreuse du mélange polymère/diluant, du polymère et du diluant respectivement ; w_1 et w_2 sont leur fraction massique respective au sein du mélange.

❖ Modèle de Kelley-Bueche

Le modèle de Kelley et Bueche s'appuie sur la théorie du volume libre : au sein du réseau, un volume est disponible pour des « mouvements coopératifs » de segments de chaînes comportant plusieurs motifs monomères. Fréquemment, ce modèle de Kelley-Bueche (Équation I-21) est utilisé pour prédire la Tg des polymères exposés [146, 163, 168].

$$\text{Équation I-21 : } T_g = \frac{\alpha_p V_p T_{gp} + \alpha_d (1 - V_p) T_{gd}}{\alpha_p V_p + \alpha_d (1 - V_p)} \text{ et } V_p = \frac{1}{1 + \left(\frac{\rho_p}{\rho_d}\right)(0,01M)}$$

où T_{gp} est la température de transition vitreuse du polymère sec, T_{gd} celle du diluant dans notre cas l'eau soit 4°C ; α_p et α_d les coefficients de dilatation thermique du polymère ($4 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) et du diluant ($4 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) et V_p la fraction volumique de polymère qui est liée à la quantité d'eau absorbée à l'équilibre M et à ρ_m et ρ_c les masses volumiques de la résine et du composite.

Pour un système époxy, Browning [163] utilise un coefficient de dilatation du polymère époxy α_p de $3,78 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, tandis que Zhou [169] estime le coefficient $\alpha_p \sim 4,5 \text{ à } 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; tous deux avec une température de transition vitreuse de diluant eau $T_{gd} = T_{g_{\text{eau}}}$ de 4°C et $\alpha_{\text{eau}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Les résultats issus de ce modèle relatif au volume libre donnent des valeurs satisfaisantes pour certains proches de 10 à 29°C par pourcent d'eau absorbée comme observées sur des systèmes époxy [170, 171] mais il s'applique mal à d'autres [169].

Cette relation peut être simplifiée par la règle de Simha-Boyer [172] avec $\alpha T_g = \text{constante}$, ainsi on a l'équation suivante (Équation I-22):

$$\text{Équation I-22 : } \frac{1}{Tg} = \frac{1}{Tg_p} + A.V \text{ où } A = \frac{1}{Tg_d} - \frac{1}{Tg_p}$$

Le calcul mené sur des réseaux industriels à saturation est en bon accord avec les données expérimentales (*Tableau I-4*) [153]. Notons que ϕ correspond au gonflement lié au volume, V .

Network	ϕ	$T_{gp}(K)$	$A (K^{-1})$	$T_g(K)$	$\Delta T_g(K)$
UP-styrene	0.010	375	5.7×10^{-3}	367	8
Flexibilized epoxy-anhydride	0.008	340	5.4×10^{-3}	335	5
Vinyl ester	0.015	395	5.8×10^{-3}	382	13
Aliphatic epoxy-amine	0.040	270	4.6×10^{-3}	257	13
Aromatic epoxy-amine ^a	0.025	460	6.2×10^{-3}	429	31
Aromatic epoxy-amine ^b	0.060	520	6.4×10^{-3}	433	87

^aDGEBA-DDM network.
^bTGMDA-DDS network.

Tableau I-4 : Calcul de la plastification de différents systèmes industriels par la relation de Simha-Boyer [153]

Cet exemple montre l'effet de la plastification qui augmente avec le pourcentage d'eau mais aussi avec la température de transition vitreuse initiale du polymère. L'effet est léger dans les réseaux de faible polarité (polyesters et époxy-anhydride), il est limité pour les époxy de faible T_g et les vinylesters mais important pour les époxy à T_g élevée (chute de 87°C pour $T_{gp}=247^\circ C$).

❖ Modèle de Couchman et Karasz

Ce modèle basé sur des considérations entropiques indique une baisse de T_g de 15K par pourcent d'eau absorbée pour un système époxy/eau [173]. Ellis et Karasz [170] ont utilisé sur une série de résines époxy ce modèle qui montre un bon accord avec les résultats expérimentaux: les systèmes à faible T_g et relativement haut ΔC_p montrent une diminution de 8-9°C par pourcent d'eau absorbée tandis que les systèmes à T_g élevée de plus faible ΔC_p une réduction de 13-15°C par %mass. est observée. L'équation de Couchman-Karasz est utilisée pour prédire la T_g humide (*Équation I-23*) :

$$\text{Équation I-23 : } T_g = \frac{x_1 \cdot \Delta C_{p1} \cdot T_{g1} + x_2 \cdot \Delta C_{p2} \cdot T_{g2}}{x_1 \cdot \Delta C_{p1} + x_2 \cdot \Delta C_{p2}}$$

où 1 et 2 font références au polymère et à l'eau respectivement, x est la fraction massique, ΔC_p le saut de capacité calorifique à la température de transition vitreuse T_g . Dans la littérature [87, 170, 174], on trouve $\Delta C_p \text{ eau} = 1,94 \text{ J/(g.K)}$ pour une $T_{g\text{eau}} = 133K (-140^\circ C)$.

REMARQUE. — La T_g du diluant (eau) annoncée diffère dans la littérature selon les auteurs. Ceci est ainsi un inconvénient majeur de ces modélisations qui dépendent fortement de la valeur $T_{g\text{eau}}$.

I.B.4.1.2. Réticulation secondaire ou post-réticulation

Dans certains cas, **la plastification du réseau par l'eau permet aussi dans une autre mesure au système de finir de réticuler**. Le mouvement des petites molécules est alors facilité par le

vieillessement humide qui introduit de la mobilité. Les dernières molécules de prépolymères qui n'avaient pu réagir, vont pouvoir se combiner. Des auteurs ont observé au cours du vieillissement ce phénomène de post-réticulation sur des systèmes époxy [133, 175], tout comme sur des résines vinyloesters [176]. Ghorbel & al. [137] observent, eux, sur un système vinyloester une baisse de Tg dans les premiers temps de vieillissement suivi d'une augmentation de Tg lorsque le matériau est à saturation. Ainsi ces deux phénomènes concurrentiels se caractérisent par une densité de réticulation stable à long terme. Il ne faut pas confondre avec les phénomènes en ordre inversé : une augmentation de Tg due à un phénomène de post-cuisson du matériau n'ayant pas atteint sa conversion maximale où le phénomène de plastification n'est prépondérant qu'une fois le réseau totalement réticulé.

Ces différentes observations montrent toute l'importance de bien connaître l'état initial de nos matériaux avant tout vieillissement. En particulier, le choix de la stœchiométrie et des conditions de cuisson optimisées sont primordiales étant donnée l'influence de ces derniers paramètres sur l'état de réticulation.

I.B.4.2. Gonflement

La diffusion d'eau dans un réseau s'accompagne le plus souvent d'une variation de volume. On peut supposer que la variation de volume est égale au volume d'eau absorbée selon une loi additive des volumes ; or le volume d'eau absorbée est supérieur au gonflement mesuré généralement [146, 177, 178]. Adamson [146] a postulé que le transport de l'eau sous Tg est un processus en trois phases dans lequel les molécules d'eau absorbée occupent en premier lieu le volume libre. En effet, aux temps courts de vieillissement, le volume de gonflement est inférieur au volume d'eau absorbée (région I). Les molécules d'eau se déplacent dans le volume libre, n'exerçant quasiment pas de contraintes. Le volume d'eau non-liée absorbée ne contribue pas ainsi au gonflement et il est très proche de la valeur théorique de volume libre dans les polymères sous Tg de l'ordre de 1/40. Une fois le volume libre rempli, les molécules d'eau vont se lier par liaisons hydrogène aux sites du réseau polymère. Les interactions eau/polymère vont rompre les liaisons interchaînes permettant l'expansion du réseau polymère. La figure suivante (*Figure I-25*) représente le volume de gonflement en fonction du volume d'eau absorbée. Le volume de gonflement de la résine est approximativement égal au volume d'eau absorbée (région II), ainsi l'eau liée induit le gonflement [155]. Enfin, les molécules d'eau entrent dans les régions réticulées en masse (région III). L'écart à la droite de la loi additive permet une estimation du volume libre.

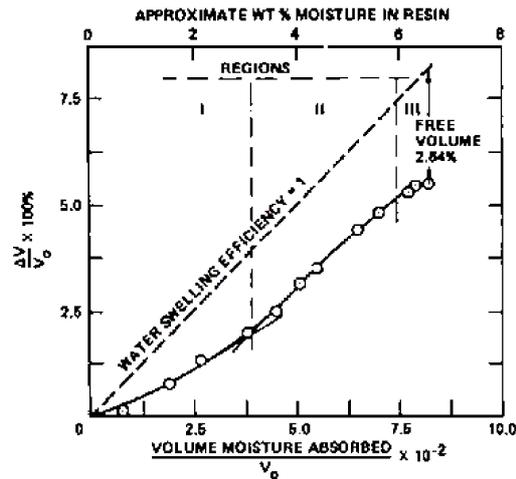


Figure I-25 : Evolution du volume de gonflement en fonction du volume d'eau absorbée pour une résine époxy immergée à 74°C [146]

I.B.4.3. Evolution des propriétés mécaniques

Au-delà de l'évolution de la mobilité moléculaire et du domaine de service qui en découlent, les propriétés mécaniques sont touchées par le vieillissement. Le vieillissement humide est susceptible d'affecter chaque propriété (module, contrainte ou allongement) selon des mécanismes complexes. La durée de vie en fatigue des matériaux composites est fortement abaissée suite au vieillissement hygrothermique [179-181].

Il apparaît communément une baisse de rigidité et de contrainte à rupture des polymères sollicités en traction lors du vieillissement. Pour des systèmes époxy [182-184], une baisse de la rigidité dans le sens transversal et en cisaillement (solicitation hors axes) des composites unidirectionnels est souvent observée. Dans certains cas (Ghorbel [182]), les modules et la contrainte à rupture diminuent; dans d'autres cas (Dewimille & al. [183]), les modules restent constants et la contrainte à rupture diminue. La variation de ces paramètres peut encore dépendre des conditions de vieillissement. Bonniau [184] étudie l'influence de l'humidité et de la température sur la contrainte à rupture lors d'essais de traction simple (éprouvettes haltères) effectués sur des composites tissu de verre-E à matrice époxy/diamine. Il fait l'hypothèse d'une concentration limite, correspondant à des humidités relatives de 60-70%HR, en dessous de laquelle aucun endommagement important du matériau n'est détecté et cela quelle que soit la température. En milieu liquide, la concentration limite étant toujours dépassée, l'endommagement évolue de manière thermoactivée en fonction du temps. De plus, il note qu'on ne peut pas relier directement la quantité d'eau absorbée et l'importance de l'endommagement. L'essai de traction transversale sollicitant la matrice, **la baisse du module transversal peut être attribuée au phénomène de plastification de la matrice par les molécules d'eau**. De même, **la chute du module de cisaillement caractérise la dégradation des liaisons fibres/matrice**.

Dewimille [185] a étudié l'évolution des propriétés en flexion sens longitudinal en fonction de la température et de la quantité d'eau absorbée dans des composites fibres de verre à matrice époxy. Dans tous les cas, ce module est insensible aux immersions ; la rigidité étant donnée par les fibres. Par contre, il est constaté une diminution de la résistance à peu près proportionnelle à la quantité d'eau et qui peut aller jusqu'à 25% pour des quantités d'eau de l'ordre de 2%. De plus, pour 0,5% d'eau absorbée, la baisse de la résistance est faible de l'ordre de 7% pour toutes températures inférieures à 80°C.

La compréhension des effets réversibles et irréversibles de l'humidité sur les composites renforcés de fibres de verre est indispensable pour évaluer leur performance. Il y a plusieurs modes de vieillissement hygrothermique dans les composites. Dans tous les cas, il ressort que deux critères jouent un rôle significatif : l'affinité de la matrice avec l'eau généralement attribuée aux groupes polaires (hydrophilie) et la vitesse de pénétration de l'eau dans le matériau (diffusivité) [144].

Conclusion du chapitre I.

Dans la première partie, nous avons répertorié les mécanismes d'adhésion et les rôles des interfaces. L'état de l'art sur les interphases montre que la mobilité moléculaire est un paramètre pertinent pour discuter de leurs structures, de leurs organisations et de leurs évolutions. L'analyse mécanique dynamique est adaptée pour une réponse globale du composite, alors qu'une réponse à l'échelle locale nécessite une technique basée sur le principe de l'AFM, telle que la microanalyse thermique.

La seconde partie recense les mécanismes physico-chimiques à l'origine du vieillissement humide ainsi que leurs effets. Les pertes de propriétés irréversibles du composite pendant l'exposition à l'environnement humide peuvent être attribuées à plusieurs types de dégradations irréversibles de la fibre, de la matrice et de l'interface fibre-matrice [69]. Les pertes de propriétés réversibles peuvent être une conséquence de la plastification de la matrice, qui a généralement pour conséquence un abaissement de la température de transition vitreuse affectant à son tour la réponse mécanique (modules et amortissement).

Il ressort donc qu'une caractérisation fine des phénomènes interfaciaux par des techniques classiques ou plus originales est nécessaire pour améliorer la compréhension des mécanismes de dégradation dans les matériaux composites.

Références bibliographiques

1. Zinck, P., *De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxydes-fibres de verre au comportement du composite unidirectionnel. Relations entre les échelles micro et macro*. Thèse soutenue à l'INSA de Lyon, 1999.
2. Thomasson, J.L., *The interface region glass fibre -reinforced epoxy resin composites : 2.water absorption, voids and the interface*. Composites, 1995. **26**: p. 477-485.
3. Mercier, J., et al., *Caractérisation et modélisation du vieillissement de matériaux composites*, in *Revue des composites et matériaux avancés*. 2005. p. 189-219.
4. Barrère, C. et F. DalMaso, *Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés*, in *Revue de l'Institut Français du Pétrole*. 1997. p. 317-335.
5. Bardonnnet, P., *Résines époxydes: composants et propriétés*. Sciences et Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites. **A 3 465**: p. 1-18.
6. Boukehili, H. et O. Zebdi, "*Polymères et Composites*". Cours de l'Ecole Polytechnique de Montréal.
7. Schneider, G., *Résines vinylesters*. Sciences et Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites. **A 3 450**: p. 1-11.
8. Dirand, X., *Etude des interfaces et interphases verre/résine vinylester*. Thèse soutenue à Mulhouse, 1994.
9. Ganem, M., *Etude de la structure et de la tenue à l'hydrolyse des matériaux vinylesters*. Thèse soutenue à l'ENSAM, Paris, 1992.
10. Vetrotex, *Saint-Gobain*. Fiche de données de sécurité, 2003: p. 1-13.
11. Thomasson, J.L., *Sizing up the interface : an insider's guide to the science of sizing*. Composites Part A, 2001. **32**: p. 313-321.
12. Guillon, D., *Fibres de verre de renforcement*. Sciences et Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites. **A 2 110**: p. 1-18.
13. *Le plastique armé: application au matériel tubulaire*. Technip ed. 1986: Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel.
14. Barrère-Tricca, C., *Relation entre les propriétés de la résine et le phénomène de perlage de tubes composites verre - époxy*. Thèse de doctorat (Chimie et physico-chimie des polymères) soutenue à Paris VI, 1998.
15. Alvarez, V.A., M.E. Valdez, et A.Vasquez, *Dynamic mechanical properties and interphase fiber/matrix evaluation of unidirectional glass fiber/epoxy composites*. Polymer Testing, 2003. **22**: p. 611-615.
16. Larson, B.K. et L.T. Drzal, *Glass fibre sizing/matrix interphase formation in liquid composite moulding: effects on fibre/matrix adhesion and mechanical properties*. Composites, 1994. **25**: p. 711-721.
17. Karbhari, V.M. et G.R. Palmese, *Sizing related kinetic and flow considerations in the resin infusion of composites*. Journal of Materials Science, 1997. **32**: p. 5761 - 5774.
18. Mäder, E., et al., *Surface, interphase and composite property relations in fibre-reinforced polymers*. Composites, 1994. **25**: p. 739-744.
19. Gorowara, R.L., et al., *Molecular characterization of glass fiber surface coatings for thermosetting polymer matrix/glass fiber composites*. Composites Part A: applied science and manufacturing, 2001. **32**: p. 323-329.
20. Wong, R., M.C. Flautt, et R.M. Haines, *Size composition for glass fibers*, in *United States Patent 4,500,600*. 1985, Owens-Corning Fiberglas Corporation (Toledo, OH).
21. Das, B., C. S.Temple, et C.A. Melle, *Sized glass fibers and reinforced polymers containing same*, in *United States Patent 4,637,956*. 1987, PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, PA).
22. Kuang-Hong, H., *Glass fibers having a size composition containing the reaction product of an acid and/or alcohol with the terminal epoxy groups of a diglycidyl ether of a bisphenol*, in *United States Patent 4,981,754*. 1991, Owens-Corning Fiberglas Corporation (Toledo, OH).

23. Klett, M.W. et K.D. Beer, *Chemical treating composition for glass fibers having emulsified epoxy with good stability and the treated glass fibers*, in *United States Patent 5,604,270*. 1997, PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, PA).
24. Sanzero, G.V., H.J. Hudson, et D.T. Melle, *Chemically treated glass fibers for reinforcing polymeric materials processes*, in *United States Patent 4,752,527*. 1988, PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, PA).
25. Dana, D.E., et al., *Chemically treated glass fibers for reinforcing thermosetting polymers*, in *United States Patent 4,808,478*. 1989, PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, PA).
26. Wacker, G., A.K. Bledzki, et A. Chate, *Effect of interphase on the transverse Young's modulus of glass/epoxy composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1998. **29**: p. 619-626.
27. Thomason, J.L. et D.W. Dwight, *The use of XPS for characterisation of glass fibre coatings*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1999. **30**: p. 1401-1413.
28. Wu, H.F., D.W. Dwight, et N.T. Huff, *Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass-fiber-reinforced polymer composites*. *Composites Science and Technology : 6th International Conference On Composite Interfaces*, 1997. **57**: p. 975-983.
29. Liao, Y.-T., *A study of glass fiber-epoxy composite interfaces*. *Polymer Composites*, 1989. **10**: p. 424-428.
30. Onard, S., *Influence du mode de séchage de l'ensimage sur la nature de l'interphase dans des composites époxy/fibres de verre E*. 2005, Rapport de stage Master.
31. Papanicolaou, G.C., P.S. Theocaris, et G.D. Spathis, *Adhesion efficiency between phases in fibre-reinforced polymers by means of the concept of boundary interphase*. *Colloid & Polymer Science (Historical Archive)*, 1980. **258**: p. 1231 - 1237.
32. Theocaris, P.S., *Synergism phenomena between phases in composites: the mesophase*. *Colloid & Polymer Science (Historical Archive)*, 1987. **265**: p. 461 - 480.
33. Theocaris, P.S., *The mesophase and its influence on the mechanical behaviour of composites*. *Advances in Polymer Science*, 1985. **66**: p. 149 - 187.
34. Plueddemann, E.P., *Present status and research needs in silane coupling*. *Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix*, Proc. of the 2nd Conf. on Composite Interfaces (ICCI-II), 1988: p. 17-33.
35. Angst, D.L. et G.W. Simmons, *Moisture absorption characteristics of organosiloxane self-assembled monolayers*. 1991: p. 2236 - 2242.
36. Ahlstrom, C., *Interface fibre de verre/matrice polyépoxy. Introduction d'une interphase à propriétés contrôlées*. Thèse soutenue à l'INSA de Lyon, 1991.
37. Krawczak, P., *Etude de la contribution de l'interface à la cohésion de composites à matrice organique et fibres de verre*. 1993, Thèse de doctorat soutenue à Lille 1.
38. Xu, S., *Evaluating thermal and mechanical properties of electrically conductive adhesives for electronic applications*. 2001, Dissertation, Blacksburg.
39. Schultz, J. et M. Nardin, *Rôle de la distance intermoléculaire à l'interface fibre-matrice dans les composites modèles*. *Compte-rendu de l'Académie des Sciences Paris*, 1994: p. 401-407.
40. Fowkes, F.M., et al., *Acid-base properties of glass surfaces*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990. **120**: p. 47-60.
41. Culler, S.R., H. Ishida, et J.L. Koenig, *The silane interphase of composites: Effects of process conditions on aminopropyltriethoxysilane*. *Polymer Composites*, 1986. **7**: p. 231-238.
42. Culler, S.R., H. Ishida, et J.L. Koenig, *FT-IR characterization of the reaction at the silane/matrix resin interphase of composite materials*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986. **109**: p. 1-10.
43. Wang, D. et F.R. Jones, *Tof-SIMS and XPS studies of the interaction of silanes and matrix resins with glass surfaces*. *Surface and Interface Analysis*, 1993. **20**: p. 457-467.
44. Wang, D. et F.R. Jones, *Tof-SIMS and XPS study of the interaction of aminosilanised E-glass fibres with epoxy resins. Part I: Diglycidyl ether of bisphenol S*. *Composites Science and Technology*, 1994. **50**: p. 215-228.
45. Mai, K., E. Mäder, et M. Mühle, *Interphase characterization in composites with new non-destructive methods*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1998. **29**: p. 1111-1119.

46. Thomason, J.L., *The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 1. Sample preparation, void content and interfacial strength*. Composites, 1995. **26**: p. 467-475.
47. Drown, E.K., H. Al-Moussawi, et L.T. Drzal, *Glass fiber sizings and their role in fiber-matrix composites*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1991. **5**: p. 865-884.
48. Wituki, G.L., *A silane primer: chemistry and applications of alkoxy silanes*. Journal of coatings technology, 1993. **65**: p. 57-60.
49. Chiang, C.-h. et J.L. Koenig, *Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of multiple amino silane coupling agents on glass surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 1984. **83**: p. 361-370.
50. Ishida, H., C.-h. Chiang, et J.L. Koenig, *The structure of aminofunctional silane coupling agents: 1. Aminopropyltriethoxysilane and its analogues*. Polymer, 1982. **23**: p. 251-257.
51. Chiang, C.-H., H. Ishida, et J.L. Koenig, *The structure of aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 1980. **74**: p. 396-404.
52. Ishida, H., *A review of recent progress in the studies of molecular and microstructure of coupling agents and their functions in composites, coatings and adhesive joints*. Polymer Composites, 1984. **5**: p. 101-123.
53. Plueddemann, E.P., *Silane coupling agents*. 1982, New York: Plenum Press.
54. Ishida, H. et J.L. Koenig, *Vibrational Assignments of Organosilane triols. II. Crystalline Phenylsilane triol and Phenylsilane triol-d₃*. Applied Spectroscopy, 1978. **32**: p. 469-479.
55. Brand, M., et al., *NMR-Spectroscopic Investigations on the Hydrolysis of Functional Trialkoxysilanes*. Z. Naturforsch, 1999. **54 b**: p. 155-164.
56. Beari, F., et al., *Organofunctional alkoxy silanes in dilute aqueous solution: new accounts on the dynamic structural mutability*. Journal of Organometallic Chemistry, 2001. **625**: p. 208-216.
57. Schrader, M.E., I. Lerner, et F.J. D'Oria, *Modern Plastics*, 1967. **45**: p. 195.
58. Thomason, J.L., *The interface region glass fiber -reinforced epoxy resin composites : 3 characterization of fibre surface coating and the interface*. Composites, 1995. **26**: p. 487-498.
59. Schrader, M.E., *Journal of Adhesion*, 1970. **2**: p. 202.
60. Jeanne, P., *Contribution à l'étude des zones interfaciales dans les composites polyépoxyde-fibres de verre*. 1986, Thèse de doctorat soutenue à l'ECL, LYON.
61. Salmon, L., *Etude de la dégradation hydrolytique de l'interface fibre-matrice dans les matériaux composites fibres de verre-résine époxyde*. Thèse de doctorat soutenue à l'ENSAM Paris, 1997.
62. Hoh, K.-P., H. Ishida, et J.L. Koenig, *Spectroscopic studies of the gradient in the silane coupling agent/matrix interface in fiberglass-reinforced epoxy*. Polymer Composites, 1988. **9**: p. 151-157.
63. Ikuta, N., et al., *Investigation of the interphase of a silane-finished glass fibre/vinylester resin using a microscopic FTi.r. spectrometer*. Polymer, 1993. **34**: p. 2445-2446.
64. Eckstein, *Role of silanes in adhesion Part I : Dynamic Mechanical properties of silanes coatings on glass fibers*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1988. **2**: p. 339-348.
65. Eckstein, *Role of silanes in adhesion Part II : Dynamic Mechanical properties of silane-treated glass fiber/polyester composites*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1989. **3**: p. 337-355.
66. Drown, E.K. et L.T. Drzal. *Characterization of the Sizing Interphase and Its Influence on the Behavior of Glass-Fiber Reinforced Epoxy Composites*, dans ANTEC 92--Shaping the Future. Detroit, Michigan; USA; . 3-7 May 1992.
67. Tanoglu, M., et al., *Investigation of properties of fiber/matrix interphase formed due to the glass fiber sizings*. Journal of Materials Science, 2001. **36**: p. 3041-3053.
68. Karbhari, V.M., *E-Glass/Vinylester Composites in Aqueous Environments: Effects on Short-Beam Shear Strength*. Journal of Composite for Construction, 2004. **8**: p. 148-156.
69. Ishida, H. et J.L. Koenig, *The reinforcement mechanism of fiber-glass reinforced plastics under wet conditions: A review*. Polymer Engineering and Science, 1978. **18**: p. 128-145.
70. Lipatov, Y.S., *Relaxation and viscoelastic properties of heterogeneous polymeric compositions*. Advances in Polymer Science, 1977. **22**: p. 1 - 59.

71. Drzal, L.T., *The interphase in epoxy composites*. Advances in Polymer Science, 1986. **75**: p. 1 - 32.
72. Kelber, J.A. et R.K. Brow, *Model epoxy/metal-oxide chemical interactions: diethanolamine on oxidized copper and aluminum*. Applied Surface Science, 1992. **59**: p. 273-280.
73. Palmese, G.R. et R.L. McCullough, *Kinetic and Thermodynamic Considerations Regarding Interphase Formation in Thermosetting Composite Systems*. The Journal of Adhesion, 1994. **44**: p. 29-49.
74. Palmese, G.R. et R.L. McCullough, *Effect of epoxy-amine stoichiometry on cured resin material properties*. Journal of Applied Polymer Science, 1992. **46**: p. 1863 - 1873.
75. Giraud, M., et al. *Effects of stoichiometry and epoxy molecular mass on wettability and interfacial microstructures of amine-cured epoxies*, dans *24th Annual meeting of the adhesion society*. 2001.
76. González-Benito, J., *The nature of the structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **267**: p. 326-332.
77. Bexell, U., *Surface characterization Tof-SIMIS , AES and XPS of silanes films and organic coatings deposited on metal substrates*. Thesis at Uppsala University, 2003.
78. Kim, J.-K., M.-L. Sham, et J. Wu, *Nanoscale characterisation of interphase in silane treated glass fibre composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001. **32**: p. 607-618.
79. Lagache, M., *Etude du rôle de l'interphase sur le comportement mécanique des composites unidirectionnels*. 1993, Thèse de Doctorat (Physique) soutenue à Grenoble 1.
80. Theocaris, P.S., E.P. Sideridis, et G.C. Papanicolaou, *The elastic longitudinal modulus and Poisson's ratio of fiber composites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1987. **4**: p. 396-398.
81. Thomason, J.L., *Investigation of composite interphase using dynamic mechanical analysis: Artifacts and reality*. Polymer Composites, 1990. **11**: p. 105-113.
82. Thomason, J.L., *A note on the investigation of the composite interphase by means of thermal analysis*. Composites Science and Technology, 1992. **44**: p. 87-90.
83. Reed, K.E., *Dynamic mechanical analysis of fiber reinforced composites*. Polymer Composites, 1980. **1**: p. 44-49.
84. Keush, S., *Influence of the surface treatment of glass fibres on the dynamic mechanical properties of epoxy resin composites*. Composites Part A, 1999. **30**: p. 997-1002.
85. Lipatov, Y.S., et al., *On shift and resolution of relaxation maxima in two-phase polymeric systems*. Journal of Applied Polymer Science, 1980. **25**: p. 1029-1037.
86. Gerard, J.F., P. Perret, et B.Chabert, *Study of carbon/epoxy interface (or interphase): Effect of surface treatment of carbon fibers on the dynamic mechanical behavior of carbon/epoxy unidirectionnal composites*, in *Controlled Interphases in Composites Materials*, H. Ishida, Editor. 1990, Elsevier Science Publishing Co.: NewYork. p. 449-456.
87. Chateauinois, A., et al., *Dynamic mechanical analysis of epoxy composites plasticized by water: Artifact and reality*. Polymer Composites, 1995. **16**: p. 288 - 296.
88. Chua, P.S., *Dynamic mechanical analysis studies of the interphase*. Polymer Composites, 1987. **8**: p. 308-313.
89. Chua, P.S., *Characterization of the interfacial adhesion using tan delta*. 42nd Annual Conference, Composite Institute, The Society of the Plastics Industry (SPI) February 2-6, 1987. **session 21-A**: p. 1-6.
90. Ziegel, K.D., *Role of the interface in mechanical energy dissipation of composites*. Journal of Colloid and Interface Science, 1969. **29**: p. 72-80.
91. Kubat, J., M.Rigdahl, et M. Welander, *Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis*. Journal of Applied Polymer Science, 1990. **39**: p. 1527-1539.
92. Zorowski, C.F. et T. Murayama. *Bonding characterization in reinforced composites*, dans *Proceedings of the 1st International Conference on Mechanical Behavior of Materials*. 1972. Kyoto, Japan: Society of Materials Science.

93. Cinquin, J., et al., *Characterization of a thermoplastic (polyamide 66) reinforced with unidirectional glass fibres. Matrix additives and fibres surface treatment influence on the mechanical and viscoelastic properties*. Composites, 1990. **21**: p. 141-147.
94. Bistac, S., *Study of ethylene copolymers films dy dielectric spectroscopy: influence of the polymer thickness on the glass-relaxation temperature*. Progress in Organic Coating, 1999. **37**: p. 49-56.
95. Larson, B.K., L.T. Drzal, et J.V. Antwerp, *Swelling and dissolution rates of glass fiber sizings in matrix resin via micro-dielectrometry*. Polymer Composites, 1995. **16**: p. 415-420.
96. Bartoloméo, P., *Etude de la réticulation et des interfaces dans les systèmes cyanate-verre: contribution de la spectroscopie diélectrique*. 1999, Thèse de doctorat soutenue à Toulon.
97. Bartoloméo, P., J.-F. Chailan, et J.L. Vernet, *Dielectric investigation of interphase formation in composites materials: ionic conductivity and permittivity exploration*. Journal of polymer Science: Part B, 2000. **38**: p. 2154-2161.
98. Gao, S.-L. et E. Mäder, *Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2002. **33**: p. 559-576.
99. VanLandingham, M.R., *The Effect of Instrumental Uncertainties on AFM Indentation Measurements*. Microscopy Today, 1997: p. 12-15.
100. VanLandingham, M.R., et al., *Nanoindentation of Polymers: An Overview*. Macromolecular Symposia, 2001. **167**: p. 15-44.
101. Khanna, S.K., et al., *Investigation of Nanomechanical Properties of the Interphase in a Glass Fiber Reinforced Polyester Composite Using Nanoindentation*. Journal of Engineering Materials and Technology, 2003. **125**: p. 90-96.
102. Hodzic, A., Z.H. Stachurski, et J.K. Kim, *Nano-indentation of polymer-glass interfaces Part I. Experimental and mechanical analysis*. Polymer, 2000. **41**: p. 6895-6905.
103. VanLandingham, M.R., et al., *Characterization of Nanoscale Property Variations in Polymer Composite Systems: Part 1 -- Experimental Results*. Composites Part A, 1999. **30**: p. 75-83.
104. Griswold, C., et al., *Interphase variation in silane-treated glass-fiber-reinforced epoxy composites*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2005. **19**: p. 279-290.
105. Cross, W.M., et al., *The effect of interphase curing on interphase properties and formation*. The Journal of Adhesion, 2002. **78**: p. 571 - 590.
106. Assche, G.V. et B.V. Mele, *Interphase formation in model composites studied by micro-thermal analysis*. Polymer, 2002. **43**: p. 4605-4610.
107. Mäder, E. et E. Pisanova, *Interfacial design in fiber reinforced polymers*. Macromolecular Symposia, 2001. **163**: p. 189 - 212.
108. Mallarino, S., J.F. Chailan, et J.L. Vernet, *Interphase investigation in glass fibre composites by micro-thermal analysis*. Composites Part A, 2005. **36**: p. 1300-1306.
109. Haessler, R. et E. Muhlen, *An introduction of micro-TA and its application to the study of interfaces*. Thermochemica Acta, 2000. **361**: p. 113-120.
110. Hammiche, A. et H.M. Pollock, *Micro thermal analysis: techniques and applications*. J.of Physics D:Applied Physics, 2001. **34**: p. R23-53.
111. Tillman, M.S., B.S. Hayes, et James C. Seferis, *Examination of interphase thermal property variance in glass fiber composites*. Thermochemica Acta, 2002. **392-393**: p. 299-302.
112. Mallarino, S., *Caractérisation physico-chimique des interfaces des composites cyanate/ fibre de verre-D*. 2004, Thèse de doctorat soutenue à TOULON.
113. Mallarino, S., J.F. Chailan, et J.L. Vernet, *Interphase investigation in glass fibre composites by micro-thermal analysis*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005. **36**: p. 1300-1306.
114. Tillman, M.S., et al., *Influence of Polymer Specimen Structure on The Reproducibility of Micro-thermomechanical Transitions*. Journal Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000. **62**: p. 599-608.
115. Schadler, L.S. et C. Galiotis, *Fundamentals and applications of micro Raman spectroscopy to strain measurements in fibre reinforced composites*. International Materials Reviews, 1995. **40**: p. 116-134.

116. Puglia, D., L. Valentini, et J.M. Kenny, *Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and Raman spectroscopy*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **88**: p. 452 - 458.
117. Sureeyatanapas, P. et R.J. Young, *Nanotube composite coatings as strain sensors on glass fibres in epoxy composites*, dans *13th European Conference on Composite Materials*. 2008. Stockholm, Sweden.
118. Young, R.J., et al., *Fragmentation analysis of glass fibres in model composites through the use of Raman spectroscopy*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001. **32**: p. 253-269.
119. Graf, R.T., J.L. Koenig, et H. Ishida, *Reactions rates of silanes coupling agents in E-glass systems*. Modern Plastics, 1984. **6**: p. 116-124.
120. Verdu, J., *Action de l'eau sur les plastiques*. Sciences et Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites. **AM 3 165**: p. 1-8.
121. Podgaiz, R.H. et R.J.J. Williams, *Effects of fiber coatings on mechanical properties of unidirectional glass-reinforced composites*. Composites Science and Technology : 6th International Conference On Composite Interfaces, 1997. **57**: p. 1071-1076.
122. Apicella, A., et al., *Effect of thermal history on water sorption, elastic properties and the glass transition of epoxy resins*. Polymer, 1979. **20**: p. 1143-1148.
123. Herrera-Franco, P.J. et L.T. Drzal, *Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites*. Composites, 1992. **23**: p. 2-27.
124. Lietard, V., *Etude des effets couplés et séparés d'un environnement hydrothermique et d'un chargement mécanique sur la déformabilité et la ténacité à long terme de composites verre/résine*. 1998, Thèse de doctorat soutenue à Lille 1.
125. Verdu, J., *Vieillissement physique des plastiques*. Sciences et Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites. **A 3 150**: p. 1-18.
126. Farrar, N.R. et K.H.G. Ashbee, *Destruction of epoxy resins and of glass-fibre-reinforced epoxy resins by diffused water*. J.of Physics D:Applied Physics, 1978. **11**: p. 1009-1013.
127. Ishai, O., *Environmental effects on deformation, strength, and degradation of unidirectional glass-fiber reinforced plastics. I. Survey*. Polymer Engineering and Science, 1975. **15**: p. 486 - 490.
128. Chu, W., L. Wu, et V.M. Karbhari, *Durability evaluation of moderate temperature cured E-glass/vinylester systems*. Composite Structures, 2004. **66**: p. 367-376.
129. OwensCorning, *ECRglass*, Technical status.
130. Schutte, C.L., *Environmental durability of glass-fiber composites*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1994. **13**: p. 265-323.
131. Woo, M.S.W. et M.R.Pigott, *Water adsorption of resins and composites II: Diffusion in carbon and glass reinforced epoxies*. Journal of Composites Technology and Research, 1988. **9**: p. 162-166.
132. Wong, T.C. et L.J. Broutman, *Moisture diffusion in epoxy resins Part I. Non-Fickian sorption processes*. Polymer Engineering and Science, 1985. **25**: p. 521-528.
133. Chateauminois, A., *Comportement viscoélastique et tenue en fatigue statique de composites verre/époxy. Influence du vieillissement hydrothermique*. Thèse de Doctorat soutenue à Lyon I, 1991.
134. Chateauminois, A., et al., *Study of the interfacial degradation of a glass-epoxy composite during hygrothermal ageing using water diffusion measurements and dynamic mechanical thermal analysis*. Polymer, 1994. **35**: p. 4766-4774.
135. Dewimille, B. et A.R. Bunsell, *The modelling of hydrothermal aging in glass fibre reinforced epoxy composites*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1982. **15**: p. 2079-2091.
136. Carter, H.G. et K.G. Kibler, *Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins*. Journal of Composite Materials, 1978. **12**: p. 118-131.
137. Ghorbel, I. et D. Valentin, *Hydrothermal effects on the physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins*. Polymer Composites, 1993. **14**: p. 324-334.

138. LeBris, N., *Modélisation du comportement à long terme des matériaux composite : propagation de l'humidité : fluage d'enceintes cylindriques*. 1999, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).
139. Hammami, A. et N. Al-Ghuilani, *Durability and environmental degradation of glass-vinylester composites*. *Polymer Composites*, 2004. **25**: p. 609-616.
140. Apicella, A., et al., *The water ageing of unsaturated polyester-based composites: influence of resin chemical structure*. *Composites*, 1983. **14**: p. 387-392.
141. Bellenger, V., J. Verdu, et E. Morel, *Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures: Part 2 Water absorption and diffusion*. *Journal of Materials Science*, 1989. **24**: p. 63-68.
142. Lee, S.-B., T.J. Rockett, et R.D. Hoffman, *Interactions of water with unsaturated polyester, vinyl ester and acrylic resins*. *Polymer*, 1992. **33**: p. 3691-3697.
143. Morii, T., et al., *Weight-change analysis of the interphase in hygrothermally aged FRP: Consideration of debonding*. *Composites Science and Technology : 6th International Conference On Composite Interfaces*, 1997. **57**: p. 985-990.
144. Merdas, I., et al., *Factors governing water absorption by composite matrices*. *Composites Science and Technology*, 2002. **62**: p. 487-492.
145. Diamant, Y., G. Marom, et L.J. Broutman, *The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981. **26**: p. 3015-3025.
146. Adamson, M.J., *Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composites materials*. *Journal of Materials Science*, 1980. **15**: p. 1736-1745.
147. Enns, J.B. et J.K. Gillham, *Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorption, and density of an amine-cured epoxy*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1983. **28**: p. 2831-2846.
148. Jelinski, L.W., et al., *Nature of the water-epoxy interactions*. *Macromolecules*, 1985. **18**: p. 1091-1095.
149. Tai, R.C.L. et Z. Szklarska-Smialowska, *Effect of fillers on the degradation of automotive epoxy adhesives in aqueous solutions*. *Journal of Materials Science*, 1993. **28**: p. 6199-6204.
150. Krevelen, V., *Properties of polymers*. 1976: Elsevier Amsterdam.
151. Morel, E. *Relations structure-hydrophilie des réticulats époxy-amine*, dans *Comptes rendus des quatrième journées nationales sur les composites JNC 4*. 1984.
152. Morel, E., V. Bellenger, et J. Verdu, *Structure-water absorption relationships for amine-cured epoxy resins*. *Polymer*, 1985. **26**: p. 1719-1724.
153. Pascault, J.-P., H. Sautereau, et J. Verdu, *Thermosetting polymers*. New York ; Basel : M. Dekker ed. *Plastics engineering*. 2002.
154. Carfagna, C. et A. Apicella, *Physical degradation by water clustering in epoxy resins*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1983. **28**: p. 2881-2885.
155. Tcharkhtchi, A., P.Y. Bronnec, et J. Verdu, *Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks*. *Polymer*, 2000. **41**: p. 5777-5785.
156. Antoon, M.K., J.L. Koenig, et T. Serafini, *Fourier-transform infrared study of the reversible interaction of water and a crosslinked epoxy matrix*. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1981. **19**: p. 1567-1575.
157. Zhou, J. et J.P. Lucas, *Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy*. *Polymer*, 1999. **40**: p. 5505-5512.
158. Plueddemann, E.P., *Adhesion through silane coupling agent*. *Journal of Adhesion*, 1970: p. 184-201.
159. Madsen, N.B., *Modification and characterization of the interface in polymer/inorganic composites*. 1999, Thèse de doctorat de Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark.
160. Shih, P.T.K. et J.L. Koenig, *Raman studies of the hydrolysis of silane coupling agents*. *Materials Science and Engineering A*, 1975. **20**: p. 137-143.
161. Ishida, H. et J.L. Koenig, *A fourier-transform infrared spectroscopic study of the hydrolytic stability of silane coupling agents on E-glass fibers*. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1980. **18**: p. 1931-1943.

162. Ishida, H. et J.L. Koenig, *Effect of hydrolysis and drying on the siloxane bonds of a silane coupling agent deposited on E-glass fibers*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1980. **18**: p. 233-237.
163. Browning, C.E., *The mechanisms of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposures to high humidity environments*. Polymer Engineering and Science, 1978. **18**: p. 16-24.
164. McKague, E.L., J.D. Reynolds, et J.E. Halkias, *Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments*. Journal of Applied Polymer Science, 1978. **22**: p. 1643-1654.
165. Fox, T.G., *Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system*. Bulletin of American Physics Society, 1956. **J5**: p. 1123.
166. Kelley, F.N. et F. Bueche, *Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems*. Journal of Polymer Science Polymer Physics Editions, 1961. **50**: p. 549-556.
167. Couchman, P.R. et F.E. Karasz, *A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures*. Macromolecules, 1978. **11**: p. 117-119.
168. Carfagna, C., A. Apicella, et L. Nicolais, *The effect of the prepolymer composition of amino-hardened epoxy resins on the water sorption behavior and plasticization*. Journal of Applied Polymer Science, 1982. **27**: p. 105 - 112.
169. Zhou, J. et J.P. Lucas, *Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature*. Polymer, 1999. **40**: p. 5513-5522.
170. Ellis, T.S. et F.E. Karasz, *Interaction of epoxy resins with water: the depression of glass transition temperature*. Polymer, 1984. **25**: p. 664-669.
171. Apicella, A. et L. Nicolais, *Network structure and plasticization of epoxy-based resins*. Die Makromolekulare Chemie. Macromolecular symposia, 1987. **7**: p. 97-113.
172. Simha, R. et R.F. Boyer, *On a General Relation Involving the Glass Temperature and Coefficients of Expansion of Polymers*. The Journal of Chemical Physics, 1962. **37**: p. 1003-1007.
173. TenBrinke, G., F.E. Karasz, et T.S. Ellis, *Depression of glass transition temperatures of polymer networks by diluents*. Macromolecules, 1983. **16**: p. 244-249.
174. Pissis, P., et al., *Water effects in polyurethane block copolymers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1996. **34**: p. 1529-1539.
175. Lévêque, D., et al., *Analysis of how thermal aging affects the long-term mechanical behavior and strength of polymer-matrix composites*. Composites Science and Technology, 2005. **65**: p. 395-401.
176. Maurin, R., et al., *Seawater ageing of low styrene emission resins for marine composites: Mechanical behaviour and nano-indentation studies*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008. **in press**.
177. Xiao, G.Z. et M.E.R. Shanahan, *Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing*. Polymer, 1998. **39**: p. 3253-3260.
178. Fernández-García, M. et M.Y.M. Chiang, *Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy-based adhesive*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **84**: p. 1581 - 1591.
179. Afaghi-khabiti, A., *Characterization of fibre/matrix interfacial degradation under cyclic fatigue loading using dynamic mechanical analysis*. Composites Part A, 2002. **33**: p. 1585-1592.
180. Chateauminois, A., et al., *Hygrothermal ageing effects on the static fatigue of glass/epoxy composites*. Composites, 1993. **24**: p. 547-555.
181. Vauthier, E., *Durabilité et vieillissement hygrothermique de composites verre-epoxy soumis à des sollicitations de fatigue*. 1996, Thèse de Doctorat -Ingénieur de ECL soutenue à l'Ecole Centrale de Lyon.
182. Ghorbel, I., *Mécanismes d'endommagement des tubes verre-résine pour le transport d'eau chaude: influence de la ductilité de la matrice*. 1990, Thèse de doctorat soutenue à Ecole des mines Paris.

183. Dewimille, B., et al. *Hydrothermal aging of an unidirectional glass-fibre epoxy composite during water immersion*, dans *Advances in composite materials; Proceedings of the Third International Conference on Composite Materials*. 1980.
184. Bonniau, P., *Effets de l'absorption d'eau sur les propriétés électriques et mécaniques des matériaux composites à matrice organique*. 1983, Thèse de doctorat soutenue à l'ENSMP.
185. Dewimille, B., *Vieillissement hygrothermique d'un matériau composites fibres de verre/résine époxyde*. 1981, Thèse de doctorat soutenue à l'ENSMP.

CHAPITRE II

CHAPITRE II : MATÉRIAUX ET TECHNIQUES	69
II.A. TECHNIQUES	69
II.A.1. Analyse physico-chimique	70
II.A.2. Essais mécaniques	71
II.A.2.1. Cisaillement interlaminaire	71
II.A.2.2. Flexion trois points	71
II.A.2.3. Traction	72
II.A.3. Analyse de la mobilité moléculaire	73
II.A.3.1. Calorimétries différentielles	74
II.A.3.2. Analyse viscoélastique	75
II.A.3.2.1. Caractérisation des fibres	76
II.A.3.2.2. Caractérisation des composites	76
II.A.3.2.2.1. Essais isochrones	76
II.A.3.2.2.2. Essais multifréquences — Equivalence temps-températures	76
II.A.3.3. Analyse diélectrique	78
II.A.3.4. Microanalyse thermique	80
II.B. CHOIX ET ANALYSE DE NOS MATÉRIAUX	82
II.B.1. Résines	82
II.B.1.1. Formulations	82
II.B.1.2. Chimie	83
II.B.1.3. Indice de polymérisation	85
II.B.1.4. Hydrophilie théorique	88
II.B.1.5. Mise en œuvre	89
II.B.2. Fibres et ensimage	92
II.B.2.1. Mise en évidence de l'ensimage sur les fibres	93
II.B.2.2. Identification de l'ensimage	95
II.B.2.3. Evolution dans le temps de l'ensimage présent à la surface des fibres	98
II.B.3. Composites unidirectionnels	99
II.B.3.1. Caractéristiques des plaques composites	99
II.B.3.2. Analyses morphologiques	101
II.B.3.2.1. Observations microscopiques	101
II.B.3.2.2. Analyse de la distribution des fibres	103
II.B.3.2.3. Estimation de la distance entre fibres	105
II.B.4. Propriétés mécaniques	108
II.B.4.1. Flexion	108
II.B.4.1.1. Statique	108
II.B.4.1.2. Dynamique	111
II.B.4.2. Traction	111
II.B.4.3. CIL	115
CONCLUSION DU CHAPITRE II	116
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	117

Chapitre II : Matériaux et techniques

La démarche de notre étude consiste à confronter nos matériaux aux propriétés et comportements différents vis-à-vis du vieillissement hygrothermique. Pour cela, trois systèmes ont été choisis pour suivre l'influence de la température de transition vitreuse et de la nature de la matrice. Deux systèmes sont de même nature et ont des températures de transition vitreuse éloignées (époxy aliphatique et aromatique) et deux systèmes ont des températures de transition vitreuse proches et une chimie différente (vinylester et époxy-aliphatique). Pour que ces matériaux composites issus de ces trois résines soient comparables, nous avons limité notre étude à un seul et même type de renfort de fibres de verre-E avec un ensimage optimisé à l'égard du renfort et de ces résines. Sachant qu'une parfaite connaissance des constituants des matériaux composites est essentielle avant de pouvoir dégager la contribution propre aux interphases, notre étude commencera par la caractérisation des composants initiaux sélectionnés.

L'intérêt de la démarche réside essentiellement en deux points :

- La connaissance de l'ensimage déposé sur les fibres de verre doit nous permettre de mieux connaître les propriétés de l'interphase formée avec les trois matrices différentes, et en particulier sa qualité,
- La caractérisation de chaque élément entrant dans la composition du matériau composite va nous renseigner sur l'influence de chaque constituant.

Nous avons choisi d'étudier le comportement de nos composites unidirectionnels par différentes techniques expérimentales de caractérisation des propriétés à différentes échelles. En particulier, les données viscoélastiques et diélectriques permettent de remonter à l'état de mobilité moléculaire des matériaux. Ces techniques seront renforcées par la calorimétrie différentielle à balayage modulée. Des essais mécaniques sont ensuite réalisés pour discriminer les systèmes par leurs propriétés mécaniques macroscopiques. Enfin, nous tenterons de relier les propriétés macroscopiques à des effets analysés à l'échelle microscopique par la microanalyse thermique. Seuls les principaux moyens d'analyses et leurs paramètres d'essais sont détaillés, les techniques utilisées exceptionnellement ne le seront pas.

II.A. Techniques

Les moyens d'analyse sont classés selon la nature de leur caractérisation : chimique, mécanique, thermique....avec pour objet principal de caractérisation, l'interphase.

II.A.1. Analyse physico-chimique

Une caractéristique importante des matériaux composites, vis-à-vis du comportement hygrothermique, est leur porosité intrinsèque. Celle-ci est estimée à partir des masses volumiques déterminées par une méthode basée sur le principe d'Archimède qui est plus précise qu'un simple rapport masse sur volume. Les masses volumiques de la résine ρ_m et du composite ρ_c sont déterminées par double pesée à 23°C de l'échantillon dans l'air, m_a et de l'échantillon plongé dans un liquide à bon pouvoir mouillant de densité connue comme l'eau ($\rho_{eau} = 0,998 \text{ g.cm}^{-3}$ à 23°C et 1 atm), m_e selon l'équation suivante (Équation II-1) sur une moyenne de cinq échantillons.

$$\text{Équation II-1 : } \rho_{m \text{ ou } c} = \rho_{eau} [m_a / (m_a - m_e)]$$

Le taux massique de renfort Φ_f^p est déterminé par la méthode de perte au feu selon la norme NFT 57-102 ISO 1172 dans le cas de composites à fibres de verre. La connaissance des masses volumiques de la matrice et du renfort permet de calculer le taux de renfort volumique, Φ_f^v qui intervient dans les calculs des caractéristiques des composites (Équation II-2) :

$$\text{Équation II-2 : } 1/\Phi_f^v = (\rho_f / \rho_m) (1/\Phi_f^p - 1) + 1$$

ainsi que la masse volumique théorique (Équation II-3) :

$$\text{Équation II-3 : } \rho_t = \Phi_f^v \rho_f + (1 - \Phi_f^v) \rho_m$$

Le taux de porosité est déterminé par la méthode des mesures de densité calculée selon la norme ASTM D2734 ISO 78522-A. Il s'agit en effet de comparer la densité théorique et la densité réelle, le taux de vides étant relié aux masses volumiques de la matrice, du renfort et du composite ainsi qu'à la fraction massique de fibres par la relation (Équation II-4):

$$\text{Équation II-4 : } \Phi_{\text{vides}} = 1 - \rho_c (\Phi_f^p / \rho_f + (1 - \Phi_f^p) / \rho_m)$$

Cette méthode n'est pas applicable à la mesure de faibles taux de porosité (inférieurs à 1%), donnant des valeurs souvent négatives.

Les morphologies des plaques composites unidirectionnels sont données par des clichés obtenus par microscopies. Les clichés sens longitudinal et sens transverse présentés sont obtenus au microscope optique (MO) à différents grossissements (x50 ; x200 et x500). Les tranches de composites sens transverse ont été polies à l'aide de différents disques de rugosités différentes jusqu'au feutre accompagné de pâte diamantée de 1 μ m. Les surfaces perpendiculaires aux monofilaments ont également été observées au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) de Philips modèle XL30 et analysées au moyen du logiciel d'analyse d'image « ANALYSIS ». Cela permet notamment de déterminer les proportions surfaciques des phases en présence et de confirmer les résultats de perte au feu.

La spectroscopie Infra-Rouge est une technique largement répandue pour toutes investigations sur la chimie des matériaux. L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF Nexus de ThermoNicolet dont la gamme de longueur d'onde dépend du mode d'analyse. En réflexion totale atténuée (ATR) sur un cristal de Germanium (Ge), le domaine s'étend de 4000cm^{-1} à 700cm^{-1} ; la gamme complète de 4000cm^{-1} à 400cm^{-1} est utilisée en transmission sur pastille de KBr et, de 4000cm^{-1} à 600cm^{-1} , en microscopie IR sur un cristal de NaCl. Dans ce dernier cas, les échantillons ont été découpés au microtome pour pouvoir être étudiés en transmission. Les spectres sont enregistrés avec 64 balayages et une résolution de 8cm^{-1} sur les différents échantillons préparés selon le mode d'utilisation.

II.A.2. Essais mécaniques

Tous les essais mécaniques statiques sont réalisés sur une machine MTS DY35 (ex-Adamel Lhomargy) équipée d'une cellule de force de 20kN, à l'exception de l'essai de traction sur les composites sens longitudinal qui nécessite un capteur de force plus élevé, et a donc été réalisé à l'AIA-CP. Chaque résultat d'essai mécanique est une moyenne sur cinq éprouvettes, ce qui permet de donner la dispersion des résultats par l'écart-type. Afin d'obtenir des résultats représentatifs, il est possible qu'une éprouvette ait été exclue si elle sortait du lot.

II.A.2.1. Cisaillement interlaminaire

Le cisaillement interlaminaire (CIL) est utilisé par les industriels pour valider la qualité interfaciale des composites, du fait de sa simplicité. C'est un essai de flexion trois points entre appuis très rapprochés pour favoriser une rupture interlaminaire en cisaillement. Ce test permet de mesurer la résistance au cisaillement interlaminaire déterminée par la relation (*Équation II-5*):

$$\text{Équation II-5 : } \tau = \frac{3P_R}{4be}$$

où P_R est la force maximale appliquée au moment de la première rupture (dans notre cas de cisaillement multiple pour le composite), b la largeur et e l'épaisseur de l'éprouvette .

Les essais ont été réalisés suivant la norme NF EN 2563. Les éprouvettes ont été découpées à la scie diamantée parallèlement aux fibres, selon les dimensions $20 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$. La distance entre appuis est fixée à 10 mm ; l'éprouvette est mise en charge avec une vitesse d'essai constante de 1 mm/min.

II.A.2.2. Flexion trois points

Les matériaux composites utilisés comme pièces de structures sont soumis à des sollicitations mécaniques souvent complexes. L'essai classique de flexion effectué en laboratoire est généralement assez proche des conditions réelles et facile à mettre en œuvre. Mais il présente l'inconvénient d'être difficile à interpréter. En effet, l'éprouvette est sollicitée en traction sur une de ses faces, et en compression sur l'autre et en cisaillement dans l'épaisseur : la déformation n'est donc pas homogène. Les essais de flexion trois points conduisent à la détermination du module de flexion de Young et la

contrainte de flexion à rupture. La contrainte de flexion σ_f est donnée par l'équation suivante (Équation II-6) :

$$\text{Équation II-6 : } \sigma_f = \frac{3FL}{2le^2}$$

où F est la force appliquée, L la distance entre appuis, l la largeur et e l'épaisseur de l'éprouvette.

Le module de Young E , déterminé dans le domaine linéaire de la courbe force/déplacement, est donné par l'équation suivante (Équation II-7):

$$\text{Équation II-7 : } E = \frac{L^3}{4le^3} \frac{\Delta F}{\Delta d}$$

où ΔF est une variation de force sur le domaine rectiligne de la courbe force/déplacement et Δd la variation de flèche correspondant à la variation de force.

L'essai de flexion trois points est réalisé selon la norme NF EN 2746 sur des éprouvettes découpées à la scie diamantée perpendiculairement aux fibres pour les composites selon les dimensions 40x15x2 mm³. La distance entre appuis est fixée à seize fois l'épaisseur soit 32 mm, et l'éprouvette est sollicitée à une vitesse d'essai constante de 1mm/min. L'enregistrement de la force en fonction de la flèche nous permet de calculer la contrainte de flexion à la rupture ainsi que le module d'élasticité.

II.A.2.3. Traction

L'essai de traction présente l'avantage de déformer de manière homogène l'échantillon et de donner accès à des grandeurs mécaniques simples. La norme NF EN 2747 fixe les conditions d'essais. Les machines sont pilotées à vitesse de traverse constante fixée à 1mm/min pour tous les types d'échantillons. Celles-ci sont munies de mors de serrage mécanique simple pour les essais sur les éprouvettes de résines pures, ou de composites sens transverse, et de mors auto-serrant pour les composites sens longitudinal. Un extensomètre à contact est utilisé avec une longueur de référence de 25mm et un maximum de déformation à 50%. Des éprouvettes « haltères » de résine seule et de composites unidirectionnels sens longitudinal (L) et transversal (T) sont usinées, selon les cotations précisées sur la figure suivante (Figure II-1). L'emploi de la forme haltère n'est pas celle préconisée par la norme pour ce type de composites unidirectionnels mais celle employée par l'AIA-CP, et donc retenue. En raison des difficultés d'usinage, l'emploi de la forme de type haltère n'est pas non plus celle retenue dans la littérature [1]. Cette géométrie permet d'obtenir un comportement uniforme, avec une rupture finale située dans la partie libre mais des amorces de fissures au voisinage de l'épaulement de l'éprouvette peuvent entraîner des erreurs sur l'estimation des caractéristiques à rupture du matériau. Ce type de rupture observé sur certaines éprouvettes n'entraîne pas de dispersion des résultats.

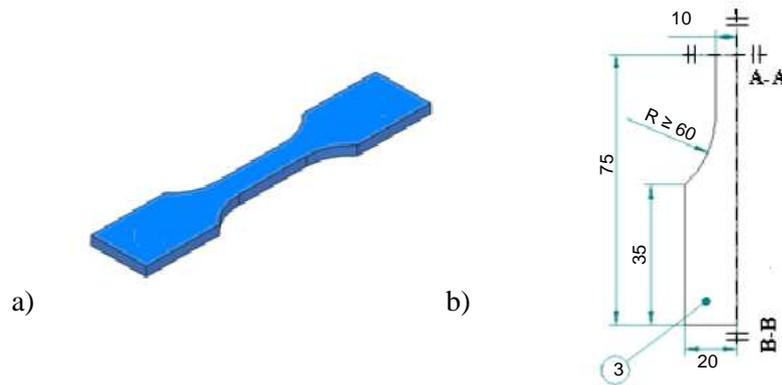


Figure II-1 : Eprouvette de type haltère utilisée pour les essais de traction — (a) vue perspective et (b) cotation

Les essais de traction sur éprouvettes unidirectionnelles en direction transversale sollicitent plus particulièrement la matrice et l'interface fibre-matrice. Les modules, contrainte et déformation à rupture sont notés E_T , σ_T et ε_T . Les essais de traction en direction longitudinale sollicitent eux préférentiellement les fibres et donnent accès aux mêmes grandeurs notées E_L , σ_L et ε_L . Les expressions des modules d'élasticité en direction longitudinale ou transverse les plus simples sont celles de la loi des mélanges en supposant respectivement pour E_L une déformation uniforme et identique des fibres et de la matrice (Équation II-8) et pour E_T que la contrainte suivant la direction transversale est transmise aux fibres et à la matrice, soit l'égalité des contraintes dans les fibres et dans la matrice (Équation II-9) [2]:

$$\text{Équation II-8 : } E_L = \Phi_f^v E_f + (1 - \Phi_f^v) E_m$$

$$\text{Équation II-9 : } E_T = E_m / [1 + (E_m/E_f - 1) \Phi_f^v]$$

La relation de la loi des mélanges pour le module longitudinal est vérifiée par l'expérience tandis qu'un modèle empirique (Équation II-10) semble en meilleur accord avec l'expérience pour le module transversal dans le cas de systèmes époxy d'après Barrère-Tricca [3].

$$\text{Équation II-10 : } E_T = [E_m + 0,2 \Phi_f^v (1 - \Phi_f^v) E_f (1 - E_m/E_f)^2] / [1 - \Phi_f^v (1 - E_m/E_f)]$$

II.A.3. Analyse de la mobilité moléculaire

Le lien qui unit les méthodes d'analyse suivantes est la détermination de la température de transition vitreuse ou de relaxation- α qui permet d'obtenir des informations sur le domaine de tenue en service de la matrice et du composite. La température de transition vitreuse est souvent mesurée par calorimétrie différentielle lors d'un balayage en température (elle se manifeste par un saut de chaleur spécifique). Notons qu'il est important de distinguer la température de la transition vitreuse (T_g) de celle de la relaxation- α (T_α) associée à la transition vitreuse car les vitesses et conditions de sollicitation sont différentes. De même pour la microanalyse thermique, on associe une température de ramollissement (T_r) au passage de la transition vitreuse.

II.A.3.1. Calorimétries différentielles

La calorimétrie différentielle à balayage ou Differential Scanning Calorimetry (DSC), permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo- et exothermiques qui accompagnent les évolutions structurales ou réactions chimiques. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur permet alors de déterminer, dans le cas de polymères amorphes, la température de transition vitreuse (T_g) ainsi que la variation de chaleur spécifique associée (ΔC_p).

La calorimétrie différentielle à balayage modulée ou Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC), développée par Reading [4], est une extension de la DSC conventionnelle qui fournit des informations spécifiques en particulier :

- une mesure de la chaleur spécifique et du flux de chaleur en un seul essai,
- une plus grande sensibilité pour la détection de petites transitions,
- une plus grande résolution des transitions, sans perte de sensibilité,
- une déconvolution du flux de chaleur total en un flux de chaleur dits « réversible » et « non réversible ». La définition de ces différents flux correspond à certains évènements thermiques identifiés ; pour le flux de chaleur réversible, des transitions thermodynamiques telles que la fusion ou la transition vitreuse et pour le flux de chaleur non-réversible, des phénomènes se déroulant dans le rythme de la modulation tels que la cristallisation à froid, la polymérisation, la décomposition, la relaxation des contraintes ou l'évaporation.

Les appareils utilisés sont des analyseurs enthalpiques différentiels : une DSC conventionnelle modèle Q10 et une DSC modulée modèle Q 100 de TA Instruments. Les mesures seront réalisées sur des échantillons d'environ 5mg sous atmosphère inerte (flux d'azote) à des vitesses de chauffage de 10°C/min pour DSC et 2°C/min pour MDSC sur un domaine de température encadrant la température de transition vitreuse et avec, en MDSC, une modulation en amplitude de $\pm 1^\circ\text{C}$ toutes les 60 secondes. Pour obtenir des résultats précis, les calorimètres ont été préalablement étalonnés en température et flux de chaleur à l'aide d'un métal pur (Indium standard $T_f=156.6^\circ\text{C}$). Une calibration supplémentaire est nécessaire en MDSC pour obtenir une C_p quantitative. Celle-ci est effectuée sur un échantillon de saphir pour lequel la capacité calorifique en fonction de la température est donnée dans les tables. Celui-ci est soumis au programme thermique modulé (2°C/min, $\pm 1^\circ\text{C}$, 60s) (*Figure II-2*); la dérive est évaluée puis systématiquement corrigée sur les thermogrammes.

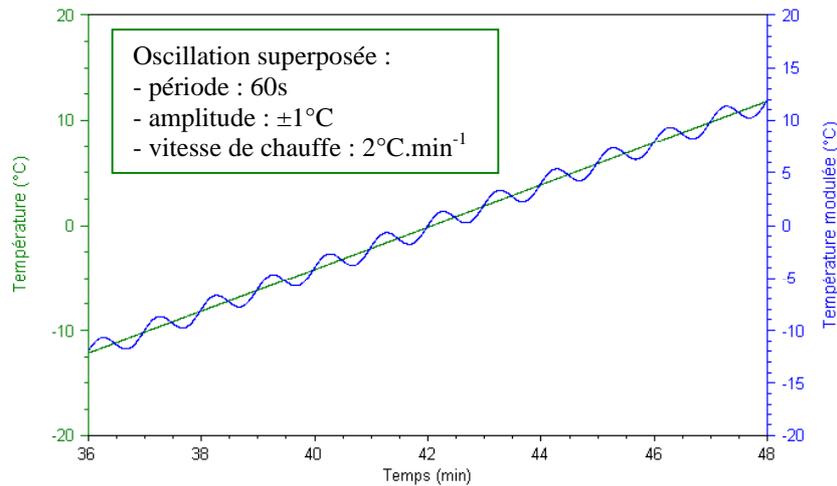


Figure II-2 : Exemple de rampe de modulation en MDSC

La méthode de préparation des échantillons est identique en DSC et MDSC. Les échantillons sont placés soigneusement dans le fond de capsules en aluminium hermétiques ou non (standards), ces capsules sont ensuite serties et placées dans la cellule du calorimètre.

II.A.3.2. Analyse viscoélastique

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est destinée à caractériser le comportement viscoélastique du matériau dans le domaine linéaire. Ces mesures sont réalisées au laboratoire sur un DMA 2980 de TA-Instruments. Le mode de sollicitation est la flexion simple poutre encastrée (« single cantilever ») (Figure II-3). Les essais sont effectués soit en fonction de la température pour une fréquence (conditions isochrones) soit en fonction de la fréquence pour différentes températures (conditions isothermes).

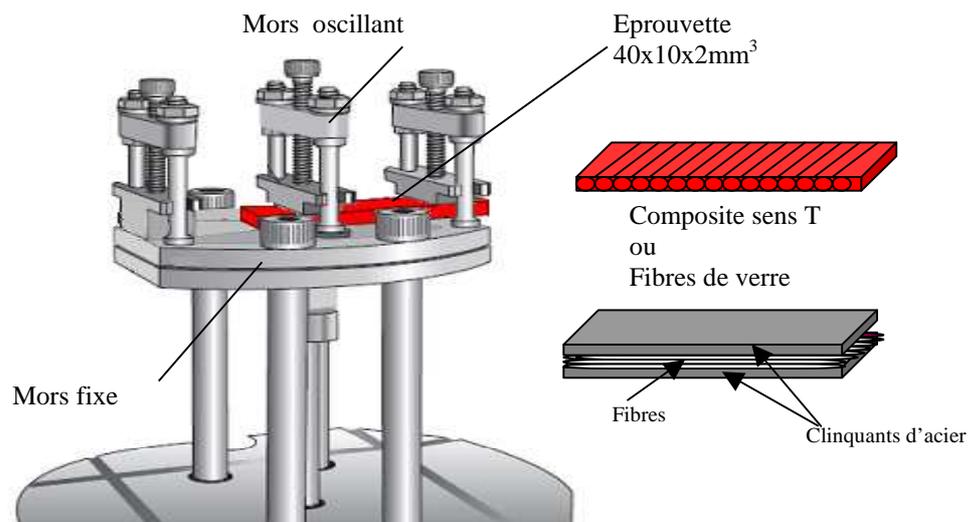


Figure II-3 : Schéma du montage simple poutre encastrée pour le DMA 2980

II.A.3.2.1. Caractérisation des fibres

La caractérisation du comportement viscoélastique des ensimages sur fibres a fait l'objet de quelques études [5-13]. D'autres ont été effectuées sur des films de silane seuls [14, 15]. Néanmoins, les films ne reflètent pas le comportement de l'ensimage in-situ. En effet, l'alignement et le taux de fibres influencent considérablement les résultats [5]. Miller [16] a mis au point une technique capable de caractériser l'ensimage en sollicitant les fibres de verre enduites, pour cela les mèches de fibres sont placées entre des supports rigides. Il suit l'évolution de l'amortissement en fonction de la température et mesure ainsi la température de transition des dépôts. Carlier [6] a étendu cette méthode à d'autres types d'échantillons (plaques de verre ou wafers de Si, poudre ou films serrés entre deux plaques, ou même des enduits).

Eckstein [12, 13] et Chua [10] ont utilisé cette même méthode pour caractériser le dépôt de silane in-situ sur la fibre avant incorporation dans une matrice polyester insaturé. Le spectre de la fibre seule et du composite sont alors comparés afin de retrouver les relaxations propres à l'ensimage silane. Nous utilisons une méthode similaire en mode simple poutre encastree sur des mèches de fibres prises en « sandwich » entre deux clinquants d'acier (*Figure II-3*).

II.A.3.2.2. Caractérisation des composites

II.A.3.2.2.1. Essais isochrones

Afin d'identifier les relaxations des matériaux, des balayages en température à fréquence fixe (1 Hz) sont effectués. La faible conductivité thermique des polymères limite la vitesse de chauffe [3, 17], nous avons choisi 2°C/min pour éviter les gradients thermiques dans l'échantillon. La déformation appliquée est faible (7µm) afin de rester dans le domaine viscoélastique linéaire. De plus, le mode de sollicitation et la direction de sollicitation influencent l'amortissement. Dans notre cas, les éprouvettes DMA ont été découpées perpendiculairement à l'axe des fibres des composites unidirectionnels afin de solliciter au maximum les zones interfaciales (*Figure II-3*). Afin d'obtenir des résultats comparables [5], les échantillons sont de la même épaisseur et le serrage des mors s'effectue avec une clef dynamométrique. Notons que le mode de sollicitation en simple poutre encastree n'est pas pur du point de vue mécanique (traction plus compression et cisaillement).

II.A.3.2.2.2. Essais multifréquences — Equivalence temps-températures

On peut obtenir de l'analyse mécanique dynamique de nombreuses informations sur les relaxations en utilisant le principe de superposition temps-température. Les caractéristiques viscoélastiques linéaires d'un matériau polymère à une température T et une fréquence ν données sont les mêmes qu'à une autre température T' si l'on fait varier de façon appropriée la fréquence en appliquant un facteur de translation (a_T). Ainsi on a accès au spectre de relaxation complet du matériau à une température donnée et dans une gamme de fréquence inaccessible expérimentalement, à partir de mesures réalisées

dans une gamme de fréquences restreinte mais à différentes températures. Le principe d'équivalence temps-températures nous permet donc de tracer les courbes dites « maîtresses » pour une température de référence choisie T_{ref} par translations successives des différentes isothermes expérimentales (*Figure II-4*).

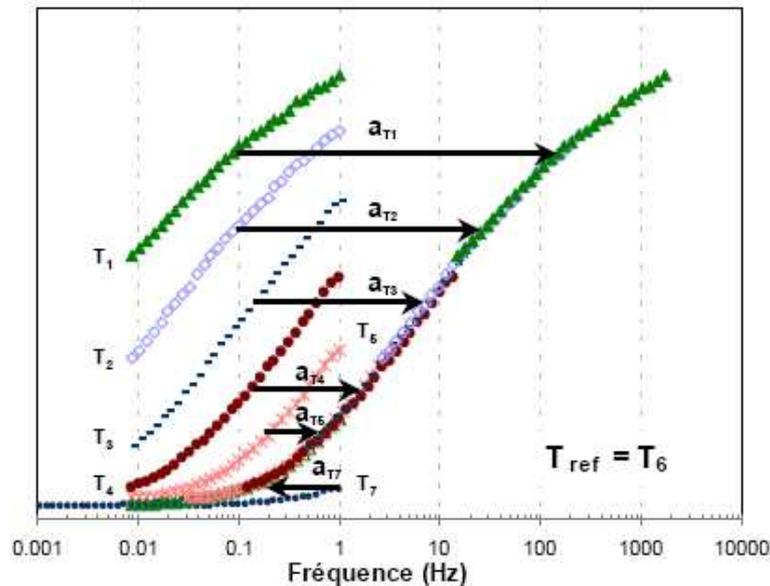


Figure II-4 : Schéma de principe de la construction des courbes maîtresses

La gamme de fréquence balayée lors de ces essais s'étend de 0,1 à 20Hz espacés de manière logarithmique. Le programme thermique s'effectue par paliers isothermes successifs au cours desquels, les valeurs de $\log E'$ et E'' ainsi que $\tan \delta$ sont mesurées après un temps de stabilisation (isotherme de 5 min). Ce principe permet d'obtenir des paramètres donnant accès entre autre, au volume libre. Ce dernier peut influencer la prise en eau.

❖ Modèle de William-Landel-Ferry (W.L.F.)

Williams, Landel et Ferry (1955) [18] ont montré que si la température de référence est judicieusement choisie en particulier autour de la température de transition vitreuse, la courbe de l'évolution des facteurs de glissement est universelle pour des polymères amorphes avec des constantes $C_1=17,4$ et $C_2=51,6K$. La courbe est donnée par l'équation (*Équation II-11*) connue sous le nom d'équation W.L.F.

$$\text{Équation II-11 : } \log(a_T) = \log\left(\frac{\tau(T)}{\tau(T_{ref})}\right) = \frac{-C_1 \cdot (T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})}$$

Des expériences plus précises montrent que si C_1 est à peu près constant d'un polymère à l'autre, C_2 varie beaucoup plus suivant le type de polymère [19]. A partir de l'équation empirique de Doolittle (*Équation II-12*) et de l'hypothèse d'une loi d'expansion du volume libre linéaire au-delà de T_g (*Équation II-13*), on donne une signification physique aux constantes C_1 et C_2 . C_1 est donnée par

$B/2.303f_g$ et C_2 par f_g/α_f où α_f est le coefficient d'expansion du volume libre et f_g la fraction du volume libre à T_g .

$$\text{Équation II-12 : } \ln \eta = B(v_0/v_f) + \ln A$$

où B , A sont des constantes, η la viscosité, v_0 le volume occupé et v_f le volume libre

$$\text{Équation II-13 : } f = f_g + \alpha_f (T - T_g) = v_0/v_f$$

Ainsi, les valeurs de C_1 et C_2 peuvent décrire l'état du matériau en relation avec son volume libre dont les variations reflètent des changements à l'échelle moléculaire. Dans notre cas, les constantes C_1 et C_2 seront déterminées à partir de la courbe d'évolution des facteurs de glissement à une température de référence choisie comme étant la température de transition vitreuse T_g à la fréquence de référence 1Hz sur un domaine de température limité. En effet, l'évolution des facteurs de perte ne peut être décrit par l'équation empirique W.L.F. que dans une gamme de température précise dans lequel les matériaux sont très déformables. La détermination des paramètres C_1 et C_2 permet de remonter à l'énergie d'activation de la relaxation- α en supposant un comportement localement arrhénien (Équation II-14).

$$\text{Équation II-14 : } E_a = 2,303RT_{ref}^2 \frac{C_1}{C_2}$$

❖ Diagramme Cole-Cole

Une autre représentation équivalente illustrant le principe d'équivalence temps-température est le diagramme dit de « Cole-Cole » qui conduit à déterminer les paramètres viscoélastiques du matériau et de décrire le comportement en utilisant différents modèles rhéologiques. Cette représentation permet d'accéder aux paramètres de distribution de temps de relaxation, et par là-même, aux caractéristiques du réseau (Cf. Annexe 1 : Diagramme Cole-Cole).

La modélisation permet d'accroître la potentialité d'exploitation des données viscoélastiques, afin de montrer la synergie entre les propriétés individuelles des constituants, la morphologie et l'influence de l'interphase.

II.A.3.3. Analyse diélectrique

La spectroscopie diélectrique (DEA) est une autre technique permettant d'accéder aux relaxations dans les polymères. L'absorption d'eau peut fortement influencer ou modifier la mobilité moléculaire ainsi que les caractéristiques électriques du matériau. Les propriétés diélectriques des polymères sont dues à l'existence de molécules polaires constituant des dipôles permanents susceptibles de s'orienter dans la direction d'un champ électrique appliqué. Lorsqu'un champ alternatif est appliqué, l'amplitude et la phase de l'orientation dipolaire dépendent de la fréquence du champ imposé et de la température.

Les propriétés diélectriques des matériaux isolants peuvent être mesurées en fonction du temps, de la température et de la fréquence, sous la forme d'une permittivité complexe (Équation II-15):

$$\text{Équation II-15 : } \epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

Les deux caractéristiques diélectriques fondamentales des matériaux sont ainsi obtenues, représentées respectivement par la permittivité diélectrique, ϵ' , et le facteur de perte, ϵ'' :

- ϵ' composante capacitive, représentant la capacité du matériau à stocker les charges électriques. Elle est également appelée constante diélectrique. La permittivité ϵ' pour les polymères a des valeurs faibles à faible température, c'est-à-dire sous la température de transition vitreuse car à l'état vitreux, les molécules sont immobiles et les dipôles ne peuvent pas s'orienter dans la direction du champ électrique.
- ϵ'' composante conductive, représentant la capacité du matériau à transporter des charges électriques. Elle est également appelée indice de perte. Le facteur de perte ϵ'' est relié à l'énergie requise pour les mouvements moléculaires, c'est-à-dire l'énergie dissipée en présence d'un champ électrique. Il a deux origines : soit l'énergie perdue par l'orientation des dipôles, soit l'énergie perdue par le déplacement des espèces ioniques (conduction ionique).

Les études réalisées sur les polymères à fréquence et température variables montrent l'existence de trois mécanismes principaux au niveau des courbes d'absorption diélectriques représentant les variations du facteur de perte ϵ'' . Tout d'abord, on note un premier mécanisme qui correspond à une relaxation dipolaire, puis une zone de très forte absorption correspondant à un mécanisme de conductivité. Dans le cas particulier des matériaux polymères hétérogènes, il existe une absorption différente due à une polarisation interfaciale. En conséquence, le facteur de perte peut se décomposer comme suit (*Équation II-16*) :

$$\text{Équation II-16 : } \epsilon'' = \epsilon''(\text{dipôle}) + \epsilon''(\text{ion}) + \epsilon''(\text{interfaces})$$

La spectroscopie diélectrique permet donc d'étudier deux mécanismes principaux de polarisation dans les matériaux polymères : 1) la polarisation due à la migration des charges et 2) la polarisation due à l'orientation des dipôles permanents. La migration de charges provoque la conduction. La conductivité mesurée comprend les contributions provenant des charges extrinsèques (c'est-à-dire des impuretés ioniques) et des charges intrinsèques (c'est-à-dire le transfert des protons le long des liaisons hydrogène). Le second mécanisme de polarisation majeur est l'orientation des dipôles. Tandis que la polarisation électronique et atomique résultent de dipôles induits, il existe des matériaux contenant des dipôles permanents. Quand de tels matériaux sont placés dans un champ électrique, l'orientation ou la polarisation de ces dipôles apparaît en raison de l'alignement des dipôles dans la direction du champ appliqué. Cependant, à la différence des polarisations électronique et atomique qui sont considérées comme instantanées, l'orientation des dipôles permanents implique des mouvements coopératifs de segments de chaînes, soit un phénomène de relaxation. Les variations de ces propriétés diélectriques, en plus de leurs valeurs absolues, apportent de précieuses informations quant aux comportements moléculaires des matériaux.

Il y a deux phénomènes additionnels de polarisation induite qui devraient intervenir dans l'interprétation des résultats expérimentaux. Le premier est le mécanisme de polarisation d'électrode qui est dû aux mauvais transferts de charges à l'interface électrode/polymère. Les charges ne circulent plus dans le matériau sous l'effet du champ électrique et sont bloquées ce qui crée une accumulation de charges aux électrodes lesquelles vont se comporter comme des dipôles contribuant à l'augmentation de ϵ' et ϵ'' . Le second est la polarisation due à la présence des charges à l'interface matrice/renfort ou dans l'interphase. Cette polarisation est appelée interfaciale ou encore Maxwell-Wagner-Sillars. Notons aussi qu'un phénomène de dispersion à basse fréquence (Low Frequency Dispersion : LFD), introduit par Jonscher [20] et complété par Dissado et Hill [21] pour des matériaux humides, peut apparaître et contribuer à cette augmentation de ϵ' et ϵ'' à basse fréquence. Dans cette théorie, ils décrivent des « clusters » et le comportement diélectrique serait alors gouverné par le mouvement des charges entre ces clusters. Les clusters dans nos matériaux vieillissés, et donc humides, seraient alors des clusters d'eau isolés, des clusters d'eau autour des fibres et des clusters de résine humide.

Les phénomènes à basse fréquence influencent particulièrement les propriétés des matériaux, les causes peuvent provenir de plusieurs mécanismes : la conduction ionique, la polarisation d'électrode, la polarisation interfaciale dans le cas d'un composite, le phénomène de dispersion à basse fréquence (LFD) et l'effet synergique de tous.

Les mesures sont réalisées sur un spectromètre diélectrique DEA 2970 de TA Instruments permettant l'acquisition de la permittivité et du facteur de pertes. Les éprouvettes de dimensions 25x25x1mm³ sont placées entre deux électrodes (capteurs parallèles) pour former un condensateur plan. Elles sont soumises à un balayage en fréquences de 0.1Hz à 100000Hz couplé à une rampe en température (2°C/min) sur une gamme étendue autour de la transition. La relaxation α est identifiable par une marche sur le signal de permittivité, tandis que le facteur de pertes présente un maximum.

II.A.3.4. Microanalyse thermique

La microanalyse thermique (μ TA) permet d'obtenir une réponse thermomécanique locale à l'échelle de la fibre afin de détecter la présence d'interphase. La technique est basée sur le principe de la microscopie à force atomique (AFM) en mode contact avec pour principale différence la nature de la pointe. En effet, la pointe conventionnelle en AFM est remplacée par un filament thermorésistif de type Wollaston (*Figure II-5*) [17, 22, 23]. Les pointes thermiques sont réalisées manuellement, une courbe d'étalonnage doit être réalisée pour chaque pointe. La résolution latérale obtenue avec ce type de capteur sur une grille de calibration est de l'ordre de cinq cent nanomètres. La résolution ne descend pas au dessous d'un demi micromètre du fait de la taille de la sonde et de la zone thermiquement affectée.



Figure II-5 : Image MEB d'une sonde de Wollaston [22]

La sonde en contact exerce une force à la surface de l'échantillon et joue le rôle de source de chaleur localisée constante ou suivant une rampe. Elle permet également de mesurer le flux de chaleur [23] via un « pont de Wheatstone » (Figure II-6).

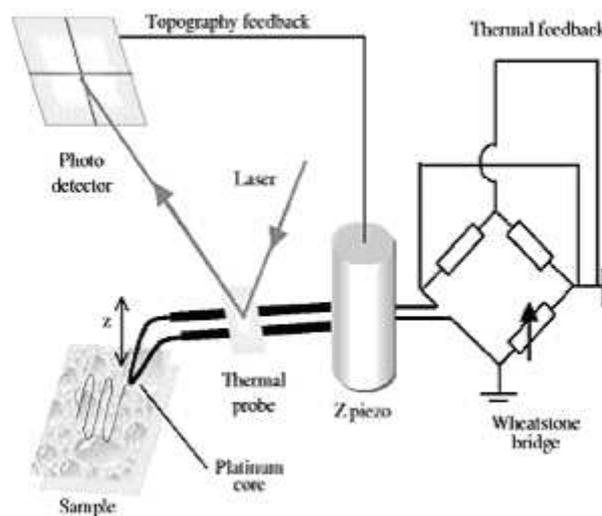


Figure II-6 : Schéma de fonctionnement de la sonde thermique

Il existe deux modes de fonctionnement. Le mode imagerie permet d'obtenir simultanément des images topographiques et de conductivités thermiques apparentes. La topographie, image isoforce illustre la rugosité de surface et elle est obtenue de la même manière qu'en AFM en mode contact mais avec une résolution nettement inférieure. Les variations de conductivités thermiques locales de la surface nécessitent d'ajuster le courant à travers la sonde pour maintenir la consigne (isotherme), l'image de conductivité thermique apparente est ainsi obtenue. Le second mode est un mode d'analyse thermique locale (LTA). Il est possible de mesurer les températures de transitions de phases de l'échantillon sur des positions sélectionnées en suivant le positionnement vertical de la sonde. **La transition vitreuse est associée à un ramollissement se traduisant par l'enfoncement de la sonde au passage de la transition**, suivant une rampe en température à 10°C/s et une force de 100nN . La

rugosité de nos échantillons a toute son importance pour des mesures à l'échelle micrométrique d'où une préparation de surface rigoureuse. Ainsi, la méthode LTA a été utilisée pour étudier l'interphase fibre/matrice au sein de composites sur des échantillons découpés perpendiculairement aux fibres et polis miroirs (feutrine et pâte diamantée de 1 μ m). Les surfaces polies sont examinées avec le microanalyseur thermique 2990 de chez TA Instruments utilisant des sondes classiques à fil de Wollaston. La calibration de la sonde est systématiquement effectuée aux températures ambiante et de fusion du polyéthylèneterephthalate ($T_f(\text{PET})=260^\circ\text{C}$). Les mesures LTA sont réalisées en atmosphère ambiante, ce qui ne permet pas de contrôler avec précision les transferts de chaleur de la pointe vers son environnement par convection et conduction [24, 25] mais la vitesse d'analyse est très élevée afin de réduire le couplage thermique.

Les différentes techniques de caractérisation vont nous permettre d'analyser le matériau composite à l'état initial et à chaque étape du vieillissement humide, et ce à différentes échelles. La méthodologie de l'étude des matériaux composites nécessite l'acquisition d'un maximum de données relatives à tous les constituants avant d'acquiescer celles du composite à l'état initial.

II.B. Choix et analyse de nos matériaux

Les plaques composites ont été réalisées par enroulement filamentaire (*Cf. Annexe 2 : Procédé*) par Saint-Gobain Vetrotex International, partenaire de ce projet de recherche. Il est à noter que ces systèmes ont tous subi des cycles de cuisson comprenant une post-cuisson afin de fixer leur T_g à une valeur optimale T_{g_0} . Des plaques de résines seules ont été réalisées au laboratoire pour subir les mêmes caractérisations que les composites.

II.B.1. Résines

II.B.1.1. Formulations

La résine commerciale époxy choisie est une Araldite LY556 constituée d'un mélange de prépolymères DGEBA difonctionnels. Le procédé de fabrication des laminas nécessite une utilisation de la résine à une température inférieure ou égale à 60°C, ainsi qu'une durée de vie en pot d'au moins 90 minutes. Les critères de sélection sont un système à faible T_g (*Tableau II-1*) et un autre à T_g élevée (*Tableau II-2*), en plus des contraintes liées au procédé de mise en œuvre. Les durcisseurs sont des mélanges de polyamines pour l'un et de diamines aromatiques pour l'autre.

Type	Nom commercial	Masse volumique (g.cm ⁻³) à 20°C	% mass.
résine époxy DGEBA	LY556	1,15-1,2	100
durcisseur polyamine aliphatique	XB3486	0,94-0,95	33

Tableau II-1 : Dosage du système réactif époxy-aliphatique

Type	Nom commercial	Masse volumique (g.cm ⁻³) à 20°C	% mass.
résine époxy DGEBA	LY556	1,15-1,2	100
durcisseur diamine aromatique	XB3473	0,99-1,02	23

Tableau II-2 : Dosage du système réactif époxy-aromatique

La résine commerciale vinylester choisie est une Derakane 411-350 à 40-50% de styrène. La formulation industrielle de la Derakane comprend un système catalytique classique : amorceur (1,5% de peroxyde (Butanox M50)), accélérateur (0,1% de (NL51P)) et inhibiteur (0,1% de (Promotor C)) (Tableau II-3). Son bon comportement au vieillissement attendu fait qu'elle sera notre résine de référence.

Type	Nom commercial	Masse volumique (g.cm ⁻³) à 20°C	% mass.
Péroxyde de méthyléthylacétone, 33% dans le phtalate de diméthyle	Butanox M50	1.180	1.5
2-Ethylhexanoate de cobalt II, 6% Co, dans un ester aliphatique	NL51P	0.963	0.1
Acétylacétone	Promotor C	0.976	0.1
Vinylester	Derakane 411-350	1.135	100

Tableau II-3 : Dosage du système réactif vinylester

Des essais thermogravimétriques ont permis d'évaluer le taux de solvant styrène dans la résine vinylester soit environ 38%. Enfin, les Tg des prépolymères vinylester et époxy sont de -48°C et -19°C respectivement déterminées par calorimétrie différentielle.

II.B.1.2. Chimie

Une caractérisation des prépolymères a été menée. Les spectres IR suivants (Figure II-7 et Figure II-8) identifient de manière distincte les pics caractéristiques du motif bisphénol A communs à nos résines et leurs motifs propres (vinylester et époxy).

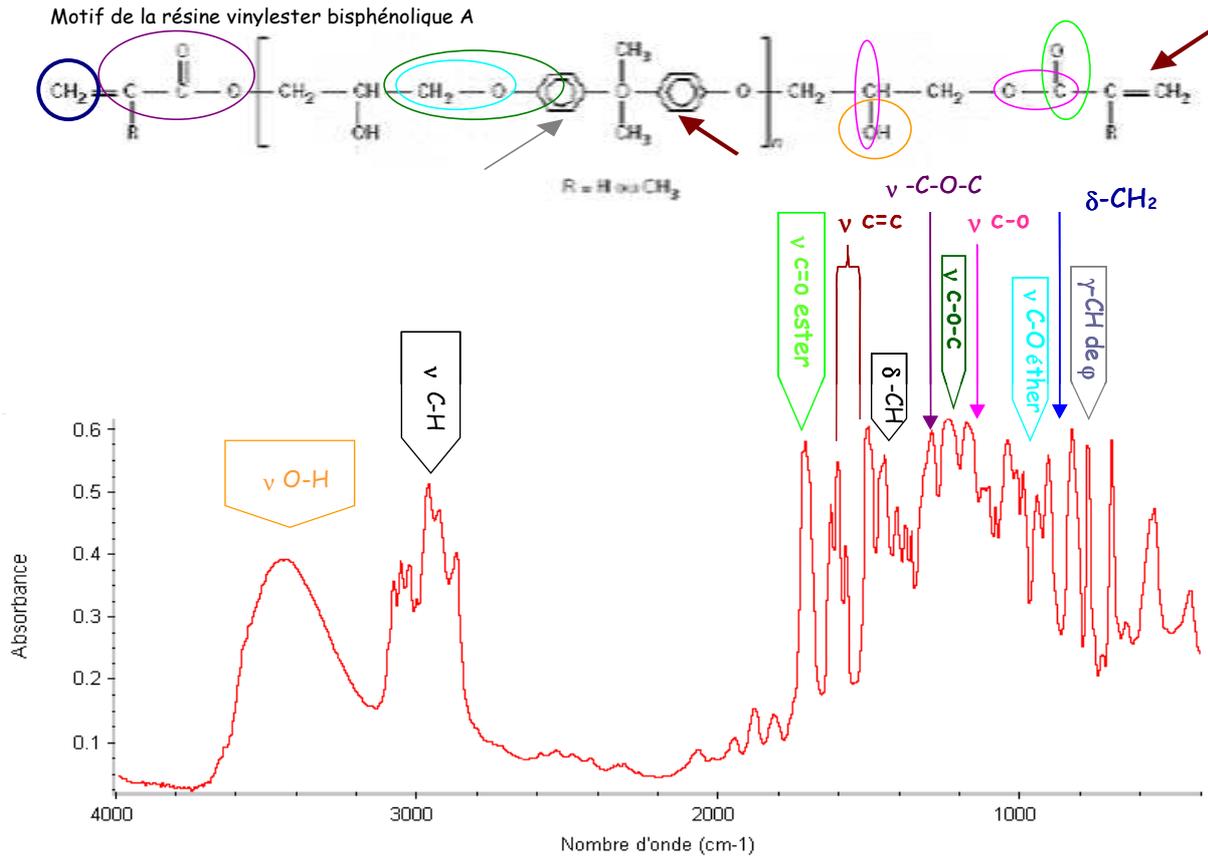


Figure II-7 : Spectre IRTF du prépolymère vinylester Derakane 411-350

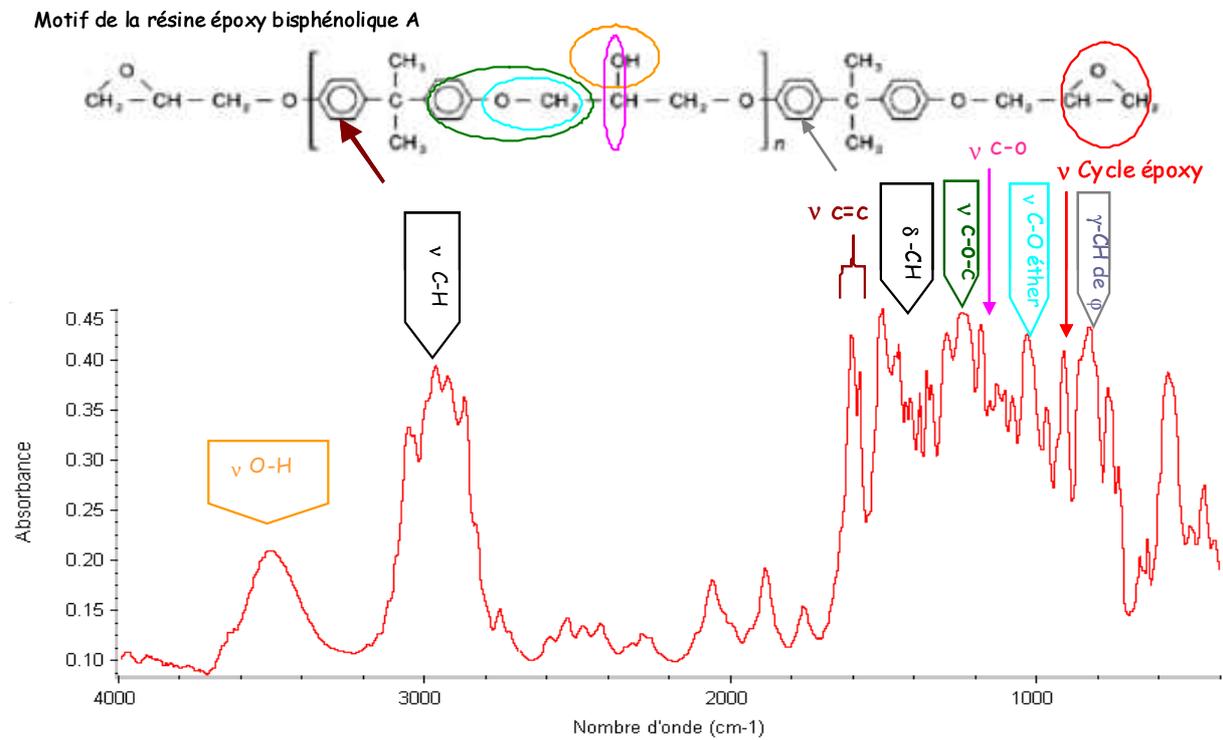


Figure II-8 : Spectre IRTF du prépolymère époxy LY556

Le tableau suivant (*Tableau II-4*) regroupe les bandes des vibrations de valence (ν) ou de déformation dans (δ) et hors (γ) du plan des groupes caractéristiques des différents motifs.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3500*	ν (O-H) hydroxyles	1245*	ν (C-O-C) éther
3000-2900*	ν (C-H) aliphatique	1180	ν (C-O) de l'alcool li ^{aire} * et ν (C-O) de l'ester \square
1716 \square	ν (C=O) ester	1040*	ν (C-O) éther
1607, 1506	ν (C=C) ϕ (phényl)* et ν (C=C) méthacrylate \square	946 \square 914 #	δ CH ₂ méthacrylate cycle oxirane
1454*	δ (-CH) de -CH ₂ et -CH ₃	830*	γ (C-H) de ϕ substitué en para
1296 \square	ν (C-O-C) ester aliphatique	* bandes caractéristiques du motif DGEBA \square bandes caractéristiques du motif vinylester # bandes caractéristiques du motif époxy	

Tableau II-4 : Attributions des principales bandes caractéristiques [26]

II.B.1.3. Indice de polymérisation

L'indice de polymérisation n du prépolymère époxy ainsi que sa masse molaire moyenne sont déterminés à partir de la méthode basée sur l'analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN ¹H) rapportée par Dorsey [27] puis Garcia [28] et Garea [29] (*Équation II-17*).

$$\text{Équation II-17 : } n = \frac{(R_p - R_t)}{R_t} \text{ où } R_p = \frac{I_2}{I_1} \text{ et } R_t = \frac{I_{2,t}}{I_{1,t}} = \frac{8}{6} = 1,33$$

avec R_p le rapport des intensités sommées des pics (a et b) sur celles des pics (e, f, et g) ; R_t la valeur théorique pour une résine époxy de $n=0$ ($M_n=340\text{g.mol}^{-1}$).

Les prépolymères ont été dissous dans du chloroforme deutéré (CDCl₃) avant d'être caractérisés sur un spectromètre Bruker AC 400. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence interne. Les spectres du proton obtenus s'étendent sur une plage de 8 ppm (*Figure II- 9 et Figure II-10*).

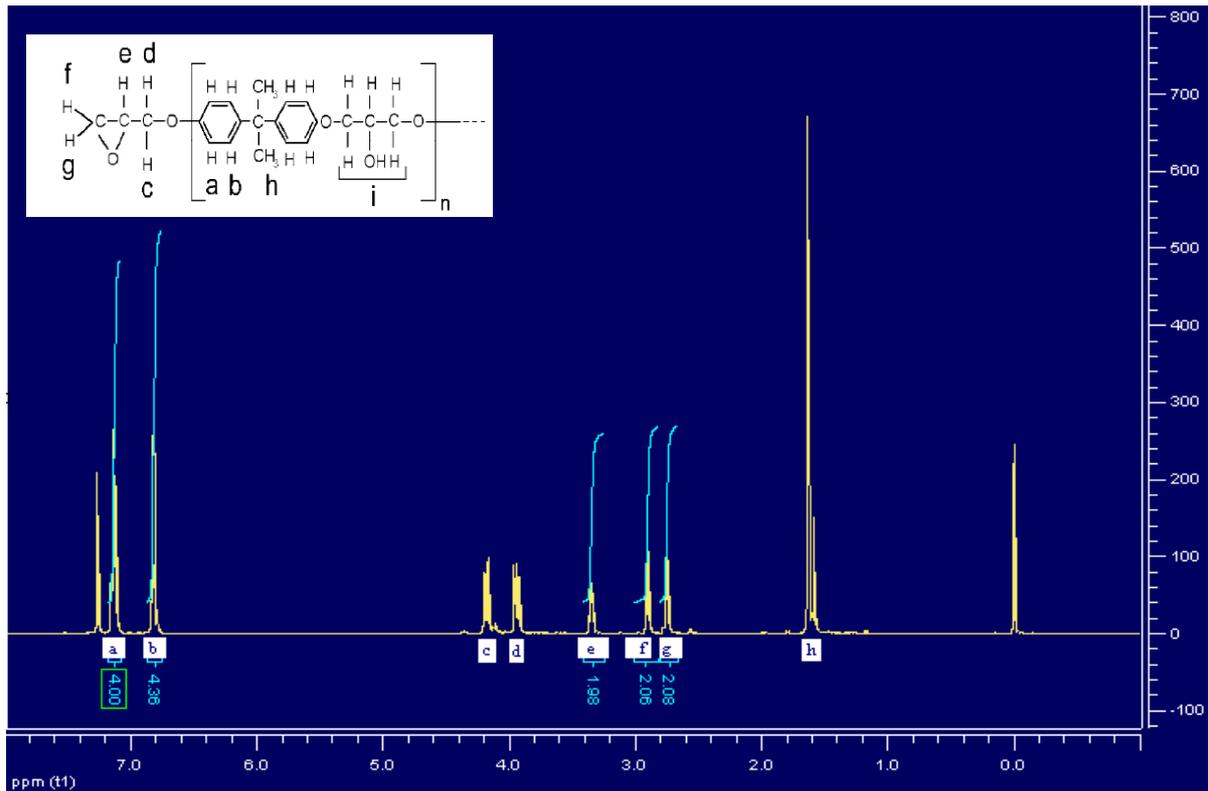


Figure II-9 : Spectre RMN ^1H du prépolymère époxy

D'après les mesures, le prépolymère époxy possède un indice n de 0.03 d'où une masse molaire moyenne $M_n = 340 + n \cdot 284 = 348 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cette méthode a été appliquée au prépolymère vinylester sur le même principe de comparaison des protons du motif DGEBA à ceux des groupements terminaux. Dans ce cas là, on a l'équation suivante (Équation II-18).

$$\text{Équation II-18 : } n = \frac{(R_p - R_t)}{R_t} \text{ où } R_p = \frac{I_2}{I_1} \text{ et } R_t = \frac{I_{2,t}}{I_{1,t}} = \frac{10}{10} = 1$$

où R_p est le rapport des intensités sommées des pics (a et h) sur celles des pics (f et g) ; R_t la valeur théorique pour une résine vinylester $n=0$ ($M_n = 238 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Les pics ont été identifiés à partir des tables des déplacements chimiques. D'après les mesures, le prépolymère vinylester possède un indice n de 1,13 d'où une masse molaire de $M_n = 238 + n \cdot 284 = 560 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

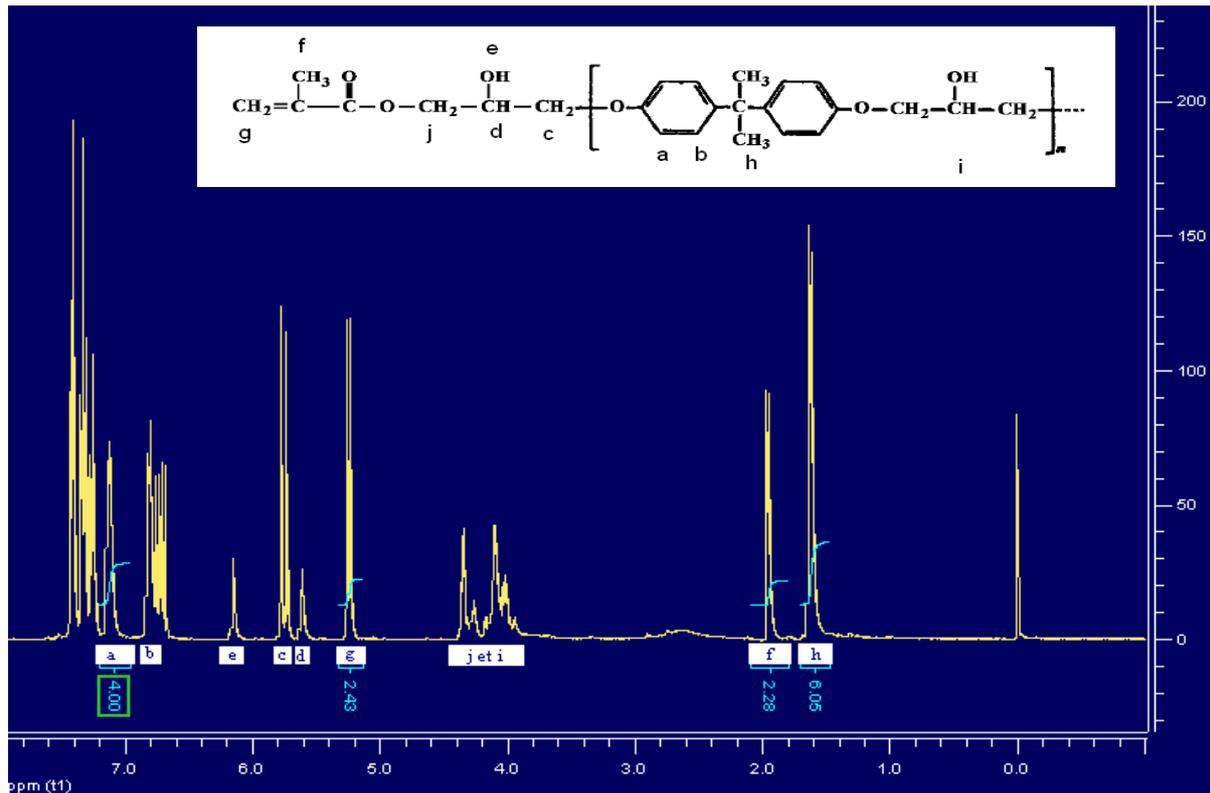
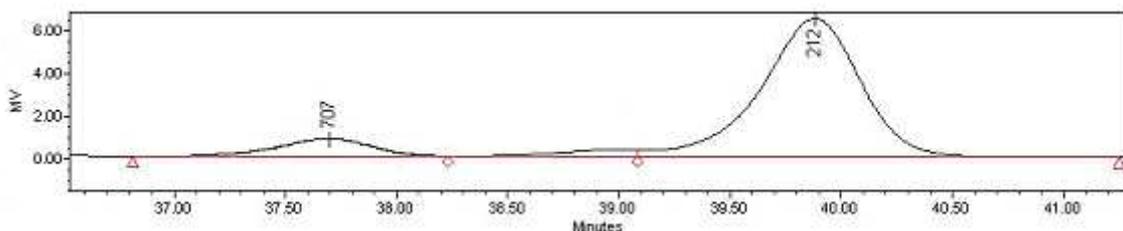
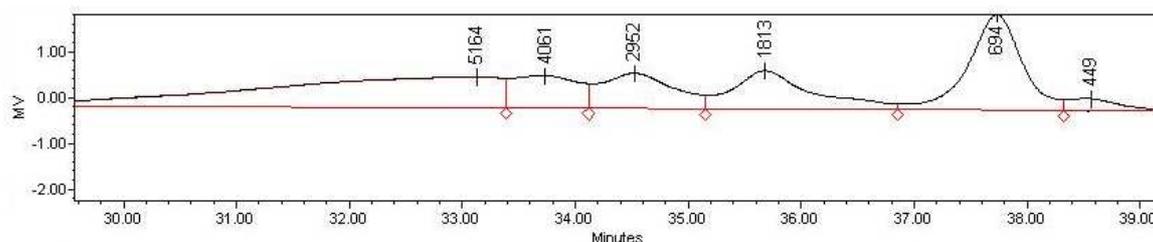


Figure II-10 : Spectre RMN ^1H du prépolymère vinylester contenant du styrène (solvant)

Pour confirmer la masse molaire moyenne de la résine vinylester, nous avons fait appel à la chromatographie d'exclusion stérique (GPC). Cette méthode permet de séparer les molécules en fonction de leur taille. Les échantillons ont été préalablement dilués dans du tétrahydrofurane (THF) à une concentration de 1mg/mL. Les solutions ont été filtrées et injectées sur 4 colonnes Styragel. La détection se fait à l'aide d'un réfractomètre Waters 2410 mesurant l'indice de réfraction. La détermination des masses molaires a été effectuée à partir d'une courbe d'étalonnage établie à partir d'une gamme de polyméthacrylates de méthyle de masses molaires connues. Les chromatogrammes sont donnés (Figure II-11) avec l'intégration des pics correspondant à différents temps d'éluion. Les chromatogrammes révèlent plusieurs populations. Les masses molaires en nombre et en poids correspondant aux masses molaires prises au sommet du pic ainsi que leur proportion (aire du pic) sont données dans le tableau suivant (Tableau II-5).



(a) époxy LY556



(b) vinylester Derakane 411-350

Figure II-11 : Chromatogrammes des prépolymères

	Temps d'éluion (min)	Mn (g.mol ⁻¹)	Mp (g.mol ⁻¹)	Polydispersité	Aire%
Epoxy LY556	37,7	717	707	1,01	10
	39,9	227	212	1,01	90
Vinylester Derakane 411-35	33,1	5124	5164	1,005	36
	33,7	4020	4061	1,004	10
	34,5	2911	2952	1,004	12
	35,7	1785	1813	1,006	14
	37,8	691	694	1,013	25
	38,6	437	449	1,005	3

Tableau II-5 : Données GPC

Les valeurs les plus faibles sont en dessous de la masse molaire du prépolymère le plus petit ($n=0$), ceci vient de la calibration PMMA où le dernier point sur la droite de calibration est pour une masse molaire de 2400 g.mol^{-1} , éloignée de nos masses molaires. Cependant nous constatons que les masses molaires du prépolymère vinylester sont plus importantes que celle de l'époxy d'où la confirmation d'un indice de polymérisation (n) certainement plus important pour le vinylester.

II.B.1.4. Hydrophilie théorique

A partir de ces données sur le degré de polymérisation, on peut, par un calcul empirique, donner une valeur de prise en eau, en supposant que seule l'hydrophilie directe intervienne (Cf. § I.B.3.2. Approche « structurale »). D'après le tableau de Van Krevelen [30], on peut négliger la contribution des fonctions CH_2 , CH et aromatique. On ne prend en compte que les contributions suivantes:

- pour l'unité monomère vinylester : des 2 fonctions ester, $(n+1)$ fonctions hydroxyles et $(3n+5)$ oxygènes, ainsi on a : $2 \cdot 0,2 + (n+1) \cdot 2 + (3n+5) \cdot 0,1 = 5,5$ moles d'eau/unité prépolymère ; pour un degré de polymérisation du prépolymère $n=1,13$ de masse molaire $M_n = 560 \text{ g.mol}^{-1}$, on a une absorption d'eau théorique de 18% wt. .
- pour l'unité monomère époxy : des 2 fonctions époxy, n fonctions hydroxyles et $(3n+4)$ oxygènes, ainsi on a : $2 \cdot 0,1 + n \cdot 2 + (3n+4) \cdot 0,1 = 0,67$ moles d'eau/unité prépolymère ; pour un degré de polymérisation du prépolymère $n=0,03$ de masse molaire $M_n = 348 \text{ g.mol}^{-1}$, on a une absorption d'eau théorique de 3,5% wt. .

Pour déterminer les contributions molaires de chaque groupement pour les systèmes époxy, Morel & al. [31] considèrent l'unité « monomère » constituée de deux chaînons DGEBA associés à la molécule de durcisseur. Il a été établi pour des systèmes diépoxyde de type DGEBA-diamine, le pourcentage d'absorption d'eau théorique w (Équation II-19):

$$\text{Équation II-19 : } w = \frac{1800\beta}{2M_E + M_D} (2(1+n)H_e + H_D)$$

où M_E masse molaire de l'époxy et M_D masse molaire du durcisseur ; H_D contribution du durcisseur variant de 0 à 1,20 ; H_e contribution époxy $H_e=0,15$.

Nos durcisseurs sont formulés ce qui rend difficile le calcul précédent édité pour des exemples simples de durcisseurs. Ce calcul ne peut donner qu'un ordre de grandeur du comportement des prépolymères en milieu humide et dépend fortement de l'indice de polymérisation. Or, il se trouve que le prépolymère vinylester possède un indice de polymérisation élevé, d'où son hydrophilie plus importante contraire au classement de la littérature [32]. Il est donné à titre informatif et ne rend en rien compte du comportement des résines et encore moins des composites en milieu humide. Il faut être extrêmement prudent avec ce type de relation qui ne tient pas compte de la configuration (influence des groupements les uns par rapport aux autres, encombrement stérique...).

II.B.1.5. Mise en œuvre

Les résines sont obtenues par mélange des prépolymères et durcisseurs ou système catalytique. Les mélanges n'ont pas eu besoin d'être dégazés. Le moulage se fait dans un moule en aluminium recouvert d'un film Teflon® pour faciliter le démoulage. Nous avons préféré ce dernier à un agent démoulant contenant des additifs pouvant migrer dans la résine lors de la cuisson. S'agissant d'une réaction de polyaddition dans le cas des époxy, le retrait est quasi-inexistant. Par contre, aucun retrait n'a été observé pour le système vinylester contrairement à Dirand [15].

Les paramètres de la mise en œuvre doivent permettre d'optimiser la densité de réticulation. Il s'agit en effet de fixer les paramètres, tels que la stœchiométrie et le cycle de cuisson, menant à un réseau totalement réticulé. La qualité du mélange des constituants est aussi importante, un mélange intime des monomères rend possible la réaction de toutes les fonctions chimiques. Le critère retenu est une température de transition vitreuse maximale pour comparer les différents réseaux.

➤ Stœchiométrie

Pour ce qui est de l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du rapport stœchiométrique, le maximum est atteint pour un rapport de 1 dans le cas d'un système époxy/amine [3, 33, 34].

➤ Importance du cycle de cuisson

En plus d'obtenir une réticulation complète, il est important d'adapter les temps du cycle de cuisson pour éviter les contraintes internes étant donné que la réaction de thermodurcissement est

exothermique. La quantité de chaleur dégagée doit être cédée en un temps suffisamment long (*Figure II-12*).

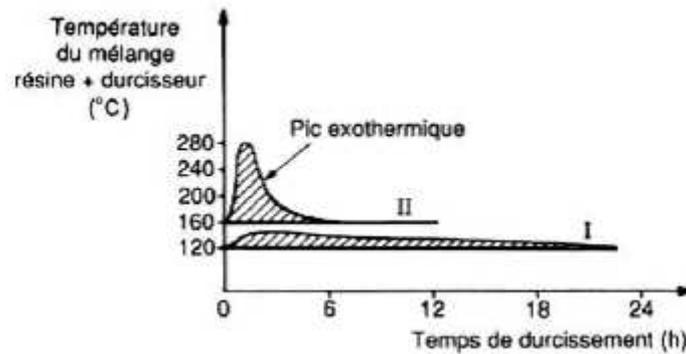


Figure II-12 : Analyse thermique du durcissement d'une résine époxyde [35]

Pour les résines époxy-amine, le mécanisme de réticulation est en deux étapes comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I (*Cf. I.A.1.1. Résine époxyde*) : la première est une addition entre les amines primaires et les époxydes pour donner des amines secondaires et des alcools et la seconde entre les amines secondaires et les époxydes n'ayant pas réagis. Ainsi, l'exotherme de cuisson permet de déterminer les deux températures des deux paliers de cuisson pour ces deux réactions des amines primaires puis secondaires. Tcharkhitchi & al. [36] préconisent de prendre la température de premier palier à 15% de la hauteur du pic avant l'exotherme et la température du second palier à 50% de la hauteur du pic après l'exotherme (*Figure II-13*).

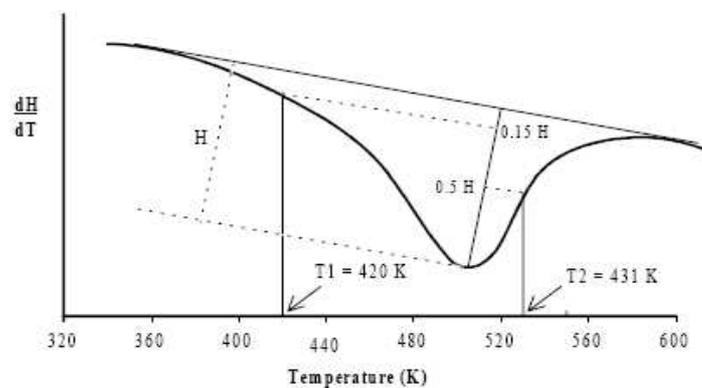


Figure II-13 : Détermination des températures de cuisson à partir du thermogramme pour un mélange stœchiométrique époxy-amine [36]

Dans notre cas, les cycles de cuisson suivent les recommandations du fournisseur (Huntsman) à l'exception de la résine époxy-aliphatique pour laquelle la température de post-cuisson a été abaissée (*Figure II-14*).

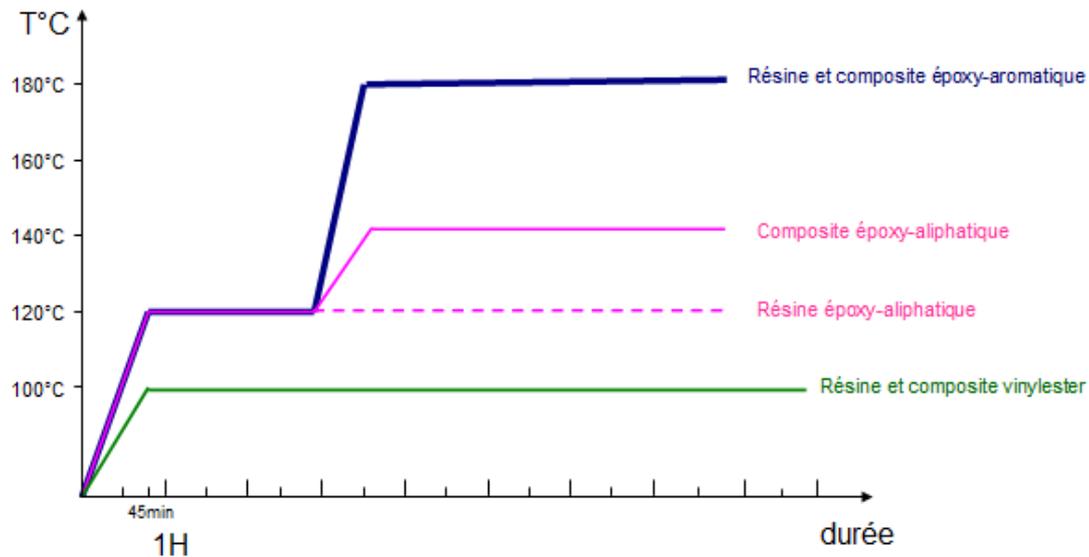


Figure II-14 : Cycles de cuisson des résines et composites

Une analyse enthalpique différentielle des mélanges réactifs époxy/durcisseur amine a permis de suivre la réticulation de ces systèmes (Figure II-15).

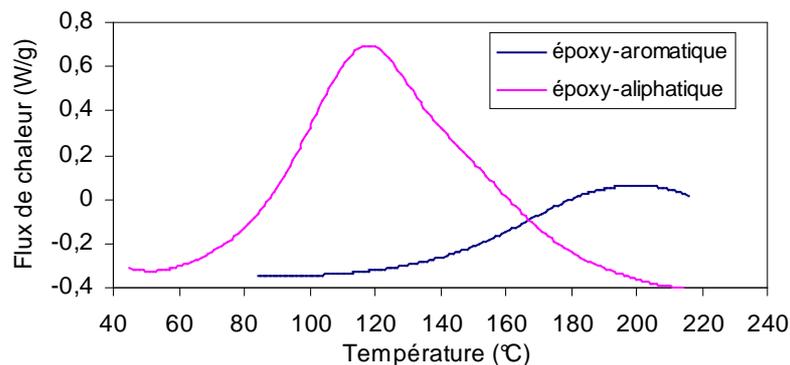


Figure II-15 : DSC des mélanges réactionnels époxy (10°C/min)

Sur le thermogramme du mélange époxy-aliphatique, il apparaît que la température de l'isotherme préconisée par le fournisseur à 140°C est bien celle située à 50% de la hauteur du pic passé l'exotherme de réticulation. Cependant, on observe un coloration brune de la résine (oxydation) avec une T_g inférieure. Si la température est trop élevée, des réactions secondaires peuvent se produire. Nous avons choisi de diminuer seulement la température de la seconde isotherme pour rester au plus proche des conditions de cuisson du composite pour lequel on n'observe pas d'oxydation. En effet, du fait de la technique de mise en œuvre des composites, la surface de ces derniers ne sont pas en contact avec l'air mais en contact d'un moule et contre-moule. Une isotherme à 120°C a été retenue et validée par la mesure de T_g . Sur le thermogramme du système époxy-aromatique, l'exothermie est maximale vers 200°C, les isothermes du cycle de cuisson se situent en dessous.

La présence d'un pic exothermique sur les thermogrammes des échantillons de matrice pure ou de ceux des composites cuits et post-cuits révélerait une polymérisation incomplète. Or, avec nos cycles de cuisson, **aucune exothermie résiduelle n'est observée, ni une augmentation de Tg au second passage.** Ainsi, **nos systèmes peuvent être considérés comme ayant atteint leur taux de conversion maximum.**

II.B.2. Fibres et ensimage

Les renforts utilisés dans le cadre de cette étude sont fournis par la société Saint-Gobain Vetrotex International (SGVI) sous forme de roving référencé P196 de 14 μ m de diamètre moyen des monofilaments et de masse linéique 300 Tex. Un ensimage optimisé a été choisi, élaboré pour des résines thermodurcissables de type époxyde et vinylester. Les agents filmogènes sont des prépolymères époxy DGEBA ou DGEBA modifié vinylester, identifiés dans notre laboratoire par Onard [37] et utilisés dans l'étude de Gorowara & al [38]. Dans notre cas où deux matrices de chimie différentes sont utilisées, deux agents couplants sont introduits dans l'ensimage. Le MéthacryloxyPropyltriméthoxySilane (γ -MPS) (Figure II-16), est là principalement pour assurer la compatibilité avec la résine vinylester et le PolyZamide Silane (PZS) (Figure II-17), pour celle avec la résine époxyde. Ce dernier, plus complexe qu'un simple AminoPropyltriéthoxySilane (γ -APS) (Figure II-18), est présent dans la composition de l'ensimage du brevet Saint-Gobain [39]. Le tensio-actif utilisé est une cire à base de glycérine. Pour des raisons de confidentialité, nous ne précisons pas plus la composition de notre ensimage.

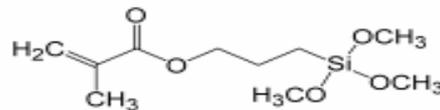


Figure II-16 : Formule chimique de γ -MPS

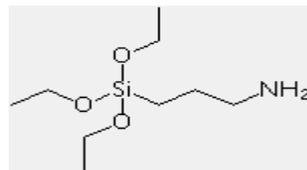


Figure II-17 : Formule chimique de γ -APS

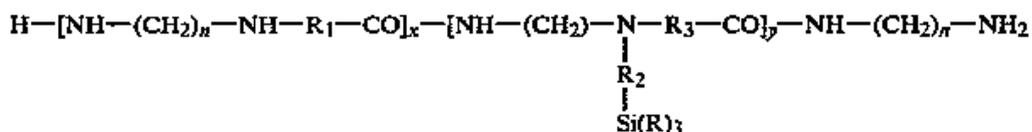


Figure II-18 : Formule chimique de PZS [40]

Une analyse fine des fibres utilisées pour la réalisation de ces composites est menée afin d'apprécier le traitement de fonctionnalisation du renfort.

II.B.2.1. Mise en évidence de l'ensimage sur les fibres

Les fibres ensimées ont été analysées par thermogravimétrie (ATG) pour estimer le pourcentage d'ensimage présent, cela selon une procédure comprenant une isotherme de 1h30 à 110°C pour sécher les monofilaments (*Figure II-19*). Pour vérifier ces résultats, la méthode de perte au feu a été appliquée (dégradation thermique à 625°C) précédée d'un étuvage de 1 h 30 à 110°C. Les mesures ont été réalisées sur cinq petites pelotes de fibres ensimées de 5 à 10 g. Le taux d'ensimage massique moyen est de 0.50% avec un écart-type de 0,05.

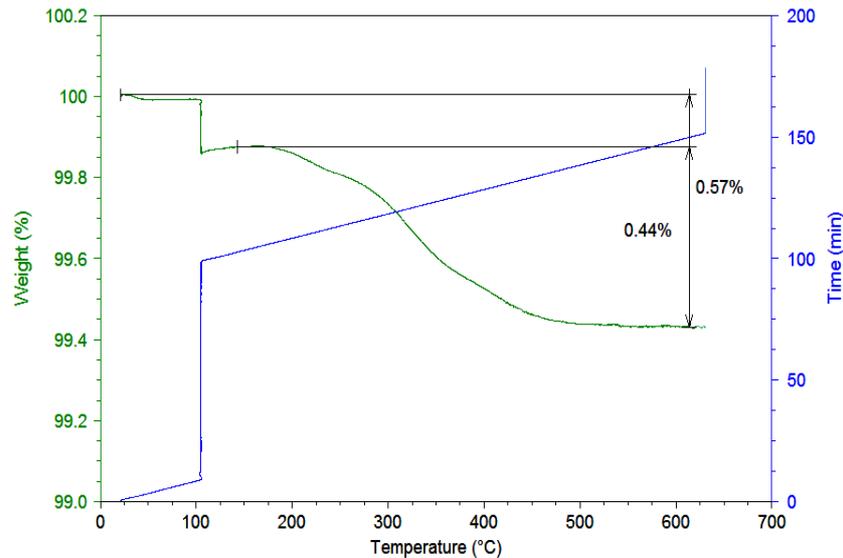


Figure II-19 : ATG des fibres ensimées (10°C/min ; isotherme 110°C de 1h30)

Les fibres ensimées commerciales sont étudiées par analyse mécanique dynamique suivant une rampe en température décroissante dans un montage particulier : de mèches prises entre clinquants d'acier inox (*Figure II-3*). Les fibres ensimées et plus particulièrement leur ensimage, présentent un phénomène de relaxation vers -3°C pris au sommet du pic d'amortissement ($\tan \delta$) (*Figure II-20*).

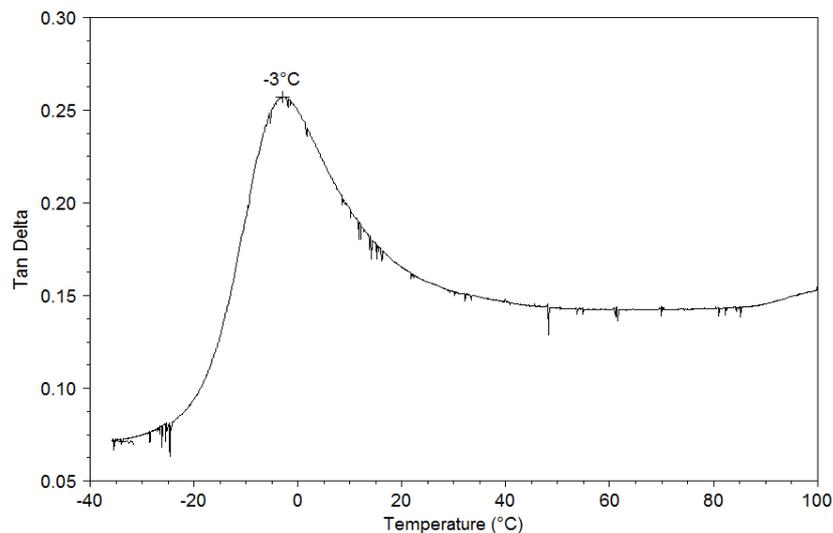


Figure II-20 : Amortissement des fibres ensimées (DMA, 1Hz, 140µm, 2°C/min)

Nous avons fait varier le nombre de monofilaments sollicités dans le but de suivre la sensibilité de la technique à détecter la fraction d'ensimage relaxante. Nous avons suivi l'amortissement de différentes quantités de mèches entre clinquants. Cela nous a permis de tracer l'évolution de l'amortissement et de l'aire sous le pic $\tan \delta$, c'est-à-dire la quantité d'énergie dissipée en fonction de la masse d'ensimage présent sur les échantillons de mèches de fibres (*Figure II-21*), sachant que les fibres de verre possèdent une fraction moyenne massique d'ensimage de 0,50 ($\pm 0,05$)%. La fraction relaxée est proportionnelle à la quantité d'ensimage jusqu'à une trentaine de mèches sollicitées, au-delà le système est beaucoup plus rigide et quitte son domaine viscoélastique linéaire pour une amplitude de sollicitation identique. On peut donc considérer que la technique est fiable jusqu'à cette limite.

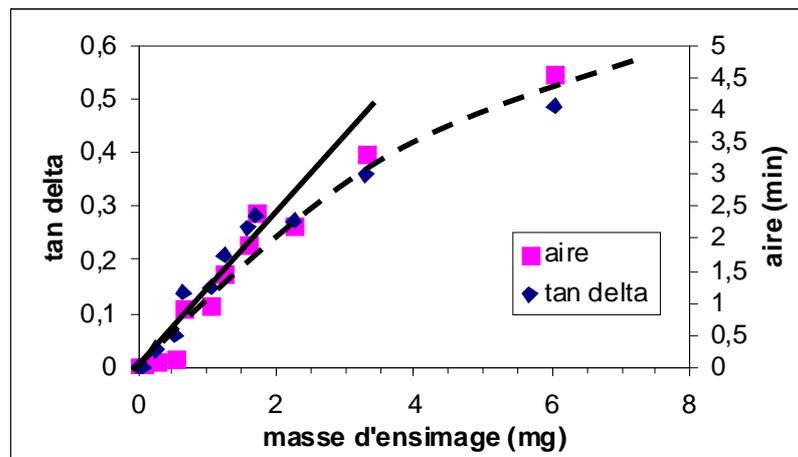


Figure II-21 : Evolution de la quantité d'énergie dissipée en fonction de la masse d'ensimage (DMA, 1Hz, 140 μ m, 2°C/min)

Un calcul d'estimation de l'épaisseur d'ensimage dans une hypothèse d'uniformité a été réalisé sur les fibres de cette étude. On estime la surface d'ensimage S_e , fonction de la fraction volumique d'ensimage et du nombre de monofilaments, dans notre cas pour 0,50% mass. d'ensimage et 765 monofilaments à 2,01 μm^2 . Par différence entre le volume total (ensimage et fibres) et le volume des fibres, on évalue l'épaisseur à 0,046 μm soit une cinquantaine de nm. Ces résultats sont en corrélation avec ceux de Gorowa & al [38] qui ont aussi déterminé l'épaisseur de l'ensimage des fibres à partir du taux d'ensimage de 0,5 - 0,8% mass. obtenu par perte au feu (soit en moyenne 50 - 80 nm). Néanmoins, de nombreuses études rapportent que la distribution de l'ensimage n'est pas uniforme dans les trois dimensions [38, 41-43]. Des agglomérats d'ensimage ont en effet été observés au laboratoire (*Figure II-22*). A une échelle inférieure, des « îlots de silane » sont visibles à la surface des fibres par AFM dans la littérature [44, 45], ces éléments greffés sont le point d'ancrage des autres constituants.

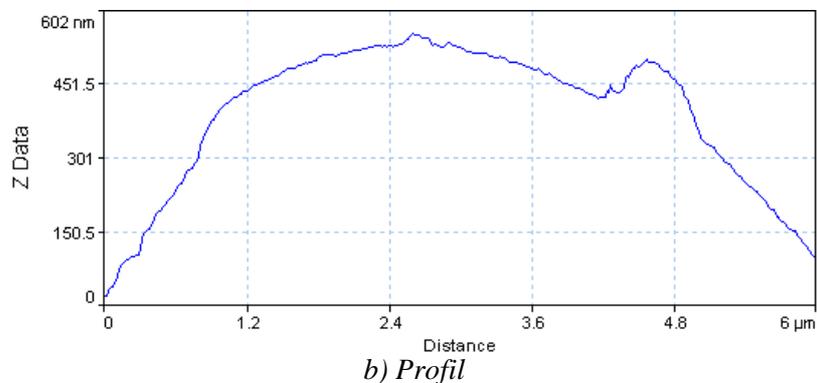
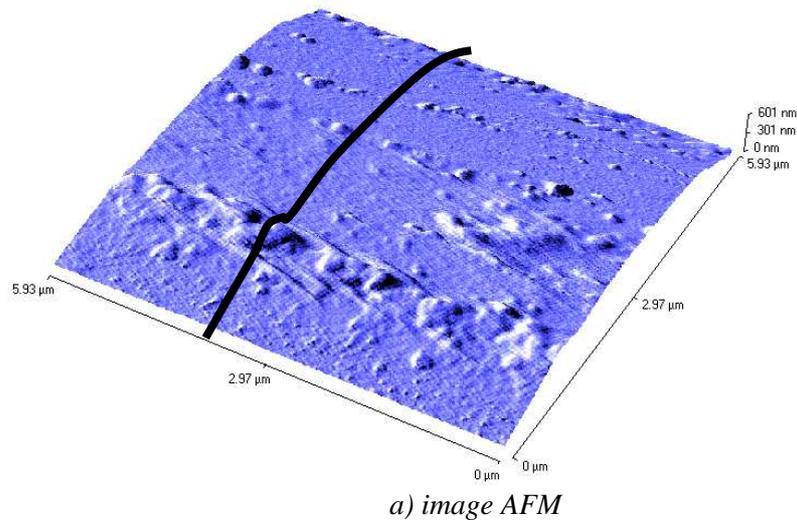


Figure II-22 : Topographie de la surface des fibres ensimées (AFM, mode contact, 100nN)

La non-uniformité du dépôt d'ensimage sur la fibre peut avoir des conséquences sur la formation des interphases dans les composites.

II.B.2.2. Identification de l'ensimage

Afin de valider la mise en évidence de l'ensimage présent sur les fibres, les analyses précédentes ont été reprises sur des fibres ayant subi une dégradation thermique afin d'enlever tout le dépôt organique, ainsi que des extractions successives afin de suivre les fractions liées et non liées de l'ensimage.

Les analyses thermogravimétriques menées sur les fibres après extraction Soxhlet (Cf. Annexe 2 : *Extraction Soxhlet*) soulignent la diminution du taux d'ensimage présent (Figure II-23). Les fractions d'ensimage sont élevées car les mesures ont été effectuées sur des prélèvements du roving déroulé par l'extérieur. Or, il est connu par le fabricant que les fibres en périphérie ont une fraction d'ensimage supérieure résultant du séchage des rovings qui entraîne une partie de l'ensimage vers l'extérieur des bobines.

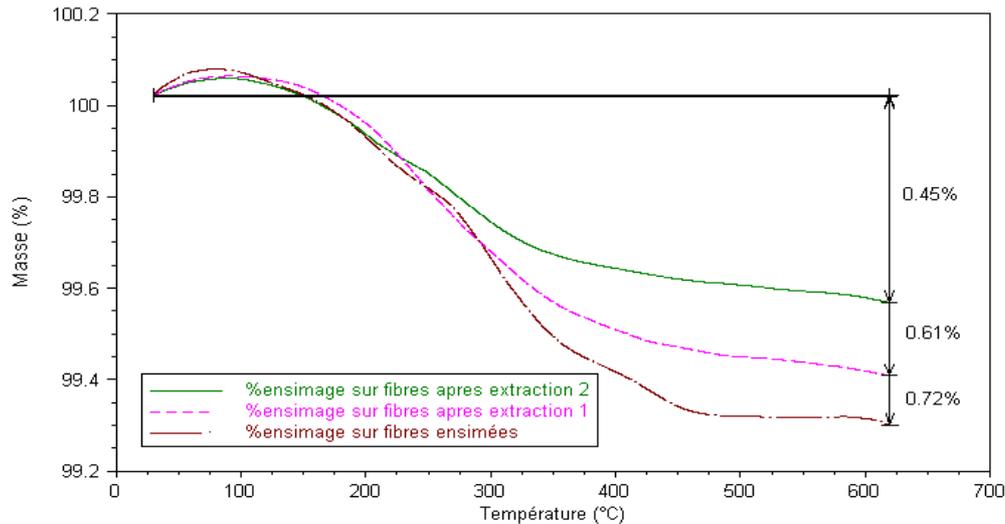


Figure II-23 : Thermogrammes des fibres avant et après extractions successives (1) au cyclohexane et (2) à l'acétone (ATG, 10°C/min)

L'ensimage complet seul testé en DMA (en sandwich entre les plaques d'acier en simple poutre encastrée) donne une relaxation au maximum de $\tan \delta$ vers -23°C . La température de transition vitreuse de l'ensimage sur fibres est beaucoup plus haute (-3°C) du fait de l'immobilisation des agents couplants sur le verre. Il existe donc une fraction d'ensimage lié. Par ailleurs, les analyses thermomécaniques menées sur les fibres après la première extraction confirment la disparition d'une fraction d'ensimage, la transition étant décalée vers les hautes températures. Le phénomène de relaxation est absent après la deuxième extraction. Le spectre DMA de ces dernières est identique à celui de fibres dégradées thermiquement (Figure II-24).

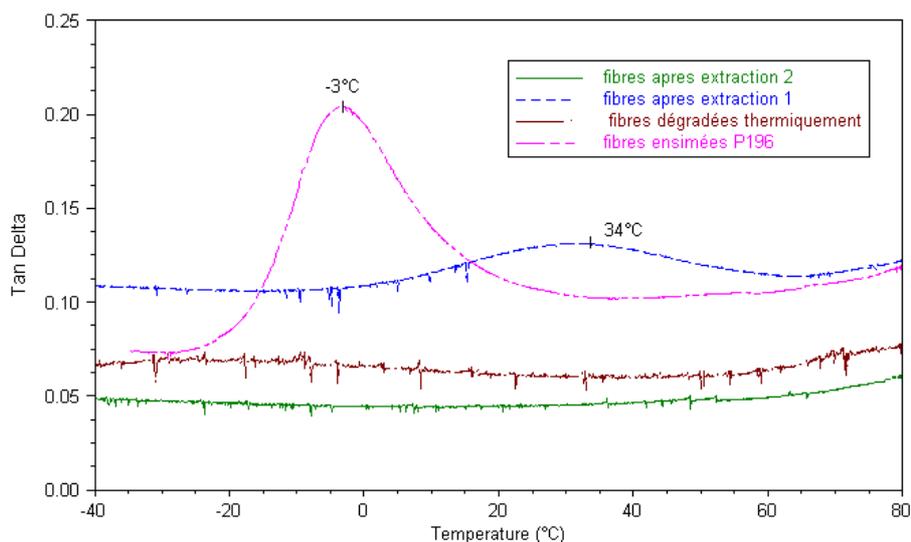


Figure II-24 : Evolution de l'amortissement des fibres ensimées, après extractions successives et après dégradation thermique (DMA, 1Hz, 140 μm , 2°C/min)

La fraction liée restant après la seconde extraction n'a pas de réponse viscoélastique. Seule la fraction non liée d'ensimage peut ainsi être étudiée. La température de transition vitreuse de l'ensimage

présent sur les fibres et celle de la fraction restante après la première extraction sont distinctes. Il existe un écart de $+37^{\circ}\text{C}$ comparable à celui observé par Onard [37] sur des fibres semblables avec le même ensimage (33°C). Cet écart peut être attribué à l'extraction de composés de faibles Tg. La température de transition vitreuse de l'extrait 1 obtenue par DMA est en effet de -31°C .

L'extrait 1 a été étudié par analyse enthalpique différentielle classique et modulée (*Figure II-25*). La transition vitreuse de cet extrait se situe vers -26°C . Cet extrait a été attribué à l'agent filmogène (époxy) plastifié par les agents auxiliaires (cire et tensioactif), sachant que la Tg de l'émulsion époxy est de -14°C . Deux phénomènes endothermiques sont aussi présents sur les thermogrammes de notre extrait 1 vers -48°C et $+48^{\circ}\text{C}$, et persistent après un second passage (*Figure II-25(a)*). Ils sont attribuables à des phénomènes thermodynamiques, car présents sur le flux de chaleur réversible en MDSC (*Figure II-26(b)*). Le pic endothermique à $+48^{\circ}\text{C}$ est assez large avec une température on-set à $+40^{\circ}\text{C}$ et une capacité calorifique massique non négligeable de 0.36J/g . Cela laisse supposer la superposition de phénomènes, notamment la fusion du tensioactif et de la cire à base de glycérine. Le premier endotherme à -48°C n'a pas pu être attribué à l'un des constituants identifiés. Notons sur le signal du flux non-réversible une multitude d'accidents dont des relaxations de contraintes lors de phénomènes thermodynamiques, accompagnés aussi des phénomènes purement cinétiques.

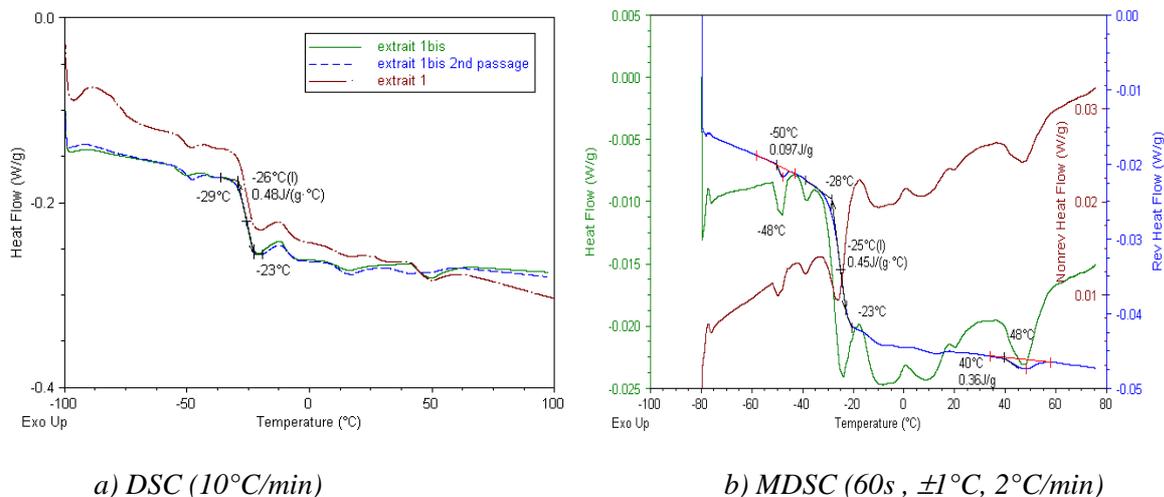


Figure II-25 : Thermogrammes de l'ensimage extrait au cyclohexane (extrait 1)

Une analyse IR de l'extrait de la première extraction (extrait 1) a été menée, semblable à l'extrait 1 de l'ensimage des fibres séchées (extrait 1 fibres AC) de Onard [37], attribuable majoritairement à une époxy (*Figure II-26*).

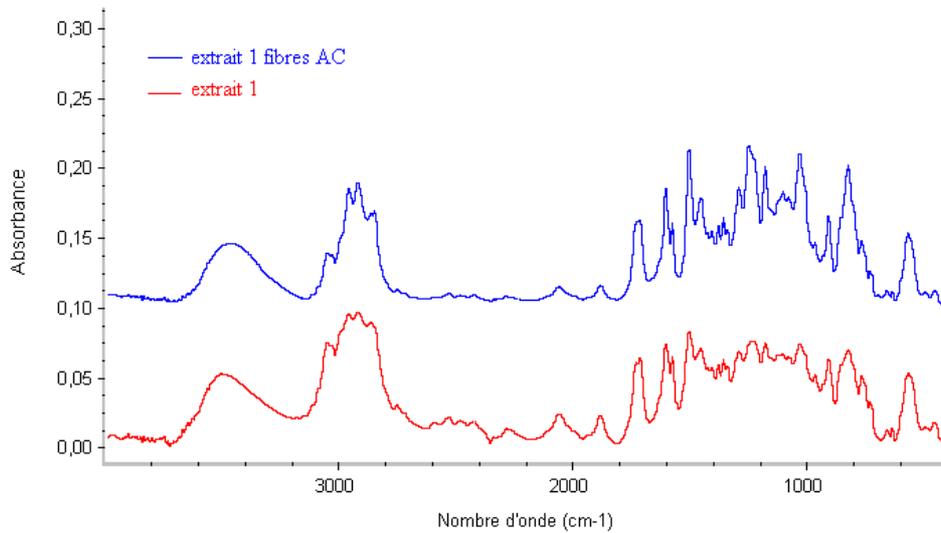


Figure II-26 : Spectres IRTF de l'extrait 1 des fibres de verre ensimées

L'ensimage est constitué d'une fraction liée correspondant aux agents couplants interagissant avec une partie des agents collants, et une fraction non liée constituée de composés de basse Tg (agents collants, tensioactifs...).

II.B.2.3. Evolution dans le temps de l'ensimage présent à la surface des fibres

Il est à noter que la température de transition de l'ensimage complet des fibres de verre se décale vers les hautes températures de plus de + 24°C entre des fibres fraîchement ensimées et celles stockées 24 mois dans des conditions de température et d'humidité ambiantes (Figure II-27).

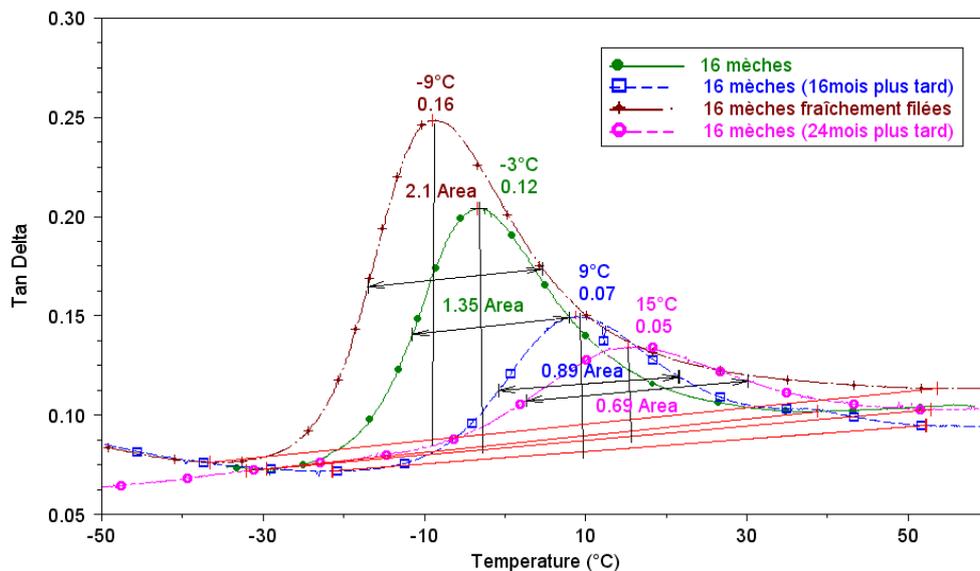


Figure II-27 : Evolution du spectre thermomécanique des fibres ensimées P196 dans le temps (DMA, 1Hz, 140 μ m, 2°C/min)

L'ensimage des fibres évolue dans le temps avec le départ de composés jouant le rôle de plastifiant dans l'ensimage. La température de relaxation de l'ensimage de fibres de verre fraîchement filées est

encore plus faible que celle des fibres précédemment citées avec un amortissement plus grand. Il pourrait s'agir de l'exsudation de petites molécules, le nombre d'entités relaxantes diminuant et entraînant la diminution de l'amortissement ou de l'aire associée pour un même nombre de mèches. La polymérisation de l'agent filmogène de nature époxydique entraînerait aussi un décalage vers les hautes températures.

II.B.3. Composites unidirectionnels

Deux séries de plaques composites de dimensions $300 \times 210 \times e$ mm³, de 2 mm et 3 mm d'épaisseur selon le type d'essai envisagé, ont été fabriquées chez SGVI par enroulement filamentaire (Cf. *Annexe 3 : Procédé*) et dont les cycles de cuisson ont été évoqués précédemment (*Figure II-14*). Avant de s'intéresser aux variations des propriétés lors d'un vieillissement, il est nécessaire d'analyser la morphologie des plaques composites réalisées pour estimer le taux de fibres moyen, la porosité et la dispersion des fibres, ou tous paramètres susceptibles d'influencer les résultats.

II.B.3.1. Caractéristiques des plaques composites

Le tableau suivant (*Tableau II-6*) regroupe les différents résultats de caractérisation de nos composites UD vinylester et époxy calculés selon les procédures et normes détaillées précédemment (Cf.).

	Masses volumiques Matrice seule ρ_m Composite ρ_c g/cm ³	Taux de fibres Massique (TMF) Volumique (TVF)	Porosité %
Vinylester	$\rho_m = 1,14 (\pm 0,01)$	0,72(±0,02)	nulle
	$\rho_c = 1,94 (\pm 0,02)$	0,54(±0,02)	
Epoxy-aliphatique	$\rho_m = 1,15 (\pm 0,01)$	0,70(±0,01)	1.2
	$\rho_c = 1,87 (\pm 0,02)$	0,50(±0,01)	
Epoxy-aromatique	$\rho_m = 1,16 (\pm 0,01)$	0,67(±0,01)	1.9
	$\rho_c = 1,81 (\pm 0,02)$	0,46(±0,01)	

Tableau II-6 : Données caractéristiques des composite UD

La dégradation des résines et des composites a été suivie par analyse thermogravimétrique pour déterminer la température limite d'analyse avant dégradation. Les résines vinylester et époxy sont stables jusqu'à 350°C, perdant moins de 5% de leur masse. Au delà de 400°C, les résines se dégradent significativement avec seulement 20% restant à 450°C pour la vinylester et 30% pour les époxy (*Figure II-28*). A 650°C, toute matière organique a été dégradée.

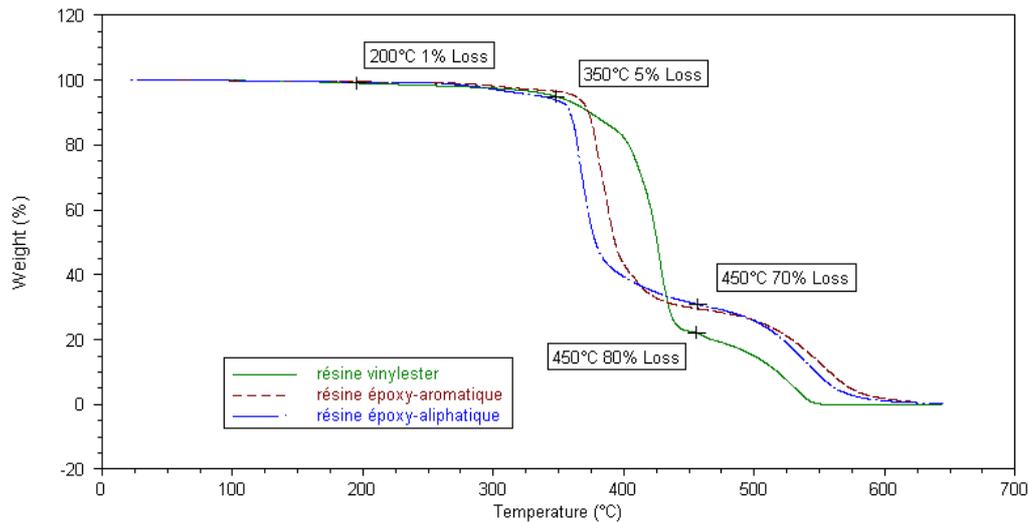


Figure II-28 : Dégradation des résines réticulées (ATG, 10°C/min, sous air)

Les composites époxy commencent à se dégrader significativement vers 275°C alors que le composite vinylester est encore relativement stable jusqu'à 350°C (Figure II-29).

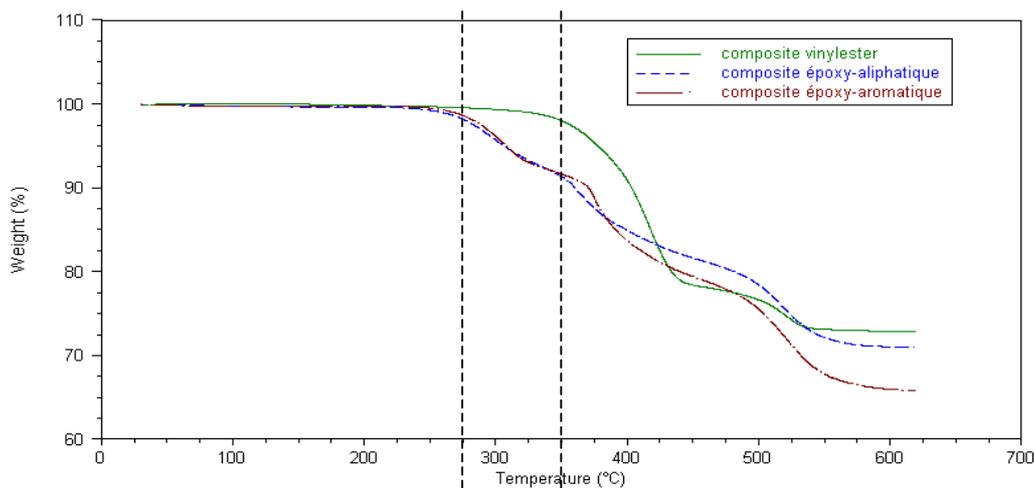


Figure II-29 : Dégradation des composites cuits et post-cuits (ATG, 10°C/min, sous air)

La dégradation des composites commence à plus basse température que celle des résines, avec une première étape plus marquée (Tableau II-7). Les transferts thermiques sont différents dans la matrice du composite par rapport à la résine seule.

Perte (%)	Vinylester		Epoxy	aliphatique		aromatique	
	Résine	UD		résine	UD	résine	UD
350°C	5	7,5	320°C	7	31	3	17,6
450°C	72	74	415°C	60	31	65	38,4
650°C	23	18,5	650°C	33	38	32	44

Tableau II-7 : Données thermogravimétriques normées (ATG, 10°C/min, sous air)

L'étude des composites par microscopie IR en transmission a nécessité l'utilisation du microtome. Les spectres de références des composites sont ainsi obtenus sur des copeaux de 40 μm découpés dans le sens longitudinal. Les vibrations liées au verre sortent vers 1500-1000 cm^{-1} pour ν Si-O-CH₂ ; à 1200-1000 cm^{-1} pour ν Si-O-Si et à 900 cm^{-1} pour ν Si-OH, masquant les vibrations propres à la matrice. Le domaine de nombre d'onde compris entre 1400 et 800 cm^{-1} est inutilisable pour les composites.

II.B.3.2. Analyses morphologiques

Une investigation visuelle a été menée dont l'objectif est double : observer la distribution spatiale des fibres et évaluer la porosité à l'échelle microscopique. Le principe de l'analyse microscopique repose sur le traitement d'image afin de déterminer la répartition spatiale des différentes phases (fraction surfacique, forme, taille et dispersion du renfort) en se basant sur les clichés MEB obtenus en contraste chimique (électrons rétrodiffusés (BSE)).

II.B.3.2.1. Observations microscopiques

Les plaques de composite vinylester présentent sur une de leur faces des défauts de surface sous forme de stries (fibres à nue) (*Figure II-30 a*). L'autre face est, quant à elle, lisse et sans défauts. Pour ce qui est des composites époxy, leurs faces présentent elles aussi des défauts mais qui sont dus à des porosités débouchantes (*Figure II-30 b*).

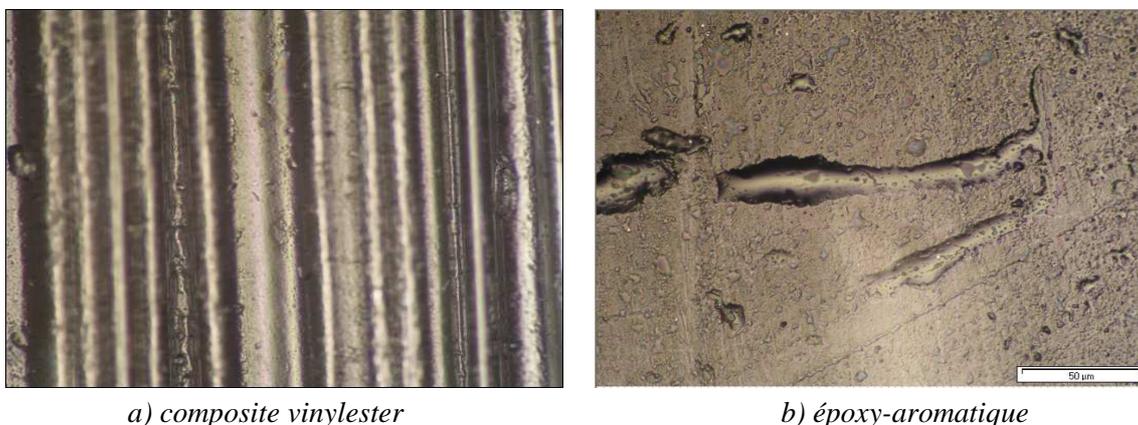


Figure II-30 : Cliché MO de surface des plaques composite (x200)

Les observations au microscope optique, à faible grossissement, sur les tranches des plaques composites sens transverse permettent d'étudier la présence de défauts. On ne décèle aucune porosité sur les clichés du composite vinylester à l'échelle du micromètre, ce qui vient conforter notre résultat calculé précédemment à partir des masses volumiques. Par contre, pour ce qui est des composites époxy, des porosités sont présentes et visibles à faible grossissement (x 200) de l'ordre de la centaine de micromètres de diamètre. Les clichés sens transversal ne révèlent pas de zone préférentielle pour les défauts (*Figure II-31*).

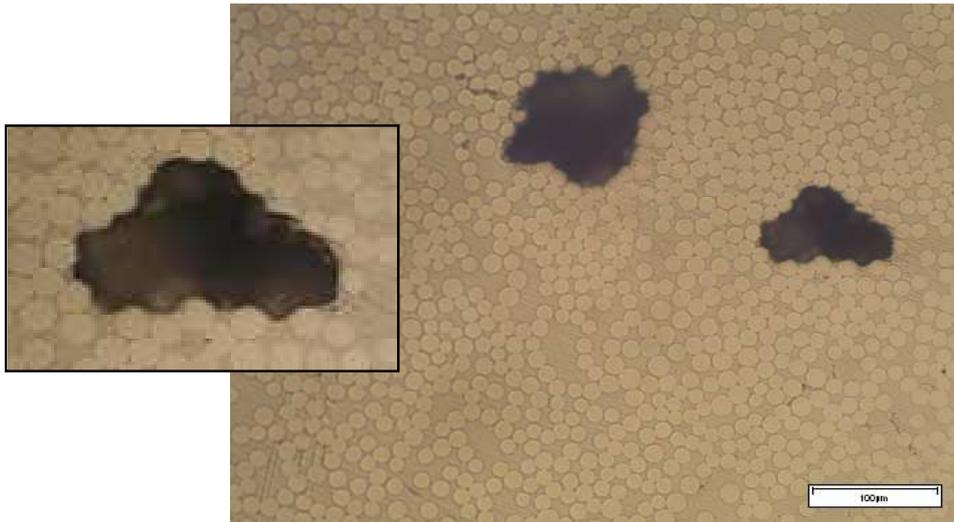


Figure II-31 : Clichés MO du composite UD époxy-aliphatique poli sens T

Les clichés sens longitudinal (*Figure II-32*) nous donnent eux une information sur la forme particulière des défauts. On observe des porosités allongées dues à la géométrie du composite et à l'exothermie lors de la réticulation : les bulles d'air sont restées coincées entre les fibres. Des défauts d'alignement et d'ondulation des fibres ont été observé par microscopie dans ces composites unidirectionnels à partir de leur désalignement par rapport à l'axe longitudinal [46]. Aucun flambage n'est observé chez les trois composites unidirectionnels.

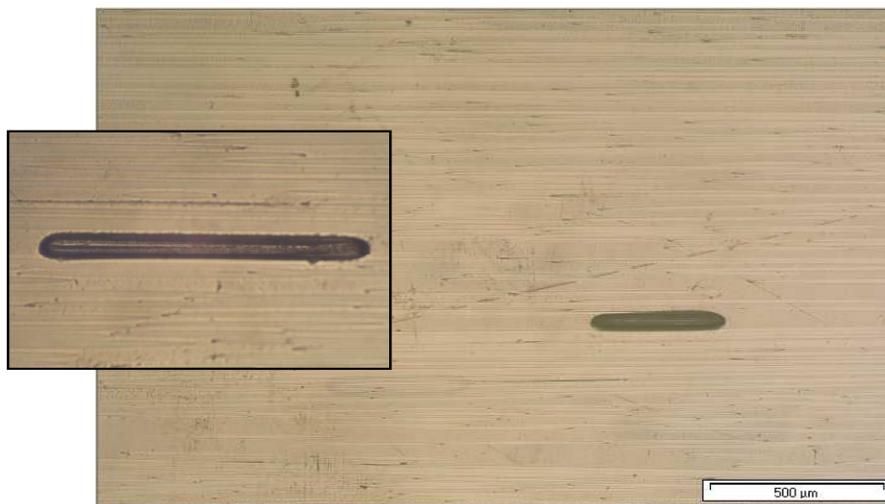


Figure II-32 : Clichés MO du composite UD époxy-aliphatique poli sens L

Suite à l'observation des clichés de chaque système, **les composites vinylesters sont des laminats de très bonne qualité avec une porosité quasi-inexistante et un excellent alignement des fibres dû au procédé de fabrication, que l'on retrouve pour les plaques époxy. Par contre pour ces dernières, il existe une macroporosité** avec des défauts visibles à l'œil nu par transparence des plaques dans le sens longitudinal et en surface des plaques. L'observation fine de la morphologie des matériaux composites montre que la distribution spatiale des fibres n'est pas ordonnée selon un réseau hexagonal

ou cubique. Des **zones plus ou moins denses en fibres, preuve d'une hétérogénéité dans la distribution** ont été identifiées. Néanmoins, il n'y a pas de zone portant préférentiellement les porosités. Albérola & al [47] ont clairement montré que la morphologie de composite unidirectionnel à matrice polyépoxyde renforcée de fibres de verre était fortement hétérogène quelle que soit la fraction volumique de fibres. Compte tenu des conditions de mise en œuvre, des viscosités des matrices polymères ainsi que des fortes interactions se développant entre les renforts, il est logique que des morphologies hétérogènes soient observées.

II.B.3.2.2. Analyse de la distribution des fibres

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) basée sur le contraste chimique viennent confirmer les observations au microscope optique (MO). Le faible grossissement montre une répartition hétérogène des fibres ainsi que des « chemins » de matrice entre mèches de fibres pour chaque composite. De plus, l'examen du cliché de la tranche du composite vinylester révèle le gradient de concentration en fibres d'une face à l'autre (*Figure II-33*). Les clichés à plus fort grossissement mettent en évidence une zone diffuse en fibres pour la face supérieure (contre-moule de l'enroulement filamentaire) et une zone plus dense en fibres pour la face inférieure (moule)).

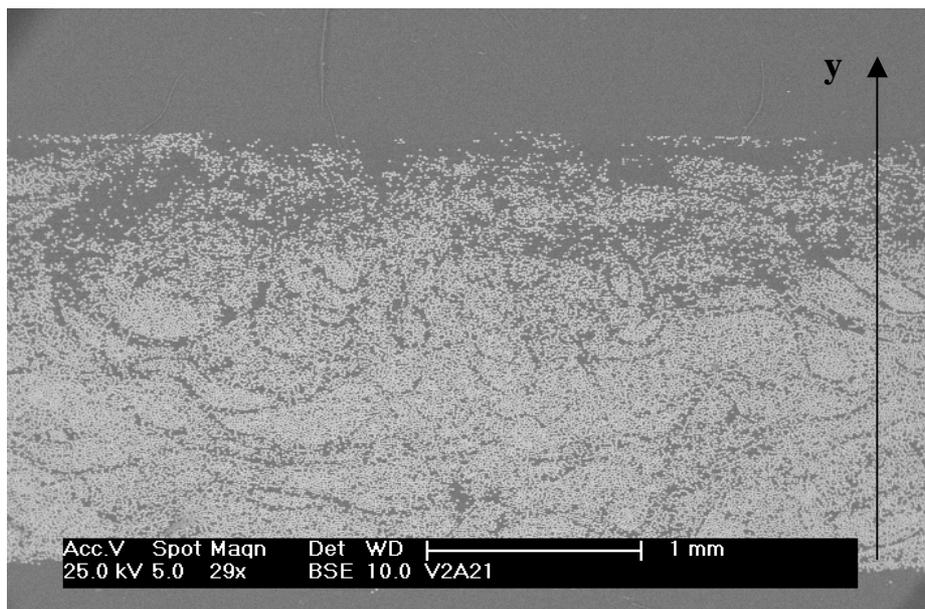


Figure II-33 : Image de la tranche du composite UD vinylester (contraste chimique BSE)

A la suite de cette première observation, l'analyse des proportions surfaciques des phases suivant l'axe vertical (y) a été réalisée. Les résultats obtenus en traitant les images BSE mettant en contraste les numéros atomiques soulignent une différence de 30 à 60% de leur proportion surfacique de fibres selon la zone. Pour les composites époxy, la distribution hétérogène, sans face préférentiellement chargée, laisse apparaître des zones plus ou moins riches en fibres correspondant à des mèches de fibres plus ou moins ouvertes (*Figure II-34*).

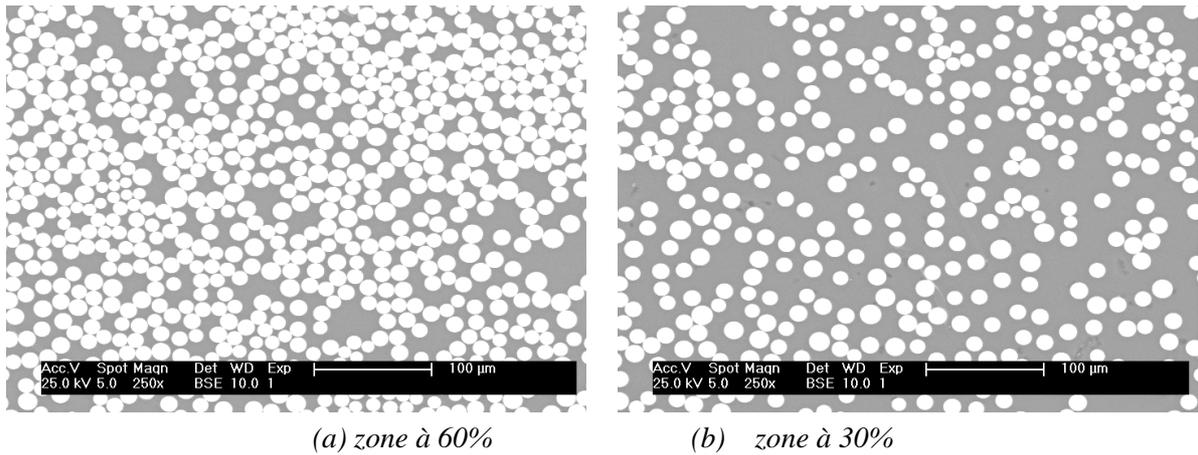


Figure II-34 : Clichés MEB en contraste chimique du composite époxy-aliphatique

Les clichés obtenus à un plus fort grossissement confirme l'absence de porosité pour le composite vinylester (Figure II-35). Il n'existe pas de décohésion fibre – matrice, et le polissage même n'entraîne pas de déchaussements, ce qui est important pour les analyses de surface telle que la microanalyse. Cela vient renforcer notre calcul préalable de porosité nulle et nos observations au MO.

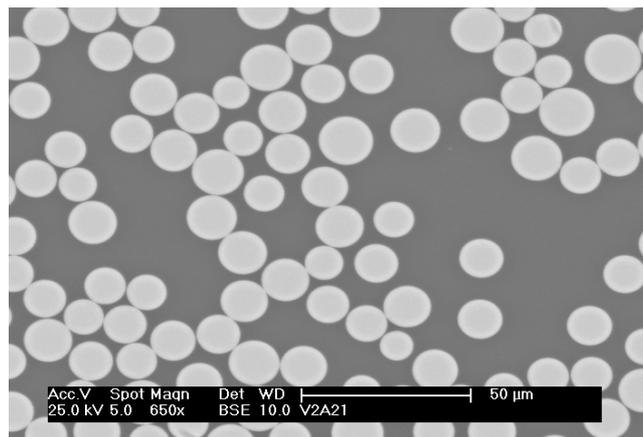


Figure II-35 : Cliché MEB en contraste chimique du composite vinylester

Les clichés MEB des composites époxy permettent d'observer à plus fort grossissement (Figure II-36) que seules des porosités de l'ordre de 100 µm sont présentes et qu'il n'y a pas non plus de microporosité interfaciale fibre-matrice.

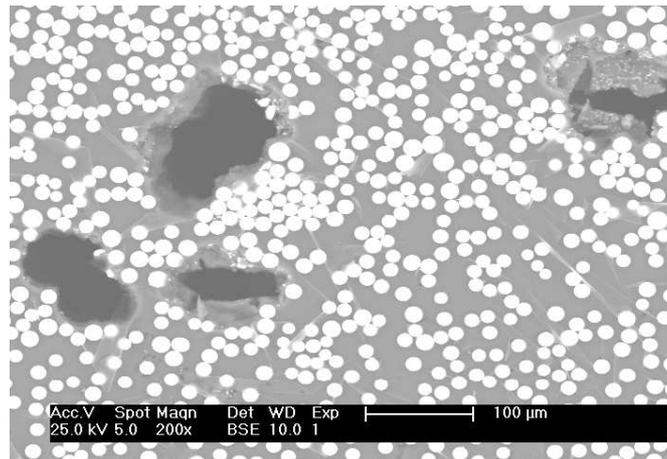


Figure II-36 : Cliché MEB en contraste chimique du composite époxy-aliphatique

Les clichés révèlent aussi une dispersion dans le diamètre des monofilaments de $13(\pm 2)\mu\text{m}$. La répartition statistique a été traitée manuellement car bien que le diamètre des fibres soit régulier, le logiciel d'analyse d'image n'est pas arrivé à séparer les fibres du fait de l'existence de points de contact entre elles. L'incertitude du traitement par analyse d'images dépend de la précision de séparation des contours en plus de la régularité géométrique.

La morphologie des composites, et en particulier l'état de dispersion des charges dans la phase organique, est conditionnée par l'intensité des interactions entre constituants. Dans les systèmes étudiés, le dépôt d'ensimage favorise l'adhésion entre les phases et contrôle l'architecture finale du matériau composite [48], la détermination de distances caractéristiques de l'état de dispersion des monofilaments est donc importante.

II.B.3.2.3. Estimation de la distance entre fibres

Dans une première hypothèse d'un arrangement régulier qui peut être soit carré soit hexagonal (Figure II-37), on estime la distance entre plus proches voisins, s entre 17 et 20 μm selon la fraction volumique de fibres.

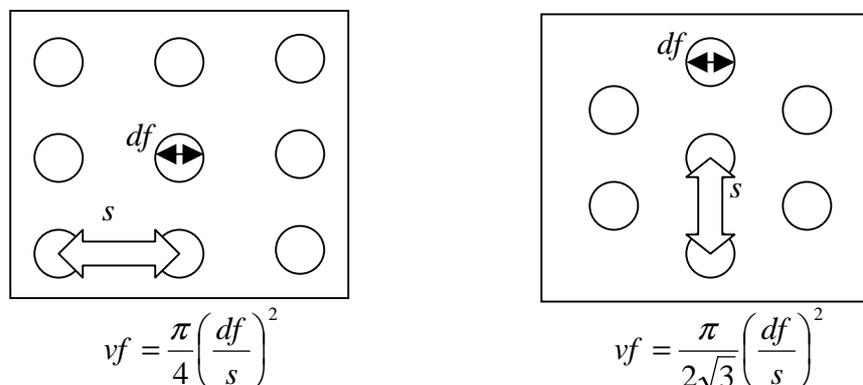


Figure II-37 : Arrangement régulier des fibres au sein de la matrice soit carré soit hexagonal avec v_f la fraction volumique de fibres et df le diamètre moyen des fibres soit $14\mu\text{m}$

Or la réalité correspond à un arrangement irrégulier. Les composites présentent une morphologie hétérogène, comme on a pu l'observer précédemment sur les clichés de microscopie aux différentes échelles. La détermination de l'état de dispersion des renforts au sein d'une phase polymère continue a fait l'objet d'évaluation par deux critères : la tendance à l'agglomération ξ et le facteur d'hétérogénéité de la dispersion, défini comme suit (Équation II-20 et Équation II-21).

$$\text{Équation II-20 : } \xi = \overline{d_{ppv}} * \left(\frac{1}{d_{ppv}} \right)$$

$$\text{Équation II-21 : Facteur d'hétérogénéité de la dispersion} = \frac{\sigma_{d_{ppv}}}{d_{ppv}}$$

où $\overline{d_{ppv}}$ est la distance moyenne entre plus proches voisins et $\sigma_{d_{ppv}}$ l'écart-type des distances. L'évaluation de la distance moyenne entre les centres de gravité des plus proches voisins, appelé ainsi d_{ppv} , passe par une analyse mathématique des centres de gravité de chaque inclusion (Figure II-38) [49].

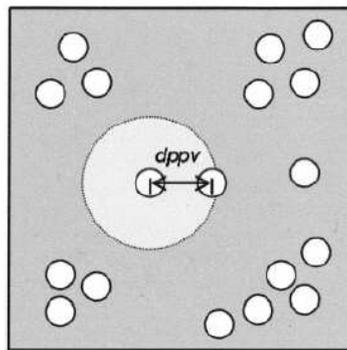


Figure II-38 : Définition de la distance d_{ppv} [49]

Bécu & al [50] ont déterminé les deux paramètres précédents dans le but de révéler l'influence des conditions d'élaboration sur l'état de dispersion des particules dans une matrice polyépoxyde. Une répartition homogène se traduit par de faibles valeurs de ces deux paramètres : ξ est égal à 1 pour une dispersion parfaite. Albérola & al [47, 51] ont utilisé ces critères afin de révéler l'influence de l'ensimage (silicone, organosilane ou aucun) sur la morphologie finale du composite (Figure II-39). Le composite renforcé par des fibres ensimées avec un organosilane montre une meilleure homogénéité dans la distribution des fibres caractérisée par une diminution de l'ensemble des facteurs.

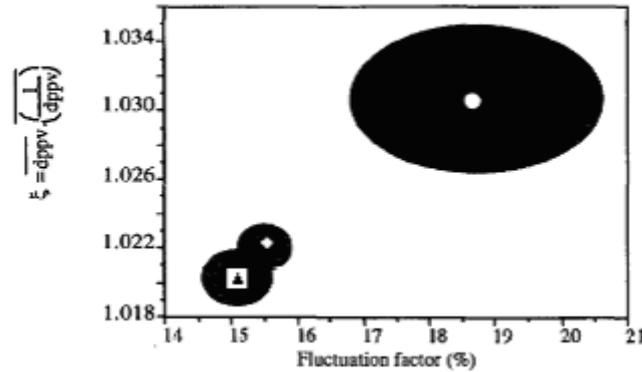


Figure II-39 : Evolution de ξ en fonction du facteur d'hétérogénéité pour des composites polyépoxydes renforcées de 45%vol. de fibres de verre vierges (◇), ensimées par un silicone (○) et par un organosilane (▲)[47]

L'inconvénient principal de cette analyse est que le paramètre $dppv$ est défini pour un diamètre de fibre uniforme ne correspondant pas à la réalité. Dubouloz-Monnet [52] et Mélé [53] ont développé des codes de calcul pour estimer plusieurs distances caractéristiques de la morphologie, la distance interfibres bord à bord et les distances inter- et intra-agrégats pour des composites unidirectionnels à matrice polypropylène/fibres de verre (Figure II-40).

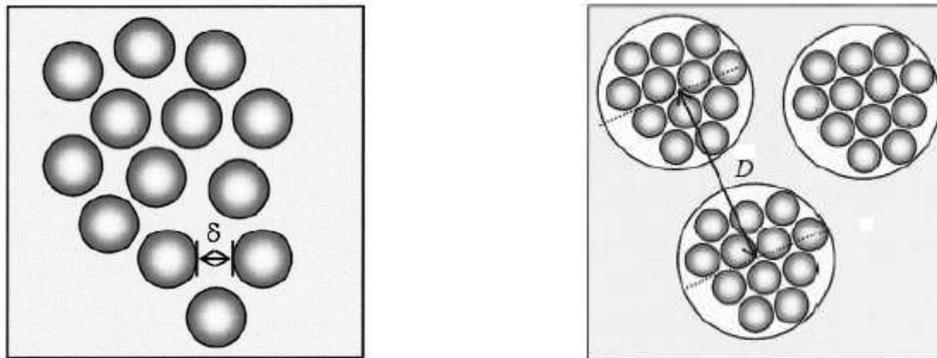


Figure II-40 : Définition des caractéristiques géométriques [54]

Cela permet de mieux appréhender la structure des composites caractérisés par la présence d'agrégats constitués d'une fraction de polymère piégé ou occlus. L'analyse morphologique quantitative à l'aide des logiciels d'analyse d'image (imageJ et scionJ) a permis d'évaluer **la distance entre fibres (diamètre de FERET), estimée entre 0,54 et 0,60 μm quel que soit le taux de fibres [54]. La distance entre les centres des agrégats a été obtenue à partir du maximum de la fonction d'autocorrélation. Elle est similaire pour des composites faiblement chargés de 20-35% vol. aux alentours de 115 μm alors que pour des composites fortement chargés à 50%vol., la distance est 1,5 fois plus faible soit 75 μm [55].**

D'un autre point de vue connaissant les fractions volumiques de chaque phase (Équation II-22), on peut estimer l'épaisseur d'interphase en supposant l'absence de matrice.

$$\text{Équation II-22 : } v_f + v_m + v_i = 1$$

Le rapport entre l'interphase et les fibres peut être exprimé selon l'équation suivante (Équation II-23) :

$$\text{Équation II-23 : } \frac{v_i}{v_f} = \frac{(df + 2e)^2 - df^2}{df^2}$$

Dans l'hypothèse de l'absence de matrice en masse ($v_m=0$), on a alors (Équation II-24) :

$$\text{Équation II-24 : } v_f = \frac{df^2}{(df + 2e)^2}$$

Ainsi le calcul purement théorique donne une épaisseur d'interphase pour une fraction volumique de fibres de 50% d'environ 3 μ m.

II.B.4. Propriétés mécaniques

Les résines ont été testées en parallèle des composites quand le type d'essais était significatif, c'est-à-dire en flexion et traction. Ainsi, des données de référence sur les résines et les composites ont été obtenues.

II.B.4.1. Flexion

Les essais en dynamique dans un montage simple poutre encastrée des composites sens transverse sont comparables à de la flexion sens transverse, car dans les deux cas l'interface est sollicitée préférentiellement. En complément, on réalise des essais de flexion sens longitudinal.

II.B.4.1.1. Statique

L'observation du faciès de rupture des éprouvettes nous amène à constater que le mode de rupture est amorcé en surface par les contraintes en traction majoritairement, mais il existe aussi une initiation de la face en compression. Les courbes de flexion des composites sollicités sens transverse (Figure II-41) présentent un comportement quasi-linéaire jusqu'à la rupture, traduisant ainsi le caractère fragile de nos matériaux. Des essais sur des plaques différentes ont été réalisés pour avoir une idée de la dispersion des résultats. Pour le composite vinylester qui présente un gradient de concentration en renfort d'une face à l'autre, deux séries d'essais ont été réalisées en plaçant soit la face de la zone diffuse en contact avec la panne centrale, soit celle de la zone dense. Les valeurs de modules et de contrainte à rupture sont comparables aux incertitudes de mesures près. L'allure des réponses des composites sollicités en flexion sens longitudinal est donnée (Figure II-42). Les résines présentent des comportements différents entre elles (Figure II-43). La résine vinylester présente un comportement fragile comme les composites. Les résines époxydes ont elles un comportement ductile, d'autant plus marqué pour l'époxy-aliphatique qui présente un seuil d'écoulement Sa contrainte au seuil de plasticité est de 108(\pm 3) MPa.

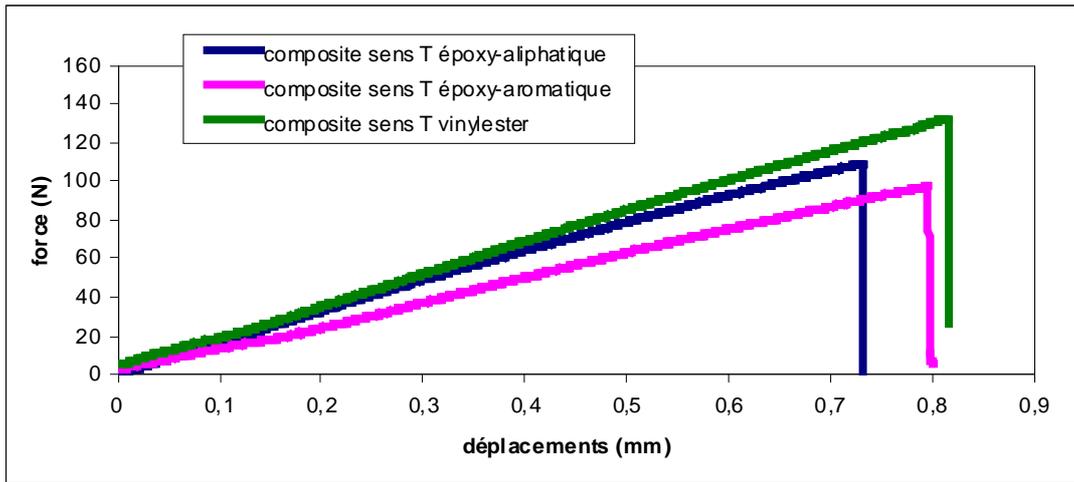


Figure II-41 : Courbes force-flèche en flexion transverse des composites unidirectionnels (flexion sens T, distance entre appuis 32mm, 1mm/min)

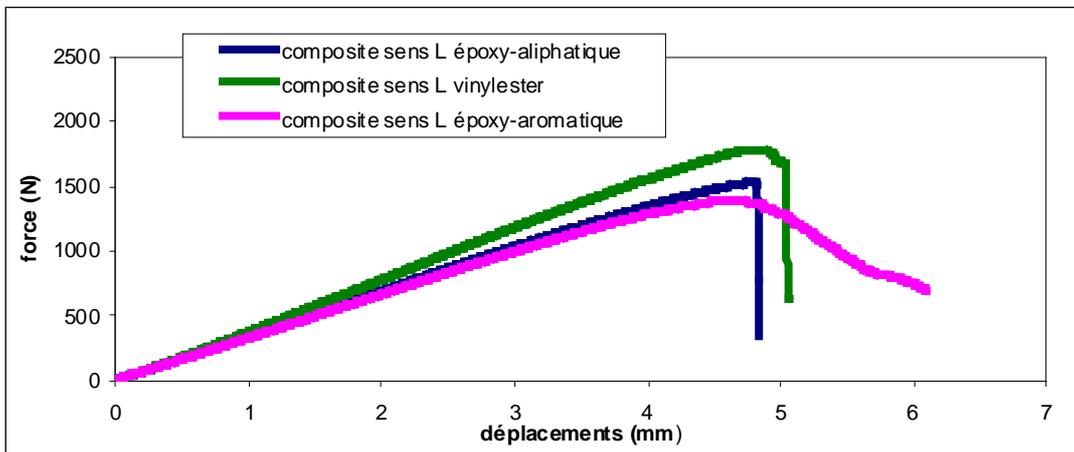


Figure II-42 : Courbes force-flèche en flexion longitudinale des composites unidirectionnels (flexion sens L, 40mm, 10mm/min)

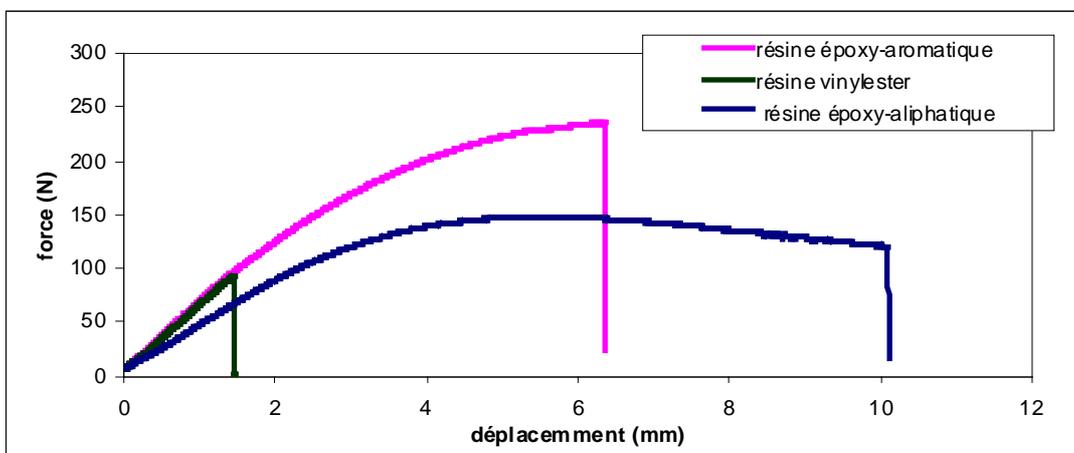


Figure II-43 : Courbes force-flèche en flexion trois points sur les résines (flexion, distance entre appuis 32mm, 1mm/min)

Les modules et contraintes à rupture pour chaque système sont présentés dans le tableau suivant (*Tableau II-8*). Nos résultats sont légèrement inférieurs aux données « fournisseur » pour la résine époxy-aromatique ($\sigma_f = 110-120\text{MPa}$ et $E = 2700-2900\text{MPa}$). Les données pour le mélange du système aliphatique ne sont pas connues. Pour la résine vinylester Derakane 411-350 ($\sigma_f = 148\text{MPa}$ et $E = 3400\text{MPa}$), les données sont sur-estimées.

	Vinylester			Epoxy-aliphatique			Epoxy-aromatique		
	Résine	UD sens T	UD sens L	Résine	UD sens T	UD sens L	Résine	UD sens T	UD sens L
E(GPa)	2,8(±3)	10,5(±0,5)	44(±7)	2,7(±0,2)	8,8(±0,4)	42(±7)	2,4(±0,1)	7,1(±0,4)	36(±1)
σ_f (MPa)	60(±6)	98 (±4)	1500 (±200)	90(±11)	75(±4)	1400 (±200)	115(±7)	65(±3)	1200 (±100)
ϵ (%)	2(±0,3)	0,98(±0,07)	3,1(±0,1)	12(±4)	0,9(±0,1)	3,7(±0,1)	8(±2)	0,90(±0,02)	3,7(±0,1)

Tableau II-8 : Caractéristiques mécaniques en flexion trois points des composites et résines

Sous sollicitation sens transverse, le composite vinylester présente le module et la contrainte à rupture les plus élevés. Les composites époxydes sont proches avec un meilleur comportement pour l'aliphatique. C'est le classement attendu pour le composite vinylester qui est notre système de référence. Les histogrammes suivants (*Figure II-44*) comparent les données de la résine et du composite de chaque système en parallèle ce qui met en évidence l'effet du renfort sur les propriétés mécaniques. Les modules augmentent de 72%, 68% et 65% respectivement. L'évolution de la contrainte à rupture est différente puisqu'elle augmente de 36% dans le cas du vinylester et diminue de 15% et de 45% respectivement pour les époxy-aliphatique et aromatique.

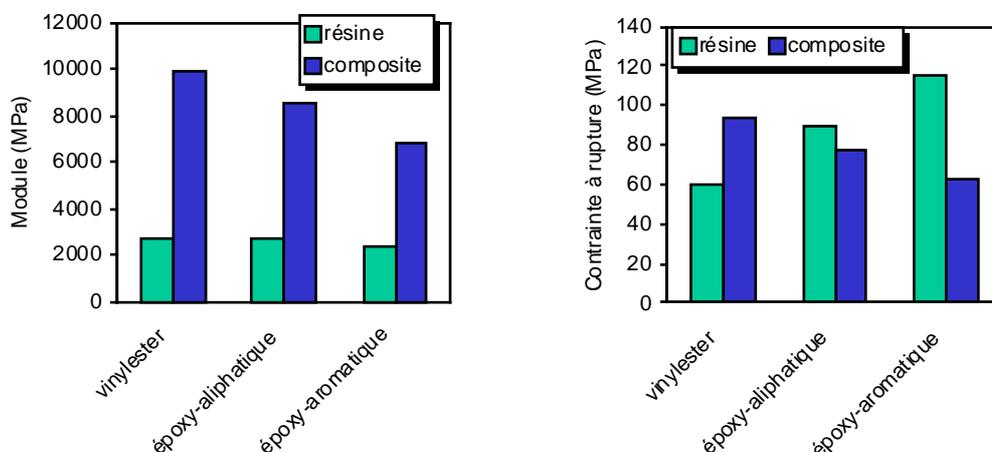


Figure II-44 : Influence de la présence du renfort ensimé sur les propriétés mécaniques

II.B.4.1.2. Dynamique

Les valeurs du module d'élasticité E' sont prises à 1Hz à la température ambiante soit à l'état vitreux de nos matériaux pour être comparées par la suite aux valeurs de module obtenues lors des essais mécaniques classiques en statique. Le tableau suivant rassemble les modules (*Tableau II-9*).

Module (GPa)	Résine	Composite
Vinylester	2,3($\pm 0,5$)	8,4($\pm 0,5$)
Epoxy-aliphatique	2,1($\pm 0,3$)	6,3($\pm 0,2$)
Epoxy-aromatique	2,3($\pm 0,6$)	4,6($\pm 0,7$)

Tableau II-9 : Module d'élasticité E' pris à 23°C (DMA, mode simple poutre encastrée, 1Hz, 7 μ m, 2°C/min)

Les modules de Young des résines sont en rapport avec ceux des données mécaniques statique. Par contre, les modules des composites sont plus élevés dans les essais statiques avec un écart moyen ΔE de 2500MPa. En effet, le mode de sollicitation en simple poutre encastrée n'est pas un mode de flexion pure.

II.B.4.2. Traction

Les processus de rupture en traction longitudinale et transverse de nos composites unidirectionnels à matrices thermodurcissables sont décrits. L'amorçage de la rupture longitudinale se produit par rupture des fibres dans les composites à matrice organique car la déformation à rupture des fibres est inférieure à celle de la matrice. Le mode de rupture longitudinale peut prendre plusieurs allures (*Figure II-45*).

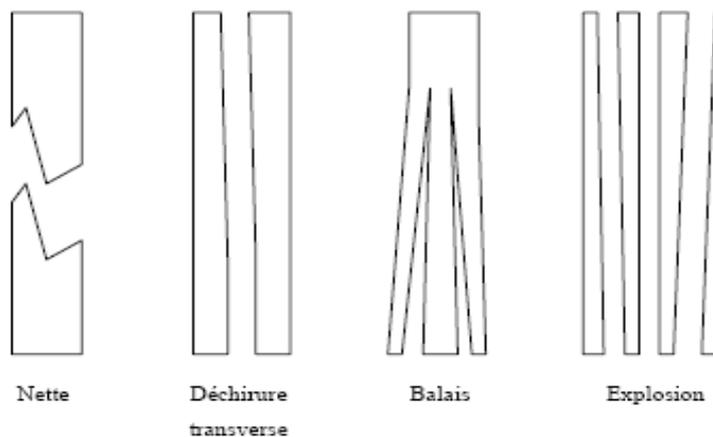


Figure II-45 : Exemples de modes de rupture pouvant survenir lors d'un essai de traction

Dans notre cas, les éprouvettes présentent majoritairement une rupture de type balais. L'allure de la courbe contrainte-déformation pour la résine vinylester est proche de celle d'un matériau fragile

comme celle des composites. Les résines époxydes ont un comportement ductile qui leur confère un plus grand allongement à rupture et cette déformation plastique est d'autant plus marquée pour l'aliphatique (*Figure II-46*). Le module de Young est donné dans le domaine élastique linéaire. La rupture transverse met en jeu des fissurations matricielles et des décohésions à l'interface fibre/matrice.

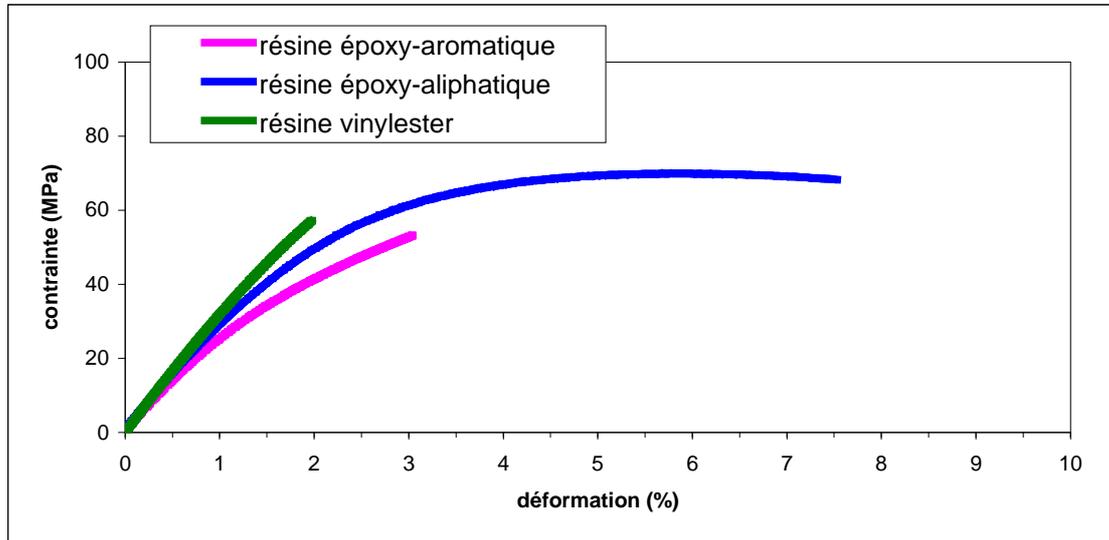


Figure II-46 : Courbes charge - déformation des résines (traction, extensomètre 25mm, 1mm/min)

Le tableau suivant (*Tableau II-10*) regroupe les valeurs expérimentales et calculées de tous les systèmes. La loi des mélanges s'applique très bien pour les modules sens longitudinal. Pour les modules sens transverse, le module calculé à partir d'un modèle empirique (*Cf. II.A.2. Essais mécaniques en traction*) prédit plus justement la valeur réelle.

		Vinylester	Epoxy-aliphatique	Epoxy-aromatique
Matrice pure	E_m (MPa)	3200(±100)	2750(±20)	2500(±200)
	σ_m (MPa)	55(±3)	67(±2)	58(±7)
	ε_m (%)	1.9(±0.1)	7.0(±1.1)	3.5(±0.9)
Traction sens L	E_L (MPa)	47000(±2000)	39000(±3000)	40000(±2000)
	σ_L (MPa)	760(±90)	720(40)	710(±20)
	ε_L (%)	1.3(±0.4)	1.5(±0.3)	1.3(±0.3)
	E_L^* (MPa)	41000	38000	35000
Traction sens T	E_T (MPa)	12900(±700)	9800(±500)	9600(±200)
	σ_T (MPa)	42(±4)	32(±4)	24(±3)
	ε_T (%)	0.3(±0.0)	0.4(±0.0)	0.3(±0.1)
	E_T^* (MPa)	6600	5900	4500
	E_T^{**} (MPa)	13500	11800	10600

Calculé à partir de la *loi des mélanges et du ** modèle aérospatial

Tableau II-10 : Valeurs expérimentales et calculées des données de traction

Les propriétés sont surestimées pour la résine Derakane par rapport aux données « fournisseur » $\sigma_m = 86\text{MPa}$, $\varepsilon_m = 5\text{-}6\%$ pour $E_m = 3200\text{MPa}$. Pour les résines époxy, les données « fournisseur » sont inconnues mais les propriétés se trouvent légèrement inférieures à celles de la littérature sur des systèmes époxy/amine similaires de faible et haute T_g obtenues sur des éprouvette haltères (pour une $T_g = 105^\circ\text{C}$: $\sigma_m = 61(\pm 1)\text{MPa}$ et $\varepsilon_m = 2.8(\pm)\%$ [1] et pour une $T_g = 200^\circ\text{C}$: $\sigma_m = 89\text{MPa}$, $\varepsilon_m = 5.6\%$ et $E_m = 2690\text{MPa}$ [3]). Les données sur composites sont du même ordre de grandeur que celles que l'on peut trouver dans la littérature sur des composites fortement chargés à environ 50% vol. [1, 3].

Des diagrammes 3D de chaque paramètre en fonction des différentes sollicitations sont tracés pour visualiser les différences entre les systèmes (*Figure II-47*).

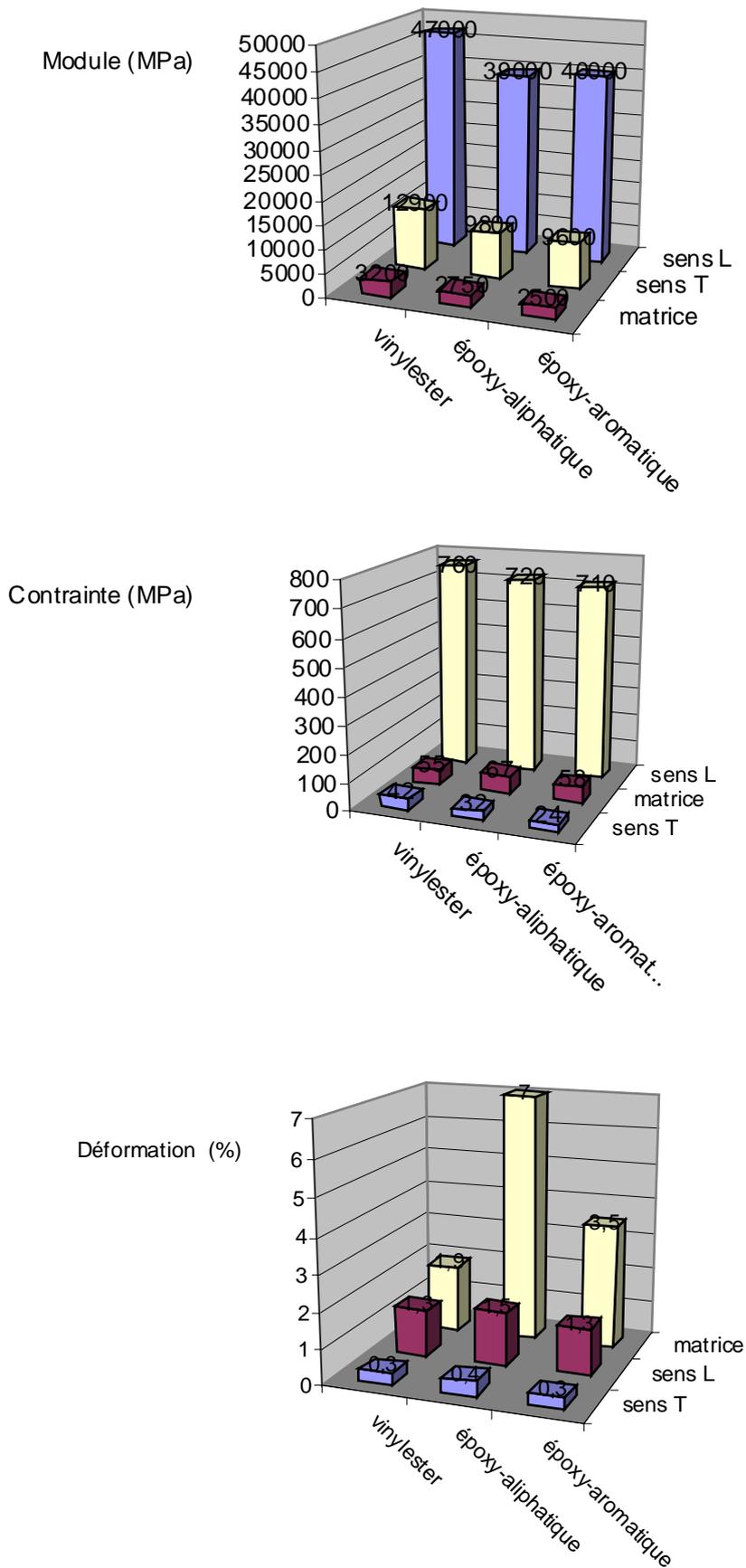


Figure II-47 : Comparaison des modules, contraintes et déformations à rupture de nos systèmes

II.B.4.3. CIL

Les allures des courbes charge-temps des trois composites sont données (*Figure II-48*). L'observation des éprouvettes et des courbes nous amène à constater que les éprouvettes cassent en cisaillement multiple accompagné d'une déformation plastique pour les composites vinylester et époxy-aliphatique, tandis que pour l'époxy-aromatique, les éprouvettes cassent en flexion. Ces déformations autres que le cisaillement, ne permettent pas de se placer rigoureusement en cisaillement interlaminaire. D'après la norme si une éprouvette casse en flexion ou avec une déformation plastique, la valeur de résistance au CIL n'est pas une véritable contrainte de cisaillement à rupture. Cet essai est néanmoins maintenu dans l'objectif de comparer les systèmes entre eux.

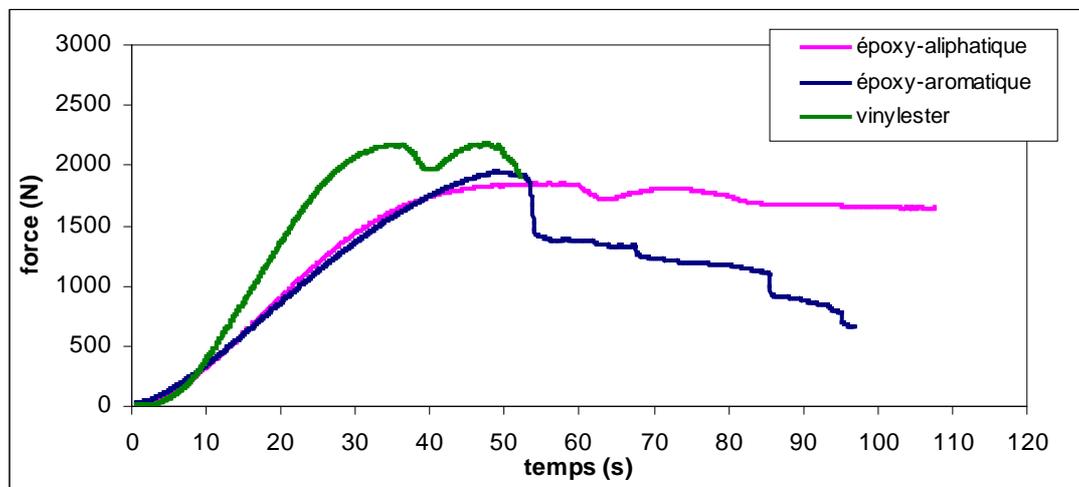


Figure II-48 : Courbes charge-temps des composites (CIL, distance entre appuis de 10mm, 1mm/min)

Le tableau suivant (*Tableau II-11*) résume les valeurs de résistance apparente au cisaillement interlaminaire pour les trois systèmes composites. **Le composite époxy-aliphatique présente la plus faible résistance. Ce résultat diffère de celui de flexion où l'époxy-aromatique était le moins bon système. Le système vinylester présente lui toujours les meilleures propriétés.**

	Vinylester	Epoxy-aliphatique	Epoxy-aromatique
τ (MPa)	82(\pm 2)	61(\pm 2)	68(\pm 1)

Tableau II-11 : Valeurs des résistances apparentes au CIL

Les essais en flexion trois points entre appuis rapprochés de Krawczak [56], mènent à des résistances apparentes en CIL supérieures à 75 MPa sur des composites UD à matrice époxy renforcée de fibres de verre ensimées soit avec un ensimage polyvalent soit avec des ensimages spécifiques époxy.

Les résultats des essais mécaniques sollicitant préférentiellement l'interface, suggèrent une très bonne adhésion fibre/matrice pour le composite vinylester. Pour les composites époxy, l'adhésion est moins bonne pour l'aromatique que pour l'aliphatique, et reste en dessous de celle du composite vinylester d'après les données de contrainte à rupture de nos composites sollicités en traction et flexion, sens longitudinal et transversal. La hiérarchie suivante est établie : vinylester > époxy-aliphatique > époxy-aromatique.

Conclusion du chapitre II.

Une étude préalable des constituants pris séparément, résines et fibres nous donne les premières caractéristiques explicitant le choix des systèmes. Il est primordial de bien caractériser les matériaux à l'état initial (taux de vide, taux de verre, densité de réticulation...) ainsi que d'estimer la répétitivité du procédé de fabrication des plaques composites et des caractérisations de celles-ci, afin de pouvoir comparer sereinement les résultats lors du suivi du vieillissement.

Les fibres ont été analysées, la sensibilité de l'analyse mécanique dynamique a été mise en évidence avec le suivi des fractions liées et non liées de l'ensimage et de son évolution dans le temps. La fraction liée serait constituée des agents couplants interagissant avec une partie des agents collants, et la fraction non liée des composés de basse Tg (agent collant, tensioactifs, lubrifiant...). Le dépôt d'ensimage non-uniforme à la surface des fibres influencera certainement la formation de l'interphase. Les propriétés morphologiques et mécaniques des matériaux sont déterminantes. La répartition des fibres au sein du composites est hétérogène. Les composites sont de très bonne qualité avec une porosité minime et l'absence de flambage et de décohésion interfaciale. Le composite vinylester présente les meilleures propriétés mécaniques par rapport aux deux autres systèmes époxy. La dégradation thermique des composites se déclenche avant celle des résines, révélant la présence d'un réseau sous-réticulé.

Références bibliographiques

1. Huguet, S., *Application de classificateurs aux données d'émission acoustique: identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère*. 2002, Thèse de doctorat soutenue à l'INSA de LYON.
2. *Le plastique armé: application au matériel tubulaire*. Technip ed. 1986: Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel.
3. Barrère-Tricca, C., *Relation entre les propriétés de la résine et le phénomène de perlage de tubes composites verre - époxy*. Thèse de doctorat (Chimie et physico-chimie des polymères) soutenue à Paris VI, 1998.
4. Reading, M., *Modulated differential scanning calorimetry: a new way forward in materials characterization*. Trends in Polymer Science, 1993. **1**: p. 248-253.
5. Keush, S., *Influence of the surface treatment of glass fibres on the dynamic mechanical properties of epoxy resin composites*. Composites Part A, 1999. **30**: p. 997-1002.
6. Carlier, V., *Supported dynamic mechanical thermal analysis: an easy, powerful and very sensitive technique to assess thermal properties of polymer, coating and nanocoating*. Polymer, 2001. **42**: p. 5327-5335.
7. Afaghi-khabiti, A., *Characterization of fibre/matrix interfacial degradation under cyclic fatigue loading using dynamic mechanical analysis*. Composites Part A, 2002. **33**: p. 1585-1592.
8. Irigoyen, M., F.-X. Perrin, et E. Aragon, *UV ageing characterization of organic anticorrosion coatings by dynamic mechanical analysis, Vickerd microhardness and InfraRed analysis*. Polymer degradation and stability, 2001. **74**: p. 59-67.
9. Alvarez, V.A., M.E. Valdez, and A.Vasquez, *Dynamic mechanical properties and interphase fiber/matrix evaluation of unidirectional glass fiber/epoxy composites*. Polymer Testing, 2003. **22**: p. 611-615.
10. Chua, P.S., *Dynamic mechanical analysis studies of the interphase*. Polymer Composites, 1987. **8**: p. 308-313.
11. Thomason, J.L., *A note on the investigation of the composite interphase by means of thermal analysis*. Composites Science and Technology, 1992. **44**: p. 87-90.
12. Eckstein, *Role of silanes in adhesion Part I : Dynamic Mechanical properties of silanes coatings on glass fibers*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1988. **2**: p. 339-348.
13. Eckstein, *Role of silanes in adhesion Part II : Dynamic Mechanical properties of silane-treated glass fiber/polyester composites*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1989. **3**: p. 337-355.
14. Salmon, L., *Etude de la dégradation hydrolytique de l'interface fibre-matrice dans les matériaux composites fibres de verre-résine époxyde*. Thèse de doctorat soutenue à l' ENSAM Paris, 1997.
15. Dirand, X., *Etude des interfaces et interphases verre/résine vinylester*. Thèse soutenue à Mulhouse, 1994.
16. Miller, D.G., *The use of DMA for characterization of organic coatings*. American laboratory, 1982: p. 21-26.
17. Mallarino, S., *Caractérisation physico-chimique des interfaces des composites cyanate/fibre de verre-D*. 2004, Thèse de doctorat soutenue à TOULON.
18. Williams, M.L., R.F. Landel, et J.D. Ferry, *The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids*. Journal of American Chemical Society, 1955. **70**: p. 3701-3706.
19. Oudet, C., *Polymères : structures et propriétés*. MASSON ed. 1994.
20. Jonscher, A.K., *Dielectrics relaxation in solids*. 1983, London: Chelsea Dielectrics.
21. Dissado, L.A. et R.M. Hill, *Anomalous low-frequency dispersion. Near direct current conductivity in disordered low-dimensional materials*. Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions II, 1984. **30**: p. 291-319.
22. Hammiche, A. et H.M. Pollock, *Micro thermal analysis: techniques and applications*. J.of Physics D:Applied Physics, 2001. **34**: p. R23-53.

23. Haessler, R. et E. Muhlen, *An introduction of micro-TA and its application to the study of interfaces*. Thermochemica Acta, 2000. **361**: p. 113-120.
24. Lefèvre, S., *Modélisation et élaboration des métrologies de microscopie thermique à sonde locale résistive*. 2004, Thèse de doctorat soutenue à l'Université de Poitiers.
25. David, L., *Développement de la microscopie thermique à sonde locale pour la détermination de la conductivité thermique de films minces. Application aux céramiques pour le nucléaire*. 2006, Thèse de doctorat soutenue à l'INSA de LYON.
26. *The Handbook of Infra-Red spectroscopy*.
27. Dorsey, J.G., et al., *Determination of the epoxide equivalent weight of glycidyl ethers by proton magnetic resonance spectrometry*. Analytical Chemistry, 1977. **49**: p. 1144-1146.
28. Garcia, F.G. et B.G. Soares, *Determination of the epoxide equivalent weight of epoxy resins based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) by proton nuclear magnetic resonance*. Polymer Testing, 2003. **22**: p. 51-56.
29. Garea, S.-A., et al., *Determination of the epoxide equivalent weight (EEW) of epoxy resins with different chemical structure and functionality using GPC and ¹H-NMR*. Polymer Testing, 2006. **25**: p. 107-113.
30. Krevelen, V., *Properties of polymers*. 1976: Elsevier Amsterdam.
31. Morel, E. *Relations structure-hydrophilie des réticulats époxy-amine*. in *Comptes rendus des quatrièmes journées nationales sur les composites JNC 4*. 1984.
32. Pascault, J.-P., H. Sautereau, et J. Verdu, *Thermosetting polymers*. New York ; Basel : M. Dekker ed. *Plastics engineering*. 2002.
33. Zinck, P., *De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxydes-fibres de verre au comportement du composite unidirectionnel. Relations entre les échelles micro et macro*. Thèse soutenue à l'INSA de Lyon, 1999.
34. Barrère, C. et F. DalMaso, *Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés*, in *Revue de l'Institut Français du Pétrole*. 1997. p. 317-335.
35. Bardonnnet, P., *Résines époxydes: composants et propriétés*. Sciences et Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites. **A 3 465**: p. 1-18.
36. Tcharkhtchi, A., P.Y. Bronnec, et J. Verdu, *Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks*. Polymer, 2000. **41**: p. 5777-5785.
37. Onard, S., *Influence du mode de séchage de l'ensimage sur la nature de l'interphase dans des composites époxy/fibres de verre E*. 2005, Rapport de stage Master.
38. Gorowara, R.L., et al., *Molecular characterization of glass fiber surface coatings for thermosetting polymer matrix/glass fiber composites*. Composites Part A: applied science and manufacturing, 2001. **32**: p. 323-329.
39. Molinier, J., et al., *Aqueous size for glass fibers*. 1978, Saint-Gobain Industries: US patent.
40. Pepe, E.J., *Silicon containing polyazamides*. 1972, Union Carbide Corporation: US patent.
41. Wu, H.F., D.W. Dwight, et N.T. Huff, *Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass-fiber-reinforced polymer composites*. Composites Science and Technology : 6th International Conference On Composite Interfaces, 1997. **57**: p. 975-983.
42. Thomasson, J.L., *The interface region glass fiber -reinforced epoxy resin composites : 3 characterization of fibre surface coating and the interface*. Composites, 1995. **26**: p. 487-498.
43. Thomason, J.L. et D.W. Dwight, *The use of XPS for characterisation of glass fibre coatings*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999. **30**: p. 1401-1413.
44. El Achari, A., et al., *Topographic study of glass fibers by atomic force microscopy*. Textile Research Journal, 1996. **66**: p. 483-490.
45. Turrión, S.G., D. Olmos, et J. González-Benito, *Complementary characterization by fluorescence and AFM of polyaminosiloxane glass fibers coatings*. Polymer Testing, 2005. **24**: p. 301-308.
46. Clarke, A.R., G. Archenhold, et N.C. Davidson, *A novel technique for determining the 3D spatial distribution of glass fibres in polymer composites*. Composites Science and Technology, 1995. **55**: p. 75-91.

47. Alberola, N.D., G. Merle, et K. Benzarti, *Unidirectional fibre-reinforced polymers: analytical morphology approach and mechanical modelling based on the percolation concept*. Polymer, 1999. **40**: p. 315-328.
48. Verghese, K.N.E., et al., *Effects of molecular relaxation behavior on sized carbon fiber-vinyl ester matrix composite properties*. Polymer, 2001. **42**: p. 1633-1645.
49. Coster, M. et J.L. Chermant, *Précis d'analyse d'images*. 1989, Presses du CNRS.
50. Becu, L., et al., *Dispersion state and mechanical properties of core-shell particle modified epoxy networks*. Journal of Materials Science, 2002. **37**: p. 41 - 49.
51. Benzarti, K., *Micro- et méso-structure de composites unidirectionnels verre-époxyde à interfaces modèles : modélisation du comportement viscoélastique linéaire et mécanismes d'endommagement*. 1997, Thèse de doctorat soutenue à Lyon 1.
52. Dubouloz-Monnet, F., *Etude des relations entre microstructure, morphologie et propriétés mécaniques de composites comelés à matrice polypropylène renforcée par des fibres de verre unidirectionnelles*. 2003, Thèse de doctorat soutenue à l'Université de Savoie.
53. Mélé, P., *Relations entre l'architecture et le comportement mécanique de systèmes hétérogènes à matrice polymères*. 2004, HDR.
54. Dubouloz-Monnet, F., P. Mélé, et N.D. Albérola, *Multiscale morphological analysis of commingled PP/unidirectional glass fiber composites: Experiment and theory*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **97**: p. 1038 - 1050.
55. Dubouloz-Monnet, F., P. Mélé, et N.D. Albérola, *Glass fibre aggregates: consequences on the dynamic mechanical properties of polypropylene matrix composites*. Composites Science and Technology, 2005. **65**: p. 437-443.
56. Krawczak, P., *Etude de la contribution de l'interface à la cohésion de composites à matrice organique et fibres de verre*. 1993, Thèse de doctorat soutenue à Lille 1.

CHAPITRE III

CHAPITRE III : RÉSEAU 3D ET INTERPHASE À L'ÉTAT INITIAL.....	123
III.A. ÉVOLUTION DU RÉSEAU MACROMOLÉCULAIRE DES RÉSINES AUX COMPOSITES ...	123
III.A.1. <i>Phénomènes de relaxation dans nos réseaux thermodurs</i>	123
III.A.1.1. Comportement diélectrique	123
III.A.1.2. Comportement thermomécanique	128
III.A.1.2.1. Sollicitation isochrone	128
III.A.1.2.2. Modélisation à partir des essais multifréquences	130
III.A.1.3. Discussion de l'évolution de la mobilité moléculaire	135
III.A.2. <i>Manifestation de l'interphase</i>	138
III.A.2.1. Estimation de l'épaisseur	138
III.A.2.2. Contribution à la réponse dynamique.....	139
III.A.2.3. Analyse locale du réseau	140
III.B. ORGANISATION ET FRONTIÈRE DES INTERPHASES DE NOS SYSTÈMES.....	144
III.B.1. <i>Démarche</i>	144
III.B.2. <i>Influence du type de traitement et du taux de fibres</i>	147
III.B.2.1. Sur la réponse globale des composites	147
III.B.2.2. Sur la réponse locale des interphases	154
III.B.3. <i>Représentation schématique des interphases</i>	160
CONCLUSION DU CHAPITRE III.	164
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	165

Chapitre III : Réseau 3D et interphase à l'état initial

Les propriétés des matériaux composites sont le plus souvent liées aux interphases. Cela nécessite de bien connaître les caractéristiques de chaque constituants à l'état initial notamment le réseau de la résine seule pour le comparer à celui du composite. La compréhension des mécanismes de formation de l'interphase passe par la réalisation de composites modèles pour décorréler les influences de la nature de chacun : résine, traitement et taux de fibres.

III.A.Évolution du réseau macromoléculaire des résines aux composites

Différentes théories existent pour expliquer l'influence du renfort sur la mobilité moléculaire, basées notamment sur l'évolution de la T_g de la résine pure au composite. Pour des composites époxy/billes de verre, certains observent une diminution de T_g avec l'ajout de renfort [1], alors que la T_g augmente pour d'autres [2]. Le plus souvent, les résultats indiquent un déplacement de T_g vers les hautes températures et une diminution de ΔC_p avec le taux de renfort [3-5]. Ces modifications sont généralement interprétées en termes de formation d'interphase et de réduction de mobilité moléculaire au voisinage des renforts. Cette dernière peut être liée à l'adsorption physique et chimique des macromolécules sur le renfort ou à une augmentation de la réticulation au voisinage des fibres.

III.A.1. Phénomènes de relaxation dans nos réseaux thermodurs

Les spectres thermomécaniques et diélectriques révèlent l'état moléculaire de nos matériaux. Nous étudions en parallèle chaque couple résine/composite pour pouvoir évaluer l'influence de l'interphase.

III.A.1.1. Comportement diélectrique

Les spectres diélectriques permettent d'obtenir des informations sur la mobilité moléculaire au sein d'un matériau isolant par l'intermédiaire de la polarisation, et donc de suivre les relaxations comme pour l'analyse mécanique dynamique. Pour le composite vinylester aux basses fréquences, la relaxation est complètement masquée par la conduction ionique aux faibles fréquences sur le signal du facteur de perte. Néanmoins, la transition est plus visible aux hautes fréquences (*Figure III-1* pour le composite et *Figure III-2* pour la résine). Pour ce système et le système époxy-aliphatique, les mouvements des ions ne masquent pas complètement la réorientation des dipôles. Par contre, c'est le cas pour l'époxy-aromatique de température de transition élevée, et cela même aux plus hautes fréquences.

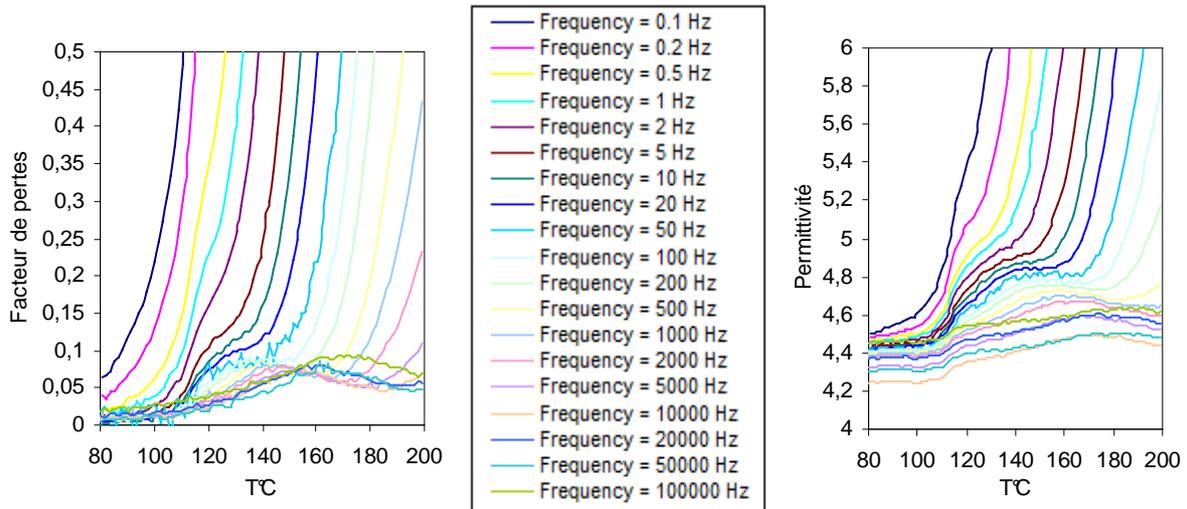


Figure III-1 : Evolution de la permittivité et du facteur de pertes en fonction de la température à différentes fréquences pour le composite vinylester

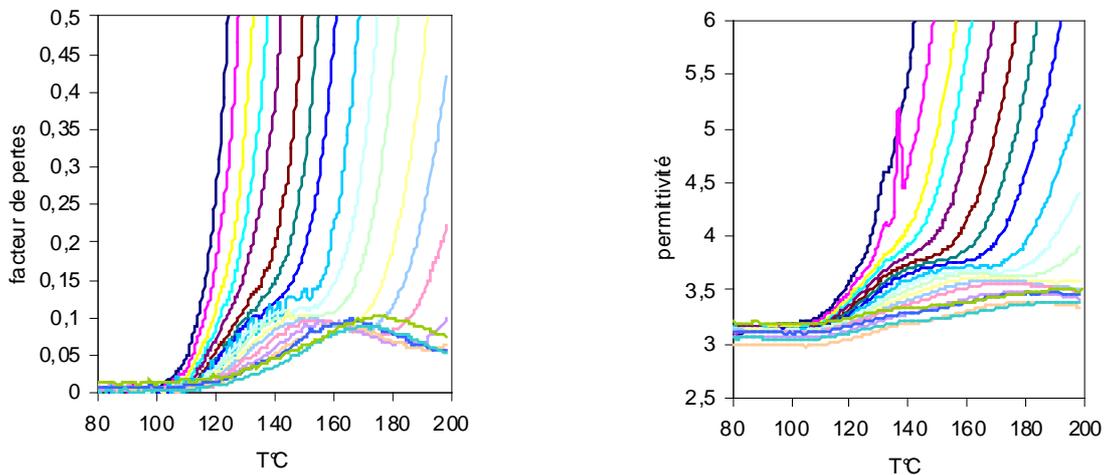


Figure III-2 : Evolution de la permittivité et du facteur de pertes en fonction de la températures à différentes fréquences pour la résine vinylester

Dans notre cas, les phénomènes de conduction ionique sont bien traduits par un intense signal de conductivité masquant la détection des phénomènes de relaxation. En effet, du fait de l'accroissement de la mobilité moléculaire avec la température, les ions peuvent plus facilement s'aligner par rapport aux lignes de champs électriques, et ainsi le signal de pertes, qui traduit le comportement conducteur du matériau, augmente considérablement.

Par contre, l'augmentation brutale de la permittivité à basses fréquences ne peut pas être attribuée à un phénomène de conduction ionique σ pur dont la contribution n'apparaît que sur le facteur de perte (Équation III-1). Cet effet serait dû à la polarisation aux interfaces en particulier polymère/électrode. En effet, le mécanisme de polarisation d'électrode contribue à l'augmentation importante de ϵ' et ϵ'' à basse fréquence. Il expliquerait ce comportement à basse fréquence sur le signal de permittivité, présent pour le composite, mais aussi pour la résine en masse. Pour mieux comprendre le mécanisme à

l'origine de ce comportement, nous allons analyser en détail les deux phénomènes mentionnés précédemment à l'origine de cette réponse diélectrique. Le modèle le plus simple décrivant le mécanisme de polarisation développé par Debye [6] donne les expressions de la permittivité relative et du facteur de perte suivantes (Équation III-1) :

$$\text{Équation III-1 : } \varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}$$

Ainsi la conduction ionique correspond à un transport de charges sans leur accumulation ni stockage d'énergie. La réponse diélectrique est décrite par les relations suivantes (Équation III-2) :

$$\text{Équation III-2 : } \varepsilon'(\omega) \rightarrow \varepsilon_{\infty} \quad (\text{constante}) \quad \text{et} \quad \varepsilon''(\omega) = \sigma / \omega\varepsilon_0 \quad \text{pour } \omega \rightarrow 0$$

La polarisation à l'interface polymère/électrode dite polarisation d'électrode ou à l'interface polymère/verre de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) implique l'accumulation des charges aux interfaces. Elle prévoit un comportement aux limites sous forme (Équation III-3) :

$$\text{Équation III-3 : } \varepsilon'(\omega) \propto \omega^{-2} \quad \text{et} \quad \varepsilon''(\omega) \propto \omega^{-1}$$

On voit bien que la conduction ionique contribue seulement au facteur de pertes et n'influence pas la permittivité aussi longtemps que la polarisation d'électrode est insignifiante. Une forte accumulation de charges permettrait d'établir un pont entre électrodes et entraînerait ainsi la conduction.

En représentant les spectres diélectriques en fonction de la fréquence, on peut mieux observer l'augmentation de la permittivité à basse fréquence à partir de 140°C pour l'exemple donné sur le système vinylester. Celle-ci est due à la polarisation d'électrode présente pour le composite comme pour la résine (Figure III-3).

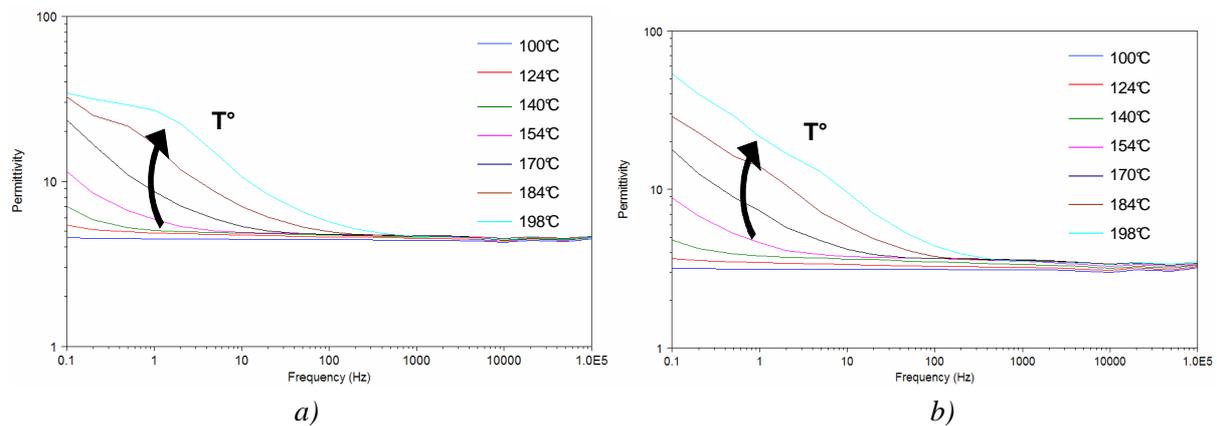


Figure III-3 : Permittivité en fonction de la fréquence à différentes températures — Exemple du système vinylester (a) résine et (b) composite

Ces essais permettent d'accéder à des valeurs de permittivité à 80°C entre 0.1Hz et 100000Hz, données dans le tableau suivant (Tableau III-1). La permittivité de nos composites diffère de celle de nos résines en masse. Elle est de l'ordre de 3 pour la résine conformément aux données de la littérature [7-9] et de l'ordre de 5 pour les composites, du fait de la contribution des fibres de verre ($\varepsilon' = 6$) [10].

		Permittivité de 0.1 à 100kHz
Vinylester	résine	3.0 à 3.2
	composite	4.2 à 4.5
Epoxy-aliphatique	résine	2.9 à 3.1
	composite	4.4 à 5.2
Epoxy-aromatique	résine	3.4 à 3.7
	composite	4.5 à 4.8

Tableau III-1 : Valeurs de permittivité à 80°C

Aux températures inférieures à T_g , le facteur de perte est généralement inférieur à 0.1 pour les polymères. Au-delà de T_g , il augmente considérablement du fait des mouvements moléculaires qui laissent la possibilité aux dipôles de s'orienter et aux ions de circuler. On identifie donc la T_g aux alentours de 120°C pour le système vinylester (*Figure III-4*), vers 100°C pour l'époxy-aliphatique et 190°C pour l'époxy-aromatique (*Cf. Annexe 4 : Propriétés diélectriques des systèmes époxy*).

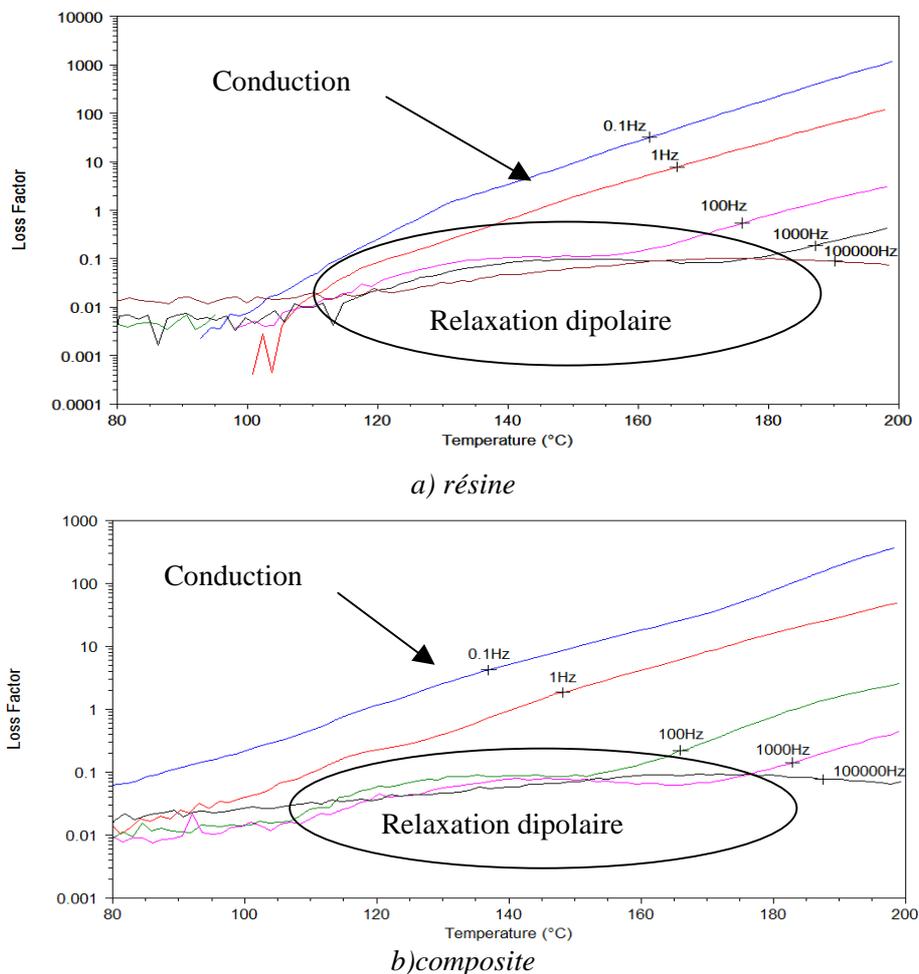


Figure III-4 : Facteur de perte en fonction de la température à différentes fréquences — Exemple du système vinylester

Le phénomène de polarisation aux électrodes est encore plus accentué pour le composite, la polarisation interfaciale s'y additionnant certainement. Cette relaxation interfaciale (MWS) est

souvent cachée par les phénomènes de conduction et par l'augmentation importante de la permittivité et du facteur de pertes dans le domaine des basses fréquences. Afin de minimiser l'augmentation rapide de ϵ' et ϵ'' , nous utilisons le formalisme du module électrique M^* défini comme l'inverse du module diélectrique ϵ^* (Équation III-4, Équation III-5 et Équation III-6) introduit par différents auteurs [11-13].

$$\text{Équation III-4 : } M^* = M' + iM''$$

$$\text{Équation III-5 : } M' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$$

$$\text{Équation III-6 : } M'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$$

Ainsi, l'évolution des modules en fonction de la température est tracée. L'exemple est donné pour le composite (Figure III-5) et la résine (Figure III-6) vinylester. Cependant malgré cela, les phénomènes de conduction ionique et de polarisation d'électrode restent majoritaire et masquent la relaxation. En ce qui concerne les spectres diélectriques des différents systèmes époxy résine comme composite, ils sont similaires à ceux du système vinylester. La polymérisation à l'interface polymère/verre de type MWS n'a pu être mise en évidence.

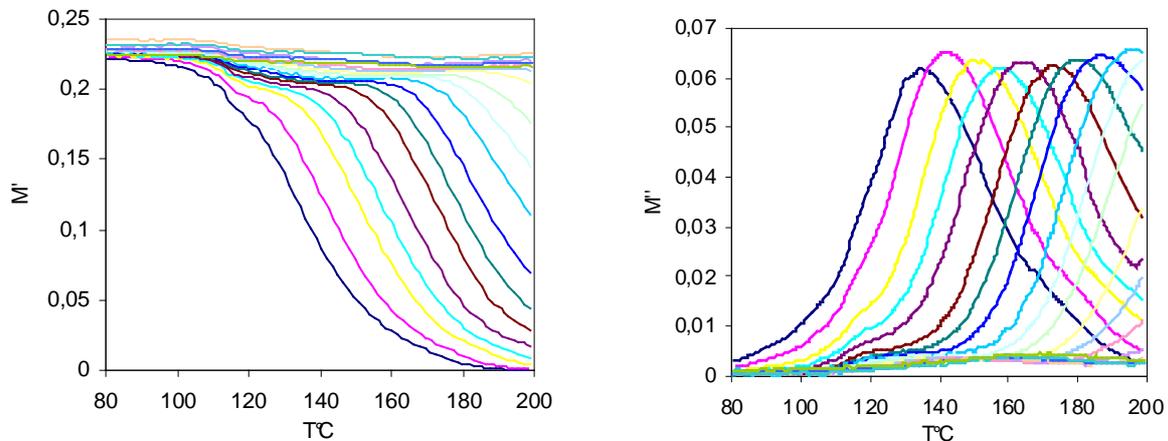


Figure III-5 : Evolution des modules électriques pour le composite vinylester

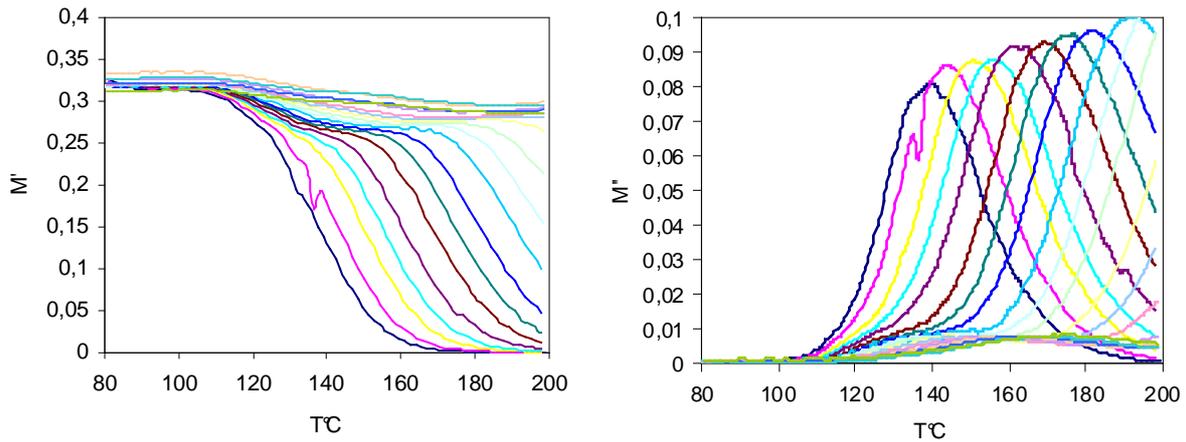


Figure III-6 : Evolution des modules électriques pour la résine vinylester

Les spectres diélectriques de nos matériaux permettent de mettre en évidence des phénomènes multiples dont il est difficile de séparer les origines. L'introduction d'eau devrait en modifier l'allure par des changements de comportement diélectrique (conduction ionique, polarisation).

III.A.1.2. Comportement thermomécanique

III.A.1.2.1. Sollicitation isochrone

Les spectres thermomécaniques DMA de chaque système révèlent l'existence de plusieurs transitions répertoriées dans le tableau suivant (Tableau III-2).

Relaxations		α	γ	γ'	ω (E'')
Vinylester	résine	122°C	-104°C	-75°C	40°C
	composite	123°C	-90°C		38°C
Relaxations		α	γ	β	ω
Epoxy-aliphatique	résine	106°C	-100°C	-50°C	/
	composite	105°C	-110°C	-55°C	44°C
Epoxy-aromatique	résine	197°C	-100°C	-35°C	41°C
	composite	188°C	-108°C	-50°C	55°C

Tableau III-2 : Températures de relaxations principale et secondaires prises sur $\tan \delta$ (ou sur E'' pour ω) pour chaque système (DMA, 1Hz, 7 μ m, 2°C/min)

Certains sont exposés comme pour le système vinylester (Figure III-7), les composites époxy-aliphatique (Figure III-8) et aromatique (Figure III-9).

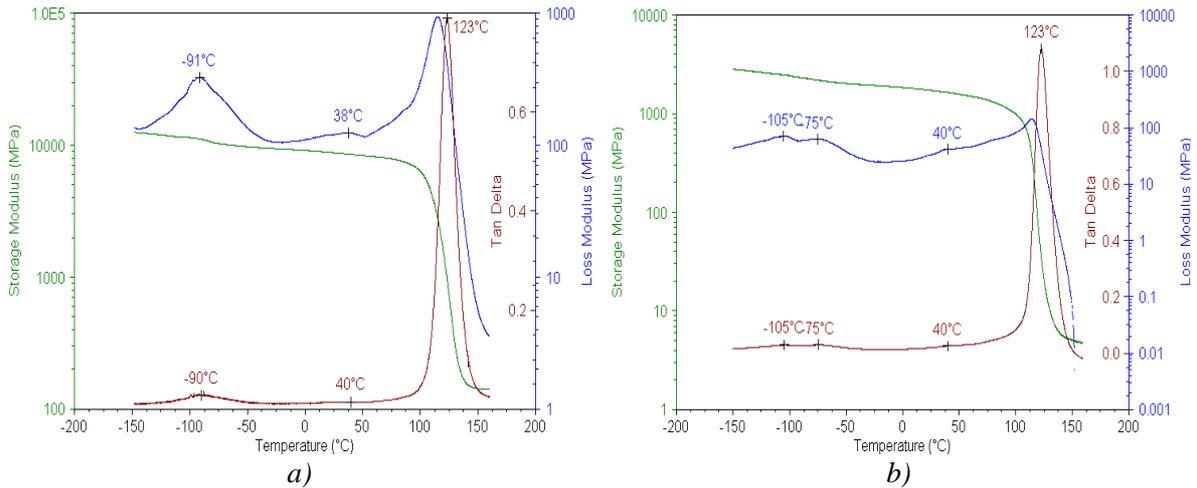


Figure III-7 : Spectre thermomécanique du composite (a) et de la résine vinylester (b) (DMA, simple poutre encastrée, 1Hz, 7µm, 2°C/min)

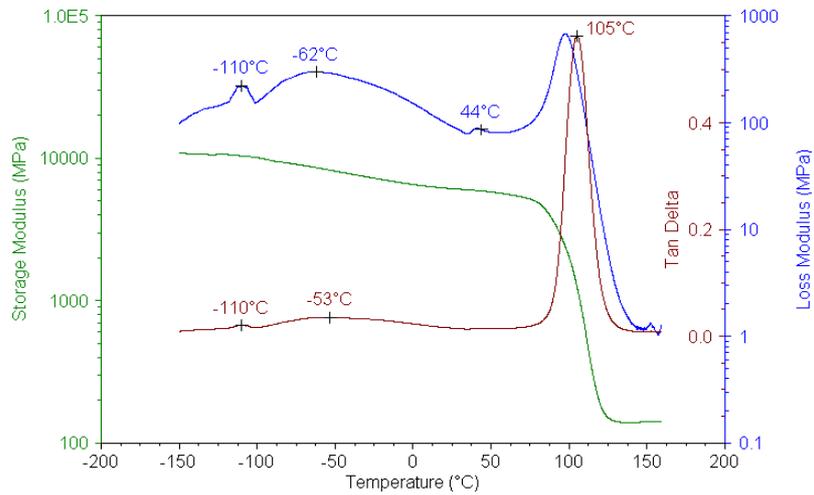


Figure III-8 : Spectre thermomécanique du composite époxy-aliphatique (DMA, 1Hz, 7µm, 2°C/min)

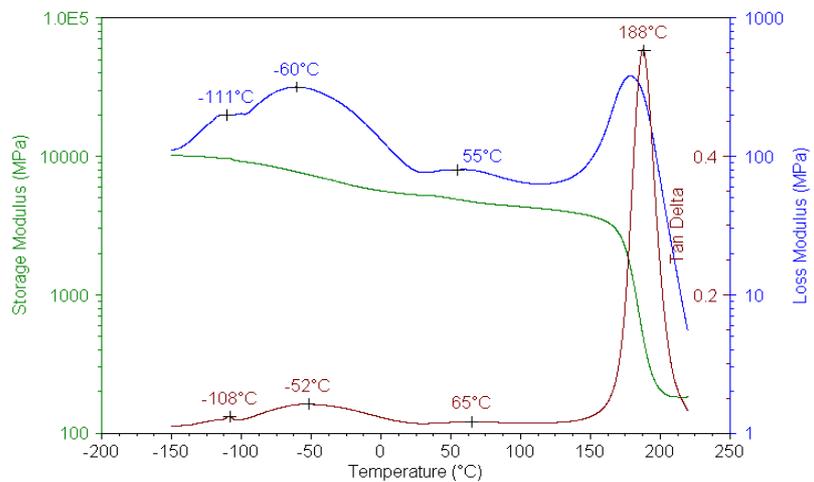


Figure III-9 : Spectre thermomécanique du composite époxy-aromatique (DMA, 1Hz, 7µm, 2°C/min)

La relaxation- ω apparaît à une température intermédiaire entre celles des relaxations principale et secondaires. La détection de ce phénomène de faible amplitude au pied du pic de la relaxation principale reste délicate, et son origine est controversée. Certains auteurs attribuent la relaxation- ω aux vibrations de groupements paraphénylènes (Ochi [14], Ghorbel [15], Perret [3]) ; d'autres l'associent à une fluctuation locale de densité de réticulation ou à la présence de défauts locaux du réseau [16]. La transition γ étant présente à la fois sur les réseaux époxydiques et sur le réseau vinylester à motif bisphénol A vers -100°C , elle peut être attribuée aux vibrations des groupements paraphénylènes communs aux deux motifs. La transition ω , éliminée après une seconde rampe, confirme la présence des défauts de réticulation. D'ailleurs, Gérard [16] et Keush [17] montrent que les mouvements des groupements diphenyl-propane ($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$) pourraient se manifester à plus basses températures (vers -100°C à 1Hz), même s'ils ne l'ont pas observés. Ces auteurs s'accordent à attribuer la relaxation β , dans le cas des réseaux époxy-diamine, aux mouvements des groupements hydroxy-éther ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$) qui se produiraient à 1Hz aux alentours de -50°C . La détection des transitions secondaires reste difficile et s'observe principalement sur le module de pertes E'' . Keush [17] a également montré que les conditions de refroidissement agissent considérablement sur la reproductibilité des relaxations sous-vitreuses. Nous nous focaliserons de ce fait sur la transition principale qui présente une très bonne reproductibilité.

Comme l'a précisé Thomasson [18] lors de la mise en évidence de l'interphase, il n'y a pas de pic additionnel présent sur le spectre du composite par rapport à celui de la résine. Il n'est possible de distinguer une relaxation supplémentaire de l'interphase que dans le cas d'agents filmogènes collants différents de la matrice. Or, les composites polyépoxydes renforcés de fibres de verre possèdent un ensimage avec un agent collant de même type que la résine et ainsi **aucune relaxation additionnelle ne peut être observée.**

III.A.1.2.2. Modélisation à partir des essais multifréquences

Nous proposons d'effectuer une modélisation du comportement viscoélastique de nos matériaux composites en nous basant sur l'application du principe d'équivalence temps-température. Ceci permet d'obtenir le spectre de relaxation du matériau à une température donnée et dans une gamme de fréquences inaccessibles expérimentalement, à partir de mesures réalisées dans une gamme de fréquences restreinte mais à différentes températures (*Figure III-10*). Les facteurs de glissement sont obtenus en mesurant l'écart en fréquence entre l'isotherme à T_g (1Hz, E') choisie comme référence et les autres (*Figure III-11*). On génère les courbes maîtresses sur le calcul du facteur de glissement pris sur le module élastique E' avec comme température de référence, la T_g (1Hz, E'). Les courbes maîtresses pour le système vinylester sont présentées ci-dessous (*Figure III-12*) celles des autres systèmes en annexe (*Cf. Annexe 5 : Courbes maîtresses*).

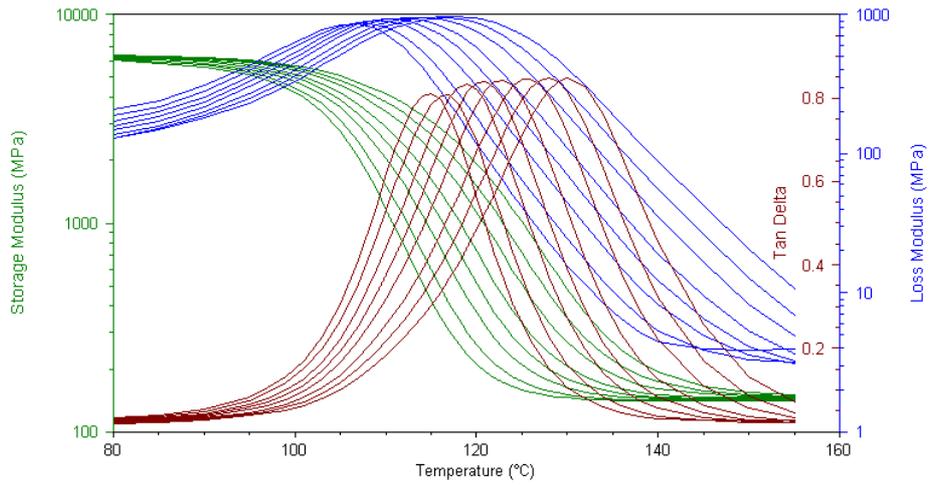


Figure III-10 : Spectres DMA multi-féquences pour le composite vinylester

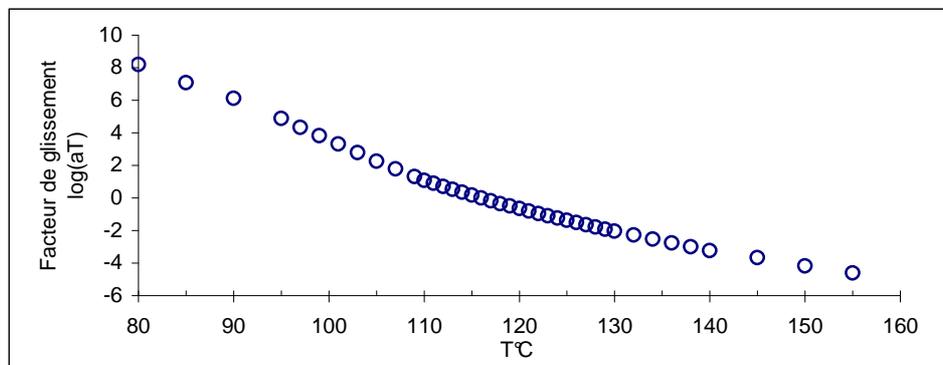


Figure III-11 : Variation du facteur de glissement a_T en fonction de la température pour le composite vinylester

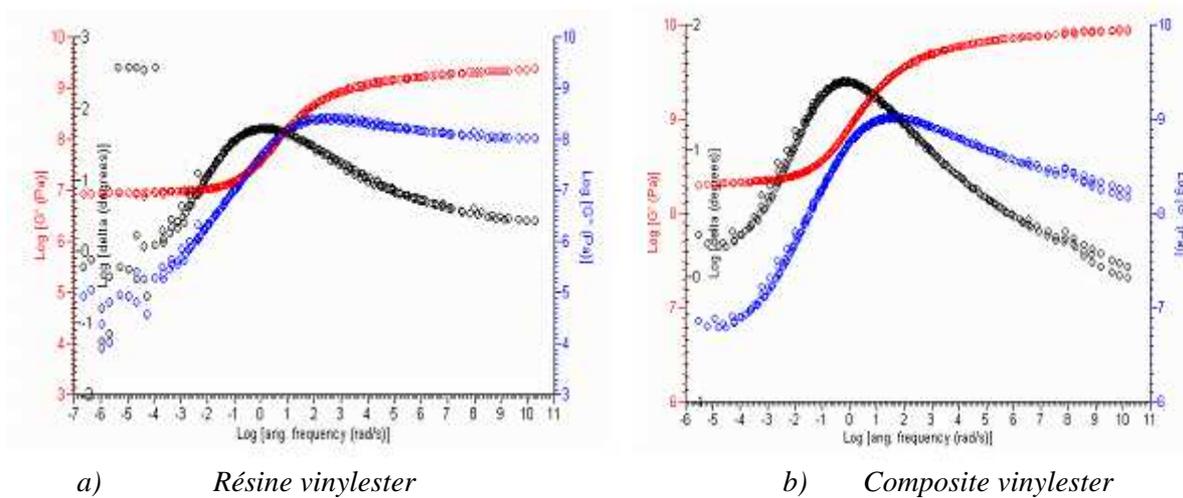


Figure III-12 : Courbes maîtresses issues des mesures en mode multifréquence réalisées sur le système vinylester

Les courbes « maîtresses » sont parfaitement lissées avec seulement une très légère dispersion aux extrêmes fréquences. Il apparaît donc que le principe de superposition temps-température est applicable sur l'ensemble du domaine de température étudié.

Les paramètres C_1 et C_2 sont déterminées à l'aide du logiciel « *TTS Data Analysis* » sur un domaine de température limité autour de T_g ($T_g-15^\circ\text{C}$ à $+25^\circ\text{C}$). Pour vérifier le calcul du logiciel, une régression linéaire a été réalisée à partir de la forme linéarisée de l'équation de W.L.F. et donne des coefficients semblables. Nos résultats sont résumés dans le tableau suivant pour la résine et le composite de chaque système (*Tableau III-3*). Les valeurs données sont des moyennes sur trois essais. Les coefficients de la loi WLF conduisent aux valeurs de la fraction du volume libre f_g et du coefficient d'expansion thermique α_f . Bien que la loi W.L.F. ait été établie pour des systèmes purs et amorphes, elle a été étendue à nos systèmes hétérogènes en première approximation. Les constantes C_1 et C_2 ne sont plus considérées comme universelles.

Modélisation WLF sur le domaine $T_g-15^\circ\text{C}$ à $T_g+25^\circ\text{C}$							
	$T_g(1\text{Hz}, E')$	C_1	C_2	erreur	E_a à	f_g	α_f
	K		K	%	kJ/mol	%	K^{-1}
Vinylester							
résine	388(± 1)	12(± 2)	67(± 11)	6(± 3)	530(± 20)	3.6(± 0.4)	6.0×10^{-2} (0.3×10^{-2})
composite	390(± 1)	13(± 2)	75(± 2)	5(± 2)	520(± 30)	3.3(± 0.1)	7.8×10^{-2} (0.4×10^{-2})
Epoxy-aliphatique							
résine	374(± 3)	12(± 1)	50(± 8)	9(± 4)	650(± 70)	3.6(± 0.3)	10.6×10^{-2} (1×10^{-2})
composite	373(± 1)	16(± 1)	71(± 4)	4(± 1)	600(± 10)	2.7(± 0.2)	9.8×10^{-2} (0.2×10^{-2})
Epoxy-aromatique							
résine	462(± 1)	11(± 1)	74(± 7)	7(± 1)	600(± 30)	4.0(± 0.2)	6.4×10^{-2} (0.3×10^{-2})
composite	465(± 1)	15(± 2)	112(± 20)	5(± 1)	560(± 25)	2.9(± 0.4)	5.9×10^{-2} (0.3×10^{-2})

Tableau III-3 : Résultats de la modélisation W.L.F. sur le facteur de décalage

Jeanne [19] et Chateauminois [20] ont évalué, sur des résines époxy-aromatique, les coefficients $C_1=9,3$ et $C_2=40\text{K}$ dans un domaine de température de T_g à $T_g+25^\circ\text{C}$. Notre choix s'est porté sur un domaine plus large ($T_g-15^\circ\text{C}$ à $T_g+25^\circ\text{C}$) puisque que la linéarisation de l'équation de W.L.F. s'appliquait dans ce domaine. Le coefficient C_1 pour toutes les résines est proche de la valeur universelle ($C_1=12$), calculé sur des polymères purs et légèrement plus élevé pour les composites ($C_1 \sim 15$). Cela se traduit sur **la valeur calculée de la fraction de volume libre f_g des composites qui est plus faible que celle des résines**. La présence du renfort semble diminuer le volume libre. Dans l'approche volumique du vieillissement, ces données sont importantes pour expliquer les différences de comportement vis-à-vis de l'humidité. C_1 n'évolue pas beaucoup avec la nature de la matrice et son incertitude est minime ; par contre le coefficient C_2 varie sensiblement et présente une plus grande

incertitude. Sheppard & al [21] ont observé sur différents monomères époxy que le paramètre C_1 était indépendant de la valeur de T_g tandis que le coefficient C_2 augmente linéairement avec la T_g . Effectivement pour nos systèmes époxy de températures de transition vitreuse éloignées, le coefficient C_1 est équivalent pour les systèmes résine et composite. Le coefficient C_2 est plus élevé pour le système époxy-aromatique de T_g plus élevée par rapport au système époxy-aliphatique. Les énergies d'activation E_a calculées à partir des coefficients C_1 et C_2 sont données dans le tableau précédent avec les paramètres W.L.F. Dans la littérature, les énergies d'activation du phénomène de relaxation sont plus élevées. Par exemple pour des systèmes époxy [19, 20], elles sont de l'ordre de 800-900kJ/mol.

La validité de l'application du principe d'équivalence temps-température est confirmée par le tracé du diagramme Cole-Cole. Les points expérimentaux se placent sur une courbe parabolique dissymétrique (Figure III-13, Figure III-14 et Figure III-15).

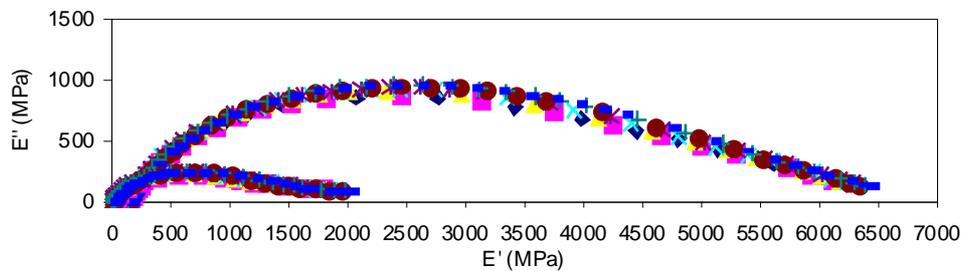


Figure III-13 : Diagrammes Cole-Cole de système vinylester

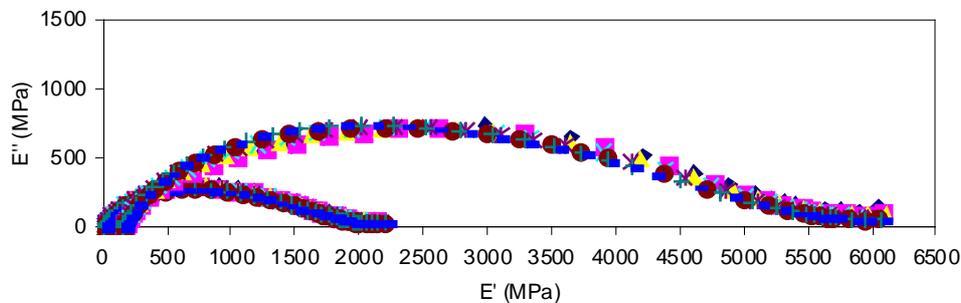


Figure III-14 : Diagrammes Cole-Cole de système époxy-aliphatique

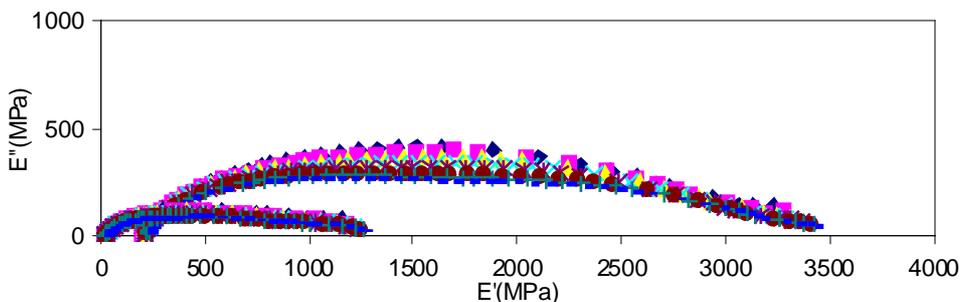


Figure III-15 : Diagramme Cole-Cole du système époxy-aromatique

Les paramètres du diagramme Cole-Cole (E_0 , E_∞ , h , k et δ) sont déterminés par construction géométrique (Cf. *Annexe 1 : Diagramme Cole-Cole*). Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant (*Tableau III-4*). Ce sont des moyennes sur les trois essais multifréquences réalisés pour chacun.

	E_0 (MPa)	E_∞ (GPa)	h	k	δ
Vinylester					
Résine	11(\pm 3)	2.3(\pm 0.3)	0.60(\pm 0.06)	0.09(\pm 0.01)	1(\pm 0.0)
Composite	160(\pm 50)	7.6(\pm 0.9)	0.50(\pm 0.04)	0.11(\pm 0.03)	0.6(\pm 0.2)
Epoxy-aliphatique					
Résine	13(\pm 3)	2.4(\pm 0.2)	0.42(\pm 0.01)	0.05(\pm 0.01)	0.5(\pm 0.1)
Composite	160(\pm 10)	6.6(\pm 0.4)	0.40(\pm 0.02)	0.10(\pm 0.01)	1.0(\pm 0.4)
Epoxy-aromatique					
Résine	24(\pm 3)	1.5(\pm 0.1)	0.35(\pm 0.05)	0.08(\pm 0.01)	1.2(\pm 0.3)
Composite	190(\pm 20)	3.7(\pm 0.3)	0.40(\pm 0.05)	0.11(\pm 0.01)	0.9(\pm 0.2)

Tableau III-4 : Paramètres des diagrammes Cole-Cole des systèmes étudiés

Perez [22] a modélisé la réponse viscoélastique de polymères amorphes en utilisant la formulation phénoménologique du modèle biparabolique et en s'appuyant sur les travaux expérimentaux de la thèse de Cavallé [23] en particulier sur un système époxy-aromatique et ses courbes maîtresses. Perez [22] donne aux paramètres de son modèle une signification physique:

- le paramètre k varie généralement peu, il augmente quand le degré de coopérativité des mouvements moléculaires diminue;
- le paramètre h rend compte de la difficulté avec laquelle le cisaillement local se développe : dès qu'un cisaillement local s'est produit, l'orientation moléculaire qui en résulte diminue la mobilité moléculaire. Pour un système thermodur, h est plus faible que pour un thermoplastique puisque le cisaillement local est limité par deux nœuds de réticulation successifs, l'orientation moléculaire est d'autant plus marquée.

On observe une valeur de h plus élevée pour le système vinylester, traduisant une mobilité plus grande par rapport aux systèmes époxydes de paramètre h très proches. Le paramètre k a dans tous les cas une faible valeur mais on peut noter qu'il augmente de la résine au composite. Cela traduit l'influence du renfort qui diminue la coopérativité des mouvements moléculaires. L'allure générale des courbes du diagramme Cole-Cole est identique entre les résines et les composites, le seul changement étant dans les valeurs des modules.

Ces modèles nous permettent de hiérarchiser les différents systèmes en terme de capacité de réarrangements microstructuraux. Ce paramètre h est donc décroissant du composite vinylester vers les composites époxy-aliphatique et époxy-aromatique.

III.A.1.3. Discussion de l'évolution de la mobilité moléculaire

Nous allons suivre la mobilité moléculaire de nos réseaux avec la présence de renfort via des analyses calorimétriques et thermomécaniques.

Les températures de transition vitreuse T_g et sauts de capacité calorifique ΔC_p pour chaque système résine et composite sont résumés dans les tableaux suivants (*Tableau III-5 et Tableau III-6*). Les valeurs de T_g sont sensiblement identiques de la résine au composite quelle que soit la nature de la matrice.

		Vinylester	Epoxy-aliphatique	Epoxy-aromatique
T_g^m (°C)	DSC	113(±2)	98(±2)	183(±2)
	MDSC	112(±1)	98(±4)	185(±1)
ΔC_p^m (J/(g.°C))	DSC	0,25(±0,04)	0,46(±0,05)	0,23(±0,08)
	MDSC	0,21(±0,04)	0,20(±0,05)	0,12(±0,03)

Tableau III-5 : Données thermiques caractéristiques de chaque résine (MDSC, 2°C/min, ±1, 60s) et (DSC, 10°C/min)

		Vinylester	Epoxy-aliphatique	Epoxy-aromatique
T_g^c (°C)	DSC	115(±2)	104(±3)	184(±1)
	MDSC	114(±1)	101(±1)	179(±1)
ΔC_p^c (J/(g.°C))	DSC	0,11(±0,01)	0,13(±0,02)	0,12(±0,04)
	MDSC	0,09(±0,01)	0,09(±0,01)	0,07(±0,02)
$\Delta C_p^c *$ (J/(g.°C))	DSC	0,20	0,26	0,26
	MDSC	0,17	0,18	0,15
* rapporté à 100% matrice				

Tableau III-6 : Données thermiques caractéristiques de chaque composite (MDSC, 2°C/min, ±1, 60s) et (DSC, 10°C/min)

Les sauts de capacité sont sur-évalués en DCS conventionnelle par rapport aux valeurs obtenues en DSC modulée comme on peut le voir, du fait que l'on ne peut découpler le phénomène réversible de la transition vitreuse des phénomènes irréversibles de relaxations de contraintes et/ou d'évaporation. Un exemple de thermogramme de MDSC est donné pour le système vinylester, résine et composite (*Figure III-16*) où l'on voit apparaître la présence d'un pic endothermique sur le signal du flux thermique non-réversible correspondant dans le cas du système vinylester à l'évaporation du solvant styrène résiduel en plus de la relaxation de contraintes. Ce phénomène est plus restreint lors du second passage sur la résine confirmant l'évaporation. On remarque sur le signal du flux thermique non-réversible du composite que le phénomène endothermique est presque inexistant. Le procédé de réalisation du composite diffère de celui de la résine, il permet une meilleure évaporation du solvant styrène (rotation du système sur le mandrin) par rapport à un simple moulage dans le cas de la résine vinylester.

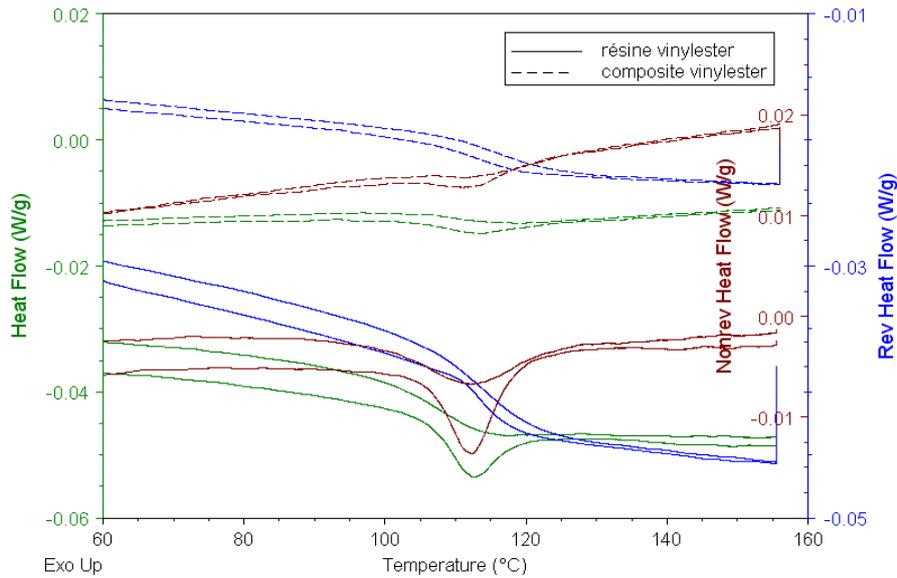
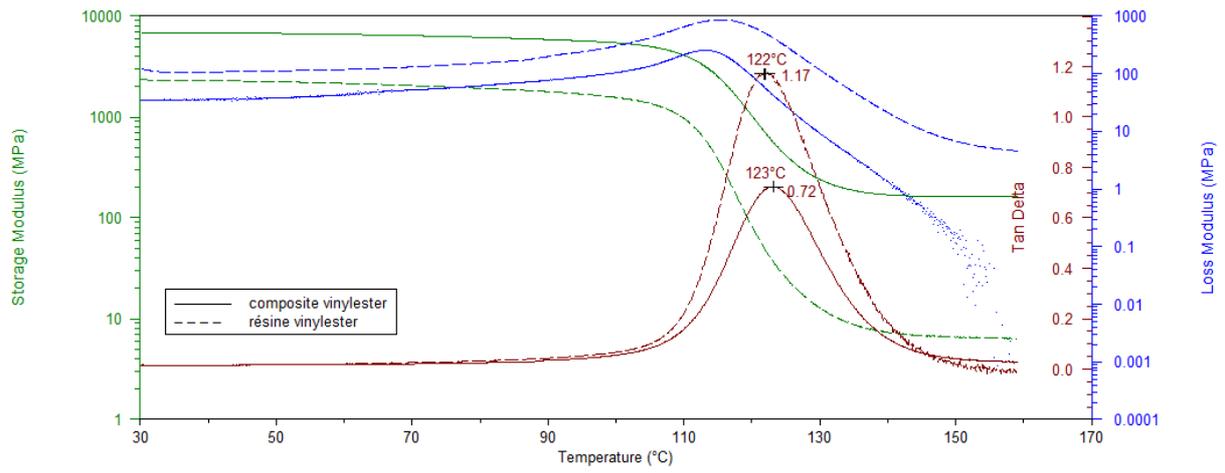


Figure III-16 : Thermogramme du composite UD vinylester et de sa résine associée (MDSC, 2°C/min, ± 1 , 60s)

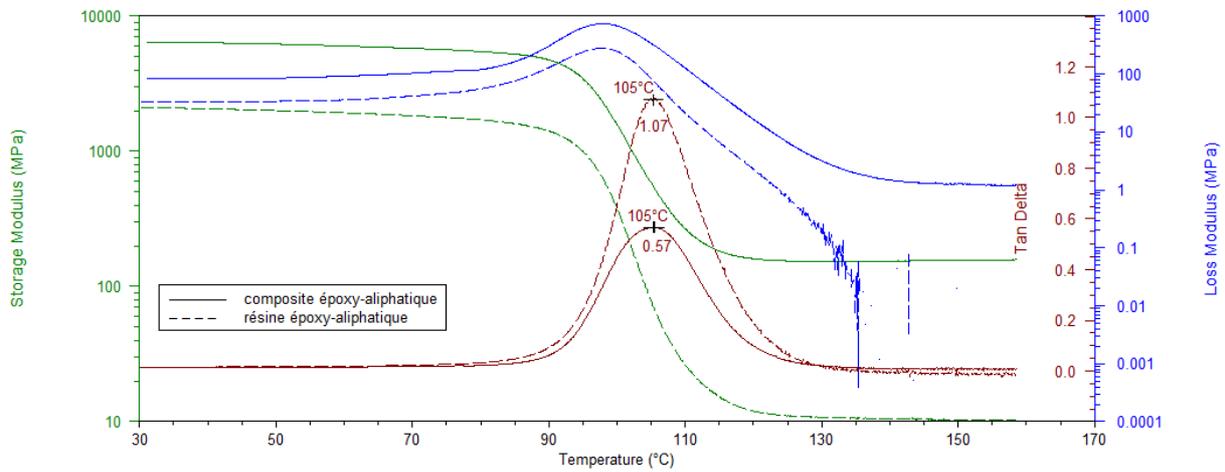
Dans la littérature de nombreux auteurs (Perret [3], Benzarti [4], Lagache [5]) montrent que la T_g augmente avec la présence de renfort en expliquant la réduction de mobilité moléculaire par l'adsorption physique et chimique des macromolécules à la surface du renfort, ou par une augmentation de la réticulation au voisinage des fibres. Le plus souvent, les résultats obtenus par DSC indiquent un déplacement de T_g vers les hautes températures et une diminution de ΔC_p avec le taux de renfort. Ces modifications sont généralement interprétées en termes de formation d'interphase et de réduction de mobilité moléculaire au voisinage des renforts. Cependant, il y a des observations contradictoires quant à l'évolution de la T_g de la matrice seule au composite. Pour Wang & al [1], la T_g diminue avec l'ajout de renfort pour des composites époxy/billes de verre, alors que pour Amdouni [2] elle augmente à taux de renfort croissant sur des systèmes identiques.

Dans notre cas, les T_g sont similaires pour les systèmes vinylester et époxy-aromatique. La comparaison pour le système époxy-aliphatique est plus discutable du fait que les traitements thermiques diffèrent légèrement de la résine au composite. On peut émettre l'hypothèse que l'augmentation de T_g due à la présence du renfort fibreux soit compensée par la présence d'ensimage qui perturbe le réseau en diminuant sa T_g . Cette hypothèse pourra être vérifiée par microanalyse thermique permettant d'accéder à l'échelle locale de l'interphase. Par contre, le saut de capacité calorifique ΔC_p ne suit pas la loi des mélanges.

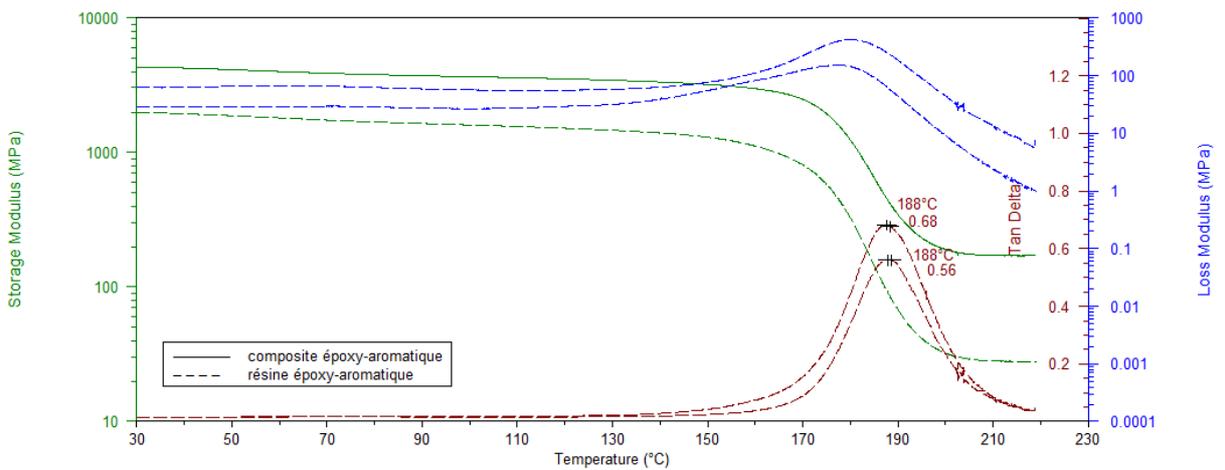
Par ailleurs, l'analyse mécanique dynamique présente le même comportement avec des températures de relaxation principale qui diffèrent très peu de la résine au composite. Les spectres thermomécaniques des résines et composites sont superposés pour chaque système (Figure III-17).



a) système vinylester



b) système époxy-aliphatique



c) système époxy-aromatique

Figure III-17 : Comparaison des spectres thermomécaniques du composite et de la résine (DMA, simple poutre encastree, 1Hz, 7µm, 2°C/min)

La température de transition vitreuse et l'amortissement maximum ($\tan \delta_{\max}$) pour chaque système sont affichés dans le tableau suivant (*Tableau III-7*). L'amplitude d'amortissement de la matrice dans le composite est différente de l'amplitude de la résine seule.

		Tg (1Hz, $\tan \delta$)	$\tan \delta_{\max}$
Vinylester	Résine	120(± 2)	1,18($\pm 0,03$)
	Composite	124(± 2)	0,76($\pm 0,05$)
	Rapporté à 100% matrice		1,41
Epoxy-aliphatique	Résine	106(± 3)	1,06($\pm 0,01$)
	Composite	105(± 1)	0,57($\pm 0,01$)
	Rapporté à 100% matrice		1,14
Epoxy-aromatique	Résine	191(± 1)	0,70($\pm 0,03$)
	Composite	189(± 1)	0,53($\pm 0,04$)
	Rapporté à 100% matrice		1,15

Tableau III-7 : Amortissements et interphases des systèmes époxydiques (DMA, simple poutre encastrée, 1Hz, 7 μ m, 2°C/min)

Les valeurs de Tg données par DMA sont plus élevées que celle de (M)DSC de + 8 à 10°C du fait des différences de sollicitation et d'échelle. La MDSC repose sur une sollicitation purement thermique alors que la sollicitation en DMA est à la fois thermique et mécanique. De plus, les dimensions des échantillons sont différentes, impliquant un phénomène d'inertie en dynamique. Cet écart est classiquement observé [24].

Les essais mécaniques dynamiques confirment la stabilité de la Tg de la matrice pure au composite vue par les analyses calorimétriques. De plus, on notera que l'amplitude de l'amortissement à la relaxation principale (ou du saut de capacité calorifique au passage de la transition vitreuse) ne suit pas une loi des mélanges. Cela est le fait d'une contribution de l'interphase dans la réponse que l'on va détailler dans le prochain paragraphe.

III.A.2. Manifestation de l'interphase

Une partie du chapitre I a été consacrée à un état de l'art sur la mise en évidence de l'interphase à différentes échelles grâce à différentes techniques. Nous allons traiter les résultats obtenus sur nos systèmes selon les modèles et lois précédemment évoqués.

III.A.2.1. Estimation de l'épaisseur

L'épaisseur effective de l'interphase peut être estimée à partir du rapport des sauts de capacité calorifique entre le composite et la matrice au passage de la transition par l'application de la formule de Lipatov [25]. Les mesures effectuées par DSC modulée donnent des variations de chaleur spécifique du composite ΔC_p^c et de la matrice en masse ΔC_p^m . Le tableau suivant (*Tableau III-8*) donne

les épaisseurs d'interphase pour chacun des trois systèmes, calculées à partir des données MDSC sur les résines et composites.

Composite	Vinylester	Epoxy-aliphatique	Epoxy-aromatique
TVF	54% vol.	50% vol.	46% vol.
e (μm)	2,1	1,8	1,1
% Matrice modifiée	37	29	16

Tableau III-8 : Epaisseurs d'interphase calculées à partir des données MDSC ($2^\circ\text{C}/\text{min}$, ± 1 , 60s)

La MDSC permet d'accéder à des variations de chaleur spécifique (ΔC_p) quantitatives, utilisables dans un modèle d'évaluation de l'épaisseur de l'interphase. On obtient des épaisseurs d'interphases différentes d'un composite à l'autre (Tableau III-8). Au-delà des valeurs numériques compte tenu des incertitudes sur ΔC_p , ceci permet de hiérarchiser les interphases créées entre le composite vinylester, qui développe la plus grande interphase, et l'époxy-aromatique qui présente la plus petite. Kim & al. [26] estiment l'épaisseur de l'interphase pour un composite vinylester renforcé de fibres de verre traitées méthacrylsilane (MPS) à $1,5\mu\text{m}$. Lagache [5] a estimé l'épaisseur de la zone interfaciale à $2,2\mu\text{m}$ dans des composites unidirectionnels (50% vol.) à matrice époxy-anhydride renforcée de fibres de verre-E ensimées au γ -APS. Dans notre cas, la proportion perturbée par la présence du renfort varie à taux de fibres équivalent. D'après ces épaisseurs, la proportion de matrice vinylester modifiée est de 37% alors qu'elle n'est que de 29% pour la matrice époxy-aliphatique et de 16% pour la matrice époxy-aromatique.

III.A.2.2. Contribution à la réponse dynamique

Dans le chapitre I, nous avons vu que la contribution de l'interphase à l'amortissement permet de quantifier l'adhésion interfaciale. Les résultats des différentes modélisations appliquées à nos trois systèmes sont regroupés dans le tableau suivant (Tableau III-9). La loi des mélanges pour un composite idéal sous-estime bien l'amortissement réel de nos composites. Les paramètres A et B classeraient le composite époxy-aliphatique comme étant le plus proche d'un composite idéal. Or, les meilleures propriétés sont obtenues pour le composite vinylester. On observe finalement le plus grand amortissement pour la meilleure résistance interfaciale et non une relation inversement proportionnelle comme le précise la littérature [27, 31]. Cette évolution contradictoire peut être reliée au fait que l'on compare des matrices de natures différentes. Les résines seules ne présentent pas la même amplitude d'amortissement. On ne peut comparer entre eux que des composites à matrice identique.

	$\tan \delta_m$	$\tan \delta_c$	Vf	$\tan \delta_c^0$	$\tan \delta_i$	A	B	$\tan \delta_i$	$\tan \delta_{c0}$
Vinylester	1,17	0,77	0,54	0,54	0,62	0,43	0,63	0,53	0,24
Epoxy-aliphatique	1,02	0,57	0,5	0,51	0,40	0,12	0,88	0,32	0,26
Epoxy-aromatique	0,66	0,54	0,46	0,36	0,36	0,52	0,40	0,31	0,23
Loi des mélanges ($\tan \delta_i=0$) $\tan \delta_c^0 = (1-V_f)\tan \delta_m$									
Dong & Gauvin [27] $\tan \delta_i = \tan \delta_c - (1-V_f)(E_m/E_c)\tan \delta_m$									
Kubat [28] $A = (1-V_f)^{-1}(\tan \delta_c / \tan \delta_m) - 1$									
Ziegel [29] $B = (1/V_f)(1 - (\tan \delta_c / \tan \delta_m))$									
Murayama [30] $\tan \delta_i = \tan \delta_c - \tan \delta_{c0}$ avec $\tan \delta_{c0} = [\tan \delta_f \cdot E_f \cdot V_f + \tan \delta_m \cdot E_m \cdot V_m] / [E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m]$									

Tableau III-9 : Données DMA modélisées

Dubouloz-Monnet [32] et Mélé [33] ont tenté de modéliser les propriétés viscoélastiques de composites thermoplastiques en considérant les agrégats et en supposant que la matrice possédait des caractéristiques mécaniques identiques à celles de la résine seule. Leurs modélisations ne rendent pas complètement compte des propriétés réelles des composites. La seule prise en compte des agrégats n'est pas suffisante. Ils estiment que ces différences sont dues à des variations de microstructure de la matrice polymère. Une différenciation du polymère piégé dans les agrégats (intra) et celles du polymère exclus (inter) est nécessaire. La microanalyse thermique va nous permettre d'étudier précisément les zones inter-agrégats.

III.A.2.3. Analyse locale du réseau

La microanalyse thermique nous permet d'avoir accès à l'interphase et d'en obtenir une réponse locale. Les investigations ont été menées tout d'abord sur les matrices pures (*Figure III-18*) pour avoir des données de référence. Pour la résine époxy-aliphatique de Tg la plus basse, l'enfoncement de la sonde correspondant à la transition vitreuse est visible vers $114(\pm 8)^\circ\text{C}$, obtenue avec différentes sondes sur une moyenne d'une trentaine de points de mesures. Pour la résine vinylester de Tg légèrement plus élevée, l'enfoncement est déjà moins marqué. Le changement de pente sur une trentaine de signaux nous donne une Tg moyenne pour la résine vinylester de $151(\pm 10)^\circ\text{C}$. La transition pour la résine époxy-aromatique n'a pas pu être déterminée, son réseau très rigide ne permettant pas de suivre l'enfoncement de la sonde au passage de la transition. Notons que les valeurs de Tg obtenues par μTA sont décalées vers les hautes températures par rapport aux données obtenues par DMA et MDSC, du fait de la vitesse de chauffe très élevée (10°C/s). Cette différence a déjà été rapportée par Tillman & al [34].

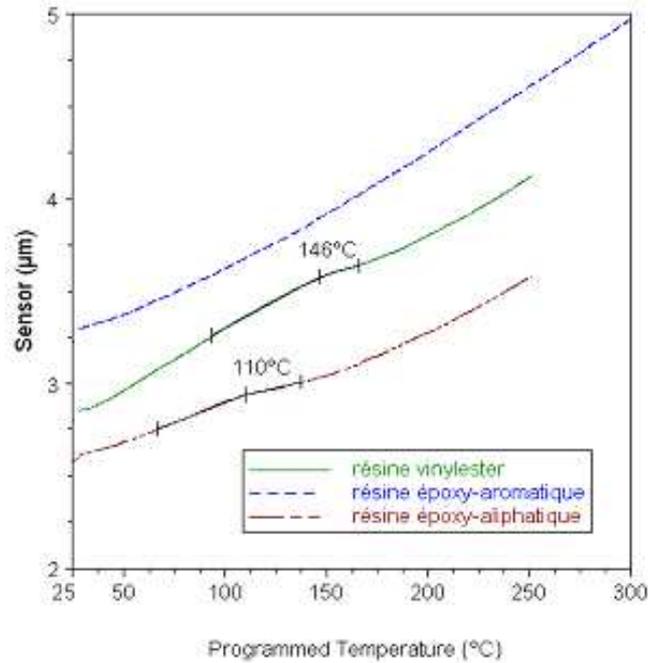


Figure III-18 : Analyse thermique locale des résines : suivi de la dilatation de la résine et de l'enfoncement de la sonde au passage de la transition vitreuse (μTA , 10°C/s , 100nN)

Pour les composites, le mode imagerie est utilisé pour obtenir la cartographie de surface des éprouvettes polies sens transverse permettant ensuite l'analyse thermique localisée à différentes distances de la fibre. Les cartographies (Figure III-19) obtenues par balayage de la surface à une température de la sonde de 50°C donnent un bon contraste de conductivité.

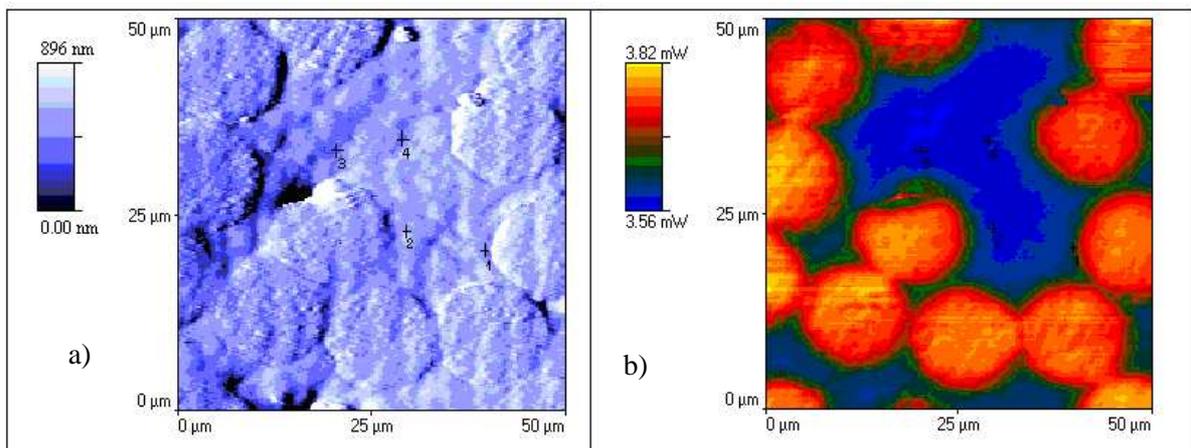


Figure III-19 : Images de la topographie et de la conductivité thermique apparente du composite époxy-aliphatique avec les quatre points d'analyse locale : (a) isoforce 100 nN et (b) isotherme 50°C

Grâce à ces balayages, on peut se placer à différents points des monofilaments choisis suffisamment espacés les uns des autres pour éviter toute perturbation de l'analyse précédente. L'exemple est donné

pour des distances croissantes de 0,5 à 9 μm . Notons que le taux de charges élevé rend difficile l'éloignement de plus de 10 μm d'une fibre. On constate sur le thermogramme (*Figure III-20*) une diminution de la température de ramollissement associée au passage de la transition, au fur et à mesure que l'on se rapproche de la fibre, comme observé précédemment sur des composites cyanate/verre [35].

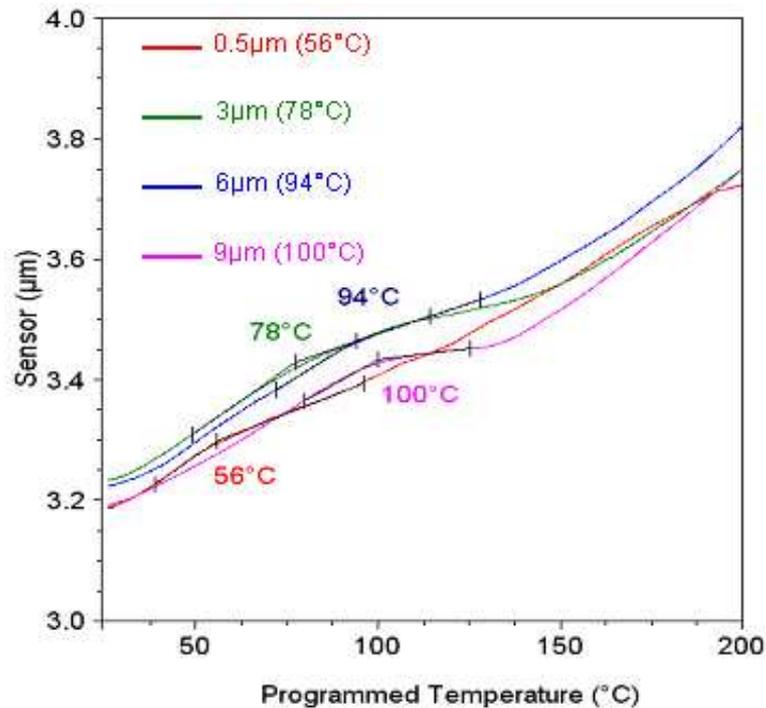


Figure III-20 : Thermogramme du point de ramollissement local au passage de la transition pour le composite époxy-aliphatique (μTA , 10°C/s , 100nN)

L'opération a été renouvelée pour multiplier les points de mesure et nous permettre d'obtenir une distribution statistique de la température de ramollissement T_r au voisinage des fibres. La température de ramollissement liée à la transition vitreuse est reportée en fonction de la distance du point d'analyse à la fibre la plus proche comparée aux valeurs de T_r de la résine en masse représentée par une zone hachurée (*Figure III-21*). Pour une meilleure lisibilité, nous avons tracé une courbe de tendance. La valeur de T_r dans l'interphase est inférieure à la T_r de la matrice seule et ce, d'autant plus que la distance à la fibre est faible. L'interphase, ainsi définie, présente une épaisseur de 8 μm pour le composite époxy-aliphatique. La dispersion des points s'explique par les hétérogénéités de réticulation et pour le composite, en plus, par le fait que l'ensimage ne recouvre pas uniformément les fibres.

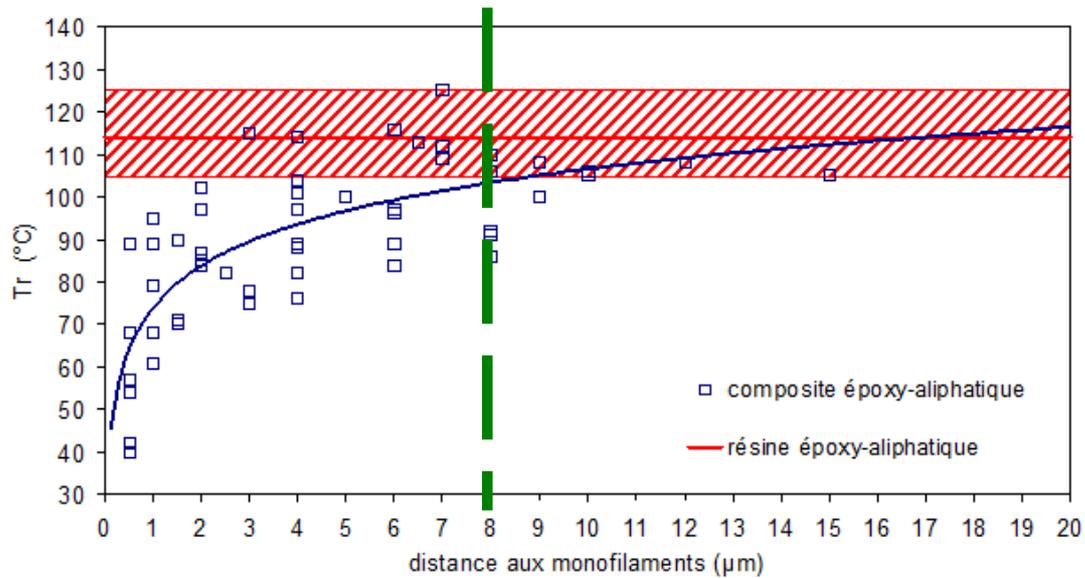


Figure III-21 : Evolution de la T_r en fonction de la distance d'éloignement des monofilaments pour le composite époxy-aliphatique comparée aux valeurs de T_r de la résine en masse autour de sa valeur moyenne ()

Pour le composite vinylester qui présente des zones moins riches en fibres, l'analyse localisée a pu être menée plus facilement sur de grandes distances d'éloignement des fibres. La T_g de la matrice seule $151(\pm 10)^\circ\text{C}$ n'est pas retrouvée jusqu'à une distance d'éloignement de 15 μm environ (Figure III-22).

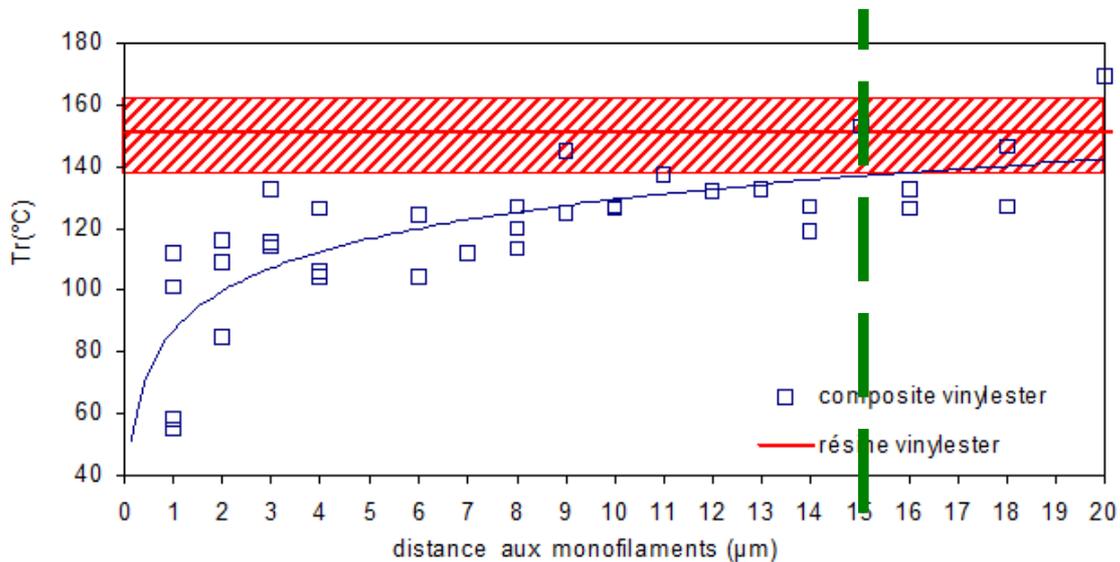


Figure III-22 : Evolution de la T_r en fonction de la distance d'éloignement des monofilaments pour le composite vinylester comparée aux valeurs de T_r de la résine en masse autour de sa valeur moyenne ()

Malheureusement, l'interphase n'a pas pu être étudiée pour le composite époxy-aromatique pour les raisons évoquées précédemment.

Ces analyses locales révèlent une densité de réticulation plus faible à l'interphase quelle que soit la nature de la matrice. Ces interphases sont situées dans des zones privilégiées inter-agrégats. Leur épaisseur varie en fonction de la nature de la matrice. Les considérations géométriques de la distribution des fibres nuancent les résultats, les zones interfaciales analysées ne représentant pas l'intégralité de celles du composites. Les zones confinées de matrice intra-agrégats ainsi que la premiers 500nm à la surface des fibres (résolution de la sonde) n'ont pas pu être analysés et ne nous permettent pas d'exclure l'existence de zones interfaciales de plus forte densité. Ces zones de mobilité moléculaire réduite viendraient compenser l'interphase de faible T_g et alimenter ainsi l'hypothèse de compensation des effets vue sur la réponse globale des composites en DMA et MDSC.

L'hypothèse de la présence d'une interphase de plus faible T_g , formulée suite aux analyses calorimétriques et thermomécaniques, est confirmée par l'analyse locale en μ TA sur les système vinylester et époxy-aliphatique. La relaxation principale associée à la transition vitreuse apparaît comme un bon indicateur de l'état microstructural du polymère. Les calculs théoriques de l'épaisseur de l'interphase donne un classement des composites à interphase décroissante : vinylester > époxy-aliphatique > époxy-aromatique. L'analyse locale le confirme pour les composites vinylester et époxy-aliphatique. Cette interphase de mobilité réduite peut être associée à une sous-réticulation ou une plastification. Dans le premier cas, l'affinité de la résine avec la surface des fibres de verre est à envisager. Dans le second cas, la présence d'éléments, au caractère plastifiant, constituant l'ensimage (eau, lubrifiant, ...) peut expliquer cet effet. Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons réalisé des composites modèles avec des traitements et des taux de fibres différents.

III.B. Organisation et frontière des interphases de nos systèmes

III.B.1. Démarche

Afin de caractériser plus précisément l'interface fibre/matrice et de comprendre les mécanismes physico-chimiques de sa formation, des composites renforcés de fibres différemment traitées d'un ensimage commercial ont été élaborés. Ceci nous aidera ensuite à appréhender les effets du vieillissement à l'interphase .

Cette étude complémentaire a été réalisée sur le système époxy-aliphatique et vinylester, pour lesquels nous disposons d'une information à l'échelle locale avec la microanalyse thermique. Pour cela, des composites faiblement chargés ont été réalisés par simple moulage.

Les matériaux utilisés sont donc les plaques de composites unidirectionnels (UD) renforcés:

- des fibres de verre-E ensimées (300 Tex, 14 μ m), composite noté -c,
- de ces mêmes fibres âgées de plus de 24 mois, composite noté -agc, dont on a pu suivre l'évolution avec le temps (*Cf. § II.B.2. Fibre et ensimage*),
- des fibres dégradées thermiquement ne possédant plus de traitement organique, composite noté -dt
- de ces fibres dégradées auxquelles on a fait subir en plus une activation acide pour régénérer les groupements hydroxyles en surface [36, 37], composite noté -dtac,
- des fibres traitées par un seul agent couplant silane (600Tex, 19 μ m), composites notés selon leur agent -APS, -MPS et -PZS.

Les proportions des agents silanes de l'ensimage n'ont pas été estimées. Notons que les silanes sont en large excès dans les émulsions par rapport à la formulation commerciale.

Les tableaux ci-après (*Tableau III-10 (a) et (b)*) résument le choix de différents composites et leurs nomenclatures spécifiques à ce paragraphe III.B. Les composites réalisés pour cette étude sont soumis aux mêmes analyses que les composites fortement chargés et résines précédemment étudiés dans ce chapitre, ce qui nous permet de disposer des mêmes informations pour discuter des différentes interphases formées et d'établir des relations structure - propriétés dans l'interphase.

Composites	V-c54	V-agc20	V-dt15	V-MPS20	V-agc52
Fibres	ensimage commercial P196	ensimage commercial P196 âgé	dégradées thermiquement	ensimage silane MPS	Ensimage commercial P196 âgé de 1 an
Procédé de fabrication	Enroulement filamenteire	Moulage	Moulage	Moulage	Enroulement filamenteire
Taux de fibres (%vol.)	54	20	15	20	52

a) systèmes vinylester

Composites	EP-c50	EP-agc20	EP-dt15	EP-APS10	EP-MPS20	EP-PZS25	EP-dtac20	EP-c20	EP-agc48
Fibres	ensimage commercial P196	ensimage commercial P196 âgé	dégradées thermiquement	ensimage silane APS	Ensimage silane MPS	ensimage silane PZS	dégradées thermiquement, reflux HCl et séchées 110°C pendant 1h	ensimage commercial P196	Ensimage commercial P196 âgé de 1 an
Procédé de fabrication	Enroulement filamenteire	Moulage	Moulage	Moulage	Moulage	Moulage	Moulage	Moulage	Enroulement filamenteire
Taux de fibres (%vol.)	50	20	15	10	20	25	20	20	48

b) systèmes époxy-aliphatique

Tableau III-10 : Matériaux composites réalisés à partir des différentes fibres à différents taux.

III.B.2. Influence du type de traitement et du taux de fibres

III.B.2.1. Sur la réponse globale des composites

Les modifications de mobilité moléculaire au voisinage des renforts peuvent être associées à la présence d'interphase (*Tableau III-11*).

	$T_g^{m\ ou\ c} (^{\circ}C)$	$\Delta C_p^{m\ ou\ c} (J/(g.^{\circ}C))$	e (μm)	% matrice modifiée
Epoxy-aliphatique				
Matrice	98(± 4)	0,20($\pm 0,05$)		
Composites				
EP-c50	101(± 1)	0,09($\pm 0,01$)	1,71	27
EP-agc48	100(± 1)	0,15($\pm 0,01$)	0,77	11
EP-agc20	102(± 2)	0,15($\pm 0,05$)	0,22	1,3
EP-c20	99(± 2)	0,15($\pm 0,05$)	0,22	1,3
EP-dt15	105(± 2)	0,18($\pm 0,05$)	0,06	0,3
EP-dtac20	99(± 1)	0,17($\pm 0,05$)	0,13	0,7
EP-APS10	98(± 2)	0,17($\pm 0,05$)	0,05	0,1
EP-PZS25	99(± 2)	0,17($\pm 0,05$)	0,17	0,9
EP-MPS20	95(± 2)	0,17($\pm 0,05$)	0,13	0,5
Vinylester				
Matrice	112(± 2)	0,21($\pm 0,04$)		
Composites				
V-c54	114(± 1)	0,09($\pm 0,01$)	2,05	36
V-agc52	113(± 1)	0,12($\pm 0,03$)	1,47	24
V-agc20	112(± 2)	0,15($\pm 0,05$)	0,23	1,3
V-dt15	111(± 2)	0,20($\pm 0,05$)	0,03	0,1
V-MPS20	105(± 2)	0,15($\pm 0,05$)	0,07	0,3

Tableau III-11 : Données thermiques de nos matériaux composites époxy-aliphatique et vinylester (MDSC, 2°C/min, ± 1 , 60s)

Pour les composites époxy-aliphatique à fibres dégradées thermiquement ou ensimées du méthacrylsilane (EP-dt15 et EP-MPS20), les T_g sont respectivement légèrement supérieure et inférieure à celle du système commercial (EP-c50) (*Figure III-23*).

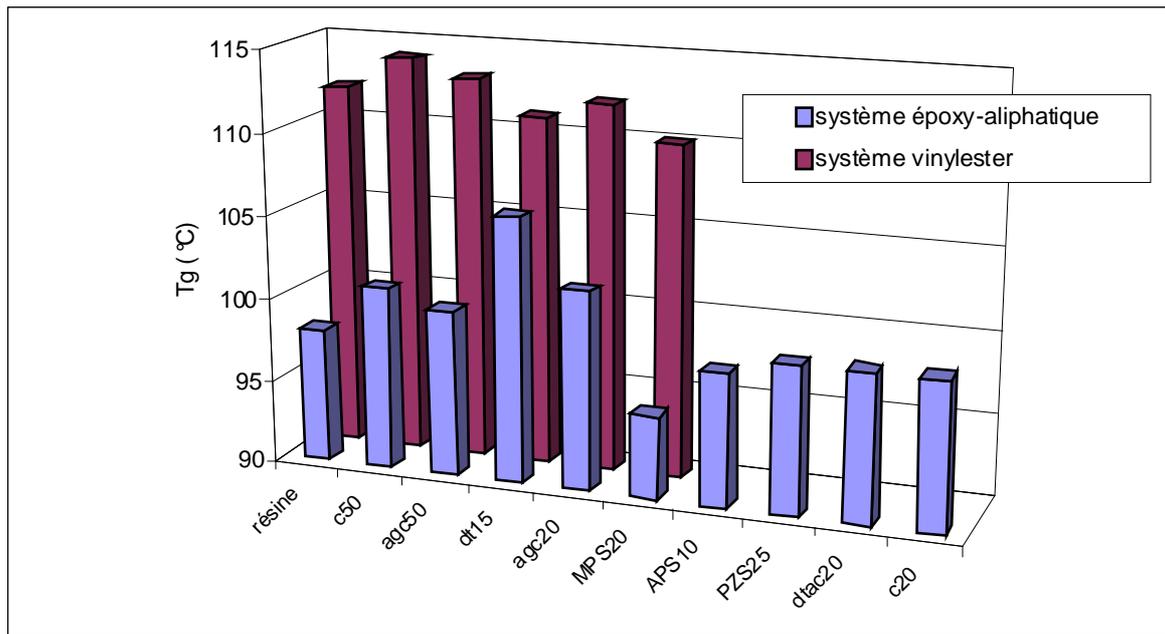


Figure III-23 : Evolution de la Tg (MDSC, 2°C/min, ± 1 , 60s)

Lagache [5] a estimé à partir de l'équation de Lipatov [25] l'épaisseur de la zone interfaciale dans des composites unidirectionnels à matrice époxy-anhydride renforcée de fibres de verre-E ensimées du γ -APS. Pour une fraction volumique de fibres de 50% vol., l'interphase est de 2,2 μ m ; à 30% vol. de 1,3 μ m et à 15% vol., elle est de 0,6 μ m. Ces valeurs laissent présager d'une proportion croissante de matrice perturbée par la présence du renfort à taux croissant. D'après ces épaisseurs, les fractions de matrice modifiée sont respectivement de 3, 12 et 37%. Appliquée à notre cas, les épaisseurs obtenues diffèrent d'une nature de matrice à l'autre, et la proportion perturbée par la présence du renfort varie à taux de fibres équivalents. D'après ces épaisseurs, la proportion de matrice modifiée est de 37% pour le composite vinylester quand elle n'est que de 29% pour le composite époxy-aliphatique à même taux de fibres. Ces proportions diminuent considérablement quand le taux de fibres décroît. Lipatov [25] s'appuie sur l'effet stérique des fibres et ne prend pas en compte l'influence de leur traitement. Les épaisseurs d'interphase et les proportions de matrices perturbées ainsi calculées sont alors sous-estimés par rapport à la réalité.

Les résultats de DMA confirment la tendance des analyses thermiques (MDSC) (Figure III-24). Pour le système époxy-aliphatique, les composites EP-c50, EP-c20, EP-APS10 et EP-PZS25 montrent des températures de transition principale ($T\alpha$) similaires à celle de la résine. En revanche, les composites EP-dt15 et EP-dtac20 ainsi que EP-MPS20 se distinguent : pour le premier, la $T\alpha$ est plus élevée tandis que pour les deux derniers, elle est bien plus faible.

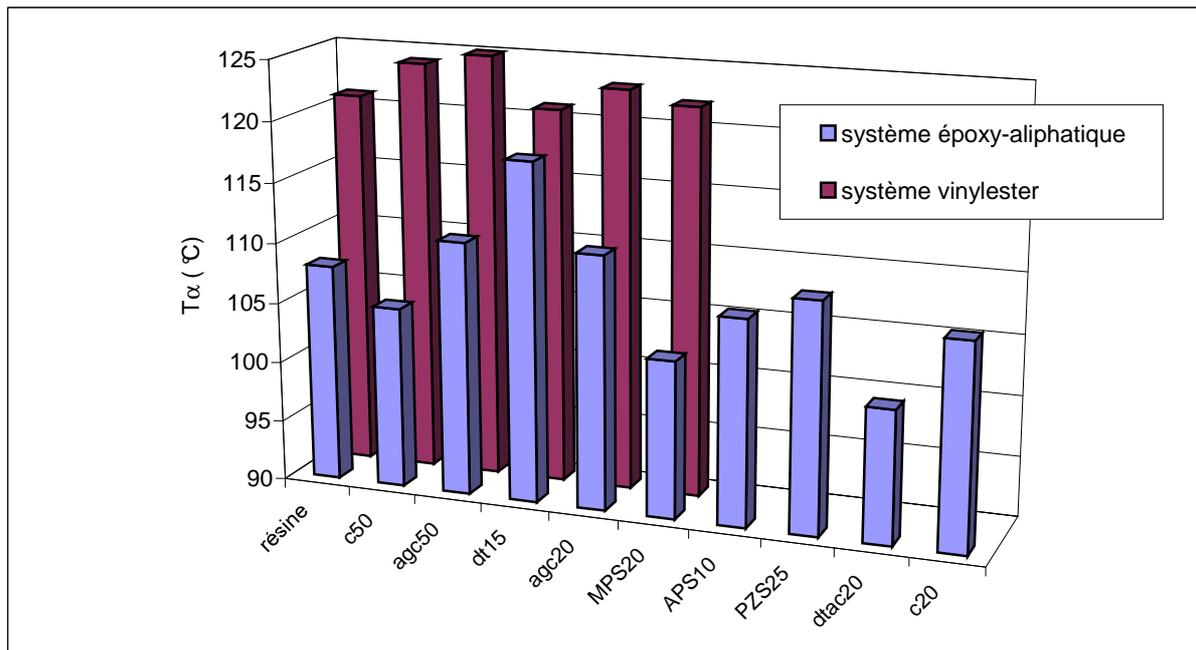
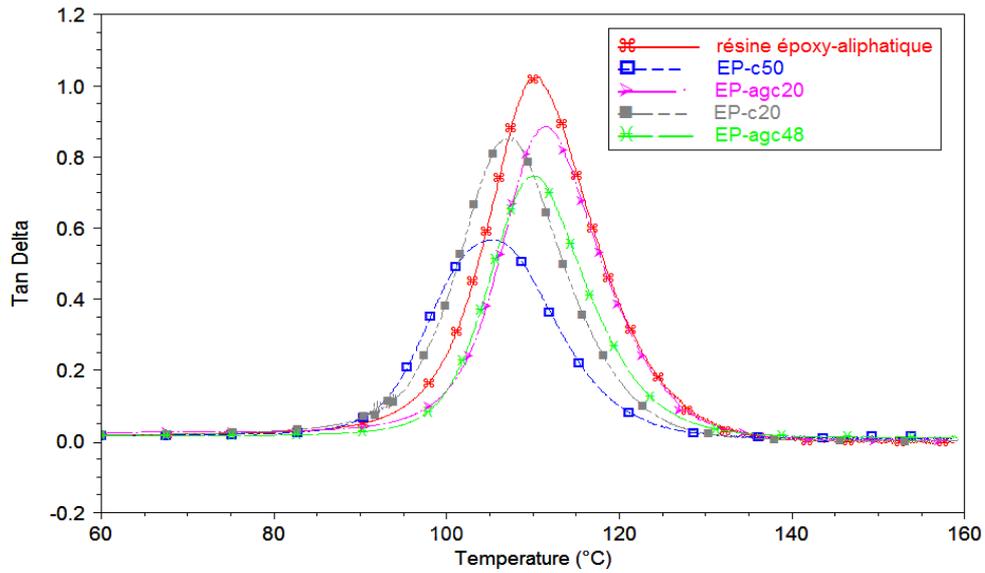


Figure III-24 : Evolution de la $T\alpha$ (DMA, simple poutre encastrée, 1Hz, 7 μ m, 2°C/min)

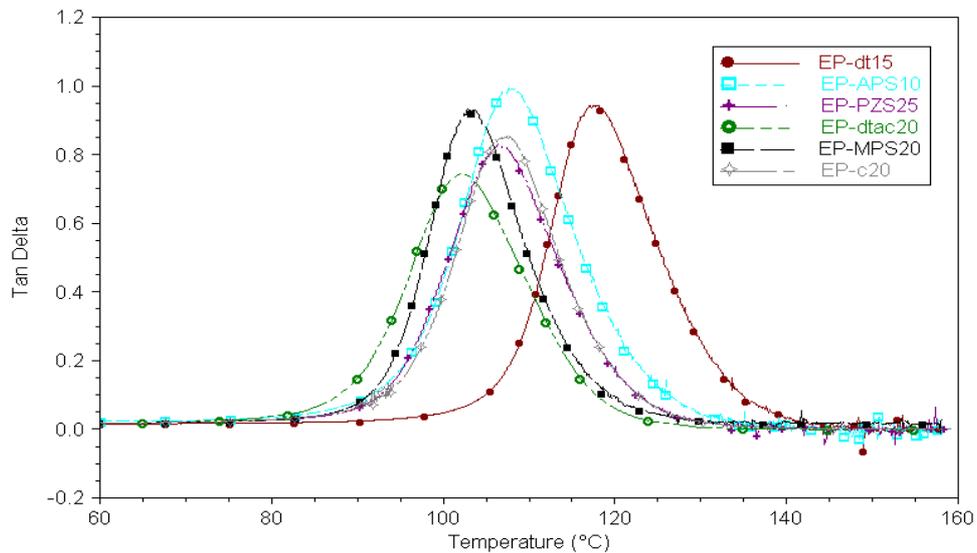
On peut suivre l'effet du taux de renfort sur l'amplitude, et plus légèrement sur les températures de transition (Figure III-25 (a)). Par contre, on peut noter un effet du vieillissement de l'ensimage des fibres de verre sur la température de transition, qui se décale vers les hautes températures, que les composites soient faiblement ou fortement chargés.

La figure III-25 (b) montre l'influence de l'interphase formée sur la réponse macroscopique :

- dans le cas du composite aux fibres dégradées thermiquement (EP-dt15), la $T\alpha$ est plus élevée que celle de la résine pure, signe d'une diminution de la mobilité moléculaire au voisinage du renfort vierge,
- dans le cas du composite aux fibres dégradées thermiquement mais dont les fonctions silanols ont été réactivées par un traitement acide (EP-dtac20), la $T\alpha$ est décalée vers les basses températures, signe d'une sous-réticulation,
- dans le cas du composite aux fibres traitées par un silane non-compatible avec la matrice (EP-MPS20), la $T\alpha$ se décale aussi vers les basses températures, correspondant également à un réseau sous-réticulé,
- enfin, les composites avec l'ensimage complet (EP-c20) et le seul agent silane PZS en excès (EP-PZS25) montrent des réponses mécaniques globales identiques.



a) effet du taux de renfort et du vieillissement des fibres de verre ensimées



b) effet du traitement de surface

Figure III-25 : Spectres d'amortissement des composites et de la résine seule pour le système époxy-aliphatique (DMA, simple poutre encastrée, 1Hz, 7 μ m, 2°C/min)

Pour le système vinylester, on observe peu d'évolution de la température de relaxation principale. Le profil gaussien du pic de $\tan \delta$ de la résine enveloppe ceux des composites faiblement ou fortement chargés (Figure III-26).

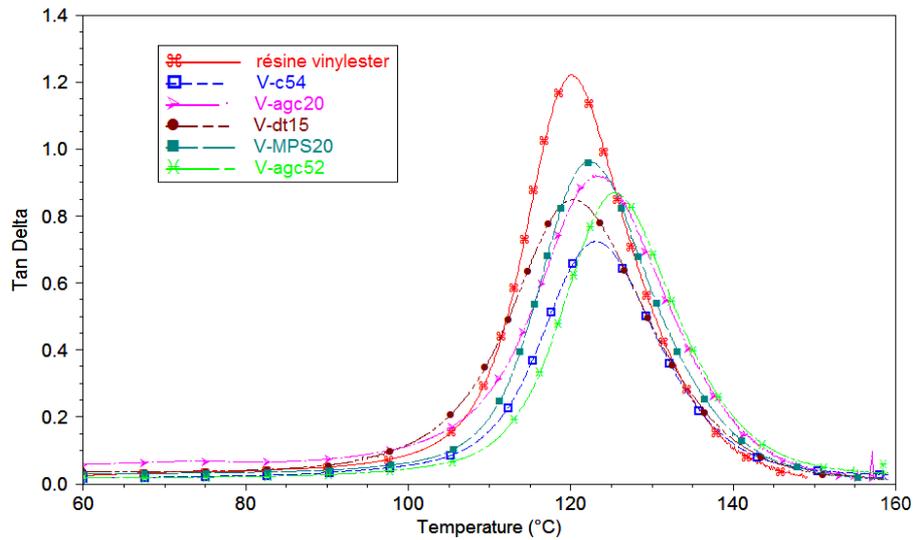


Figure III-26 : Spectre d'amortissement des composites et de la résine seule pour le système vinylester (DMA, simple poutre encastrée, 1Hz, 7 μ m, 2°C/min)

Le tableau suivant (Tableau III-12) regroupe les propriétés viscoélastiques avec leur écart-type, soit le module à l'état vitreux, l'amortissement maximum et la température de transition principale T_{α} prise au maximum du pic d'amortissement pour les systèmes époxy-aliphatique et vinylester.

	T_{α} (°C)	tan δ	E_v (MPa)	E_v^* (MPa)
Epoxy-aliphatique				
Résine	108(\pm 3)	1,02(\pm 0,05)	2100(\pm 300)	
Composites				
EP-c50	105(\pm 1)	0,57(\pm 0,01)	5900(\pm 400)	3000
EP-agc20	111(\pm 3)	0,90(\pm 0,05)	2800(\pm 300)	2200
EP-dt15	115(\pm 2)	0,95(\pm 0,05)	2200(\pm 300)	1900
EP-APS10	109(\pm 2)	0,98(\pm 0,05)	3300(\pm 300)	3000
EP-MPS20	103(\pm 2)	0,93(\pm 0,05)	3000(\pm 200)	2400
EP-PZS25	109(\pm 3)	0,84(\pm 0,05)	2500(\pm 400)	1900
EP-dtac20	101(\pm 2)	0,74(\pm 0,05)	2200(\pm 400)	1800
EP-c20	107(\pm 2)	0,85(\pm 0,05)	2700(\pm 400)	2200
EP-agc48	111(\pm 1)	0,85(\pm 0,01)	5900(\pm 400)	3100
Vinylester				
Résine	120(\pm 2)	1,18(\pm 0,02)	2200(\pm 400)	
Composites				
V-c54	121(\pm 2)	0,76(\pm 0,03)	6300(\pm 700)	2900
V-agc20	123(\pm 1)	0,87(\pm 0,07)	3100(\pm 100)	2500
V-dt15	120(\pm 1)	0,86(\pm 0,02)	1600(\pm 500)	1400
V-MPS20	121(\pm 2)	0,94(\pm 0,03)	3700(\pm 100)	3000
V-agc52	125(\pm 1)	0,86(\pm 0,02)	6000(\pm 500)	2900
* rapporté au taux volumique de matrice				

Tableau III-12 : Données thermomécaniques de nos matériaux (DMA, simple poutre encastrée, 1Hz, 7 μ m, 2°C/min)

Nous n'avons donc pas les mêmes effets sur ces deux systèmes. Il apparaît deux modes de formation d'interphases bien distincts du fait de la nature même de la matrice et du processus de réticulation. Pour le système vinylester, la réaction de copolymérisation radicalaire est activée par des peroxydes associés à un mélange de catalyseur et inhibiteur au sein du mélange styrène/vinyl, alors qu'il s'agit d'une polyaddition du durcisseur amine pour le système époxy.

On peut émettre l'hypothèse que l'augmentation de $T\alpha$ (DMA) ou de T_g (MDSC) due à la présence du renfort fibreux est compensée par la présence d'ensimage qui plastifie la matrice et/ou induit une sous-réticulation. Cet effet peut être attribué aux traitements de surface qui ont pour conséquence de modifier l'affinité des fibres avec la résine. Cela se confirmerait avec le composite chargé de fibres nues qui possède une T_g légèrement plus élevée que celle du composite aux fibres ensimées pour le système époxy. Les composites (EP-c20, EP-APS10 et EP-PZS25) ont une température de transition proche de celle de la résine. Par contre, les températures de transition principale des composites EP-dtac20 et EP-agc20 s'écartent sensiblement de celle de la résine. Ce changement trouve son explication dans la nature même du traitement de surface. Pour l'un (EP-dtac20), l'activation acide régénère les groupements hydroxyles très hydrophiles [36]. L'eau piégée lors de l'élaboration du composite, plastifierait le réseau ce qui diminuerait la $T\alpha$. Pour l'autre (EP-agc20), l'exsudation des composants libres de l'ensimage qui plastifiaient ou réduisaient la densité de réticulation expliquerait la plus haute $T\alpha$. Cette dernière hypothèse de plastification par des molécules de l'ensimage (tel que le lubrifiant) est en contradiction avec des résultats récents de Tanoglu & al. [38]. Ces derniers ont observé sur des interphases modèles, que la matrice n'était pas plastifiée par la présence d'éléments de faibles masses moléculaires. A l'inverse, Gorowa & al [39] supposent que les constituants de l'ensimage non réactifs resteraient dans l'interphase à concentration élevée et réduiraient la densité de réticulation, ce qui serait cohérent avec nos résultats.

Les données d'analyse mécanique dynamique permettent aussi de suivre l'évolution des modules. La valeur du module vitreux du composite renforcé par des fibres « ensimées » d'un seul agent couplant (silane APS ou MPS) est significativement plus élevée que celui du composite à ensimage commercial, et cela pour un taux de fibres plus faible. Ils sont tous deux plus élevés que celui de la résine ou du composite à fibres nues. Une explication possible à ce comportement pourrait être liée à la microstructure. Cela pourrait être le fait de la formation de liaisons fortes entre les agents silanes APS et MPS et leurs matrices respectives. Des résultats comparables ont déjà été rapportés dans la littérature concernant ces silanes, APS [40] et MPS [41]. La présence des autres éléments dans la formulation de l'ensimage influence donc les propriétés d'adhésion et le module vitreux, qui s'en trouvent diminués. Pour le système époxy, le composite renforcé du seul agent silane PZS (EP-PZS25) montre une valeur de module similaire à celle du composite renforcé avec des fibres à ensimage commercial. Cet agent aminosilane complexe est utilisé comme agent couplant mais aussi comme agent filmogène. Ce silane crée des liaisons plus faibles que celles résultantes de l'agent silane simple

APS. Ainsi, le réseau formé est identique au regard des analyses thermiques, mais diffère par ses propriétés mécaniques. L'agent filmogène crée probablement un réseau à l'interphase dans le composite EP-PZS25 comme dans EP-c20, limitant l'interpénétration entre le silane et l'époxy. Les différences entre ces deux agents silanes APS et PZS sont la longueur et l'accessibilité des groupes organofonctionnels. L'amélioration de l'adhésion par les silanes peut être attribuée à la formation d'un réseau polymère interpénétré (IPN) avec la matrice [42, 43]. Elle dépend aussi de la compatibilité entre les groupes organofonctionnels de l'agent couplant silane et la résine. Or, Harding & Berg [44] ont montré que l'interdiffusion entre le polymère et le film silane polycondensé ainsi que la formation d'un réseau polymère interpénétré ne contribuent pas à la résistance interfaciale. Des effets significatifs sur les propriétés à l'interface sont observés pour une matrice et des groupes organofonctionnels ayant une faible compatibilité du point de vue des interactions acide-base de Lewis, en fonction de la longueur de l'aminosilane.

Pour compléter les propriétés précédemment évoquées, nous comparons les propriétés mécaniques statiques des composites fortement renforcés de fibres récemment filées et de fibres âgées (*Tableau III-13*). Les propriétés en flexion sens transverse sont stables, par contre on observe une chute des propriétés en flexion sens longitudinal avec une diminution de 25% du module, de 20% de la contrainte à rupture avec une augmentation de 10% de l'allongement à rupture. La résistance au cisaillement interlaminaire chute également avec le vieillissement des fibres. L'exsudation au cours du temps des molécules au caractère plastifiant de l'ensimage diminue la capacité de déformation dans le sens longitudinal.

	V-c54	V-agc52	EP-c50	EP-agc48
Flexion sens T				
E (MPa)	10500(±500)	10500(±400)	8800(±400)	9000(±300)
σ_r (MPa)	98(±4)	86(±5)	75(±4)	79(±8)
ε (%)	0,98(±0,07)	0,76(±0,06)	0,9(±0,1)	0,85(±0,09)
Flexion sens L				
E (GPa)	44(±7)	32(±2)	42(±7)	32(±2)
σ_r (MPa)	1500(±200)	1200(±100)	1400(±200)	1200(±100)
ε (%)	3,1(±0,1)	4,1(±0,2)	3,7(±0,1)	3,90(±0,08)
CIL				
τ (MPa)	82(±2)	68(±3)	61(±2)	57(±1)

Tableau III-13 : Données mécaniques statiques (flexion sens transverse et sens longitudinal et CIL)

III.B.2.2. Sur la réponse locale des interphases

Les résultats de microanalyse thermique sur nos composites modèles vont nous permettre de mieux appréhender la formation de l'interphase. Face aux premières conclusions sur les modes de formation d'interphase différents, nous avons choisi de séparer l'étude des deux systèmes mais la méthodologie est identique. Les figures suivantes reprennent les résultats de la microanalyse thermique sous forme de distributions statistiques en fonction de la distance aux monofilaments pour chaque composite. Les résultats sur les résines en masse sont représentés sous forme d'une zone hachurée.

❖ Epoxy-aliphatique

L'analyse thermique localisée (μ TA) ne révèle pas une plus grande densité de réticulation au voisinage des fibres pour le composite renforcé de fibres traitées par le seul agent silane (EP-APS10 ou EP-PZS25) comme supposé par Jensen & al. [45]. Au contraire, la zone d'influence des fibres ensimées se caractérise par une température de ramollissement T_r inférieure à celle de la matrice en masse au-delà des $0,5\mu\text{m}$ de limite de la technique (Figure III-27). L'hypothèse de sous-réticulation, voire également de plastification par l'ensimage évoquée semble se confirmer, du moins dans les zones inter-agrégats.

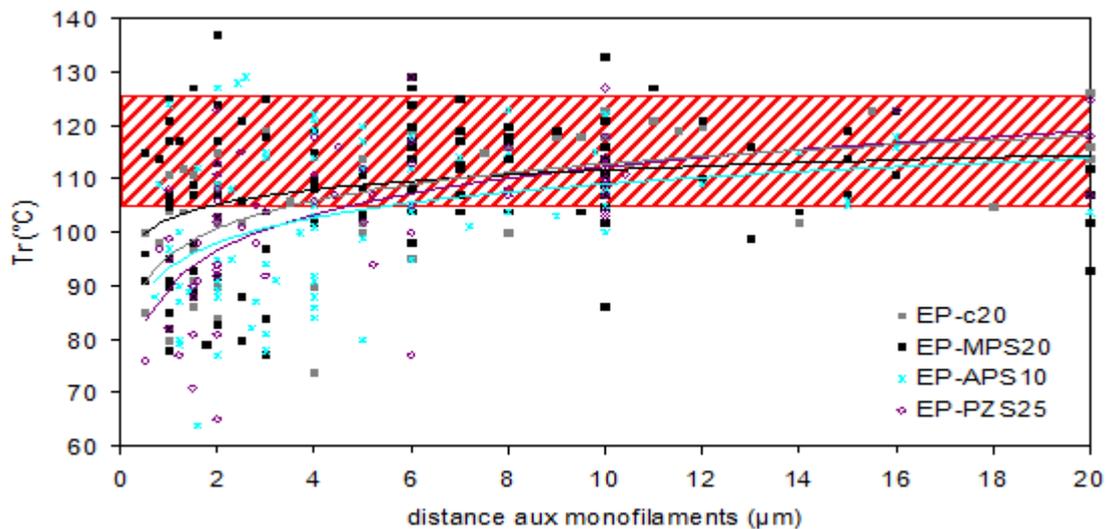


Figure III-27 : Effet du traitement aminosilane sur l'évolution de la T_r pour le système époxy-aliphatique (μ TA, 10°C/s , 100nN)

Pour les composites réalisés avec des fibres enduites d'une émulsion d'aminosilane seul (EP-APS10 ou PZS25), la présence d'oligomères aminosilanes et leur diffusion peuvent affecter la réticulation de la matrice. Pour le composite de fibres traitées par le silane non compatible avec la matrice époxy (EP-MPS20), la sous-réticulation est diffuse du fait de la non réactivité des oligomères avec la matrice. C'est la preuve d'une **sous-réticulation due aux traitements de surface qui perturbent le processus de réticulation de l'époxy**. Enfin, pour le système à ensimage commercial, les molécules d'amine

peuvent migrer dans la phase riche en époxy et interagir avec l'agent filmogène. Elles ne participent plus à la réticulation de la matrice, impliquant une sous-réticulation. Ce composite ne présente pas pour autant une interphase plus grande que les composites aux fibres de verre ensimées des seuls agents silanes (EP-APS10, EP-PZS20). En effet, les agents silanes dans ces derniers cas sont en large excès par rapport à l'ensimage commercial. Or, comme l'épaisseur de l'interphase augmente avec la concentration en silane [46], il se trouve que ces composites ont une interphase plus étendue.

La température de ramollissement de la matrice diminue d'une soixantaine de degré à proximité de la fibre pour le composite fortement chargé (EP-c50) (Figure III-28). Cette réduction de T_r est plus prononcée sur le composite fortement chargé que sur le composite faiblement chargé ($\Delta T \sim 30^\circ\text{C}$). De plus, l'épaisseur de l'interphase est réduite de 8 à 3 μm pour 50% vol. et 20% vol. respectivement. Plus le taux de fibres est élevé, plus l'interphase est étendue. **La fraction volumique de fibres influence donc l'organisation de l'interphase dans le système époxy. Ainsi, l'épaisseur de l'interphase peut être associée à l'effet stérique qui accentue la sous-réticulation.**

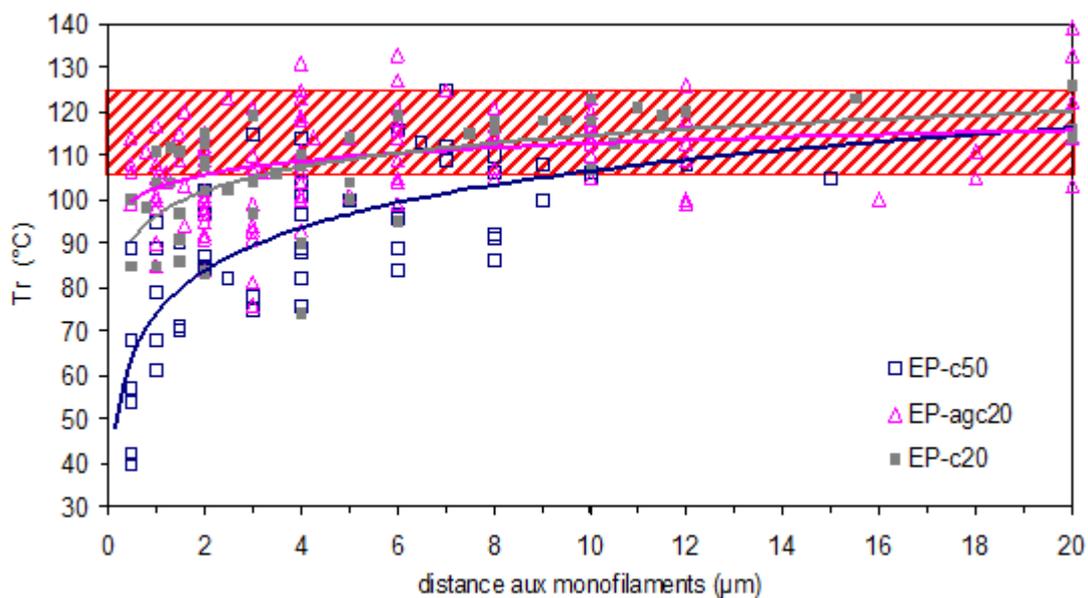


Figure III-28 : Effet du taux de renfort sur l'évolution de la T_r pour le système époxy-aliphatique (μTA , 10°C/s , 100nN)

Gorowara & al. [39] ont rapporté que les constituants de l'ensimage non réactifs resteraient dans l'interphase à concentration élevée, réduisant la densité de réticulation de la matrice. Ainsi, pour le composite fortement chargé (EP-c50), **les agents secondaires en concentration élevée plastifieraient l'interphase déjà sous-réticulée accentuant l'augmentation de mobilité moléculaire dans l'interphase.** Avec le vieillissement des fibres ensimées (EP-agc48), l'interphase semble moins plastifiée (Figure III-29). Cette dernière observation conforte l'hypothèse **d'exsudation** de certains agents de l'ensimage aux effets plastifiants. Ces derniers, libres de s'exsuder des fibres ensimées avec le temps, sont aussi libres de diffuser dans l'interphase pour la plastifier. De plus, la **possible**

polymérisation de l'agent filmogène lors du vieillissement des fibres peut aussi influencer la formation de l'interphase. **Ce dernier ne peut plus migrer aussi facilement pour réagir avec le durcisseur amine et entraîner un écart à la stœchiométrie**, responsable d'une sous-réticulation.

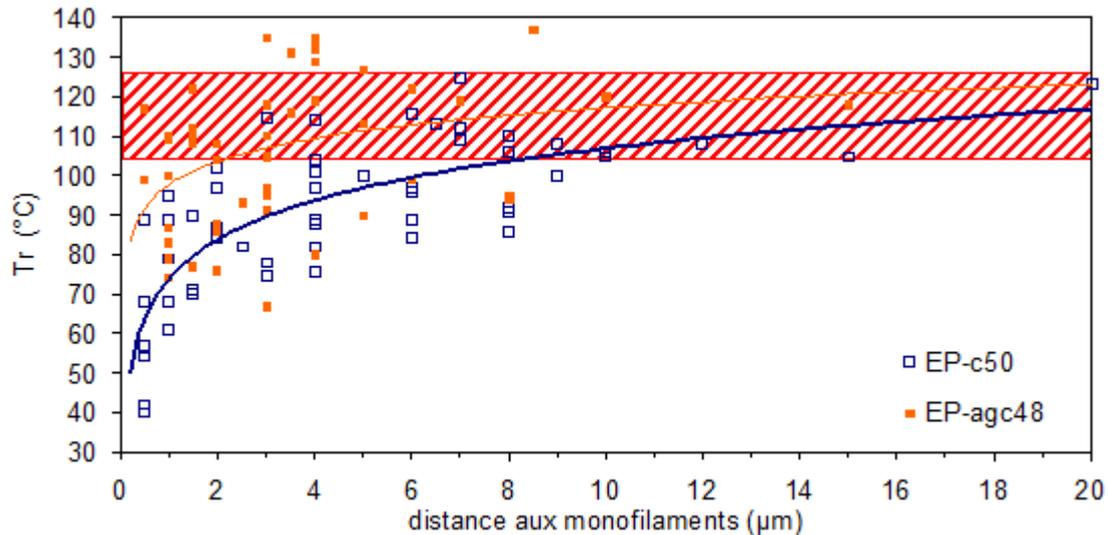


Figure III-29 : Effet du vieillissement des fibres ensimées sur l'évolution de la T_r pour le système époxy-aliphatique (μTA , $10^\circ C/s$, $100nN$)

Aucune diminution de T_r n'est observée sur le composite élaboré à partir de fibres dégradées thermiquement (EP-dt15) comme le montre la superposition des points et de la zone hachurée (Figure III-30). La température mesurée à proximité des fibres dégradées thermiquement est semblable à celle de la matrice environnante et de la résine en masse. Le composite à matrice époxy avec des fibres non traitées ne présente donc pas d'interphase. Plus précisément, on ne peut conclure que sur l'absence d'interphase au-dessus de $0,5\mu m$. La diminution de T_r avec la diminution de la distance aux monofilaments est observée dans l'interphase des composites renforcés par des fibres commerciales (EP-c50 et EP-c20), des fibres silanisées (EP-APS10, EP-PZS20 et EP-MPS20), mais aussi des fibres activées en surface par la régénération des silanols (EP-dtac20) (Figure III-30). Dans ce dernier (EP-dtac20), les fonctions chimiques à la surface des fibres favorisent l'adsorption préférentielle d'amine contrôlant la stœchiométrie, ce qui entraîne une sous-réticulation dans la zone interfaciale.

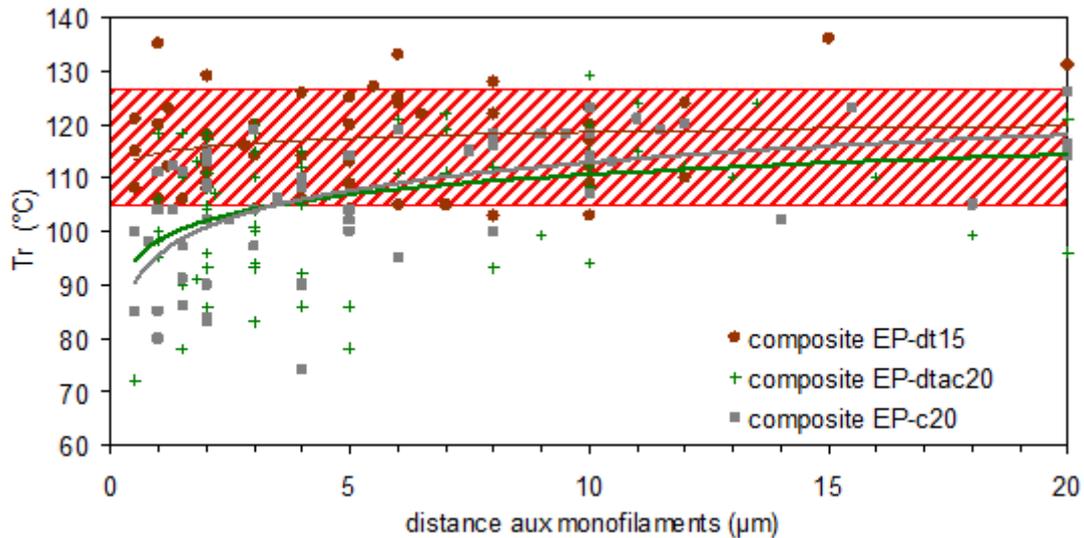


Figure III-30 : Effet de la dégradation thermique couplée à l'activation acide régénérant les silanols sur l'évolution de la T_r pour le système époxy-aliphatique (μ TA, 10°C/s , 100nN)

Dans la littérature [46-49], on retrouve ce comportement dans des études sur des composites à matrice époxy. Dans un système composite à matrice époxy/fibre optique, Cross et al. [47] ont montré par spectroscopie IR une réticulation incomplète à 75% dans la région proche de la fibre alors que la matrice en masse est essentiellement réticulée (95%). Ils estiment l'épaisseur de l'interphase en AFM par imagerie de phase à $2,5\ \mu\text{m}$, ce qui est similaire à notre valeur pour les composites EP-c20 et EP-APS10. Ils attribuent la présence de l'interphase à une réticulation inachevée près des fibres. Griswold [46] montre une augmentation de l'épaisseur de l'interphase avec l'augmentation de la concentration en silane pour des composites époxy/fibres de verre ensimées.

Pour le système époxy, les effets stériques sont faibles par rapport aux effets chimiques. Une sous-réticulation de la zone interfaciale liée à un écart à la stœchiométrie du à l'affinité de l'amine avec les surfaces traitées semble plus probable. Cet effet est accentué par une plastification par des éléments secondaires de l'ensimage.

❖ Vinylester

La température de ramollissement T_r à proximité des fibres est inférieure à celle de la matrice en masse, comme observé précédemment dans le cas du système époxy-aliphatique. Cet effet est marqué sur le composite fortement chargé (V-c54), puisque l'interphase observée s'étend sur plus de $16\ \mu\text{m}$ (Figure III-31). Il en est de même pour le composite renforcé de fibres âgées (V-agg52) mais avec une chute de T_g à proximité des fibres plus faible.

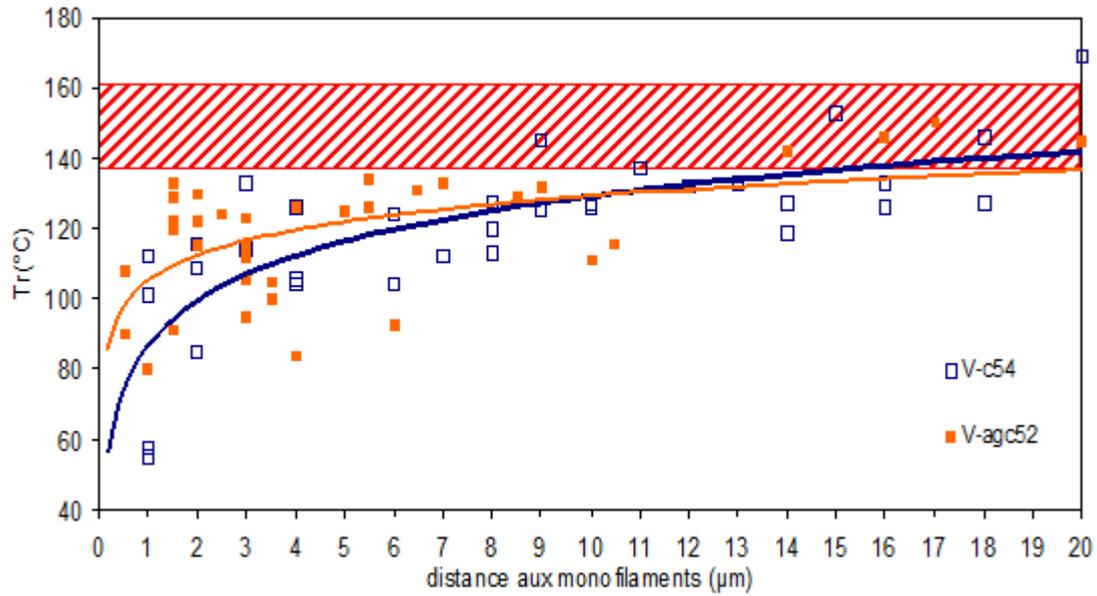


Figure III-31 : Effet du vieillissement de l'ensimage sur l'évolution de la T_r pour le système vinylester

Pour le composite faiblement chargé (V-agc20), on observe une plus grande dispersion des points, mais la courbe de tendance dessine une interphase étendue (Figure III-32). Dans le cas du système vinylester, la fraction volumique de fibres ne semble pas influencer l'organisation de l'interphase. Pour le composite élaboré à partir de fibres dégradées thermiquement (V-dt15), la superposition des points de mesure et de la zone hachurée de la résine n'est pas complète, on observe aussi une diminution de T_r à proximité des fibres.

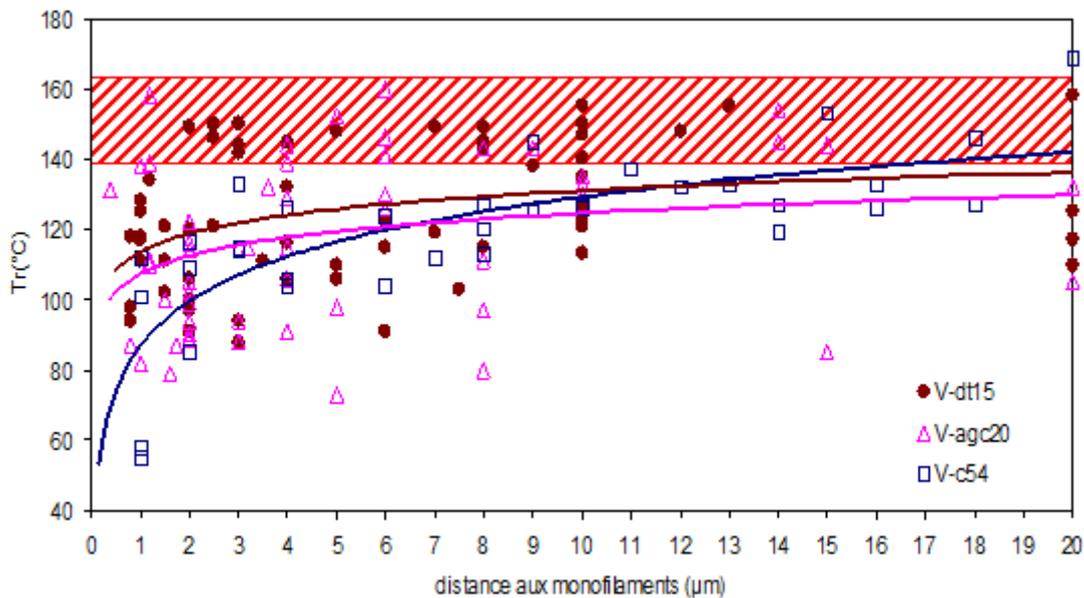


Figure III-32 : Effet du taux de renfort et de l'ensimage sur l'évolution de la T_r à l'interphase pour le système vinylester

Une sous-réticulation entraînée par la présence des fibres (V-dt15) et accentuée par la présence d'ensimage (V-c54 ou agc20) ou du simple agent silane (V-MPS20) est donc probable (Figure III-33).

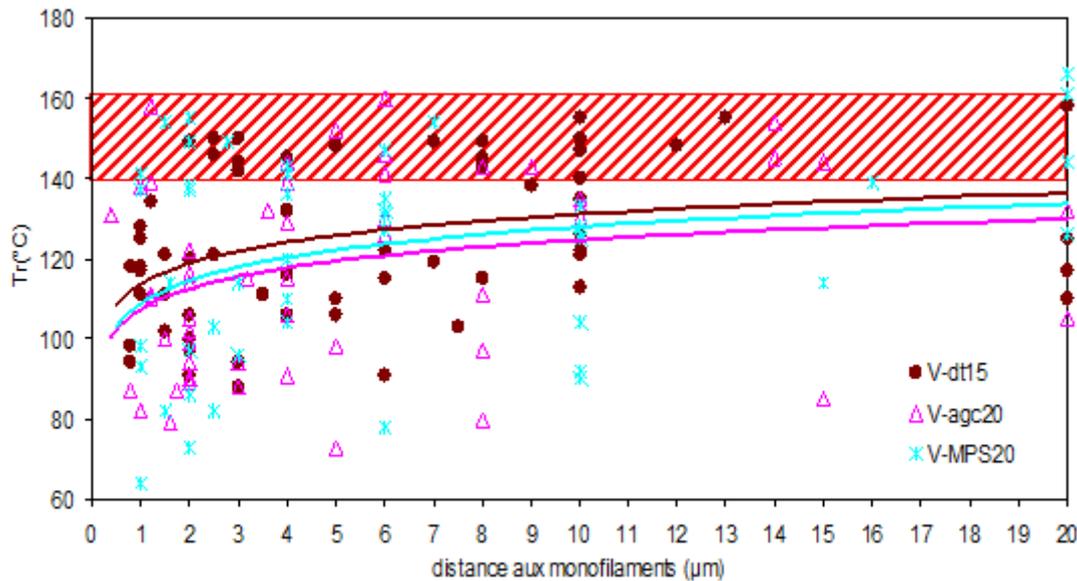


Figure III-33 : Effet de l'agent silane sur l'évolution de la T_r dans l'interphase pour le système vinylester

Contrairement au cas de l'époxy, le composite de fibres nues (V-dt15) présente ici une sous-réticulation. Il peut donc s'agir d'un déséquilibre stœchiométrique entre styrène et méthacrylate. En effet, il a été rapporté que le vinylsilane (ou méthacrylsilane) affectait le processus de réticulation de la résine vinylester, et ceci à grande distance [50, 51]. Dans un système vinylester, Ikuta [50] a suivi par spectroscopie IR des changements dans la structure chimique de la résine vinylester autour des fibres de verre silanisées (MPS) jusqu'à 200 μm . Dirand [51] a montré, sur des interphases modèles réalisées à partir d'un substrat en verre, que la réticulation était perturbée au voisinage de la surface (nue ou ensimée) et ceci sur 300 μm . Le silane contribue donc à la modification de l'interphase, sans en être à l'origine. Dirand a tenté d'identifier les facteurs moteurs de la formation de l'interphase grâce à des techniques spectrophotométriques et de RMN. Il a pu constater une décroissance importante du styrène et du polystyrène depuis le verre jusqu'à la surface de la résine en contact avec l'air, mais aussi une augmentation du nombre de fonction méthacrylate n'ayant pas réagi. Ganem [52] a étudié les stades de la cinétique de réticulation de la résine vinylester (notamment la gélification où la réactivité du méthacrylate baisse fortement par rapport à celle du styrène). Il peut ainsi avancer des hypothèses sur les mécanismes de formation de l'interphase influencée par l'évaporation du styrène, un effet thermique (réticulation du cœur vers la périphérie) et/ou des phénomènes de surface. Il est difficile d'en privilégier une, vue la complexité du processus de réticulation. La diffusion du styrène semble être néanmoins une force motrice déterminante. Le styrène dans sa forme monomère est à la fois utilisé comme diluant de la résine et comme prépolymère. La bonne mouillabilité de la surface du verre par le styrène peut aussi expliquer l'écart à la stœchiométrie.

Ces conclusions sur des interphases modèles permettent de préciser l'influence de la nature du traitement du renfort sur la formation de l'interphase liée à la nature de la matrice. Quelle que soit la chimie de la résine, l'interphase est de plus faible densité de réticulation que la matrice environnante quant elle est présente. Mais la sous-réticulation et/ou plastification du réseau a des origines différentes selon le processus de réticulation.

III.B.3. Représentation schématique des interphases

Afin de mieux se représenter leur organisation suite aux conclusions précédentes, nous avons schématisé ces interphases modèles (*Schéma III-1 et III-2*). Le réseau siloxane est connecté aux fibres de verre et se lie au réseau polymère par l'intermédiaire des organosilanes. Généralement, un réseau interpénétré s'établit entre le silane lié et la matrice polymère. Nous n'avons pas eu accès expérimentalement à ces interphases situées dans les cinq cent premiers nanomètres. Le méthacrylsilane γ -MPS tendrait à créer un réseau siloxane plus dense, mais du fait de sa monofonctionnalité, le réseau avec la matrice serait plus lâche (*Schéma III-2 b*). Il en serait de même pour l'aminosilane γ -APS, bifonctionnel (*Schéma III-1 c*). Pour l'aminosilane PZS de plus grande masse moléculaire, le réseau siloxane serait plus lâche et la multiplicité des groupements organofonctionnels terminaux tendrait à former un réseau plus dense avec la matrice (*Schéma III-1 d*). La liaison matrice/méthacrylsilane γ -MPS possède une résistance plus forte que celle dans un composite à ensimage commercial (plus haut module). L'aminosilane γ -APS crée des liens plus forts que ceux s'établissant avec l'aminosilane PZS ou l'ensimage complet. Cet aminosilane PZS, à la fois agent couplant et filmogène, réduit l'interpénétration entre le silane et la matrice époxy.

Par ailleurs, il est possible que l'organosilane puisse polymériser et réagir avec la surface des fibres de verre, mais aussi rester partiellement sous forme d'oligomères dans l'ensimage. Les oligomères silanes, qu'ils soient mono ou polycondensés, sont libres de diffuser et de perturber le réseau. Une dernière hypothèse concernant l'action des organosilanes pour expliquer ce réseau plus lâche, serait qu'ils jouent le rôle d'allongeurs de chaînes en réagissant avec la résine. Ces hypothèses s'appliquent à nos deux matrices pour lesquelles l'ensimage a été formulé avec deux silanes d'organo-fonctionnalité différente correspondant à celle des matrices (*Schéma III-1 e* et *III-2 c*).

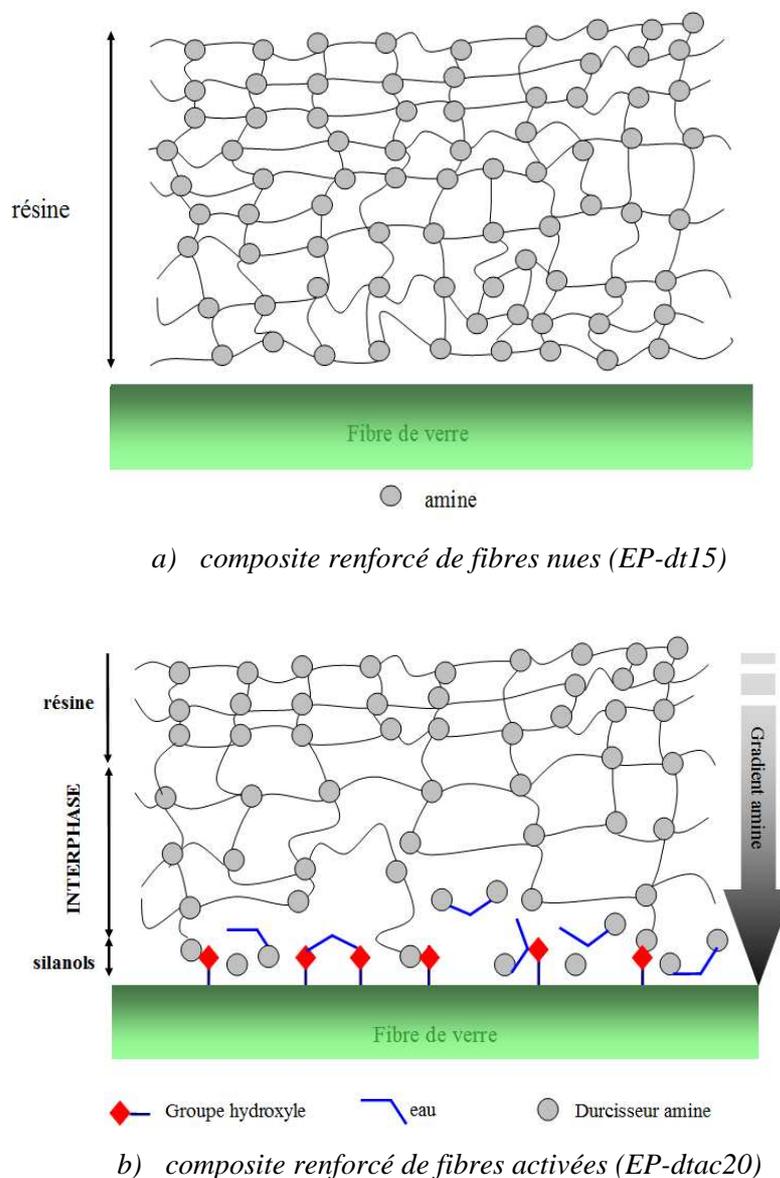
Dans le cas du système époxy, il semblerait d'après la littérature que l'amine de la résine ait une affinité spécifique avec la surface des fibres traitées. Le système s'écarterait donc de la stœchiométrie à proximité des fibres ensimées (*Schéma III-1 c* et *d*) par rapport à des fibres nues (*Schéma III-1 a*). Dans le cas du système vinylester, le réseau vinylester est plus lâche indépendamment du traitement des fibres du fait de la ségrégation du styrène (*Schéma III-2 a*, *b* et *c*). Ainsi, on pourrait penser à une diffusion du styrène entraînant un gradient et donc des conditions de hors stœchiométrie.

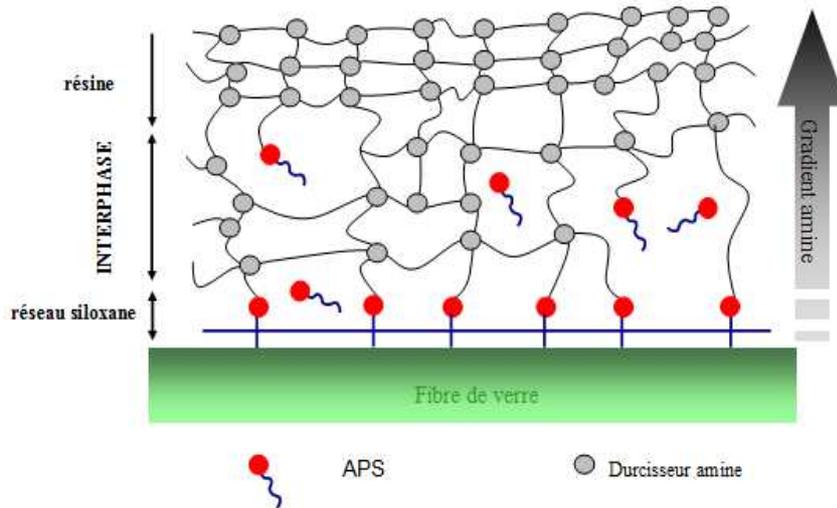
Dans la cas des fibres activées par un traitement acide pour le système époxy, les groupes hydroxyles en surface du verre et l'eau présente peuvent neutraliser l'amine du durcisseur par liaisons hydrogène.

Le gradient amine est, dans ce cas, inverse à celui des fibres traitées par des aminosilanes qui, eux, empêchent l'accès ou prennent la place de l'amine (*Schéma III-1 b*)).

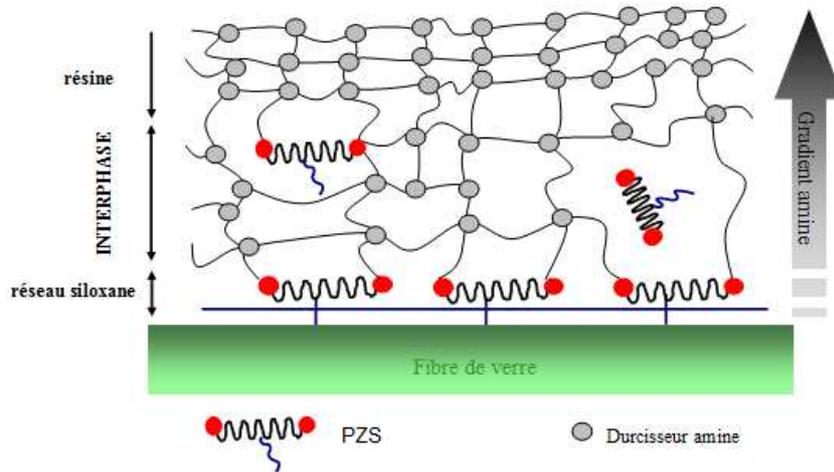
De plus, chaque agent filmogène de l'ensimage (époxy ou modifié vinyl), peut lui aussi entrer en compétition avec la résine époxy ou vinylester face au durcisseur amine ou au monomère vinylique (styrène) respectivement (*Schéma III-1 e*) et *III-2 c*)). Là encore, la stœchiométrie est modifiée à proximité des fibres entraînant un gradient de réticulation.

Enfin, les agents secondaires de faible masse moléculaire présents dans l'ensimage complet représentés par des molécules distinctes peuvent diffuser et influencer la réticulation selon leur concentration (*Schéma III-1 e*) et *III-2 c*)). L'étendue de l'interphase peut trouver son explication dans la mobilité des constituants n'ayant pas réagis. L'ensemble de ces phénomènes mène en tout point à une interphase de réseau moins dense.

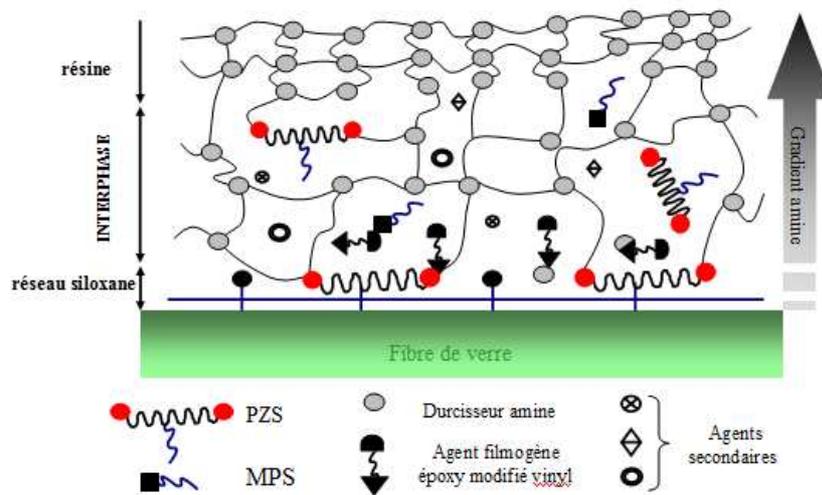




c) composite renforcé de fibres de verre silanisées (APS) (EP-APS10)



d) composite renforcé de fibres de verre silanisées (PZS) (EP-PZS25)



e) composite renforcé de fibres commerciales (EP- c50)

Schéma III- 1 : Organisation schématique des interphases dans le cas du système époxy

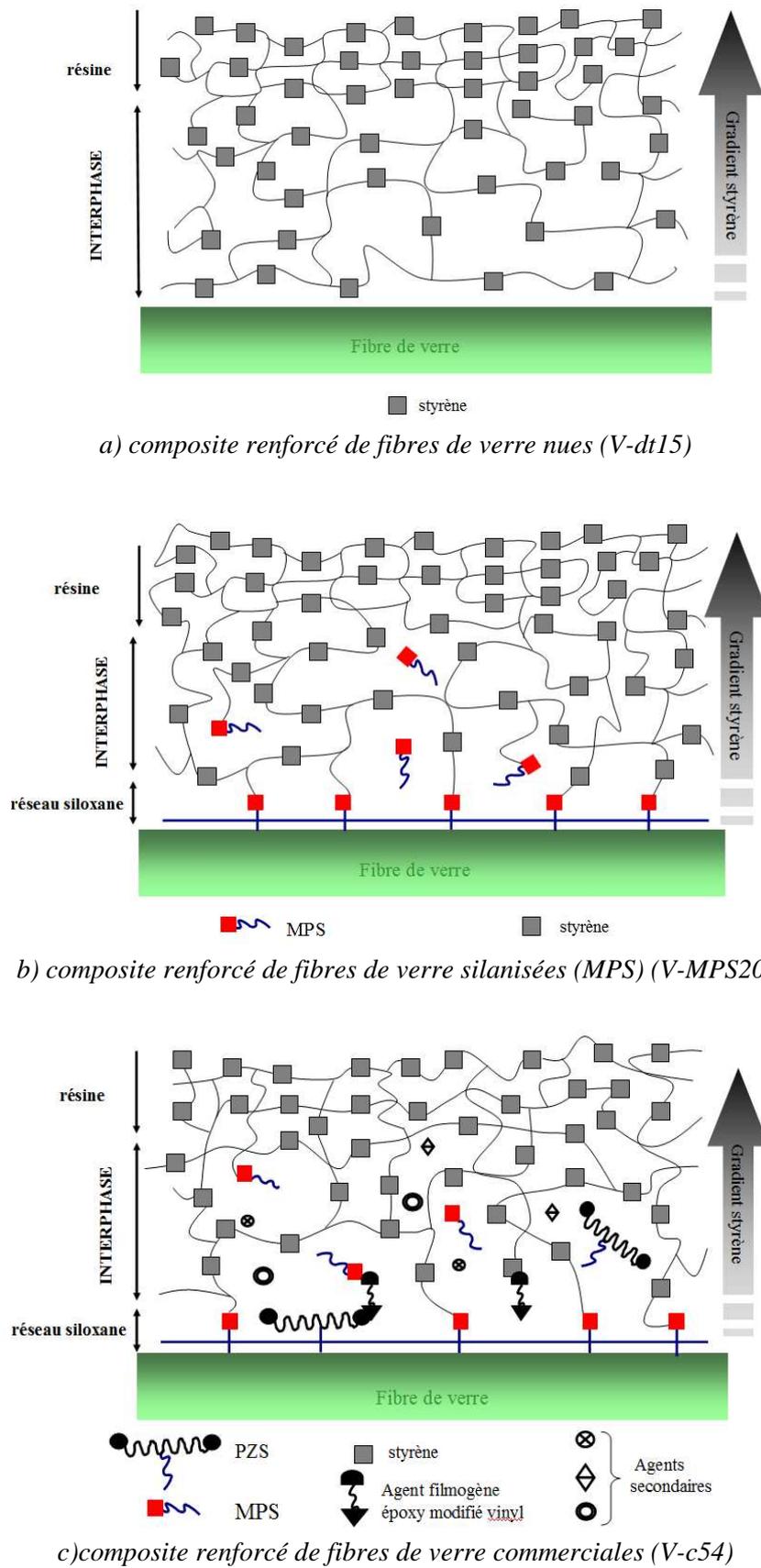


Schéma III- 2 : Organisation schématique des interphases dans le cas du système vinylester

Grâce à cette étude complémentaire sur des interphases modèles, nous avons pu répondre aux premières interrogations évoquées dans les objectifs de l'étude. L'existence de l'interphase et ses caractéristiques dépendent de la nature de la résine et de l'affinité du traitement du renfort avec la matrice. La compréhension de la formation de l'interphase dans un système complet (matrice et fibres ensimées commerciales) a été améliorée. Nous pouvons proposer des mécanismes responsables du gradient stœchiométrique, soit principalement la ségrégation du durcisseur amine dans le cas du système époxy, ou du diluant et monomère styrène certainement dans le cas vinylester. On ne peut, malheureusement, pas vérifier concrètement le gradient d'amine (ou styrène) par des analyses élémentaires avec notre choix de durcisseurs. Cela aurait pu être envisageable par analyse EDAX (MEB) avec un durcisseur possédant un traceur, par exemple le diaminodiphénylsulfone avec l'élément soufre.

Conclusion du chapitre III.

La hiérarchie des composites selon l'épaisseur décroissante de l'interphase (vinylester > époxy-aliphatique > époxy-aromatique) évaluée par calorimétrie et confirmée par microanalyse thermique peut être corrélée à leurs propriétés mécaniques. Plus l'interphase est étendue et souple, meilleures sont les propriétés mécaniques à l'interface.

Nous avons recueilli toutes les données de l'état initial, permettant d'identifier l'interphase de nos systèmes. Les résultats de ce chapitre vont servir de référence pour discuter des effets du vieillissement présentés dans le prochain chapitre.

Références bibliographiques

1. Wang, J.-Y. et H.J. Ploehn, *Dynamic mechanical analysis of the effect of water on glass bead-epoxy composites*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **59**: p. 345 - 357.
2. Amdouni, N., *Caractérisation et rôle d'une interphase élastomère au sein de matériaux composites polyépoxy/renfort de verre (particulaire ou fibreux)*. 1989, Thèse soutenue à Villeurbanne, INSA LYON.
3. Perret, P., *Caractérisation des réseaux polyépoxy : étude des zones interfaciales dans les composites unidirectionnels fibres de carbone /matrice polyépoxy DGEBA -DDM*. 1988, Thèse soutenue à Lyon I.
4. Benzarti, K., *Micro- et méso-structure de composites unidirectionnels verre-époxyde à interfaces modèles : modélisation du comportement viscoélastique linéaire et mécanismes d'endommagement*. 1997, Thèse de doctorat soutenue à Lyon 1.
5. Lagache, M., *Etude du rôle de l'interphase sur le comportement mécanique des composites unidirectionnels*. 1993, Thèse de Doctorat (Physique) soutenue à Grenoble 1.
6. Koji Asami, *Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy*. Progress in Polymer Science, 2002. **27**: p. 1617-1659.
7. Fukuda, A., et al. *The influence of water absorption on dielectric properties of cycloaliphatic epoxy resin*, dans *Proceedings of the 5th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*. 1997.
8. Todd, M.G. et F.G. Shi, *Characterizing the interphase dielectric constant of polymer composite materials: Effect of chemical coupling agents*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**: p. 4551-4557.
9. Zhao, H. et R.K.Y. Li, *Effect of water absorption on the mechanical and dielectric properties of nano-alumina filled epoxy nanocomposites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Article in Press, Corrected Proof.
10. Kadotani, K., *Electrical properties of the glass/epoxy interface*. Composites, 1980. **11**: p. 199-204.
11. Diaz-Calleja, R., et al., *Correlationns of relaxing dipole entities and conductivity effects on model compounds chains with 2-chlorocyclohexyl esters in their structure*. Macromolecules, 1994. **27**: p. 2092-2101.
12. Hammami, H., et al., *Study of the interfacial MWS relaxation by dielectric spectroscopy in unidirectional PZT fibres/epoxy resin composites*. Journal of Alloys and Compounds, 2006.
13. Diaz-Calleja, R., M.J. Sanchis, et J. Mostos, *Biparabolic model to represent dielectric relaxation data*. Polymer, 1996. **37**: p. 4003-4008.
14. Ochi, M., M. Okazaki, et M. Shimbo, *Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with aliphatic diamines*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1982. **20**: p. 689-699.
15. Ghorbel, I. et D. Valentin, *Hydrothermal effects on the physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins*. Polymer Composites, 1993. **14**: p. 324-334.
16. Gerard, J.F., P. Perret, et B.Chabert, *Study of carbon/epoxy interface (or interphase): Effect of surface treatment of carbon fibers on the dynamic mechanical behavior of carbon/epoxy unidirectionnal composites*, dans *Controlled Interphases in Composites Materials*, H. Ishida, Editor. 1990, Elsevier Science Publishing Co.: NewYork. p. 449-456.
17. Keush, S., *Influence of the surface treatment of glass fibres on the dynamic mechanical proprieties of epoxy resin composites*. Composites Part A, 1999. **30**: p. 997-1002.
18. Thomason, J.L., *Investigation of composite interphase using dynamic mechanical analysis: Artifacts and reality*. Polymer Composites, 1990. **11**: p. 105-113.
19. Jeanne, P., *Contribution à l'étude des zones interfaciales dans les composites polyépoxyde-fibres de verre*. 1986, Thèse de doctorat soutenue à l'ECL, LYON.
20. Chateauminois, A., *Comportement viscoélastique et tenue en fatigue statique de composites verre/époxy. Influence du vieillissement hydrothermique*. Thèse de Doctorat soutenue à Lyon I, 1991.

21. Sheppard, Jr., N.F. et S.D. Senturia, *Dielectric properties of bisphenol-a epoxy resins*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1989. **27**: p. 753-762.
22. Perez, *Physiques et mécaniques des polymères amorphes*. Lavoisier ed. 1992.
23. Cavailé, J.-Y., *Etude par spectroscopie mécanique de la mobilité moléculaire dans des alliages de polymères non cristallins de compatibilité différente*. 1987, Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon.
24. Gautier, L., et al. *Cinétique et mécanisme de dégradation des propriétés en cisaillement interlaminaire lors du vieillissement thermohydrolytique de composite verre/polyester*, dans *Comptes rendus des onzièmes journées nationales sur les composites JNC 11*. 1998. Arcachon.
25. Lipatov, Y.S., *Relaxation and viscoelastic properties of heterogeneous polymeric compositions*. Advances in Polymer Science, 1977. **22**: p. 1 - 59.
26. Kim, J.-K., M.-L. Sham, et J. Wu, *Nanoscale characterisation of interphase in silane treated glass fibre composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001. **32**: p. 607-618.
27. Dong, S. et R. Gauvin, *Application of dynamic mechanical analysis for the study of the interfacial region in carbon fiber/epoxy composite materials*. Polymer Composites, 1993. **14**: p. 414-420.
28. Kubat, J., M. Rigdahl, et M. Welander, *Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis*. Journal of Applied Polymer Science, 1990. **39**: p. 1527-1539.
29. Ziegel, K.D., *Role of the interface in mechanical energy dissipation of composites*. Journal of Colloid and Interface Science, 1969. **29**: p. 72-80.
30. Murayama, T. et E.L. Lawton, *Dynamic loss energy measurement of tire cord adhesion to rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 1973. **17**: p. 669-677.
31. Zorowski, C.F. et T. Murayama. *Bonding characterization in reinforced composites*, dans *Proceedings of the 1st International Conference on Mechanical Behavior of Materials*. 1972. Kyoto, Japan: Society of Materials Science.
32. Dubouloz-Monnet, F., *Etude des relations entre microstructure, morphologie et propriétés mécaniques de composites comelés à matrice polypropylène renforcée par des fibres de verre unidirectionnelles*. 2003, Thèse de doctorat soutenue à l'Université de Savoie.
33. Mélé, P., *Relations entre l'architecture et le comportement mécanique de systèmes hétérogènes à matrice polymères*. 2004, HDR.
34. Tillman, M.S., B.S. Hayes, et J.C. Seferis, *Analysis of polymeric composite interphase regions with thermal atomic force microscopy*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **80**: p. 1643-1649.
35. Mallarino, S., J.F. Chailan, et J.L. Vernet, *Interphase investigation in glass fibre composites by micro-thermal analysis*. Composites Part A, 2005. **36**: p. 1300-1306.
36. González-Benito, J., J. Baselga, et A.J. Aznar, *Microstructural and wettability study of surface pretreated glass fibres*. Journal of Materials Processing Technology, 1999. **92-93**: p. 129-134.
37. González-Benito, J., *The nature of the structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **267**: p. 326-332.
38. Tanoglu, M., et al., *Investigation of properties of fiber/matrix interphase formed due to the glass fiber sizings*. Journal of Materials Science, 2001. **36**: p. 3041-3053.
39. Gorowara, R.L., et al., *Molecular characterization of glass fiber surface coatings for thermosetting polymer matrix/glass fiber composites*. Composites Part A: applied science and manufacturing, 2001. **32**: p. 323-329.
40. Mäder, E., S.-I. Gao, et R. Plonka, *Static and dynamic properties of single and multi-fiber/epoxy composites modified by sizings*. Composites Science and Technology, 2007. **67**: p. 1105-1115.
41. Jang, J., *Performance improvement of glass-fiber-reinforced polystyrene composite using a surface modifier. II. Mechanical properties of composites*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **59**: p. 2069-2077.
42. Plueddemann, E.P., *Silane coupling agents*. 1982, New York: Plenum Press.

43. Ishida, H. et J.L. Koenig, *The reinforcement mechanism of fiber-glass reinforced plastics under wet conditions: A review*. Polymer Engineering and Science, 1978. **18**: p. 128-145.
44. Harding, P.H. et J.C. Berg, *The adhesion promotion mechanism of organofunctional silanes*. Journal of Applied Polymer Science, 1998. **67**: p. 1025 - 1033.
45. Jensen, R.E., C.E. Johnson, et T.C. Ward, *Investigation of waterborne epoxy for E-glass composites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000. **38**: p. 2351-2365.
46. Griswold, C., et al., *Interphase variation in silane-treated glass-fiber-reinforced epoxy composites*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2005. **19**: p. 279-290.
47. Cross, W.M., et al., *The effect of interphase curing on interphase properties and formation*. The Journal of Adhesion, 2002. **78**: p. 571 - 590.
48. Olmos, D. et J. González-Benito, *Visualization of the morphology at the interphase of glass fibre reinforced epoxy-thermoplastic polymer composites*. European Polymer Journal, 2007. **43**: p. 1487-1500.
49. Palmese, G.R. et R.L. McCullough, *Kinetic and Thermodynamic Considerations Regarding Interphase Formation in Thermosetting Composite Systems*. The Journal of Adhesion, 1994. **44**: p. 29-49.
50. Ikuta, N., et al., *Investigation of the interphase of a silane-finished glass fibre/vinylester resin using a microscopic. FTi.r. spectrometer*. Polymer, 1993. **34**: p. 2445-2446.
51. Dirand, X., *Etude des interfaces et interphases verre/résine vinylester*. Thèse soutenue à Mulhouse, 1994.
52. Ganem, M., *Etude de la structure et de la tenue à l'hydrolyse des matériaux vinylesters*. Thèse soutenue à l'ENSAM, Paris, 1992.

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV : VIEILLISSEMENTS HUMIDE ET THERMIQUE.....	171
MÉTHODOLOGIE D'ÉTUDE	171
IV.A. CINÉTIQUE.....	172
IV.A.1. <i>Vieillissement humide</i>	172
IV.A.1.1. À saturation	172
IV.A.1.2. Régime transitoire	177
IV.A.1.2.1. Chronologie des prélèvements	178
IV.A.1.2.2. Profil de diffusion en eau dans l'épaisseur	179
IV.A.2. <i>Vieillissement thermique</i>	181
IV.A.3. <i>Modélisation de la diffusion de l'eau</i>	182
IV.A.3.1. Prédiction des paramètres de diffusion	182
IV.A.3.2. Modèles cinétiques	184
IV.B. EFFETS MACROSCOPIQUES DU VIEILLISSEMENT	188
IV.B.1. <i>Evolution superficielle</i>	188
IV.B.2. <i>Influence sur la chimie de la matrice</i>	189
IV.B.3. <i>Influence sur les propriétés mécaniques</i>	191
IV.B.3.1. Flexion.....	191
IV.B.3.2. Cisaillement interlaminaire	195
IV.B.3.3. Traction	197
IV.B.4. <i>Gonflement</i>	198
IV.C. CONSÉQUENCE SUR LA MOBILITÉ MOLÉCULAIRE	201
IV.C.1. <i>À l'échelle méso</i>	202
IV.C.1.1. Données calorimétriques	202
IV.C.1.2. Données thermomécaniques.....	208
IV.C.1.3. Estimation de la désorption lors de la rampe	217
IV.C.1.4. Appréciation de la plastification	218
IV.C.2. <i>À l'échelle micro</i>	219
IV.C.2.1. Données diélectriques	219
IV.C.2.2. Microanalyse thermique.....	223
IV.D. SYNTHÈSE DES EFFETS DU VIEILLISSEMENT	228
IV.D.1. <i>Sur les propriétés à différentes échelles</i>	228
IV.D.2. <i>Sur les réseaux et les interphases</i>	232
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	236

Chapitre IV : Vieillissements humide et thermique

Méthodologie d'étude

Nous allons suivre les effets de différents vieillissements humides, puis ceux d'un vieillissement purement thermique afin d'isoler l'influence de la température à long terme. En parallèle, nous développerons les conséquences du vieillissement humide dans le temps, du régime transitoire à saturation, selon la norme en vigueur dans le secteur aéronautique (EN NF 3615). Ces essais ont été effectués sur les composites et les résines en parallèle afin de mettre en évidence l'influence du renfort et des interphases.

Nous allons suivre la logique d'étude du vieillissement hygrothermique des matériaux composites qui passe, en premier lieu, par la détermination des profils de concentration d'eau dans l'épaisseur des pièces et, en second lieu, par la caractérisation des effets globaux et locaux de l'eau absorbée. Dans le but d'étudier uniquement les interactions de l'eau avec le polymère, nous avons choisi de travailler dans les conditions de vieillissement humide de la norme NF EN 2823 [1], soit une température de 70°C et une humidité relative de 85%HR. Le palier de saturation est atteint lorsque l'évolution de la prise en eau est inférieure à 0,05% entre trois pesées successives réalisées à une semaine d'intervalle. Lefebvre & al [2] ont estimé dans leur étude sur des systèmes modèles époxy/verre que l'humidité critique se situerait autour de 70%HR. A partir de ce taux apparaissent une perte abrupte de l'adhésion, une augmentation soudaine de la solubilité de l'eau et du gonflement dans la résine. En outre, les dimensions des éprouvettes pilotes pour la détermination de la cinétique d'absorption d'eau suivent la norme NF EN 3615 [3] (75x75x2mm). L'épaisseur des éprouvettes est délibérément faible comparée à la longueur et la largeur pour pouvoir négliger les effets de bords. Un modèle de diffusion dans une seule direction peut-être appliqué sans encourir d'erreur significative. De plus, le choix de ne pas prédécouper les éprouvettes pour les tests de caractérisation a été fait dans le but de supprimer les bords de manière à éliminer leurs effets. Dans le cas d'usinage simple des éprouvettes, il est intéressant d'exposer les échantillons sous forme de plaques, ce qui facilite les expositions en ne prenant pas de précaution de protection des bords.

Les vieillissements vont être détaillés suivant la méthodologie classique annoncée avec en premier lieu l'identification de la loi de diffusion de chaque système, résine et composite en parallèle. Chacun fera l'objet d'observations à l'échelle macroscopique des conséquences du vieillissement suivies d'une analyse fine de l'état de mobilité moléculaire.

IV.A. Cinétique

Nous allons représenter les suivis gravimétriques réalisés sur chaque système dans les différentes conditions de vieillissement. Il s'agit de suivre les cinétiques d'adsorption pour les conditions en atmosphère humide et immersion, ainsi que la cinétique de désorption grâce à un vieillissement purement thermique en atmosphère sèche.

IV.A.1. Vieillissement humide

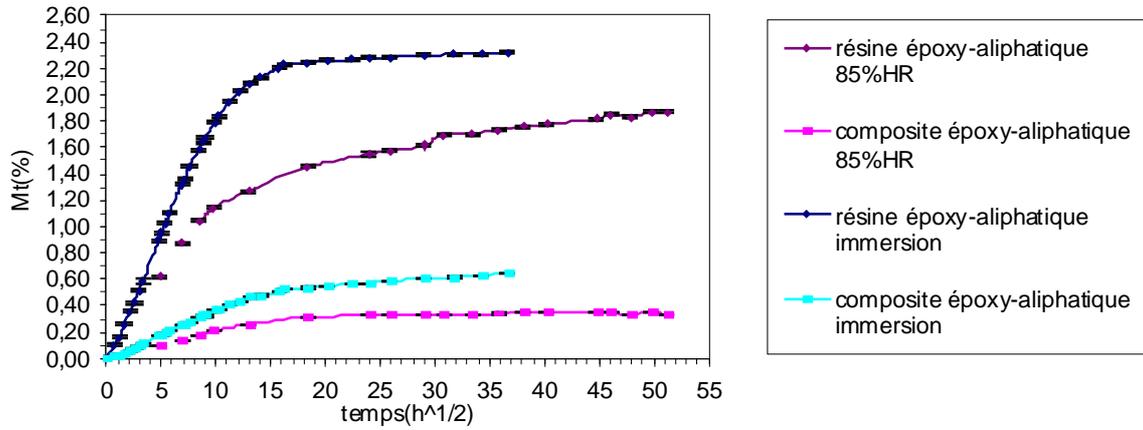
IV.A.1.1. À saturation

Des plaques du composite et de résine pure de dimensions normalisées ($75*75*2 \text{ mm}^3$) ont été placées en enceinte pour les conditions d'humidité relative de 85 % ou dans un bain thermostaté pour l'immersion, et à une température de 70°C dans les deux cas. La prise en eau a été suivie au cours du temps par pesées successives (*Équation IV-1*), selon les normes NF EN 3615 [3] et NF EN 2489 [4] pour l'atmosphère humide et l'immersion respectivement. Les durées d'exposition sont de 8 et 16 semaines à saturation (t_{sat}).

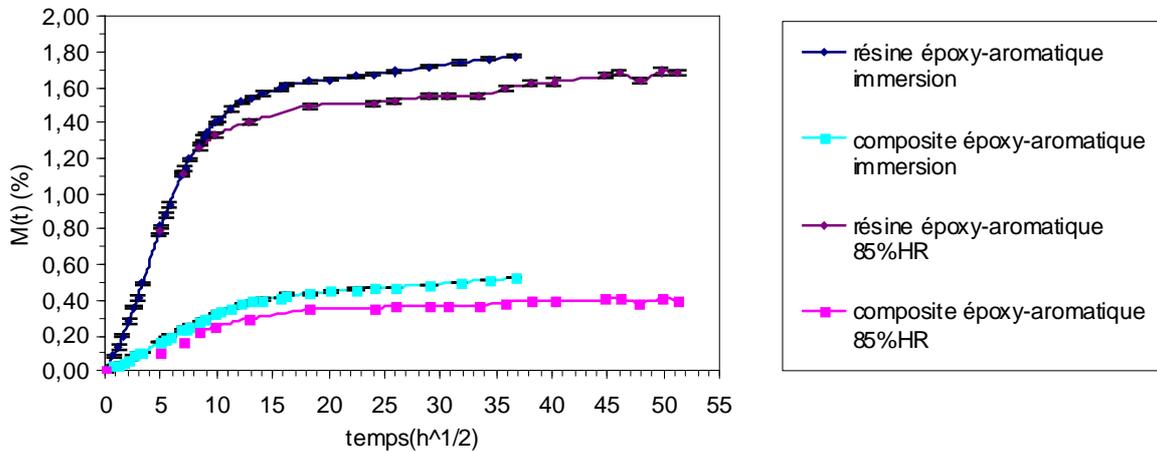
$$\text{Équation IV-1 : } M(t)(\%) = \frac{m(t) - m(0)}{m(0)} * 100$$

avec $m(0)$ et $m(t)$ masse de l'éprouvette avant et au temps t d'exposition.

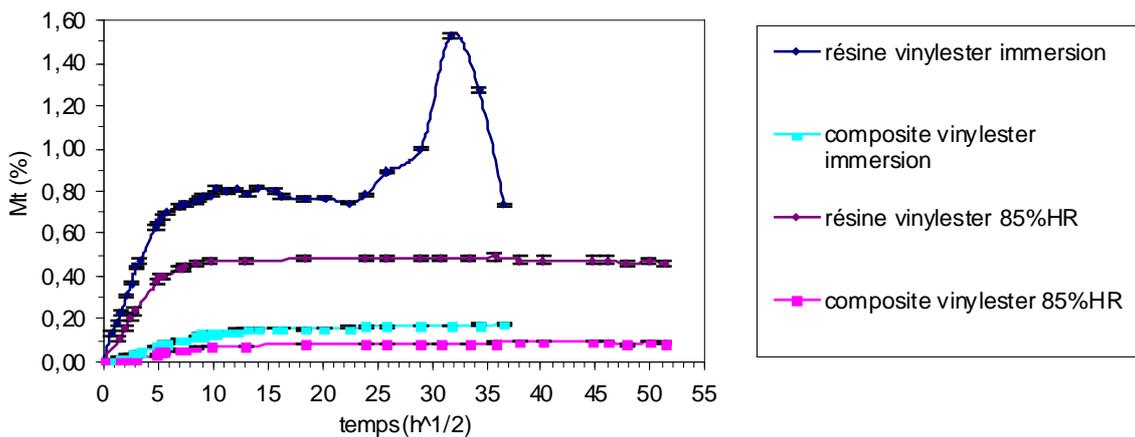
Les courbes d'absorption sont obtenues en traçant le gain massique $M(t)$ en fonction de la racine carrée du temps et sont reportées pour chaque couple résine et composite dans les conditions de vieillissement humide et d'immersion (*Figure IV-1*).



a) système époxy-aliphatique



b) système époxy-aromatique



c) système vinylester

Figure IV-1 : Courbes d'absorption à 85%HR et immersion

En première approximation, les systèmes suivent majoritairement une cinétique fickienne selon les critères de la norme. Néanmoins, les courbes ne présentent pas de véritable plateau de saturation mais une légère augmentation continue pouvant faire penser à des phénomènes d'hydrolyse dans l'échelle du temps de la diffusion (Cf. § I.B.1. *Différents modes d'action*). L'allure de la courbe de sorption de la résine vinylester se démarque des cinétiques fickiennes observées pour les autres systèmes et est typique d'un endommagement osmotique. Nous détaillerons plus précisément ces effets dans les paragraphes suivants (Cf. § IV.B.1. *Evolution superficielle* et § IV.B.2. *Influence sur la chimie*).

Le tableau suivant (*Tableau IV-1*) regroupe les différentes données cinétiques dans les deux conditions de vieillissement calculées selon les approximations de la loi de Fick, aux temps courts par une régression linéaire pour le coefficient de diffusion, et aux temps longs par la méthode des tangentes pour la masse à saturation.

	Ms _{85%HR}	Ms _{immersion}	D _{85%HR}	D _{immersion}
	(%)		(cm ² /s)	
Composites				
Vinylester	0.09(±0.01)	0,17(±0,01)	5,0*10 ⁻⁶	4,4*10 ⁻⁶
Epoxy-aliphatique	0.34(±0.01)	0.64(±0.01)	2,3*10 ⁻⁶	2,0*10 ⁻⁶
Epoxy-aromatique	0.39(±0.01)	0.53(±0.01)	2,1*10 ⁻⁶	2,4*10 ⁻⁶
Résines				
Vinylester	0.49(±0.03)	0.81(±0.01)	13.8*10 ⁻⁶	17.2*10 ⁻⁶
Epoxy-aliphatique	1.73(±0.02)	2.32(±0.03)	2.6*10 ⁻⁶	3.4*10 ⁻⁶
Epoxy-aromatique	1.60(±0.02)	1.78(±0.02)	5.6*10 ⁻⁶	4.0*10 ⁻⁶

Tableau IV-1 : Masses à saturation et coefficients de diffusion déterminés pour des vieillissements humides 70°C en immersion et à 85%HR

Les données rapportées dans la littérature sur les caractéristiques de sorption Ms et D font le plus souvent appel à Fick. Nos valeurs de taux à saturation et de coefficient de diffusion se démarquent sensiblement de celles de la littérature obtenues dans des conditions proches (Cf. *Annexe 6 : Données cinétiques bibliographiques*). Des composites vinylester/verre E réalisés par enroulement filamenteux, avec très peu de porosité et vieillis en atmosphère humide, montrent un taux à saturation six fois plus élevé que dans notre cas avec un coefficient de diffusion beaucoup plus faible [5]. Pour des composites époxy comparables aux nôtres, vieillis en atmosphère humide, la masse à saturation est le double de nos valeurs [6]. Pour les résines vinylester et époxy, le taux à saturation est environ deux fois plus élevé que sur nos systèmes pour des coefficients de diffusion toujours très inférieurs [7, 8]. Comparé à nos systèmes pour lesquels il est très faible, aucune de ces études ne précise le taux exact de porosité dont l'influence est prouvée par ailleurs [8, 9].

Les conditions de la norme aéronautique ne sont pas les plus représentées dans la littérature contrairement aux conditions d'immersion, ces dernières facilitent les parallèles avec nos systèmes. Les valeurs dispersées de taux à saturation pour chaque système immergé, permettent de donner un encadrement, pour les composites de type vinylester : $0,25 [10] < M_s (\%) < 1,05 [11]$ et pour les composites époxy : $1,1 [6] < M_s (\%) < 4,2 [11]$. De la même manière, on obtient pour les résines vinylester, $0,65 [10] < M_s (\%) < 1,4 [12]$ et pour les résines époxy, $0,4 [13] < M_s (\%) < 3,3 [14]$. Dans ces conditions d'immersion, les masses à saturation de nos composites sont toujours inférieures de moitié aux plus faibles données de la littérature dans des conditions similaires [5, 6, 15-17]. Pourtant dans ces mêmes conditions, celles de nos résines sont encadrées par les données de la littérature, que se soit vinylester [10, 12, 18] ou époxy [11, 13, 14, 19]. **Ces derniers résultats tendent à confirmer que les différences sensibles observées par rapport aux données de la littérature s'expliquent par la faible porosité de nos systèmes à taux de fibres équivalents, et les très bonnes propriétés d'adhésion fibre/matrice.**

Par ailleurs, le calcul de la fraction de volume libre par la modélisation équivalence temps-température des données DMA (*Cf. § III.A.1.2..2. Modélisation à partir des essais multifréquences*) donne la valeur la plus importante pour le composite vinylester, alors qu'il présente la quantité d'eau absorbée la plus faible. La diffusion des molécules d'eau au sein du réseau ne peut donc être associée uniquement au volume libre. L'approche interactionnelle est donc privilégiée par rapport à l'approche volumique, ou même structurale dont le calcul d'hydrophilie suppose de nombreuses hypothèses simplificatrices rendant l'exploitation délicate (*Cf. § II.B.1.4. Hydrophilie théorique des prépolymères*). Le classement de l'hydrophilie des réseaux donné dans la littérature [20] est néanmoins respecté pour le système vinylester qui se trouve être le moins hydrophile avec la plus faible prise en eau. **Pour les systèmes époxy, les masses à saturation sont très proches malgré leur Tg éloignées.** Bellenger & al [21] a conclu que l'absorption d'eau est essentiellement liée à la concentration des structures polaires mais diminue aussi avec l'étendue des liaisons hydrogène intermoléculaires. Tcharkhtchi & al. [22] supposent que **la diffusion n'est pas fortement influencée par la mobilité moléculaire si la vitesse de dissociation du complexe eau/polymère est plus lente que la diffusion de l'eau. Cela pourrait expliquer, dans notre cas, la similitude de nos deux systèmes époxy/amine de Tg éloignée, vis-à-vis de l'absorption d'eau.**

Les conditions de vieillissement influent sur les propriétés de sorption. L'influence de la température et de l'hygrométrie sur la cinétique de sorption a été estimée [23]. Les coefficients de diffusion sont généralement thermiquement activés suivant une relation d'Arrhenius $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$, quand la masse à saturation est fonction des conditions d'humidité relative ($M = (HR)^a$) [24, 25]. Dans notre cas, on a effectivement des coefficients de diffusion proches dans les deux conditions pour une même température et un taux à saturation nettement plus important dans les conditions d'immersion.

L'histoire (hydro)thermique de l'échantillon et l'architecture du réseau peuvent également influencer les propriétés de sorption. Des études spécifiques sur ces derniers paramètres ont été menées :

❖ *Influence de l'histoire (hydro)thermique des échantillons*

Le conditionnement avant vieillissement des échantillons est important car une quantité d'eau est présente du fait de leur élaboration sous air et à différentes températures [26]. Certains préfèrent sécher leurs échantillons [23, 27], d'autres les placent directement en enceinte, se rapprochant ainsi des conditions réelles pour des systèmes à Tg maximale [28]. Notre choix a été de ne pas étuver les éprouvettes, la norme ne le mentionnant pas et la littérature le précisant rarement. De plus, on a pu voir dans le chapitre II (Cf. § II.B.1. Résines) que la cuisson est primordiale, notamment vis-à-vis du vieillissement [29, 30].

❖ *Influence de l'architecture du réseau sur les caractéristiques de sorption*

Sur quatre types de réseaux époxy-diamine post-cuits, Halary [19] a étudié l'influence de la densité de réticulation et de la rigidité des mailles sur les caractéristiques de sorption à 100°C en atmosphère de vapeur saturante (Tableau IV-2).

Type de réseau	Durcisseur	Nombre de motifs diamine (mol.dm ³)	Tg initiale (°C)	M (%)	D (10 ⁹ cm ² .s ⁻¹)
Dense Mailles amine rigides	Diaminodiphényl méthane	1,33	184	3,1	170
Lâche Mailles amine rigides	Diaminodiphényl méthane (40%) + aniline (60%)	0,54	118	2,7	91
Dense Mailles amine flexibles	Hexaméthylène diamine	1,42	121	3,1	102
Lâche Mailles amine flexibles	Hexaméthylène diamine (40%) + hexylamine (60%)	0,52	64	2,7	14

Tableau IV-2 : Teneur en eau M des différents réseaux équilibrés à 100°C [19]

Il précise que les réseaux « lâches » (de densité de réticulation plus faible) absorbent l'eau plus lentement (coefficient de diffusion plus faible) que des réseaux fortement réticulés. Mais la masse d'eau à saturation ne dépend ni de la flexibilité des chaînes ni vraiment de la densité de réticulation. Ce dernier résultat est en accord avec les travaux de Bellenger & al [21], montrant que **la reprise d'eau n'est pas déterminée par la température de transition vitreuse**. Ceci est cohérent avec nos deux systèmes époxy de basse et haute Tg, de paramètres de sorption similaires. D'autres études [31] ont été menées mais les choix pour modifier les structures ont eu d'autres effets comme les changements de polarité et d'affinité de la résine

avec l'eau. Zinck [32] a regroupé les paramètres pertinents sur l'influence de l'architecture des réseaux polyépoxydes dans un tableau présenté ci-après (*Tableau IV-3*).

<i>Vieillessement physique</i>	M ↓	D ↓
<i>Stœchiométrie amine/époxyde</i>	M ↑	D ↓
<i>Rigidité des mailles</i>	M ↔	D ↑
<i>Densité de réticulation</i>	M ↑	D ↔ (*)

(*) Etude réalisée sur un même matériau

Tableau IV-3 : Influence de l'architecture des réseaux polyépoxydes sur les caractéristiques de sorption [32]

IV.A.1.2. Régime transitoire

Dans le cas particulier du vieillissement humide à 85%HR sur les composites, nous nous sommes focalisés sur le régime transitoire. Des relevés sont effectués lors de la prise eau jusqu'au palier de saturation. En effet, grâce à la détermination de la cinétique d'absorption, il est possible de planifier les relevés pour chaque épaisseur dans la phase transitoire. Selon la norme, le palier de saturation (t_{sat}) est atteint dès la première semaine pour le composite vinylester, et au bout de 15 jours pour les deux composites époxy (*Figure IV-2*). On a donc choisi trois prélèvements: deux dans la montée (t_1 , t_2) à environ 50 et 75% de la prise en eau respectivement, et un juste à la saturation (t_3). Afin de suivre la réversibilité des effets, le relevé au début du palier de saturation est doublé pour une désorption en étuve sous vide à 40°C pendant 168h (t_3 désorbé). Les données recueillies sont comparées à celles des différents temps à saturation soit 5, 8 et 16 semaines.

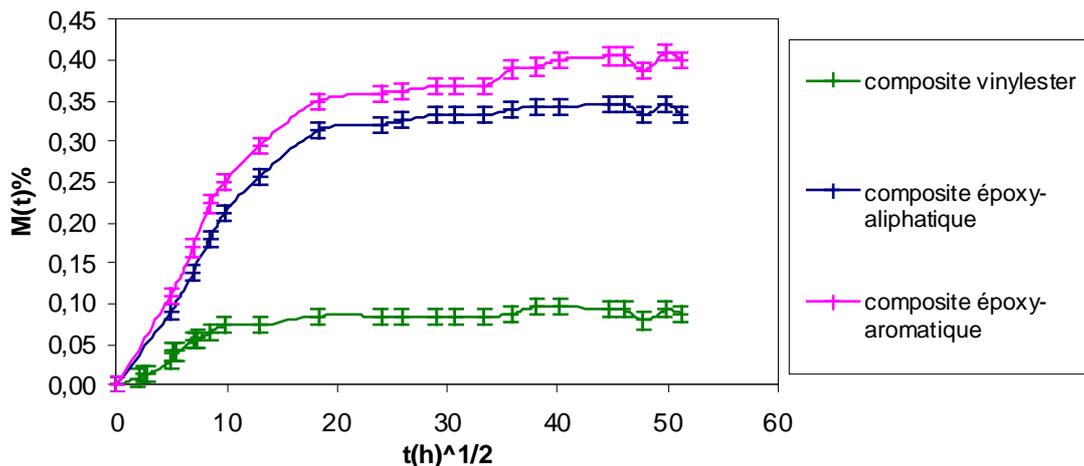


Figure IV-2 : Courbes d'absorption des éprouvettes composites pilotes en enceinte climatique (85%HR et 70°C)

IV.A.1.2.1. Chronologie des prélèvements

Bunsell [23] a étudié l'influence de l'épaisseur des plaques sur la cinétique de sorption dans le cas de composites UD verre/époxy-amine chargés à 45% vol. réalisés par enroulement filamentaire (Figure IV-3). Il n'observe pas de palier de saturation mais une augmentation continue de la prise de masse du fait des dégradations irréversibles (fissurations, hydrolyse) selon l'épaisseur.

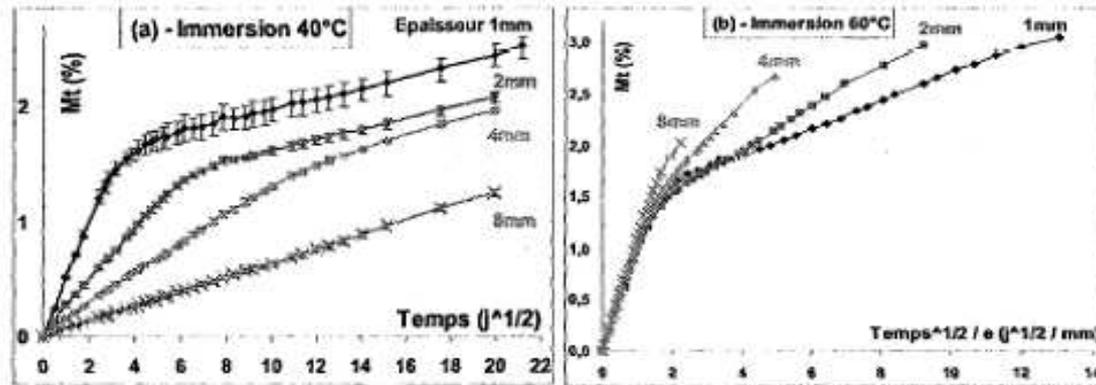


Figure IV-3 : Courbes d'absorption de plaques de différentes épaisseurs en immersion à 40°C et 60°C [23]

Cependant, Halary [19] montre sur des réseaux époxy que **les masses à saturation sont indépendantes de l'épaisseur des plaques, dans le cas où on n'observe pas des dégradations irréversibles qui accélèreraient la prise en masse**. La masse à saturation traduit ainsi bien un gonflement à l'équilibre, sans hétérogénéité entre le cœur et la surface.

L'épaisseur doit donc être prise en compte lors de la cinétique. Il est possible de prendre en compte les dimensions des plaques pour ajuster la cinétique d'absorption, représentée par (Équation IV- 2) :

$$\text{Équation IV-2 : } \frac{M(t)}{M_s} = f\left(\frac{\sqrt{t}}{\chi \cdot e}\right)$$

où e l'épaisseur de l'échantillon et $\chi=1+e/L+e/l$ avec L et l la longueur et largeur des plaques. χ est le facteur correctif tenant compte des effets de bords, valable pour les premiers temps de diffusion (partie linéaire de la courbe d'absorption relative) (Tableau IV-4).

Épaisseurs	2mm		3mm	
	Dimensions des plaques exposées (mm*mm)	75*75	100*100	210*140
χ	1.053	1.040	1.036	1.038

Tableau IV-4 : Facteur correctif de la cinétique χ

L'absorption d'eau pour des échantillons de dimensions voisines peut être ainsi comparée. Pour des raisons pratiques, nous avons choisi de sélectionner les temps d'exposition uniquement selon l'épaisseur des plaques. En effet, les changements de dimension des plaques de même épaisseur n'introduisent que des décalages de quelques heures. Le tableau suivant (*Tableau IV-5*) résume pour chaque relevé les temps d'exposition de chaque système. Les plaques ont été pesées à chaque prélèvement pour vérifier leur état. Les mesures suivent bien la cinétique préalablement déterminée.

		t_1	t_2	$t_3=t_{sat}$	t_{sat}	t_{sat}	t_{sat}
Vinylester							
Temps (h)	2mm	24	72	168	712	1282	2626
	3mm	54	167	384			
M (%)	2mm	0,055(±0,006)	0,095(±0,002)	0,105(±0,005)	0,084(±0,005)	0,087(±0,007)	0,088
	3mm	0,057(±0,001)	0,097(±0,004)	0,100(±0,006)			
Epoxy-aliphatique							
Temps (h)	2mm	72	336	672	840	1282	2626
	3mm	168	756	1512	1896		
M (%)	2mm	0,161(±0,003)	0,25(±0,01)	0,28(±0,01)	0,264(±0,001)	0,339(±0,001)	0,333
	3mm	0,174(±0,001)	0,31(±0,03)	0,33(±0,03)	0,36(±0,07)		
Epoxy-aromatique							
Temps (h)	2mm	72	336	672	840	1282	2626
	3mm	168	756	1512	1896		
M (%)	2mm	0,158(±0,004)	0,223(±0,003)	0,24(±0,01)	0,245(±0,007)	0,389(±0,002)	0,401
	3mm	0,148(±0,008)	0,24(±0,02)	0,282(±0,007)	0,288(±0,005)		

Tableau IV-5 : Données cinétiques de chaque composites pour les deux épaisseurs

IV.A.1.2.2. Profil de diffusion en eau dans l'épaisseur

Au cours de la prise en eau dans la montée au palier de saturation, il est vraisemblable que l'on ait un gradient en concentration d'eau dans l'épaisseur des plaques dans la cas d'une diffusion symétrique. Afin de vérifier cela, nous réalisons une simulation de la diffusion dans un cas simple à une dimension (1D). La démarche consiste à suivre la cinétique d'absorption globale à partir d'un état initial connu, le plus souvent l'état sec. Les paramètres à mentionner pour le calcul sont les suivants :

- l'épaisseur de la pièce, paramètre géométrique qui a une influence directe sur la cinétique de vieillissement jusqu'à saturation, soit dans notre cas 2 et 3 mm,
- les conditions aux limites, c'est-à-dire en terme de vieillissement, les conditions de température et d'humidité relative imposées, soit 70°C et 85%HR,

- les paramètres inhérents au matériau, son coefficient de diffusion D et la masse à saturation susceptible d'être atteinte M_s (Tableau IV-1) ainsi que son modèle de diffusion. Dans notre cas, nous considérerons la loi de Fick implantée dans le code de calcul.

A l'aide du logiciel de code de calcul ABAQUS, différentes visualisations des résultats sont possibles à un temps t d'exposition : soit une carte de la variable humidité en tout point de la plaque (Figure IV-4), soit un profil d'eau dans l'épaisseur (Figure IV-5). Ainsi, pour chaque relevé à un temps de vieillissement, nous avons une estimation du gradient en eau en tout point de l'épaisseur de la plaque.

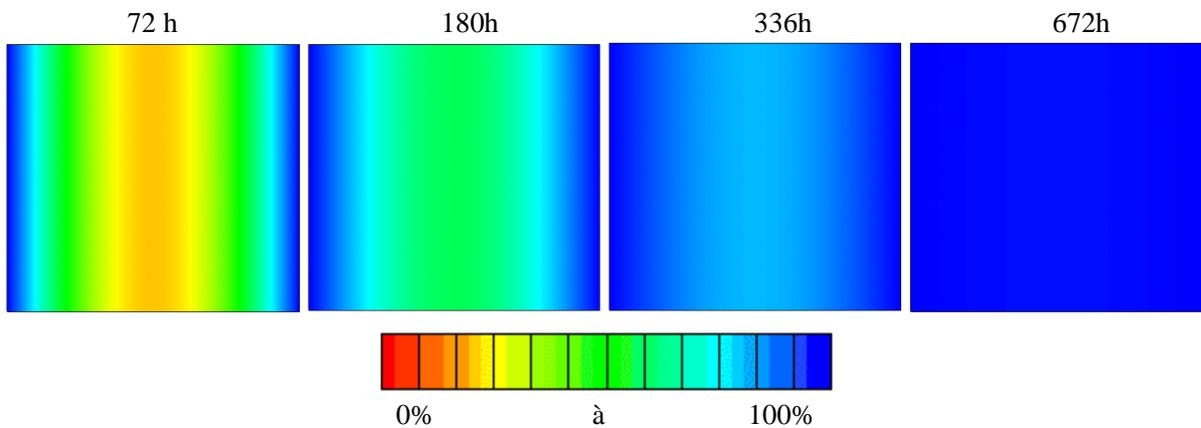


Figure IV-4 : Carte d'humidité à différentes durées de vieillissement correspondant à différents temps d'exposition à 85% HR et 70°C pour le composite époxy-aliphatique

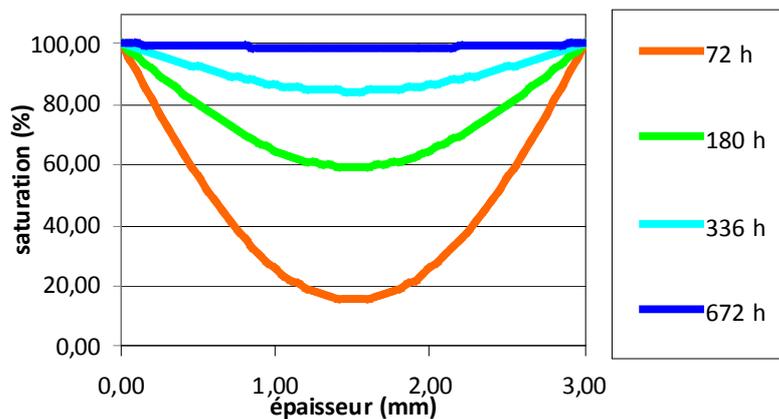


Figure IV-5 : Profils en eau à travers l'épaisseur (3 mm) pour différents temps d'exposition du composite époxy-aliphatique à 85% HR et 70°C

Les figures précédentes représentent le gradient de concentration en eau dans le régime transitoire obtenu à partir des données sur le composite époxy-aliphatique mais il en est de même pour les composites époxy-aromatique et vinylester. Les zones périphériques atteignent rapidement un niveau de saturation.

IV.A.2. Vieillessement thermique

Pour découpler l'effet de la température de celui de l'eau, un vieillissement purement thermique à la même température a été mené. Le suivi gravimétrique des plaques en atmosphère sèche à 70°C a été donc effectué sur tous les systèmes. On observe une perte de masse sur 225 heures, soit environ 10 jours, avant d'atteindre un palier d'équilibre pour tous les systèmes composites et résines à l'exception de la résine vinylester pour laquelle le palier est atteint vers 81 heures (5 jours) (*Figure IV-6*). Cette perte de masse correspond principalement à la désorption d'une fraction d'eau initialement présente, accentuée par l'évaporation du solvant styrène résiduel pour la résine vinylester. L'analyse calorimétrique de la résine vinylester avait révélé un endotherme important à l'état initial, signe d'un phénomène d'évaporation de solvant (*Cf. § III.A.1.3. Discussion de l'évolution de la mobilité moléculaire*) qui se traduit sur la cinétique de désorption.

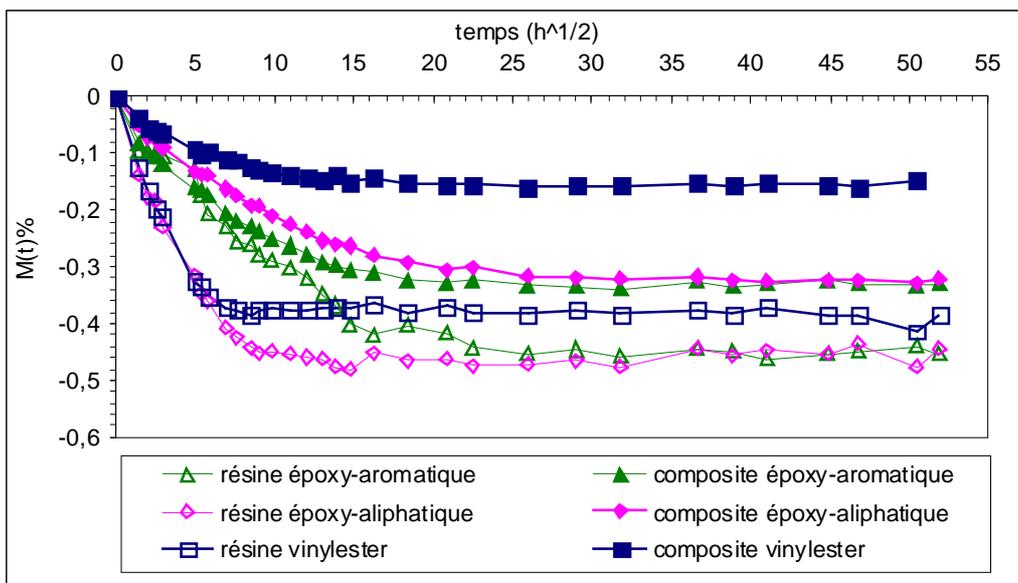


Figure IV-6 : Données gravimétriques des trois systèmes à 70°C

Le tableau suivant (*Tableau IV-6*) regroupe les différentes données cinétiques dans ces conditions de vieillissement purement thermique : la perte de masse à l'équilibre M_{eq} et le coefficient de diffusion D calculés par approximations aux temps extrêmes de la loi de Fick. Les coefficients de diffusion sont différents entre l'absorption et la désorption du fait que notre état initial n'est pas un état de référence connu mais présente une fraction d'eau initiale qui a une incidence sur la valeur de D mais aussi M_s . **Les pertes de masses à 70°C sont du même ordre de grandeur que celles de la prise en eau dans des conditions d'humidité de 85%HR à la même température pour les composites époxy, et sont**

multipliées presque par deux pour le composite vinylester. Le coefficient de diffusion lors de la désorption est plus rigoureux du fait de l'état sec connu.

	Vinylester	Epoxy-aliphatique	Epoxy-aromatique
Résines			
M _{éq} (%)	-0,38(±0,01)	-0,46(±0,01)	-0,46(±0,02)
D (cm ² /s)	9,2.10 ⁻⁶	5,9.10 ⁻⁶	1,6.10 ⁻⁶
Composites			
M _{éq} (%)	-0,16(±0,01)	-0,32(±0,01)	-0,34(±0,01)
D (cm ² /s)	1,9.10 ⁻⁶	1,5.10 ⁻⁶	1,5.10 ⁻⁶

Tableau IV-6 : Données cinétiques calculées du vieillissement thermique à 70°C

IV.A.3. Modélisation de la diffusion de l'eau

IV.A.3.1. Prédiction des paramètres de diffusion

En supposant une relation directe entre la prise en masse de la matrice polymère seule et celle du composite associé, la masse à saturation du composite (M_s)_c peut être prédite à partir de la masse à saturation de la résine (M_s)_m. Cela peut se faire simplement en multipliant cette masse par la fraction massique de matrice, éventuellement pondérée du rapport des masses volumiques (Équation IV- 3) [12].

$$\text{Équation IV-3 : } \frac{(M_s)_c}{(M_s)_m} = \frac{\rho_m}{\rho_c} (1 - \Phi_f)$$

où ρ_m et ρ_c sont les masses volumiques de la résine et du composite et Φ_f une fraction massique de fibres. Les valeurs de taux à saturation pour le composite sont alors sous-estimées de 10% en condition d'atmosphère humide à 85%HR, et d'environ 30% en immersion si l'on se réfère à l'équation précédente. Par un simple rapport à la fraction massique de résine, la prise en eau à 85%HR est surestimée de plus de 50% pour les composites vinylester et époxy-aliphatique, et de 35% pour le composite époxy-aromatique. Pour l'immersion, la surestimation de Ms est plus faible. L'interface n'est pas un chemin préférentiel de diffusion. En ce qui concerne le vieillissement thermique, on sous-estime la désorption du composite quel que soit le calcul.

De même, le coefficient de diffusion du composite D_c (radial) peut être alors déterminé à partir de celui de la résine D_m comme suit (Équation IV-4) [33].

$$\text{Équation IV-4 : } D_c = (1 - 2\sqrt{\frac{\Phi_f}{\pi}}) D_m$$

Ainsi, le coefficient de diffusion du composite calculé donne une valeur inférieure au coefficient mesuré expérimentalement. Cette différence, qui provient d'**une plus grande vitesse de pénétration de l'eau dans les composites, est une indication de mécanismes propres aux composites.**

Le tableau suivant reprend les estimations et écarts aux données expérimentales pour chaque paramètre (Tableau IV-7).

	(M _s) _c expérience	(M _s) _m expérience	(M _s) _c calculé	Écart	(M _s) _c [*] calculé	Écart	D _m expérience	D _c expérience	D _c calculé
%						cm ² /s			
VH 85%HR à 70°C									
Vinylester	0,09	0,49	0,14	56	0,08	-11	1,4E-5	5,0E-6	5,9E-7
Époxy-aliphatique	0,34	1,73	0,52	53	0,32	-6	2,6E-6	2,3E-6	1,5E-7
Époxy-aromatique	0,39	1,6	0,53	35	0,34	-13	5,6E-6	2,1E-6	4,3E-7
VH Immersion à 70°C									
Vinylester	0,17	0,81	0,23	33	0,13	-22	1,7E-5	4,4E-6	7,3E-7
Époxy-aliphatique	0,64	2,32	0,70	9	0,43	-33	3,4E-6	2,0E-6	1,9E-7
Époxy-aromatique	0,53	1,78	0,59	11	0,38	-29	4,0E-6	2,4E-6	3,0E-7
VT à 70°C									
Vinylester	-0,16	-0,38	-0,11	-31	-0,06	-62	9,2E-6	1,9E-6	3,9E-7
Époxy-aliphatique	-0,32	-0,46	-0,14	-56	-0,09	-72	5,9E-6	1,5E-6	3,3E-7
Epoxy-aromatique	-0,34	-0,46	-0,15	-56	-0,10	-70	1,6E-6	1,5E-6	1,2E-7
$(M_s)_c \text{ calculé} = (M_s)_m \text{ expérience} \times (1 - \Phi_f)$									
$(M_s)_c \text{ calculé}^* = (\rho_m/\rho_c) \times (M_s)_m \text{ expérience} \times (1 - \Phi_f)$									
$D_c \text{ calculé} = (1 - 2\sqrt{\Phi/\pi}) D_m$									

Tableau IV-7 : Valeurs calculées des caractéristiques de sorption des composites à partir de celles sur la résine pure

Les valeurs prédites pour un composite UD vinylester/fibres de verre E (62 % mass.) pondérées des masses volumiques, sont significativement inférieures (de 5 à 6 fois) aux valeurs expérimentales du fait de l'activation des dommages à l'interface [12]. Pour nos systèmes, le taux à saturation et le coefficient de diffusion calculés de cette manière ne sont que très légèrement inférieurs (de 5 à 30%) aux valeurs expérimentales. L'interface est donc protégée. Dufresne et Lacabanne [34] ont montré que les ensimages améliorent la protection face aux dommages causés par l'eau à l'interface. En effet, Jensen et al [35] ont

observé que le coefficient de prise en masse à saturation d'un composite époxy/verre-E est plus faible avec un renfort ensimé qu'avec des fibres non traitées. De plus, il diffère selon l'agent de couplage employé. Ils ont conclu que la perméabilité et la mobilité des segments de chaînes à l'interphase diminuent pour un composite dont les fibres sont traitées par un silane multifonctionnel tel que γ -APS. La fonctionnalité de l'agent silane doit en effet être considérée. Dans notre cas, l'ensimage comprend deux agents silane, un aminosilane polyfonctionnel (PZS) et un méthacrylsilane (MPS). Les fonctionnalités du premier lui permettent de réagir avec la matrice époxy par l'intermédiaire des amines primaires et secondaires. Le second réagit par ses insaturations avec le motif vinyl. Cela confère une très bonne protection à l'interface. Cependant, l'interphase dans des zones inter-agrégats des composites renforcés de fibres ensimées, montrent une T_g inférieure à celle de la matrice en masse, au-delà des 500 nm (*Cf. § III.A.2.3. Analyse locale du réseau*). La protection supposée par le réseau matriciel serait dans ce cas là effective en dessous de 500nm. En effet, le composite vinylester présente l'interphase la plus étendue pour une prise en eau la plus faible. Cette faible prise en eau peut également s'expliquer par le fait que ce composite possède la porosité la plus faible et la matrice la moins hydrophile. De plus, l'agent couplant compatible MPS utilisé dans la formulation de l'ensimage confère au composite de bonnes propriétés interfaciales (*Cf. § II.B.4. Propriétés mécaniques*).

Dans tous les cas, les composites sont peu perméables à l'eau du fait principalement de leur porosité très faible et de leur interface bien protégée par un ensimage adapté aux résines.

IV.A.3.2. Modèles cinétiques

Il est intéressant de confronter plusieurs modèles cinétiques. Le modèle d'interface diffusive [36] simulant le cheminement préférentiel de l'eau le long des interfaces fibres/matrice n'a pas lieu d'être développé dans notre cas. En effet, les modèles prédictifs de la masse à saturation du composite se rapportant à la fraction de matrice à partir des données sur la résine seule surestiment les données expérimentales. Dans notre cas, il n'existe pas de décohésions interfaciales accélérant le processus d'absorption.

Chateauminois & al [37] ont identifié deux étapes distinctes pendant le vieillissement hydrothermique de composites époxy/fibres de verre. L'étape initiale fickienne associée à la plastification est liée à la diffusion de l'eau dans le réseau époxy. Lorsque des déviations interviennent, elles sont corrélées à des ruptures interfaciales ou des changements morphologiques. Cette prise en eau non-fickienne augmente avec la température d'immersion. Dewimille [38] avait aussi montré qu'une dégradation irréversible se produisait à haute température sur des composites UD époxy/fibres de verre immergés. Kasturiarachchi & al [39] ont, eux aussi, observé le même comportement pour un stratifié époxy/verre unidirectionnel lors d'un vieillissement hydrothermique à 95%HR et à 80°C. La prise en eau suit initialement les lois de Fick,

mais des déviations apparaissent, pouvant s'expliquer par les interactions entre l'eau et l'agent durcisseur. Différentes origines sont évoquées pour cette absorption d'eau continue rapportée par de nombreux auteurs. **Un modèle de diffusion développé par Carter & Kibler [40], appelé modèle de Langmuir** en raison de similitudes avec les isothermes d'adsorption, a été développé suite à l'inadéquation du modèle de Fick aux temps longs. Ils suggèrent un système à deux phases, une phase libre dans laquelle l'eau diffuse et une phase liée dans laquelle l'eau est piégée. Cette modélisation **permet un meilleur ajustement en introduisant deux paramètres supplémentaires par rapport à une simple loi fickienne**. Elle a été appliquée avec succès pour expliquer la pénétration de l'eau sous condition d'immersion à 60°C pour des composites et résines vinylestères [41] ou époxy [27, 42]. Ce modèle de Langmuir convient parfaitement à nos systèmes composites comme aux résines, dans des conditions de 85%HR ou d'immersion. Une représentation est donnée à titre d'exemple sur le composite viny-lester immergé à 70°C (*Figure IV-7*). Les modélisations des autres systèmes sont placées en annexe (*Cf. Annexe 7 : Modélisation Fick et Langmuir*).

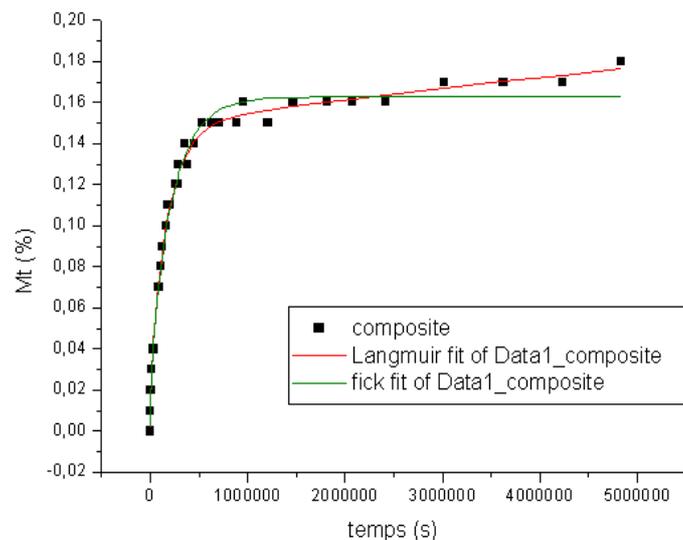


Figure IV-7 : Courbes d'absorption modélisées suivant les lois de Langmuir et Fick — Exemple du composite viny-lester en immersion

A l'aide du logiciel MicrocalTM Origin 6.0, nous avons pu déterminer les paramètres de modélisation selon les lois de Fick et Langmuir, itérées jusqu'à l'ordre n=10. Le tableau suivant (*Tableau IV-8*) regroupe les différentes données cinétiques dans les deux conditions de vieillissement.

Modélisation	85%HR						Immersion					
	Epoxy-aliphatique		Vinylester		Epoxy-aromatique		Epoxy-aliphatique		Vinylester		Epoxy-aromatique	
	résine	UD	résine	UD	résine	UD	résine	UD	résine	UD	résine	UD
Fick												
D_{Fick} (cm ² /s)	3,7E-08	3,3E-08	2,5E-07	5,3E-08	8,3E-08	3,5E-08	6,0E-08	3,1E-08	2,0E-07	7,0E-08	7,7E-08	4,0E-08
M_s (%)	1,73	0,34	0,47	0,09	1,59	0,39	2,29	0,60	0,86	0,16	1,67	0,48
R^2	0,950	0,994	0,995	0,974	0,973	0,981	0,999	0,995	0,740	0,988	0,993	0,992
Langmuir												
D_{Langmuir} (cm ² /s)	8,7E-08	4,3E-08	4,0E-07	3,8E-08	1,2E-07	4,9E-08	2,6E-06	4,7E-08	endommagement osmotique	8,6E-08	9,6E-08	5,6E-08
β	3,2E-07	6,6E-07	9,2E-06	3,3E-06	1,7E-07	2,1E-07	3,6E-06	7,1E-08		6,5E-08	5,1E-07	8,9E-08
γ	1,8E-07	1,5E-07	5,5E-06	9,3E-06	4,2E-08	5,7E-07	1,0E-05	3,5E-08		4,4E-08	9,7E-08	7,6E-08
M_s (%)	1,89	0,34	0,48	0,09	1,76	0,42	2,28	0,63		0,25	1,79	0,76
R^2	0,999	0,996	0,997	0,980	0,998	0,996	1,000	0,998		0,995	0,998	0,999

Tableau IV-8 : Masse à saturation et coefficient de diffusion à 70°C en immersion ou à 85%HR

Cette approche à deux phases en équilibre décrit bien nos systèmes, et peut expliquer le comportement de nos matériaux vis-à-vis de l'eau au cours du temps. **L'hypothèse de la présence de deux types d'eau semble se vérifier par les données cinétiques.** Popineau et al. [42] ont considéré séparément les contributions de chaque phase dans la modélisation. Ainsi, ils montrent par déconvolution que la phase dite « libre » correspond aux premiers temps du vieillissement atteignant rapidement l'équilibre, et que les temps plus longs semblent correspondre à la phase dite « liée ». La contribution de chaque phase est donnée par les équations suivantes qui font référence à la phase mobile (Équation IV-5) et la phase liée (Équation IV-6).

$$\text{Équation IV-5 : } \left(\frac{M(t)}{M_s} \right)_{\text{phase mobile}} = \frac{\beta}{\gamma + \beta} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D t}{h^2}} \right)$$

$$\text{Équation IV-6 : } \left(\frac{M(t)}{M_s} \right)_{\text{phase liée}} = \frac{\gamma \beta}{\gamma + \beta} e^{-\beta t} \left(\frac{1}{\beta} (e^{-\beta t} - 1) - \frac{8}{\pi^2 D} \left(e^{-\frac{\pi^2 D t}{h^2}} - 1 \right) \right)$$

où D est le coefficient de diffusion, h l'épaisseur des plaques, γ et β les probabilités respectives des molécules d'eau de se lier et de se libérer.

Nous avons utilisé ces dernières pour modéliser la prise d'eau dans le temps de chacune des phases. La phase dite « libre » correspond aux premiers temps du vieillissement atteignant rapidement l'équilibre. Les temps plus longs semblent correspondre à la phase dite « liée ». Cette approche s'applique à tous les systèmes, résine comme composite pour tous les vieillissements humides. Les courbes caractéristiques des modélisations sont données à titre d'exemple pour le composite vinylester immergé (Figure IV-8). Les courbes modélisées de la cinétique des autres systèmes suivent le même comportement (Cf. Annexe 7 : Modélisation de Popineau).

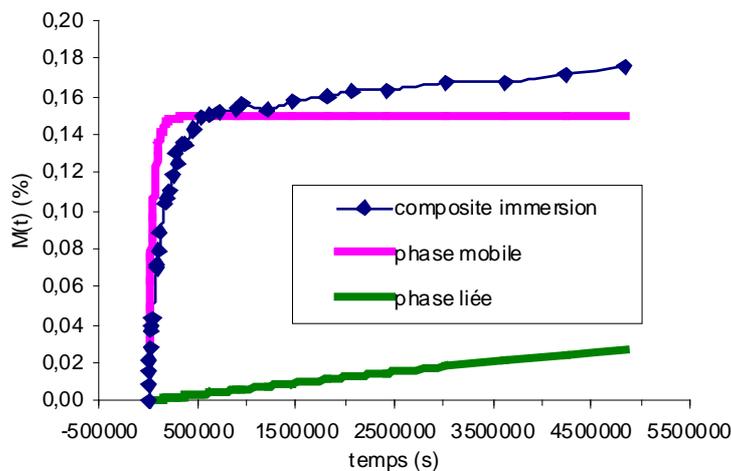


Figure IV-8 : Courbes cinétiques modélisées selon les équations de Popineau du composite vinylester en immersion

En recoupant le modèle de Langmuir avec les hypothèses d'interactions eau/polymère de Zhou et Lucas [43], on peut assimiler la phase « libre » à l'eau faiblement liée de type I, et la phase « liée » à l'eau fortement liée de type II. Ainsi, les molécules d'eau forment des liaisons simples (type I) dans les premiers temps, qui évoluent vers des liaisons multiples (type II) à saturation. De plus une étude de la littérature [19] précise que les réseaux « lâches » (de densité de réticulation plus faible absorbent l'eau plus lentement que des réseaux fortement réticulés. Ainsi l'eau liée de type II dont la cinétique est plus lente s'absorberait à l'interphase de plus grand mobilité moléculaire. Pour ce qui est des résines qui présentent la même cinétique, les molécules d'eau sont susceptibles de développer ce réseau secondaire dans les hétérogénéités de réticulation.

La prise en eau du composite doit être déterminée expérimentalement car on ne peut pas la prévoir précisément à partir des données de reprise d'humidité de la matrice seule. La mobilité moléculaire n'influence pas la prise en eau. La modélisation de la cinétique par le modèle de Langmuir à deux phases rend bien compte des évolutions expérimentales, et permet d'introduire une signification physique. Dans une approche interactionnelle, les effets physiques de l'eau liée type I et II, sont à préciser par l'évolution des propriétés présentées dans les paragraphes suivants aux différentes échelles.

IV.B.Effets macroscopiques du vieillissement

Les effets de l'absorption d'eau sont multiples et engendrent des réponses spécifiques des matériaux composites aux variations de température et d'humidité. Nous allons maintenant étudier ces réponses macroscopiques et les confronter à l'approche interactionnelle.

IV.B.1. Evolution superficielle

Des photos de la surface des plaques ont été prises à l'état initial et aux états vieillis. Les plaques de résines ainsi que celles des composites jaunissent plus ou moins intensément, mais aucun défaut de surface n'est apparu lors des vieillissements (*Cf. Annexe 8 : Observations visuelles*). **Le jaunissement peut être lié à l'apparition ou l'augmentation de groupements chromophores en extrême surface.** La coloration s'accroît avec l'augmentation de l'absorption.

En condition d'immersion, la résine vinylester développe préférentiellement sur une de ses faces, une croûte superficielle blanchâtre. Cette face non polie suinte lors du vieillissement. Elle correspond à la surface à l'air libre qui n'était pas en contact avec le moule lors de la réticulation. Elle

est donc le front de diffusion de solvant styrène. L'observation en parallèle des surfaces polie et non polie de la résine vinylester après huit semaines d'immersion à l'aide d'un microscope optique (MO) à différents grossissements confirme **l'évaporation du solvant par la présence de cloques** de différentes tailles plus ou moins profondes (Cf. *Annexe 9 : Vieillissement préférentiel superficiel*). Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) permettent d'estimer l'épaisseur de cette couche blanche autour de 40 à 50 μm (*Figure IV-9*) et de voir sa structure dégradée poreuse (*Figure IV-10*).

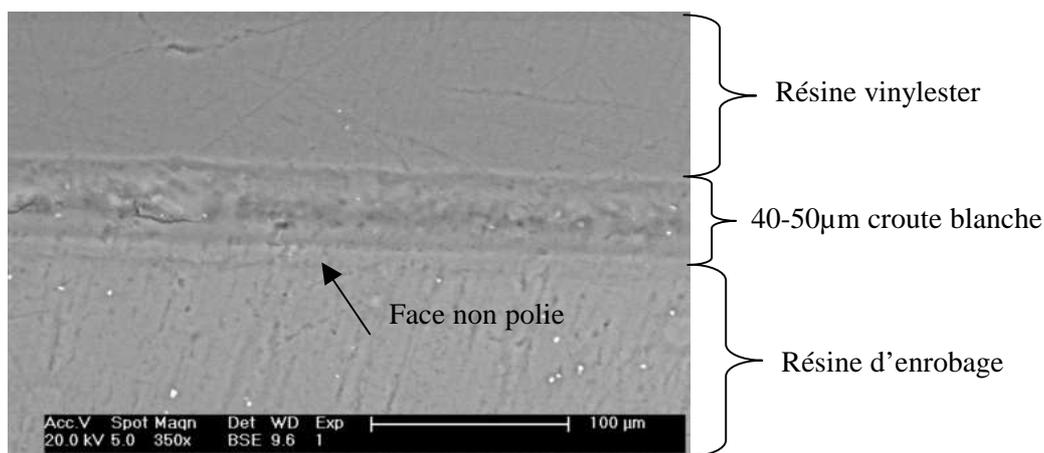


Figure IV-9 : Cliché MEB de la tranche de la résine vinylester

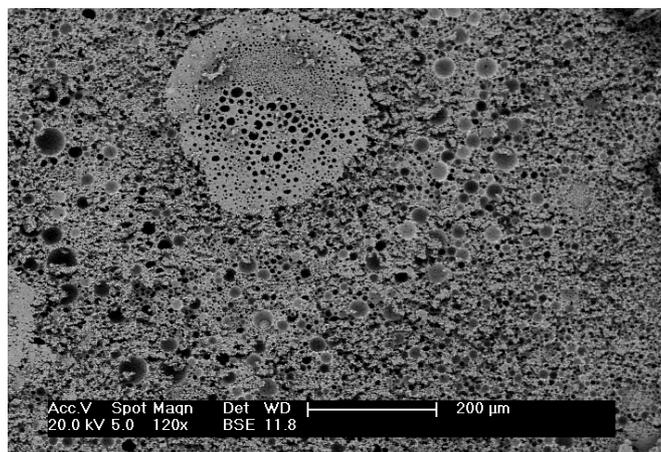


Figure IV-10 : Cliché MEB de la surface de la résine vinylester après l'érosion de quelques μm

IV.B.2. Influence sur la chimie de la matrice

La spectroscopie IR des composites et résines vieillis selon les différentes conditions ont été réalisés sur des copeaux de coupes microtomiques. Les groupements aromatiques du motif DGEBA dont les bandes d'absorption chimique se situent vers 1600 cm^{-1} , sont peu sensibles à l'action de l'eau puisque ces groupements sont peu polaires. Ce sont ces bandes que nous avons choisies comme référence (*). De nombreux sites (groupement hydroxyle, ester, éther, amine) sont susceptibles d'interagir avec l'eau par des liaisons hydrogène ou de Van der Waals, et provoquer des changements dans le spectre

d'absorption. **Les spectres des résines et composites ne révèlent pas de phénomène d'hydrolyse**, comme pouvait le laisser penser l'allure des cinétiques (*Figure IV-1*). L'intensité de la bande à 3500 cm^{-1} caractéristique des vibration O-H n'évolue pas du fait de la faible prise en eau des composites et de la résine vinylester. L'existence préalable de liaisons –OH dans les systèmes masque l'effet de l'eau adsorbée. Pour les résines époxy-aliphatique et aromatique immergées et à 85% HR (*Figure IV-11*), leurs prises en eau dépassent 1% et l'intensité de la bande caractéristique des liaisons O-H augmente. Pour ces résines, l'intensité des bandes vers 1250 cm^{-1} , correspondant aux vibrations des liaisons éther C-O-C, diminue car elles sont en interaction avec les molécules d'eau.

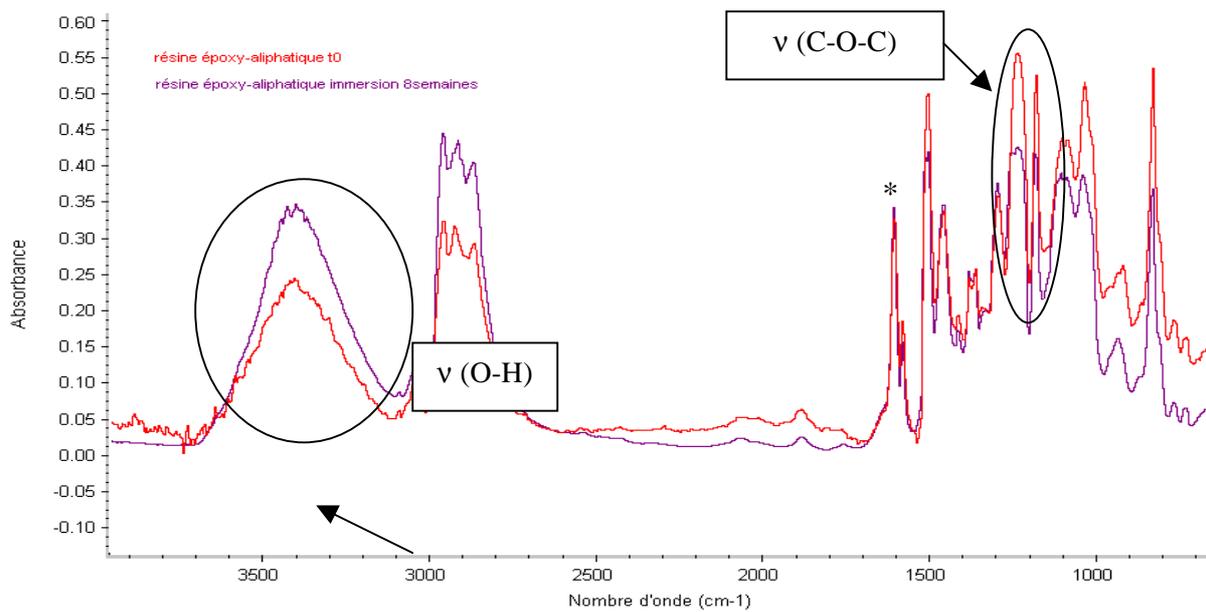


Figure IV-11 : Spectres IRTF de la résine époxy-aliphatique t_0 et t_{sat} immersion

L'étude des premiers microns de **la résine vinylester révèle une hydrolyse des fonctions esters** avec la diminution de la bande à 1700 cm^{-1} . Cette surface a en effet révélé une dégradation superficielle avec un cloquage certainement dû à l'évaporation du solvant résiduel styrène.

Les trois conditions pour **un phénomène d'endommagement osmotique** sont réunies: l'immersion, la dégradation superficielle libérant du styrène et les microvides en résultant. On peut émettre plusieurs hypothèses pour expliquer ce vieillissement préférentiel d'une des faces de la résine vinylester :

- une dépolymérisation est possible mais peu probable car elle rendrait la solution acide par le dégagement de l'acide (métha)acrylique [44] ou la déshydrochloruration du support en PVC utilisé pour maintenir nos éprouvettes sur la tranche. Or, la mesure du pH des fluides d'immersion révèle un pH alcalin (9) pour tous les systèmes, résines comme composites éliminant la lixiviation du verre.

L'exsudation des adjuvants utilisés dans la formulation du PVC commercial pourrait expliquer la basicité des solutions.

- il pourrait s'agir de la polymérisation anionique en milieu basique du styrène après son exsudation de la résine, mais l'analyse IR ne révèle pas les bandes caractéristiques du polystyrène.

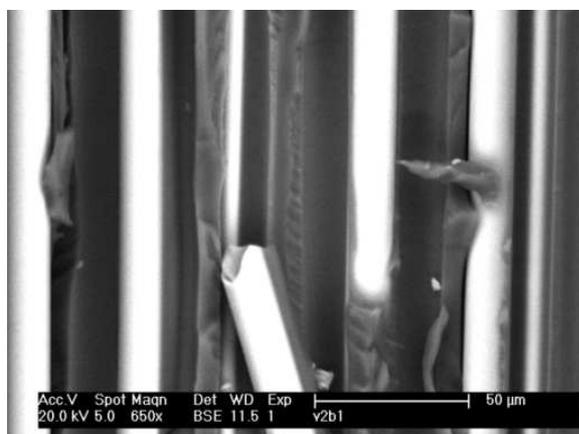
- **une sous-polymérisation en extrême surface** est l'hypothèse la plus probable. En effet, l'oxygène de l'air est reconnu comme étant un inhibiteur de polymérisation. Le problème associé à la polymérisation radicalaire de monomères qui ont des doubles liaisons C=C (acrylates, styrène et vinylester) sous air a été largement présenté [45-47] et fait l'objet de plusieurs études stratégiques pour réduire cette inhibition par l'introduction d'additifs [48-50]. **Cette polymérisation incomplète induit une stabilité moindre à l'hydrolyse et une susceptibilité accrue à la dégradation sous atmosphère humide de la résine vinylester.**

IV.B.3. Influence sur les propriétés mécaniques

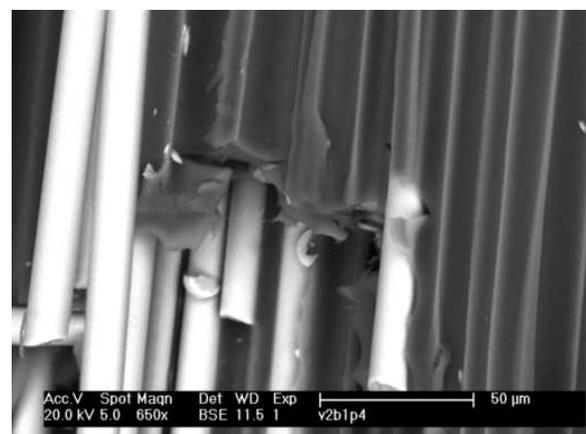
Du point de vue mécanique, le fait qu'il ne se crée pas de chemins de diffusion accélérant la prise en eau, confirme l'absence de décohésion à l'interface induite par les contraintes dues au gonflement de la matrice. Malgré la faible prise en eau, les conséquences sur les propriétés mécaniques ne sont pas négligeables, ce qui laisse penser que les contraintes fibres/matrice sont transmises différemment de l'état initial. Nous ciblons une sollicitation préférentielle de l'interface à travers les essais rapportés pour le vieillissement humide.

IV.B.3.1. Flexion

Les faciès de rupture après des essais mécaniques en flexion sens transverse ont été comparés entre l'état initial et les états vieillis. Les clichés MEB du composite vinylester à l'état initial et vieilli 8 semaines en immersion révèlent le même **mode de rupture : adhésif par déchaussement des fibres** (Figure IV-12). **La fraction volumique de fibres élevée est responsable de ce mode de rupture, le vieillissement ne faisant que l'accentuer.**



a) *t0 à l'état initial*



b) *tsat 8 semaines immergé*

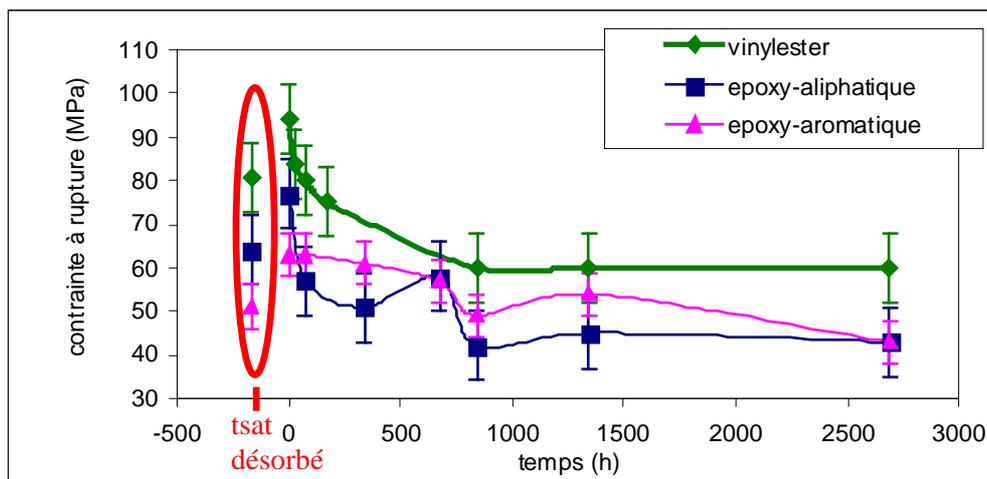
Figure IV-12 : Cliches MEB du faciès de rupture en flexion sens transverse pour le composite vinylester à l'état initial (a) et vieilli en immersion 8 semaines (b)

Les propriétés mécaniques en flexion trois points pour les résines et pour les composites sens transverse sont résumées (*Tableau IV-9*). En condition humide, on observe pour les résines époxy une augmentation de la contrainte à rupture avec une déformation à rupture qui diminue et un module constant aux incertitudes de mesures près. Pour les composites époxy, la contrainte à rupture chute, avec une déformation à rupture à rupture divisée presque par deux. Les composites sont donc fragilisés. De plus, leurs modules diminuent d'environ 8% après vieillissement à 85%HR et de 15% après immersion, signe d'une probable dégradation interfaciale. Pour le composite vinylester, on observe aussi une chute de la contrainte à rupture du composite, avec une flèche à rupture divisée par deux mais un module constant. Pour la résine vinylester, le comportement en flexion est différent. On observe une augmentation de la contrainte et de l'allongement à rupture pour les deux conditions de vieillissement humide. En condition sèche lors du vieillissement à 70°C, les systèmes époxy présentent une augmentation du module et de la contrainte à rupture et une diminution de l'allongement. Les propriétés du composite époxy-aromatique restent stables. Les propriétés en flexion du système vinylester montrent elles aussi un module plus élevé pour une contrainte et un allongement stables. C'est les effets de l'eau présente initialement qui une fois désorbée a eu pour effet de déplastifier le réseau se traduisant par une rigidification.

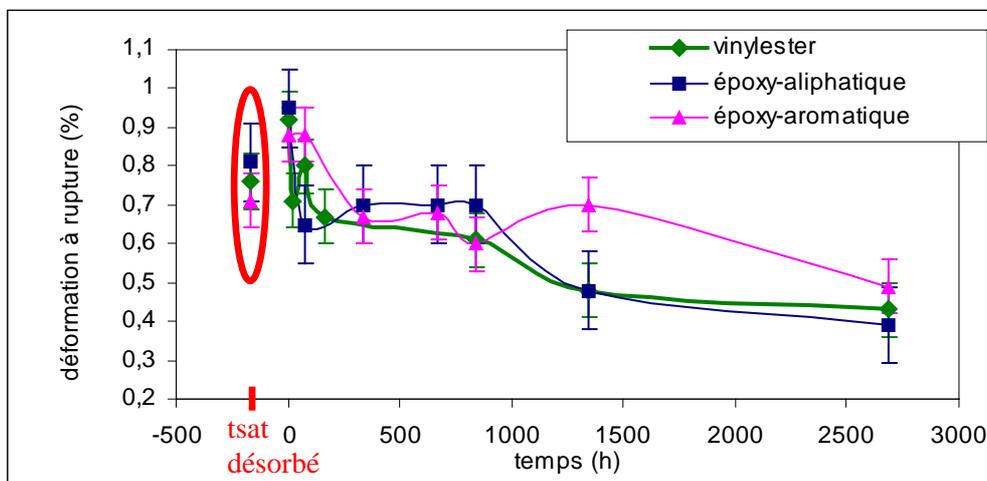
		Module (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
Vinylester				
résine	t ₀	2800 (±300)	60(±6)	2,0(±0,3)
	t _{sat} 85%HR, 8semaines	2800 (±100)	78(±9)	2,7(±0,3)
	t _{sat} 85%HR, 16semaines	3500 (±200)	74(±10)	1,9(±0,4)
	t _{sat} immersion, 8semaines	2800(±100)	64(±10)	2,1(±0,3)
	t 70°C, 8semaines	3200(±700)	63(±11)	1,8(±0,1)
	t 70°C, 16semaines	3200(±700)	63(±8)	1,7(±0,1)
composite	t ₀	10500 (±500)	98(±11)	1,0(±0,1)
	t _{sat} 85%HR, 8semaines	10700 (±800)	60(±4)	0,5(±0,1)
	t _{sat} 85%HR, 16semaines	12500 (±300)	60(±5)	0,43(±0,04)
	t _{sat} immersion, 8semaines	9100(±300)	35(±5)	0,3(±0,1)
	t 70°C, 8semaines	11600(±200)	96(±10)	0,8(±0,1)
	t 70°C, 16semaines	11000(±300)	104(±7)	0,90(±0,07)
Epoxy-aliphatique				
résine	t ₀	2700(±200)	90(±11)	12(±4)
	t _{sat} 85%HR, 8semaines	2600(±200)	120(±6)	8,3(±0,5)
	t _{sat} 85%HR, 16semaines	3100(±100)	125(±3)	7,7(±0,4)
	t _{sat} immersion, 8semaines	2500(±100)	103(±3)	9,1(±0,9)
	t 70°C, 8semaines	3100(±200)	120(±10)	8(±1)
	t 70°C, 16semaines	3100(±100)	126(±4)	7,8(±0,6)
composite	t ₀	9100(±300)	75(±4)	0,9(±0,1)
	t _{sat} 85%HR, 8semaines	8400(±300)	45(±8)	0,5(±0,1)
	t _{sat} 85%HR, 16semaines	9500(±400)	43(±7)	0,39(±0,06)
	t _{sat} immersion, 8semaines	7700(±200)	40(±5)	0,4(±0,1)
	t 70°C, 8semaines	9800(±200)	77(±8)	0,75(±0,09)
	t 70°C, 16semaines	9100(±300)	84(±6)	0,88(±0,06)
Epoxy-aromatique				
résine	t ₀	2400(±100)	115(±7)	8(±2)
	t _{sat} 85%HR, 8semaines	2300(±200)	87(±6)	4,1(±0,5)
	t _{sat} 85%HR, 16semaines	2500(±100)	71(±10)	2,9(±0,9)
	t _{sat} immersion, 8semaines	2500(±100)	103(±9)	5,3(±1,8)
	t 70°C, 8semaines	2900(±100)	135(±6)	7(±2)
	t 70°C, 16semaines	2800(±100)	135(±3)	8,0(±0,9)
composite	t ₀	7100(±300)	65(±3)	0,9(±0,1)
	t _{sat} 85%HR, 8semaines	6400(±200)	54(±3)	0,8(±0,1)
	t _{sat} 85%HR, 16semaines	7600(±100)	43(±6)	0,49(±0,07)
	t _{sat} immersion, 8semaines	6500(±100)	37(±3)	0,5(±0,1)
	t 70°C, 8semaines	6900(±800)	46(±9)	0,59(±0,07)
	t 70°C, 16semaines	7300(±200)	60(±2)	0,75(±0,05)

Tableau IV-9 : Propriétés en flexion pour la résine et pour le composite sens transverse

Les données du régime transitoire à 85% HR montrent que la chute des propriétés (contrainte et déformation à rupture) s'opère dès les premiers temps de vieillissement où les échantillons enregistrent la plus grande baisse. Les données sont placées dans un tableau en annexe qui résume les valeurs des propriétés mécaniques en flexion aux différents relevés (Cf. *Annexe 10 : Propriétés mécaniques*). Seule une représentation de la contrainte et de la déformation à rupture est donnée ici afin de mieux apprécier leur évolution (*Figure IV-13 (a) et (b)*). A 16 semaines à 85% HR, la perte est de 30 à 40% de la contrainte pour les composites, avec une flèche à rupture divisée par deux environ, alors que le module reste quasiment constant.



a) contrainte à rupture



b) déformation à rupture

Figure IV-13 : Evolution des propriétés en flexion sens transverse de chaque composite exposés à 85% HR et 70°C

Les propriétés des composites vieillis à saturation puis désorbés sont différentes de celles de l'état initial, avec une perte en moyenne de 20% (*Tableau IV-10*). Le composite époxy-aromatique présente la plus faible chute de propriétés mais aussi la plus faible irréversibilité. Quant au composite époxy-aliphatique, il enregistre la plus grande chute lors du vieillissement et c'est celui qui récupère le mieux

ses propriétés initiales. **Ces essais sollicitant préférentiellement l'interface, il apparaît que celle-ci est endommagée.**

	Vinylester	Epoxy-aliphatique	Epoxy-aromatique
Chute des propriétés (%)	39	43	34
Propriétés retrouvées après séchage (%)	83	85	78

Tableau IV-10 : Evolution des propriétés (contrainte à rupture) en flexion sens transverse des composites soumis à un vieillissement humide (85% HR et 70°C)

Il est intéressant de comparer la désorption du composite saturé (VH) à celle du composite vieilli thermiquement (VT) qui n'est due qu'à la fraction d'eau présente initialement. Ce dernier est soumis à l'effet de la température qui introduit un degré de mobilité par la relaxation des contraintes permettant à ses propriétés mécaniques de rester stables. En revanche, pour l'échantillon désorbé (VH) la perte de propriétés (contrainte et flèche à rupture pour un module constant) signifie que sa capacité de déformation est abaissée, les macromolécules étant alors sous contraintes, ne revenant pas dans leur état initial.

Les essais de flexion sens longitudinal sur le composite vinylester montrent un module et une contrainte à rupture légèrement décroissants pour une déformation à rupture croissante. Pour les composites époxy en revanche, les propriétés sont identiques quel que soit le temps d'exposition au vieillissement humide. Ces résultats sont obtenus dès les premiers stades du vieillissement, et l'échantillon désorbé enregistre le même comportement. Il est difficile d'établir la perte de propriétés, cependant le module est légèrement fléchissant et cette évolution est présente sur les deux épaisseurs testées pour le composite vinylester. Les tableaux reprenant les données des essais de flexion sens longitudinal pour chaque composite sont reportés en annexe (*Cf. Annexe 10 : Propriétés mécaniques*).

IV.B.3.2. Cisaillement interlaminaire

Le tableau reprenant les résultats des essais mécaniques en cisaillement interlaminaire (CIL) est annexé (*Cf. Annexe 10 : Propriétés mécaniques*), ces derniers sont représentés sur la figure suivante (*Figure IV-14*). L'allure de l'évolution de la résistance apparente au CIL à 85%HR est donnée (*Figure IV-15*).

REMARQUE. — Le mode de rupture étant identique à celui de l'état initial (déformation plastique), les valeurs de résistance au CIL sont données à titre comparatif.

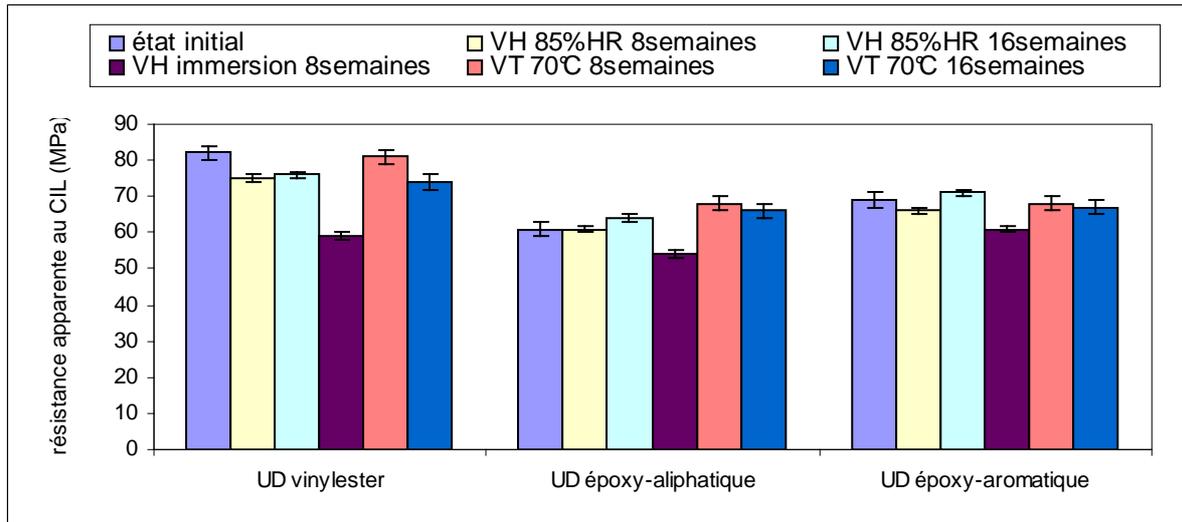


Figure IV-14 : Comparaison des données CIL

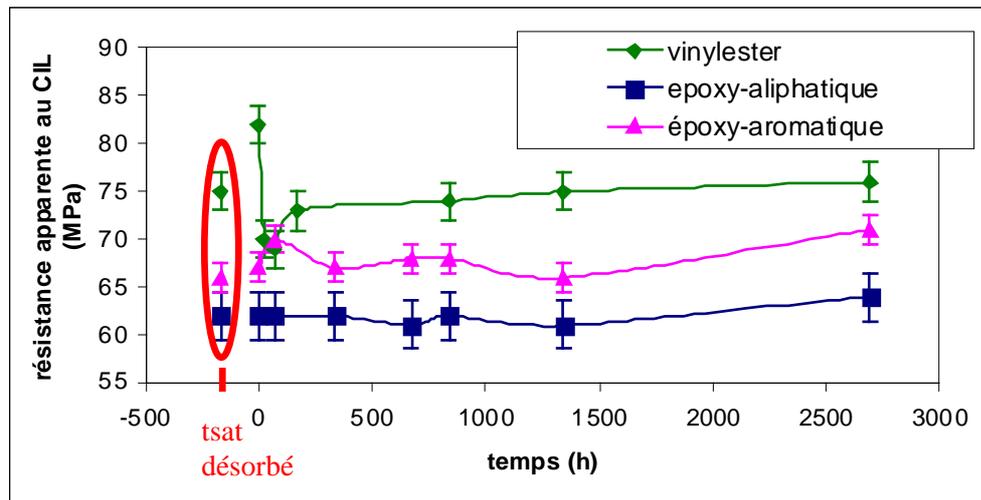


Figure IV-15 : Evolution de la résistance apparente au CIL pour chaque composite

Pour le composite vinylester, on observe une chute des propriétés dès le premier jour de vieillissement, et la tendance au cours du temps serait plutôt un retour vers les propriétés initiales, même si elles ne sont jamais retrouvées après désorption. Pour Le Lay et Hoarau [51] sur des composites vinylesters, les contraintes en flexion et en cisaillement diminuent de 40 à 50 %, ainsi que la flèche à la rupture entre l'état initial et les 1000h de vieillissement en immersion à 70°C pour un module de flexion n'évoluant pratiquement pas. Dans notre cas la résistance apparente au CIL ne diminue que de 9 %, reflétant donc une bonne qualité d'interface. Pour les composites époxy, la résistance au cisaillement interlaminaire est stable dans le temps et augmenterait à long terme pour 16 semaines d'exposition, signe d'un vieillissement de la matrice.

IV.B.3.3. Traction

Il est à noter pour les essais de traction sens L que la découpe « haltère » a été abandonnée pour les éprouvettes vieilles suite à la rupture entre les mors au niveau de la courbure de l'éprouvette. Les éprouvettes testées sens L pour les composites vieillis ont été découpées en parallélépipèdes de $150*10*3 \text{ mm}^3$ (Figure IV-16).

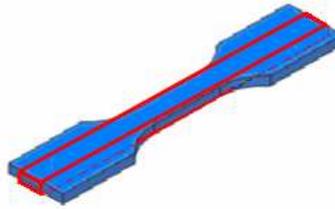


Figure IV-16 : Eprouvette vieillie testée sens L(—)

Le tableau (Tableau IV-11) résume les résultats des essais mécaniques en traction sens L réalisés à l'AIA-CP, et ceux sens T réalisés au laboratoire. Les propriétés en traction sens longitudinal pour le composite vinylester sont stables. On constate cependant que la contrainte et l'allongement en sollicitation sens transverse diminuent lors du vieillissement, preuve d'une fragilisation de la liaison interfaciale. Notons, pour ces essais sens transverse, la présence de défauts (stries) issus de la mise en œuvre, qui constituent des amorces de rupture. Pour les composites époxydiques, cette fragilisation est mise en évidence par la diminution de l'allongement à rupture pour une contrainte stable. La sollicitation sens longitudinal montre, à l'inverse, une chute de la contrainte pour un allongement relativement stable pour les composites époxy. Dans tous les cas, les effets du vieillissement ne se font pas ressentir sur les modules qui eux, restent stables.

	t0	t1	t2	t3 = t _{sat}	t _{sat} 5 semaines	t _{sat} désorbé
Vinylester	0	54	167	384	840	-168
Vinylester						
E _L (GPa)	47(±2)	45(±3)	48(±1)	45(±2)	48(±2)	45(±2)
σ _L (MPa)	750(±90)	730(±90)	780(±50)	700(±20)	740(±60)	730(±20)
ε _L (%)	1,3(±0,4)	1,3(±0,2)	1,4(±0,3)	1,6(±0,1)	1,6(±0,1)	1,7(±0,1)
E _T (GPa)	12,9(±0,7)	13(±3)	12,7(±0,5)	13,0(±0,5)	12,0(±0,7)	13,1(±0,4)
σ _T (MPa)	42(±4)	25(±15)	31(±8)	38(±7)	28(±4)	32(±4)
ε _T (%)	0,34(±0,04)	0,2(±0,1)	0,24(±0,07)	0,27(±0,09)	0,24(±0,04)	0,25(±0,04)
* rupture amorcée par une strie profonde (défauts de surface)						

	t0	t1	t2	t3 =t _{sat}	t _{sat} 5semaines	t _{sat} désorbé
Epoxy	0	168	756	1512	1896	-168
Epoxy-aliphatique						
E _L (GPa)	39(±3)	41(±1)	45(±2)	41(±3)	40(±1)	44(±5)
σ _L (MPa)	720(±40)	600(±30)	610(±10)	570(±20)	540(±20)	540(±20)
ε _L (%)	1.5(±0.3)	1.44(±0.07)	1.41(±0.07)	1.40(±0.06)	1.37(±0.07)	1.30(±0.02)
E _T (GPa)	9.8(±0.5)	9.5(±0.4)	8.6(±0.7)	8.1(±0.2)	9.2(±1.5)	10.3(±0.6)
σ _T (MPa)	32(4)	31(±5)	28(±3)	26(±3)	34(±2)	38(±2)
ε _T (%)	0.33(0.07)	0.3(±0.1)	0.35(±0.03)	0.08(±0.01)	0.094(±0.003)	0.096(±0.002)
Epoxy-aromatique						
E _L (GPa)	40(±2)	38(±2)	39(±2)	36(±3)	39(±1)	38(±2)
σ _L (MPa)	710(±20)	540(±30)	550(±20)	530(±30)	470(±20)	540(±20)
ε _L (%)	1.3(±0.3)	1.4(±0.1)	1.3(±0.1)	1.43(±0.06)	1.25(±0.09)	1.43(±0.08)
E _T (GPa)	9.6(±1.3)	7.7(±0.2)	8.2(±0.9)	8.3(±0.7)	8.5(±0.3)	8.4(±0.2)
σ _T (MPa)	24(±3)	26(±2)	24(±3)	19(±2)	19(±1)	27(±1)
ε _T (%)	0.27(±0.07)	0.30(±0.08)	0.29(±0.03)	0.06(±0.01)	0.056(±0.004)	0.081(±0.003)

Tableau IV-11 : Propriétés mécaniques en traction sens transverse et longitudinal

Malgré la faible prise en eau des composites, l'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques est important dès les premiers temps d'exposition. Les pertes de propriétés sont en partie irréversibles. Un endommagement de l'interface a tout lieu d'être considéré au travers de ces essais la sollicitant.

IV.B.4. Gonflement

La diffusion de l'eau dans les systèmes thermodurcissables s'accompagne d'un gonflement qui fait l'objet de plusieurs études [25, 26, 52-55]. L'évolution de la densité au cours du processus de sorption peut être décrite selon les théories (i) de volume libre [52] et /ou (ii) des interactions de molécules polaires [22, 55]. Le gonflement est ainsi attribué à une rupture des liaisons hydrogène inter-chaînes par les molécules d'eau [55]. D'après Zhou & Lucas [43, 56], seules les molécules d'eau de type I formant une seule liaison avec le réseau sont à l'origine du gonflement, alors que celles de type II renforcent la cohésion et ont donc un pouvoir bénéfique sur les propriétés mécaniques. Notons que les molécules d'eau occupant le volume libre du polymère ne participent pas au gonflement. L'estimation du gonflement se fait à l'aide de l'équation suivante (Équation IV-7) :

$$\text{Équation IV-7 : } G = 1 + \frac{\rho_p^{\text{sec}}}{\rho_p^{\text{humide}}} * 0.01 * M(t)$$

où ρ_p est la masse volumique de la matrice humide ou sèche et $M(t)$ la gain massique (%).

Les masses volumiques sont déterminées en se basant sur le principe d'Archimède, le temps de pesée étant relativement court (de l'ordre de quelques secondes) pour que l'absorption d'eau ou la désorption soient négligeables. L'augmentation relative de volume à saturation dû au gonflement $\frac{\Delta V_G}{V_0} = (G-$

1)*100 est tracée en fonction de la fraction volumique d'eau adsorbée $\frac{V_{eau}}{V_0}$ (Équation IV-8) :

$$\text{Équation IV-8 : } \frac{V_{eau}}{V_0} = 0,01 * M(t) * \rho_p * v$$

où $M(t)$ est le gain massique à saturation, ρ_p la densité de la matrice sèche et v le volume spécifique de l'eau [26].

On suit l'écart à l'additivité des volumes par la représentation du volume du gonflement en fonction de la fraction volumique d'eau au sein de nos matériaux composites exposés à 85%HR (Figure IV-17) et (Tableau IV-12), malgré l'anisotropie de nos milieux en première approximation.

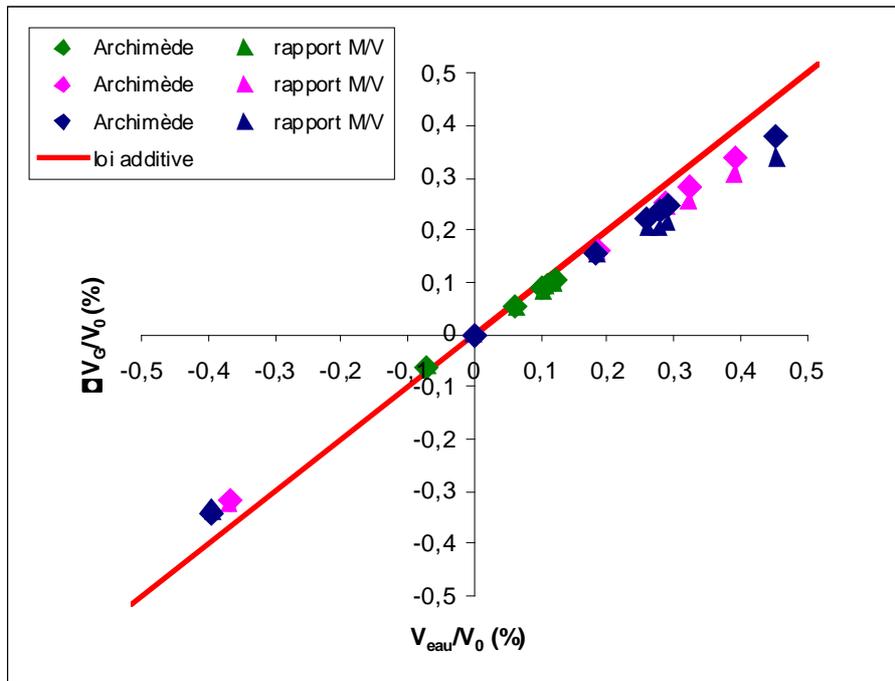


Figure IV-17 : Evolution du taux de gonflement en fonction du volume d'eau absorbé (bleu : epoxy-aliphatique ; rose : epoxy-aromatique et vert : vinylester)

		Vinylester	Epoxy-aliphatique	Epoxy-aromatique	Loi additive
Coefficient de gonflement	Archimède	0,87	0,87	0,85	1
	M/V	0,83	0,83	0,80	
Volume libre (%)	Archimède	0,016	0,054	0,072	0
	M/V	0,021	0,084	0,115	

Tableau IV-12 : Caractéristiques du gonflement

Compte tenu de l'évolution et en se référant aux données de la littérature sur des résines époxydiques [53, 55], on ne peut pas conclure à la présence de deux régimes distincts. Cela peut être attribué à la faible prise en eau de nos composites. **L'évolution est proche de la loi additive et donc principalement gouvernée par les interactions eau/polymère.** Le volume libre est sous-estimé par cette méthode. A titre d'exemple, Adamson [55] et Xiao & al. [53] ont estimé par cette méthode le volume libre à environ 3% pour une résine époxy avec une masse à saturation de 7,5%.

Par ailleurs, dans les composites, les renforts n'absorbent pas l'eau et gênent le gonflement de la matrice polymère. La prise en eau du composite est alors inférieure à celle rapportée à la matrice en masse du fait de contraintes internes induites, ce que nous observons. Cette sous-estimation peut aussi s'expliquer par la présence initiale d'eau qui occuperait déjà le volume libre. Celui-ci serait ainsi inaccessible aux molécules d'eau entrantes lors du vieillissement humide. On peut penser aussi à un phénomène additionnel de dilatation thermique. Il a été montré que le coefficient d'expansion thermique d'une résine époxy saturée en eau est supérieur à celui de la résine sèche sur une plage de température de 1 à 74°C. De plus, la dilatation thermique est compensée par le gonflement lorsque celui-ci est inférieur au volume d'eau absorbée se déplaçant dans le volume libre (typiquement lors de la phase I) (Cf. § I.B.4.2. *Gonflement*) [55].

Une autre méthode de calcul par traitement des données thermomécaniques (Cf. § III.A.1.2.2. *Modélisation à partir des essais multifréquences*) donne pour le composite vinylester, une fraction de volume libre de 3,3 %, de 2,9% pour l'époxy-aromatique et de 2,7% pour l'époxy-aliphatique.

La masse volumique à l'état hydraté permet de calculer la solubilité, paramètre pertinent si on considère que les interactions eau-polymère jouent un rôle significatif dans l'absorption selon Merdas [57]. Il privilégie l'approche interactionnelle. Les caractéristiques de solubilité (S , H_s) sont qualitativement en accord avec les tendances observées dans les études interactionnelles polymères/solvant : la dissolution est fortement exothermique quand le polymère est fortement hydrophile. Cela est un argument supplémentaire contre le fait que l'eau occuperait le volume libre. En effet, dans ce cas là, la dissolution serait athermique ($H_s=0$).

Cette solubilité est évaluée en considérant la loi de Henry (*Équation IV-9*).

$$\text{Équation IV-9 : } S = \frac{C}{P} \text{ avec } C = \frac{w_s \cdot \rho_s}{0.018} \text{ où } w_s = \frac{M_s}{1 + M_s}$$

avec P la pression de vapeur saturante de l'eau à la température expérimentale d'absorption et C la concentration de l'eau à l'équilibre ; ρ_s la masse volumique à l'état hydraté en kg.m^{-3} et $M_s=0.01 \cdot M(t \rightarrow \infty)$. Dans notre cas à 70°C, P vaut 31.19kPa, valeur issue des tables thermodynamiques de la vapeur d'eau.

La solubilité varie en fonction de la température selon une loi d'Arrhénius (*Équation IV-10*).

$$\text{Équation IV-10 : } S = S_0 \exp\left(\frac{-H_s}{RT}\right)$$

où H_s est la chaleur de dissolution.

Malheureusement, n'ayant qu'une seule température de vieillissement dans notre cas, il s'avère impossible de déterminer la chaleur de dissolution [58]. Cependant, des parallèles avec les données de la littérature peuvent être établis. L'enthalpie de dissolution H_s pour une résine époxy est d'environ -40 kJ.mol^{-1} [22, 57] et celle d'une résine vinylester de $-25,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [59].

La concentration de l'eau à l'équilibre C et la solubilité S ainsi calculées pour chaque composite sont reportées dans le tableau suivant (*Tableau IV-13*).

UD	Vinylester	Epoxy-aliphatique	Epoxy-aromatique
$C \text{ (mol.m}^{-3}\text{)}$	100	360	400
$S \text{ (mol.m}^{-3}\text{.Pa}^{-1}\text{)}$	$0,3.10^{-2}$	$1,1.10^{-2}$	$1,3.10^{-2}$

Tableau IV-13 : Concentrations d'eau à l'équilibre et solubilités pour chaque composite

Ces derniers paramètres de solubilité sont plus représentatifs des propriétés du réseau polymère face à un vieillissement humide que les simples paramètres cinétiques masse à saturation M_s et coefficient de diffusion D . Le classement des systèmes vis-à-vis du vieillissement est maintenu.

Ces phénomènes de perte abrupte de propriétés mécaniques et de gonflement seraient attribuables aux interactions entre les molécules d'eau absorbées et les groupements hydrophiles du polymère ou de l'ensimage, qui provoquent la rupture des liaisons hydrogène inter-chaînes.

IV.C. Conséquence sur la mobilité moléculaire

Pour différentes formulations polyépoxydes rapportées dans la littérature [60, 61], la diminution de T_g d'un matériau plastifié est de l'ordre de 10 à 15°C par pourcent d'eau absorbée. Cette modification de T_g reflète le degré de plastification de la matrice et les interactions eau/résine qui se produisent dans le matériau, celles-ci jouant un rôle prépondérant dans le comportement mécanique. Cependant, les moyens de caractérisation de la T_g suivent des protocoles de mesure ex-situ comportant une montée en température qui peut amener une désorption et diminuer l'effet réversible de plastification. Pour cela, des précautions ont été prises pour préserver les échantillons de l'effet thermique. Plusieurs formules prédictives de la $T_{g_{\text{humide}}}$ existent, toutes empiriques.

IV.C.1. À l'échelle méso

IV.C.1.1. Données calorimétriques

L'analyse par calorimétrie différentielle modulée ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) a été effectuée sur des échantillons vieillissés dans des creusets standards ou hermétiques. Des analyses thermiques menées sur la résine et le composite époxy-aromatique ne montrent pas de changement dans la valeur de température de transition vitreuse, mais simplement une accentuation du phénomène cinétique d'évaporation de l'eau vers 100°C (Figure IV-18).

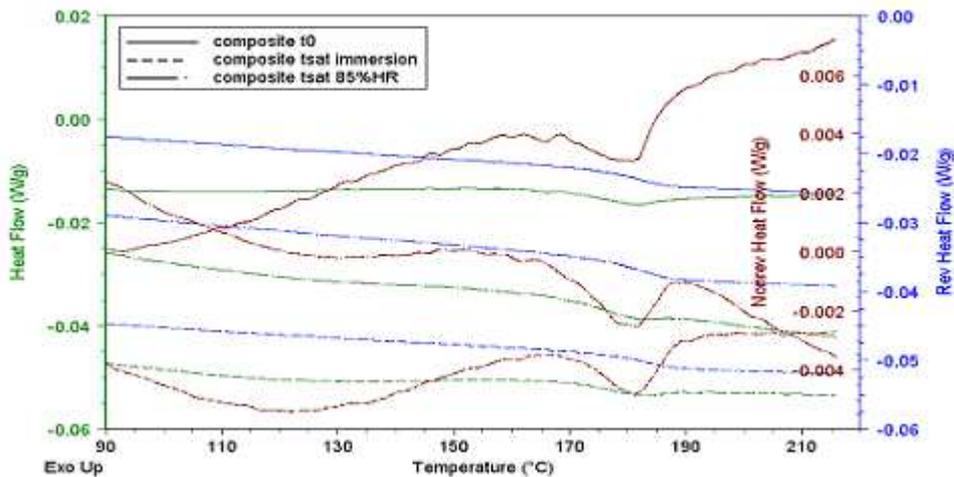
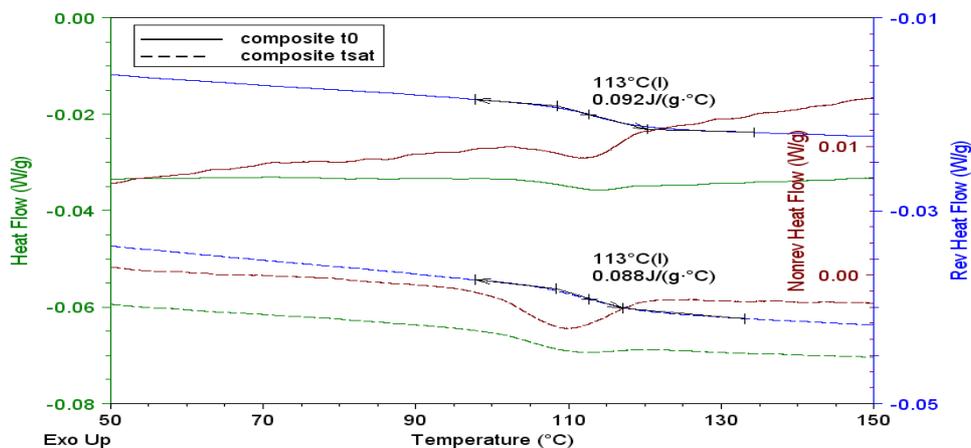


Figure IV-18 : Thermogrammes du composite époxy-aromatique à l'état initial (t_0) et vieilli 8 semaines (t_{sat} 85%HR et immersion) (MDSC, $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, creusets standards)

Pour les systèmes vinylester (Figure IV-19) et époxy-aliphatique de T_g proche du phénomène d'évaporation de l'eau, une diminution du ΔC_p est en plus observée. Ce phénomène est plus marqué sur la résine que sur le composite, du fait de la grande différence dans les taux à saturation en eau.



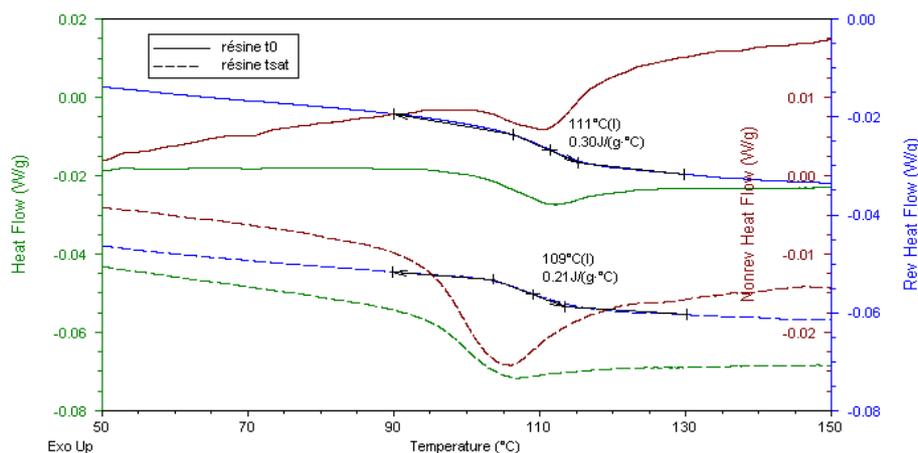


Figure IV-19 : Thermogrammes du composite et de la résine vinylester à l'état initial (t_0) et vieilli 8 semaines à 85%HR ($tsat$) (MDSC, $2^\circ\text{C}/\text{min}$, creusets standards)

Le tableau suivant (Tableau IV-14) présente les résultats de ces analyses thermiques réalisées par MDSC. Nos T_g sont donc identiques avant et après vieillissement pour la résine et le composite non protégés face au séchage pendant la rampe en température. Un tel résultat, est rarement observé dans la littérature puisqu'on s'attend à une diminution de la température de transition vitreuse liée à un phénomène de plastification [60, 61]. Toutefois, un phénomène de post-réticulation peut entrer en compétition et compenser la plastification comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I (Cf. § I.B.4.1.2. *Réticulation secondaire ou post-réticulation*). Cependant comme le souligne le tableau précédent, le vieillissement purement thermique (VT) n'implique pas de décalage en température de l'ordre de ceux observés lors du vieillissement humide. L'hypothèse de post-réticulation n'est pas à exclure complètement, car la plastification apparaissant dans les premiers temps introduit un degré de mobilité moléculaire supplémentaire qui pourrait la déclencher ou la catalyser.

			Résine	Composite
Vinylester				
t0	T _{g0}	standard	112(±2)	114(±1)
VH	T _{g tsat} 85%HR, 8semaines	hermétique	110	106
		standard	113	110
	T _{g tsat} 85%HR, 16semaines	hermétique	108	107
		standard	117	111
	T _{g tsat} immersion, 8semaines	hermétique	110	109
		standard	113	115
VT	T _g 70°C, 8semaines	standard	114	114
	T _g 70°C, 16semaines	standard	111	115
Epoxy-aliphatique				
t0	T _{g0}	standard	97(±5)	102(±1)
VH	T _{g tsat} 85%HR, 8semaines	hermétique	92	89
		standard	86//98	85//98
	T _{g tsat} 85%HR, 16semaines	hermétique	92//99	88//99
		standard	88//97	87//97
	T _{g tsat} immersion, 8semaines	hermétique	82	81
		standard	82//100	79//97
VT	T _g 70°C, 8semaines	standard	100	101
	T _g 70°C, 16semaines	standard	101	100
Epoxy-aromatique				
to	T _{g0}	standard	180(±1)	176(±2)
VH	T _{g tsat} 85%HR, 8semaines	hermétique	174	176
		standard	177	177
	T _{g tsat} 85%HR, 16semaines	hermétique	180	177
		standard	180	176
	T _{g tsat} immersion, 8semaines	hermétique	180	177
		standard	180	177
VT	T _g 70°C, 8semaines	standard	179	182
	T _g 70°C, 16semaines	standard	178	182

Tableau IV-14 : Comparaison des T_g en °C (MDSC, 2°C/min)

Pour le système époxy-aliphatique, un dédoublement de la transition est systématiquement observé sur des échantillons sertis dans des creusets standards (*Figure IV-20*). Ce dédoublement ne peut pas être attribué au vieillissement préférentiel de l'interface puisqu'il apparaît également pour la résine. Dans la littérature, un composite époxy-anhydride fortement chargé de particules de silice, soumis à un vieillissement accéléré à 85°C et 95%HR, présente également deux valeurs de T_g encadrant la valeur initiale [62]. Cela signifie que deux régions de mobilité moléculaire différente se sont formées dans la matrice lors du vieillissement humide.

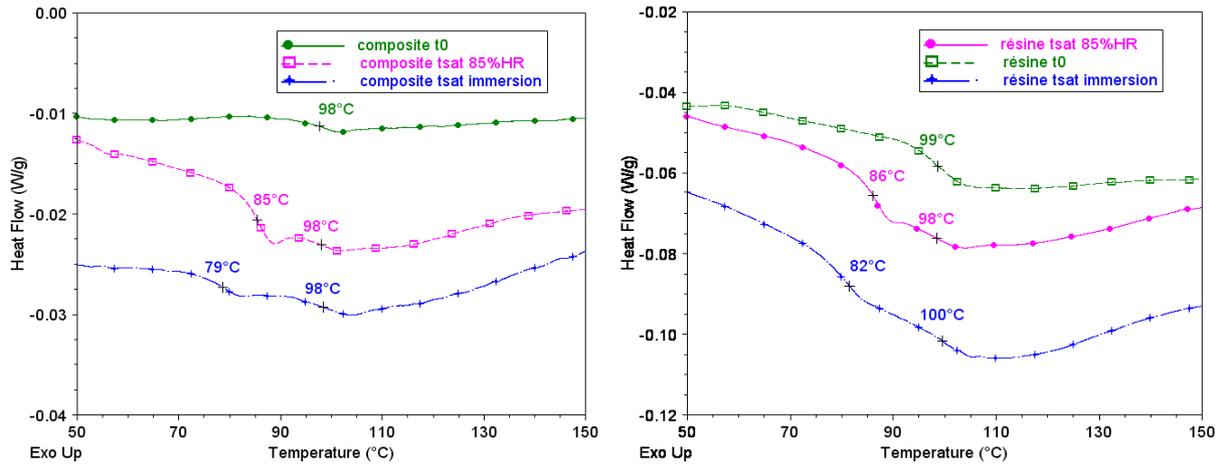


Figure IV-20 : Thermogrammes à l'état initial (t_0) et vieilli 8 semaines (t_{sat}) à 85%HR ou immersion du composite et de la résine époxy-aliphatique (MDSC, 2°C/min, creusets standards)

Les résultats sur des échantillons sertis par des creusets hermétiques sont différents et montrent une diminution de la T_g , signe de la plastification pour le système vinylester (Tableau IV-14). Pour le systèmes époxy-aliphatique, le dédoublement est moins présent avec une $T_{g_{humide}}$ inférieure à la T_{g_0} . La présence de deux endothermes après le passage de la transition sur le thermogramme du composite vieilli, liée à l'évaporation de l'eau, montrent les limites du caractère hermétique de ces creusets (Figure IV-21). En effet, le système époxy-aromatique de très haute T_g n'enregistre pas d'évolution de cette dernière car il subit l'effet de désorption, quel que soit le creuset utilisé

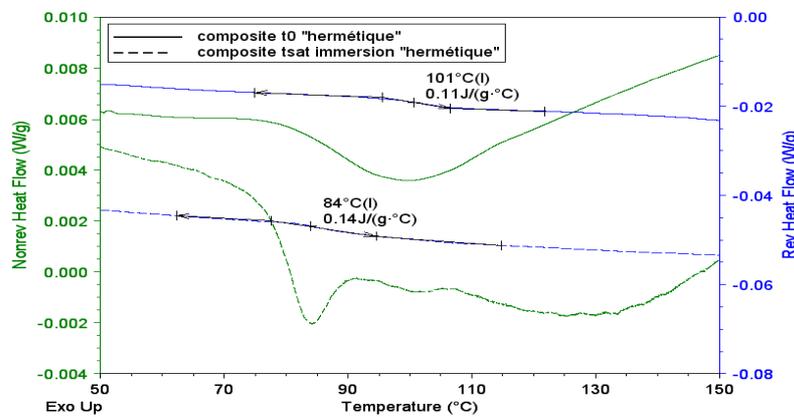


Figure IV-21 : Thermogrammes à l'état initial (t_0) et vieilli 8 semaines (t_{sat}) en immersion du composite époxy-aliphatique (MDSC, 2°C/min, creusets hermétiques)

En parallèle de la MDSC, une analyse par calorimétrie différentielle classique à 10°C/min a été menée (Tableau IV-15). Les effets du balayage thermique à cette vitesse d'essai plus grande se font moins ressentir. Les valeurs de T_g humide sont ainsi plus faibles que la valeur initiale. De plus, le dédoublement de la transition pour le système époxy-aliphatique est quasiment absent.

		Résine	Composite
Vinylester			
t_0	T_{g0}	110(\pm 1)	115(\pm 1)
VH	$T_{g \text{ tsat}}$ 85%HR, 8semaines	107	111
	$T_{g \text{ tsat}}$ 85%HR, 16semaines	110	111
	$T_{g \text{ tsat}}$ immersion, 8semaines	108	110
Epoxy-aliphatique			
t_0	T_{g0}	99(\pm 2)	101
VH	$T_{g \text{ tsat}}$ 85%HR, 8semaines	95//103	89
	$T_{g \text{ tsat}}$ 85%HR, 16semaines	95	93
	$T_{g \text{ tsat}}$ immersion, 8semaines	86	88
Epoxy-aromatique			
t_0	T_{g0}	182(\pm 1)	185
VH	$T_{g \text{ tsat}}$ 85%HR, 8semaines	174	174
	$T_{g \text{ tsat}}$ 85%HR, 16semaines	177	173
	$T_{g \text{ tsat}}$ immersion, 8semaines	180	182

Tableau IV-15 : Température de transition vitreuse en °C pour chaque système (DSC, 10°C/min)

L'évolution de la Tg des composites est suivie en fonction de la prise en eau dans le régime transitoire jusqu'à saturation par DSC classique (10°C/min) et modulée (2°C/min). L'exemple est donné pour le composite vinylester par DSC (Figure IV-22), avec une plastification de l'ordre de 7°C.

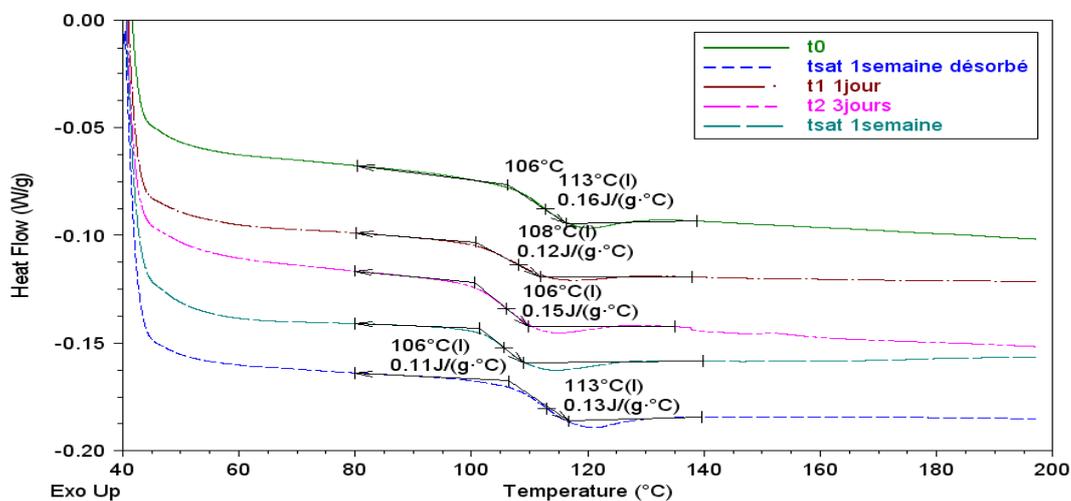
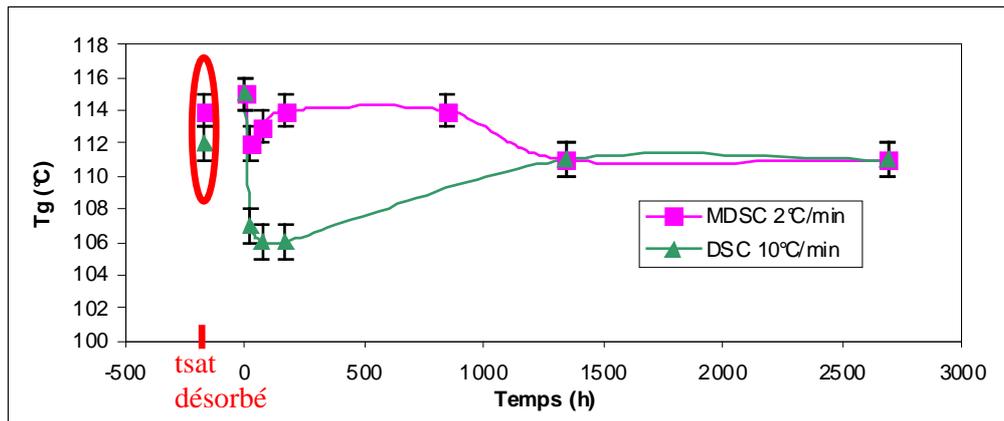


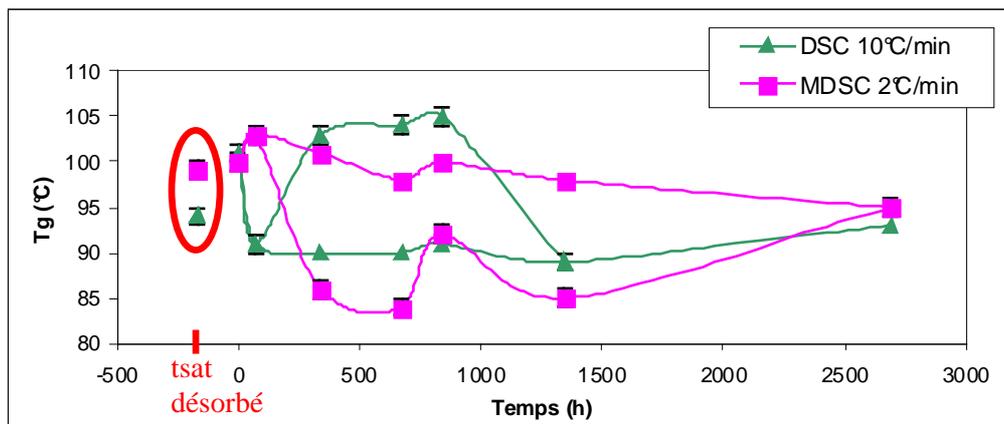
Figure IV-22 : Thermogrammes du composite vinylester vieilli aux temps courts (DSC, 10°C/min)

Pour souligner les différentes évolutions observés selon les systèmes, les figures suivantes (Figure IV-23 (a), (b) et (c)) reprennent les températures de transition vitreuse (Tg) mesurées en parallèle (DSC 10°C/min et MDSC 2°C/min) pour chaque composite. On observe pour le composite vinylester une nette diminution de la température de transition vitreuse, signe d'une plastification dans le régime

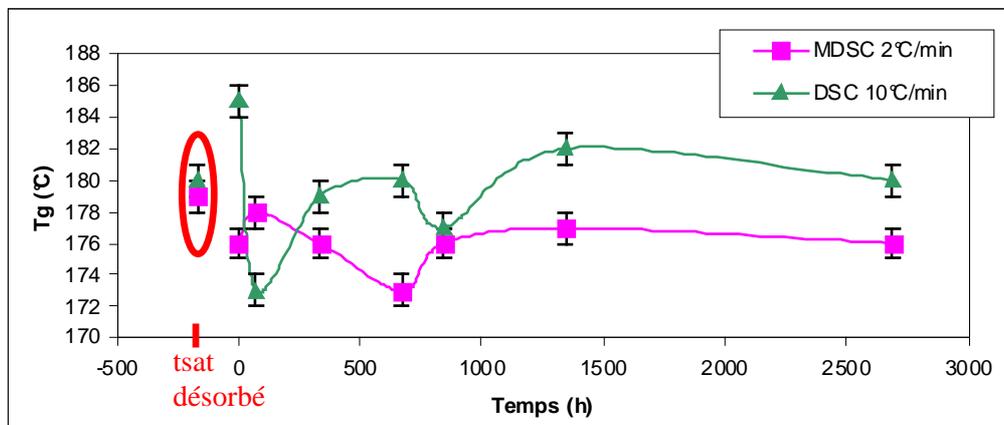
transitoire avec une diminution de cette mobilité moléculaire à long terme. Le composite époxy-aromatique semblerait suivre le même comportement mais avec un retour plus rapide vers la T_g initiale. Le système époxy-aliphatique présente un dédoublement de sa transition vitreuse du fait de la coïncidence de ce phénomène avec celui, endothermique, d'évaporation d'eau. Le dédoublement lié au balayage est accentué par la vitesse de balayage plus lente de l'analyse calorimétrique modulée. En effet, les valeurs de $T_{g_{humide}}$ sont plus proches de la température initiale pour cette dernière technique plus sensible à l'évaporation de l'eau.



a) composite vinylester



b) composite époxy-aliphatique



c) composite époxy-aromatique

Figure IV-23 : Evolution de la mobilité moléculaire lors du vieillissement humide

En résumé, la détermination de la $T_{g_{humide}}$ est influencée par la vitesse balayage de l'analyse calorimétrique. Toutefois, une légère plastification due au vieillissement a été mise en évidence lorsque des précautions ont été prises pour protéger les échantillons humides lors de l'analyse. De plus, l'évaporation d'eau coïncidant avec le phénomène de transition vitreuse pour le système époxy-aliphatique a pour conséquence de souligner la présence de deux réseaux de mobilité moléculaire différente.

IV.C.1.2. Données thermomécaniques

Les essais mécaniques dynamiques peuvent rendre compte des effets du vieillissement par le suivi des modules et de l'amortissement ($\tan \delta$). Les spectres thermomécaniques associés à la mobilité moléculaire peuvent indiquer des changements dans le degré de réticulation à travers l'amplitude, la forme et la position du phénomène de relaxation associé à la transition. Le tableau suivant (*Tableau IV-16*) récapitule les différents résultats pour chaque système.

L'amplitude du phénomène de relaxation diminue lors du vieillissement humide (VH) pour tous les systèmes et s'accompagne d'un dédoublement de la relaxation principale à t_{sat} pour le système époxy-aliphatique (*Figure IV-24*).

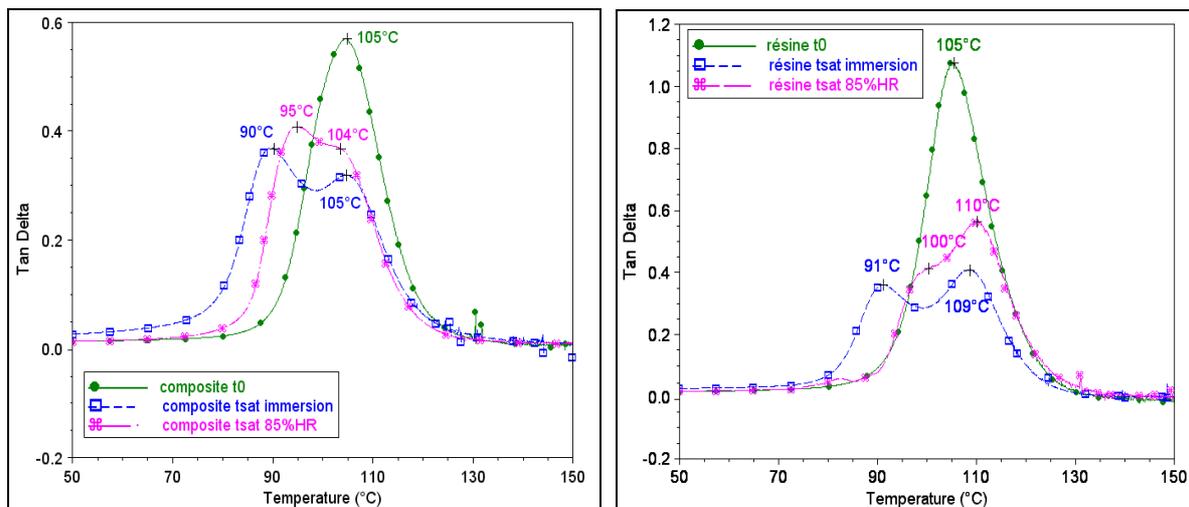


Figure IV-24 : Spectres thermomécaniques à l'état initial (t_0) et vieilli 8 semaines (t_{sat}) à 85%HR et en immersion du composite et de la résine époxy-aliphatique (DMA, 1Hz, $7\mu\text{m}$, $2^\circ\text{C}/\text{min}$)

Le système époxy-aliphatique présente donc deux valeurs de T_{α} dont une plus faible d'une dizaine de degré lors de l'immersion, c'est-à-dire une région de plus grande mobilité moléculaire, plastifiée par l'eau. La température de transition n'évolue pas significativement pour le système vinylester soumis au vieillissement humide. Cela confirme les résultats de MDSC obtenus à la même vitesse de balayage. Cependant, le système époxy-aromatique présente ici une diminution de T_{α} pour les vieillissements humides.

Pour le vieillissement purement thermique (VT), les valeurs de T_{α} montrent un décalage vers les hautes températures pour les systèmes époxy-aliphatique et vinylester, ceux que nous n'observons pas aussi par les analyses calorimétriques. Cela peut s'expliquer par l'effet de masse de l'échantillon. Cette augmentation de T_{α} est le signe d'une post-réticulation ou déplastification de l'eau initialement présente, s'accompagnant d'une légère diminution de l'amortissement. Pour la résine époxy-aromatique, on observe un décalage vers les basses températures accompagné d'une diminution de l'amplitude d'amortissement et d'un élargissement du pic à mi-hauteur, signe d'une dégradation, pourtant peu probable pour ce système de T_g élevée. Le composite époxy-aromatique présente lui des données similaires à celles de l'état initial. On peut penser que ce dernier subit moins l'influence du vieillissement thermique du fait de sa T_g très supérieure à la température de vieillissement.

		$T\alpha$ (°C)	$\tan \delta_{\max}$	$l_{1/2h}$	$T_{E'onset}$ (°C)
résine vinylester					
t_0	t_0	120(±2)	1,18(±0,03)	15(±1)	111(±2)
VH	t_{ent} 85% HR 8 semaines	121(±3)	0,90(±0,03)	22(±1)	108(±3)
	t_{sat} 85% HR 8 semaines puis séché	124(±1)	1,16(±0,03)	16(±1)	115(±1)
	t_{sat} 85% HR 16 semaines	120(±1)	0,90(±0,01)	21(±1)	107(±1)
	t_{sat} immersion 8 semaines	119(±3)	0,81(±0,01)	23(±3)	104(±2)
VT	8 semaines	124(±1)	0,97(±0,03)	21(±1)	109(±4)
	16 semaines	125(±1)	1,05(±0,07)	20(±3)	110(±3)
composite vinylester					
t_0	t_0	124(±2)	0,76(±0,05)	16(±1)	110(±3)
VH	t_{ent} 85% HR 8 semaines	124(±4)	0,60(±0,06)	18(±1)	109(±3)
	t_{sat} 85% HR 16 semaines	124(±1)	0,65(±0,01)	18(±1)	109(±1)
	t_{sat} immersion 8 semaines	122(±1)	0,65(±0,02)	20(±1)	107(±1)
VT	8 semaines	126(±1)	0,82(±0,01)	16(±1)	115(±1)
	16 semaines	127(±1)	0,75(±0,01)	15(±1)	116(±1)
résine époxy-aliphatique					
t_0	t_0	106(±1)	1,06(±0,01)	14(±2)	100(±2)
VH	t_{ent} 85% HR 8 semaines	100(±2)//113(±3)	0,36(±0,01)//0,56(±0,02)	23(±1)	92(±2)
	t_{sat} 85% HR 8 semaines puis séché	113(±1)	1,08(±0,00)	12(±1)	118(±1)
	t_{sat} 85% HR 16 semaines	100(±1)//109(±1)	0,42(±0,01)//0,56(±0,01)	23(±1)	90(±2)
	t_{sat} immersion 8 semaines	91(±1)//109(±1)	0,36(±0,01)//0,40(±0,01)	28(±4)	85(±3)
VT	8 semaines	110(±1)	1,06(±0,01)	13(±1)	100(±1)
	16 semaines	110(±1)	1,05(±0,01)	13(±1)	101(±1)
composite époxy-aliphatique					
t_0	t_0	105(±1)	0,57(±0,01)	17(±1)	94(±1)
VH	t_{ent} 85% HR 8 semaines	99(±4)//105(±3)	0,40(±0,01)//0,38(±0,01)	22(±1)	88(±2)
	t_{sat} 85% HR 16 semaines	96(±1)//103(±1)	0,42(±0,01)//0,41(±0,01)	22(±1)	87(±1)
	t_{sat} immersion 8 semaines	90(±1)//105(±1)	0,35(±0,01)//0,32(±0,01)	28(±2)	83(±3)
VT	8 semaines	109(±1)	0,78(±0,01)	12(±1)	101(±1)
	16 semaines	109(±1)	0,80(±0,01)	12(±1)	101(±1)
résine époxy-aromatique					
t_0	t_0	191(±1)	0,70(±0,03)	20(±1)	175(±1)
VH	t_{ent} 85% HR 8 semaines	187(±1)	0,51(±0,07)	25(±1)	165(±1)
	t_{sat} 85% HR 8 semaines puis séché	190(±1)	0,66(±0,01)	19(±1)	175(±1)
	t_{sat} 85% HR 16 semaines	181(±1)	0,59(±0,01)	25(±1)	161(±1)
	t_{sat} immersion 8 semaines	185(±1)	0,57(±0,01)	25(±1)	163(±1)
VT	8 semaines	186(±1)	0,65(±0,02)	21(±1)	170(±3)
	16 semaines	184(±1)	0,59(±0,02)	23(±1)	165(±1)
composite époxy-aromatique					
t_0	t_0	189(±1)	0,53(±0,04)	20(±1)	175(±1)
VH	t_{ent} 85% HR 8 semaines	188(±2)	0,46(±0,01)	22(±1)	170(±1)
	t_{sat} 85% HR 16 semaines	182(±1)	0,47(±0,01)	24(±1)	165(±1)
	t_{sat} immersion 8 semaines	185(±1)	0,41(±0,01)	25(±1)	167(±1)
VT	8 semaines	189(±1)	0,48(±0,01)	21(±1)	173(±1)
	16 semaines	189(±1)	0,44(±0,01)	22(±1)	170(±1)

Tableau IV-16 : Données thermomécaniques pour les différents systèmes (résine et composite)
(DMA, 1Hz, 7 μ m, 2°C/min)

Le suivi de la largeur à mi-hauteur est un indicateur de la dispersion des entités relaxantes. La largeur à mi-hauteur augmentant chez tous les systèmes pour les vieillissements humides, ces derniers entraînent donc une augmentation de la dispersion. Pour le système époxy-aliphatique, on observe deux réseaux par l'effet du balayage qui dédouble la transition. A l'inverse, le vieillissement thermique entraîne le rétrécissement de la relaxation principale, preuve d'une homogénéisation du réseau. Les entités de faible temps de relaxation sont éliminées, d'où la densification associée à l'augmentation de T_g .

L'évolution de la température « onset » prise sur le module de conservation E' apparaissant à plus basse température que celle prise sur $\tan \delta$ et subissant de ce fait un peu moins les effets du balayage, souligne l'effet plastifiant de l'eau absorbée.

Plusieurs études résumées par Dong & Gauvin [63] tendent à montrer que plus l'amortissement est grand, plus l'adhésion fibre/matrice est faible. Ainsi, la résistance interfaciale de nos composites s'en verrait améliorée puisque l'amortissement diminue avec le vieillissement. Cependant, cette diminution est contraire aux évolutions observées dans la littérature lors du vieillissement. Adams & Singh [64] ont noté que l'augmentation du facteur de pertes est due à une dissipation d'énergie plus grande dans la matrice (époxy) qui a absorbé l'eau. Chateauminois [65] souligne que le dédoublement de la relaxation est la conséquence du balayage en température qui change la quantité d'eau au sein de l'échantillon. Il préconise d'envelopper les échantillons dans une feuille d'aluminium pour les préserver de l'évaporation de l'eau lors de l'essai. Cette précaution a été prise sur les échantillons référencés « alu ». On observe pour les systèmes époxy-aliphatiques une seule transition décalée vers les basses températures (*Figure IV-25*). Une référence « alu » du système à l'état initial montre une amplitude $\tan \delta$ plus faible et une T_g plus élevée que celles du système vieilli. On a donc bien une plastification du matériau qui se traduit par une augmentation de l'amplitude du phénomène de relaxation due à une dissipation d'énergie additionnelle de l'eau absorbée dans la matrice époxy.

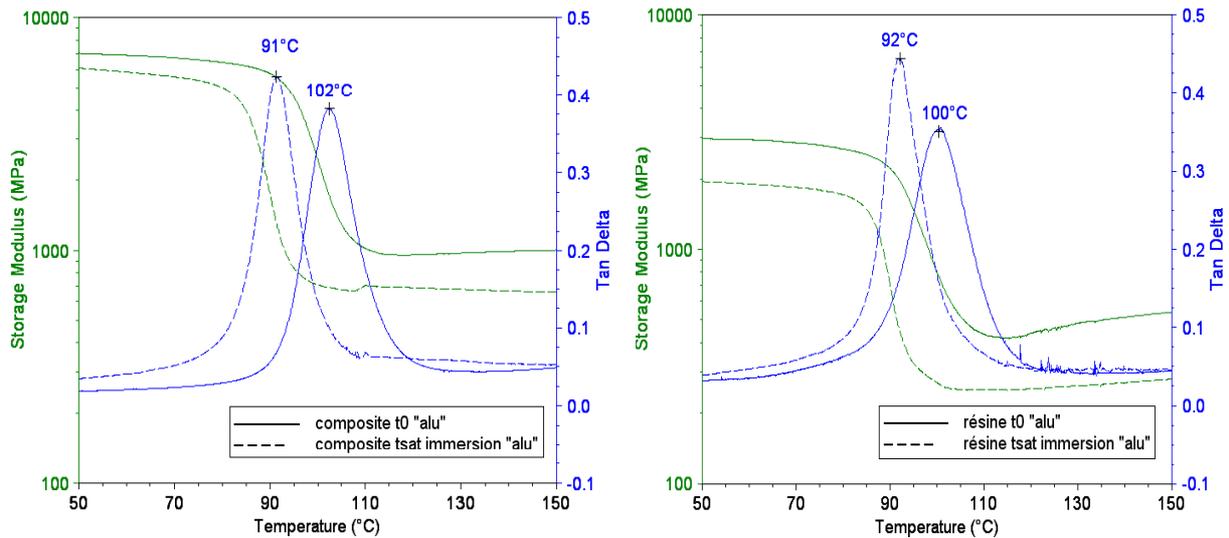


Figure IV-25 : Spectres thermomécaniques à l'état initial (t_0) et vieilli (t_{sat} immersion) du composite et de la résine époxy-aliphatique enveloppés d'une feuille d'aluminium

Pour le système vinylester, on a un décalage de la T_{α} vers les basses températures mais une diminution de $\tan \delta$ pour la résine. Ce comportement a été observé sur des composites vinylesters dans la littérature [18, 51]. Cela a été attribué par Fraga *et al.* [18] à une possible extraction de styrène. L'analyse calorimétrique à l'état initial a révélé une évaporation de solvant résiduel marquée sur la résine. La plus faible amplitude d'amortissement pour la résine à l'état vieilli confirmerait l'extraction de solubles, c'est-à-dire du solvant résiduel (styrène) (Figure IV-26). Quant au système époxy-aromatique, la T_{α} diminue mais les amplitudes d'amortissement sont stables.

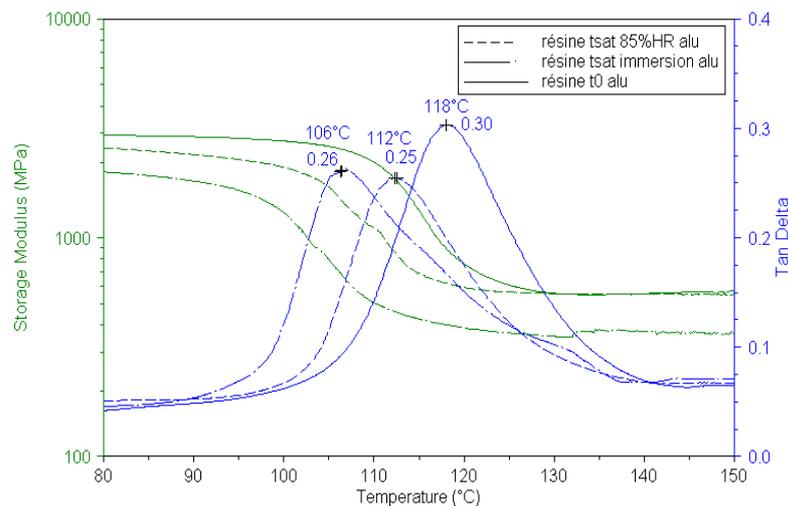


Figure IV-26 : Spectres thermomécaniques à l'état initial (t_0) et vieilli (t_{sat} immersion et 85%HR) de la résine vinylester enveloppée d'une feuille d'aluminium

Le tableau suivant (Tableau IV-17) résume les données DMA dans la configuration des échantillons enveloppés d'une feuille d'aluminium de $100 \times 60 \times 0,01 \text{ mm}^3$.

			$T\alpha$ (°C)	$\tan \delta_{\max}$
Vinylester	résine	t_0	119	0,32
		$t_{\text{sat}} 85\% \text{HR } 8 \text{ semaines}$	112	0,26
		$t_{\text{sat}} \text{ immersion } 8 \text{ semaines}$	107	0,26
	composite	t_0	120	0,42
		$t_{\text{sat}} \text{ immersion } 8 \text{ semaines}$	117	0,47
	Epoxy-aliphatique	résine	t_0	100
$t_{\text{sat}} 85\% \text{HR } 8 \text{ semaines}$			96	0,35
$t_{\text{sat}} \text{ immersion } 8 \text{ semaines}$			92	0,40
composite		t_0	102	0,38
		$t_{\text{sat}} \text{ immersion } 8 \text{ semaines}$	91	0,42
Epoxy-aromatique		résine	t_0	183
	$t_{\text{sat}} 85\% \text{HR } 8 \text{ semaines}$		175	0,20
	$t_{\text{sat}} \text{ immersion } 8 \text{ semaines}$		173	0,22
	composite	t_0	185	0,27
		$t_{\text{sat}} \text{ immersion } 8 \text{ semaines}$	178	0,25

Tableau IV-17 : Données DMA des différents systèmes sur des éprouvettes protégées

Au delà des effets du balayage, on peut penser à la présence de deux processus concomitants dont les effets se compensent, le phénomène de post-réticulation entrant en compétition avec la plastification. Ghorbel et al. [41] ont observé sur un composite vinylester que la T_g diminuait en raison de la plastification dans les premiers temps de vieillissement (550 h), puis augmentait suite à la post-réticulation dans un second temps (1000 h). Dans notre cas, le phénomène de plastification apparaît avec une nette diminution de T_g dans les premiers temps de vieillissement sur la première semaine du régime transitoire (Tableau IV-18). Pour le composite vinylester, cet effet est maximum au début du palier à saturation. Pour les composites époxy, l'effet de plastification le plus important est observé pour le premier relevé, à moins d'une semaine d'exposition. Puis à long terme, la T_g se rapproche de la valeur de l'état initial pour tous les systèmes. Cela apparaît comme une compensation de l'effet précédent de plastification par une post-réticulation. Cette diminution de $T\alpha$ dans les premiers temps de vieillissement, puis le retour à la $T\alpha$ initiale, nous font penser à un vieillissement purement thermique intervenant à long terme. Or, ce dernier n'a pas pour autant montré des décalages équivalents. Ainsi, **la post-réticulation serait activée par la plastification initiale qui introduit un degré de mobilité supérieur et permet aux dernières molécules qui n'auraient pas encore réagi de le faire.**

		T α (°C)	tan δ_{\max}	l _{1/2h}	T _{E'onset} (°C)
Vynylester					
Composite alu	t0	120(±2)	0,42(±0,01)	15(±1)	110(±2)
	t1	118(±1)	0,44(±0,04)	17(±1)	106(±2)
	t2	117(±1)	0,55(±0,01)	17(±1)	105(±1)
	t3 = tsat	119(±1)	0,45(±0,05)	18(±1)	106(±1)
Composite	t0	124(±2)	0,76(±0,05)	17(±1)	113(±1)
	t1	122(±1)	0,69(±0,01)	18(±1)	110(±1)
	t2	122(±1)	0,68(±0,01)	19(±1)	107(±1)
	t3 = tsat	121(±1)	0,62(±0,01)	20(±1)	106(±1)
	t3désorbé	125(±1)	0,73(±0,01)	17(±1)	112(±1)
	tsat 5semaines	125(±1)	0,67(±0,01)	17(±1)	109(±1)
	tsat 8 semaines	124(±4)	0,60(±0,06)	18(±1)	109(±3)
	tsat 16 semaines	125(±1)	0,65(±0,01)	18(±1)	109(±1)
Epoxy-aliphatique					
Composite alu	t0	102(±2)	0,38(±0,01)	12(±1)	94(±1)
	t1	95(±2)	0,43(±0,01)	12(±1)	86(±1)
	t2	96(±1)	0,45(±0,01)	12(±1)	89(±1)
	t3 = tsat	97(±1)	0,39(±0,01)	11(±1)	90(±1)
	tsat 5semaines	97(±1)	0,38(±0,01)	10(±1)	91(±1)
composite	t0	105(±1)	0,57(±0,01)	17(±1)	93(±1)
	t1	96(±2)	0,45(±0,01)	21(±1)	84(±1)
	t2	96(±1)//104(±1)	0,43(±0,01)//0,42(±0,01)	22(±1)	86(±1)
	t3 = tsat	97(±1)//104(±1)	0,43(±0,01)//0,41(±0,01)	22(±1)	87(±1)
	t3désorbé	107(±1)	0,57(±0,01)	16(±1)	95(±1)
	tsat 5semaines	96(±1)//104(±1)	0,40(±0,01)//0,40(±0,01)	22(±1)	88(±1)
	tsat 8 semaines	99(±4)//105(±3)	0,40(±0,01)//0,38(±0,01)	22(±1)	88(±2)
	tsat 16 semaines	96(±1)//103(±1)	0,42(±0,01)//0,41(±0,01)	22(±1)	87(±1)
Epoxy-aromatique					
Composite alu	t0	185(±2)	0,27(±0,03)	20(±1)	169(±1)
	t1	178(±1)	0,22(±0,02)	25(±1)	160(±1)
	t2	180(±1)	0,19(±0,01)	27(±1)	161(±1)
	t3 = tsat	179(±3)	0,18(±0,01)	27(±2)	161(±2)
	tsat 5semaines	178(±1)	0,20(±0,01)	27(±1)	159(±1)
composite	t0	189(±1)	0,53(±0,04)	20(±1)	175(±1)
	t1	182(±1)	0,47(±0,01)	23(±1)	163(±1)
	t2	185(±1)	0,44(±0,01)	24(±1)	166(±1)
	t3 = tsat	184(±1)	0,46(±0,02)	23(±1)	167(±1)
	t3désorbé	186(±1)	0,48(±0,01)	21(±1)	168(±1)
	tsat 5semaines	184(±1)	0,46(±0,01)	24(±1)	166(±1)
	tsat 8 semaines	188(±2)	0,46(±0,01)	22(±1)	170(±1)
	tsat 16 semaines	182(±1)	0,47(±0,01)	24(±1)	165(±1)

Tableau IV-18 : Données thermomécaniques (DMA, 1Hz, 7 μ m, 2°C/min)

Zhou et Lucas [56] ont montré que la variation de T_g ne dépend pas seulement de la quantité d'eau absorbée par la résine. Ils ont en particulier étudié la nature des interactions des molécules avec le réseau époxy par RMN du solide ; ils postulent qu'elles sont de deux types. Les molécules d'eau forment une seule liaison hydrogène avec le réseau polymère et sont facilement désorbées (type I (*Figure IV-27 (a)*)). Mais elles peuvent aussi former plusieurs liaisons H avec le réseau, formant alors des ponts entre segments de chaînes polymères (type II (*Figure IV-28 (b)*)), ce qui les rend plus difficilement désorbables. Dans notre cas, l'hypothèse de la présence d'eau libre n'est pas retenue, l'analyse thermique (MDSC de -100°C à 200°C) ne montre pas de fusion de l'eau libre à 0°C . Ainsi, les interactions eau/résine de type I ou II ont une influence assez différente sur la variation de T_g . L'eau liée de type I perturbe les liaisons de Van der Waals initiales entraînant une augmentation de la mobilité moléculaire et donc une diminution de T_g . Au contraire, l'eau liée de type II contribue à l'augmentation de T_g en formant un réseau secondaire avec les groupements hydrophiles (amines ou hydroxyles).

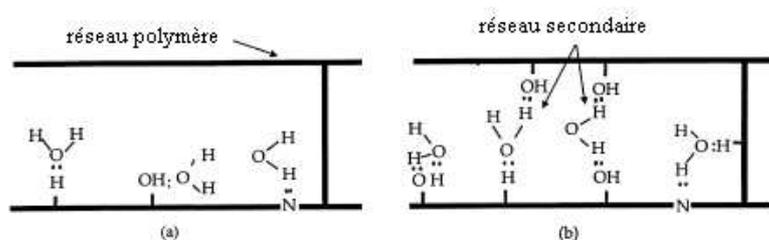


Figure IV-27 : Types de liaisons possibles pour l'eau liée dans le réseau époxy [56]

Le dédoublement de la transition dans le cas du composite époxy-aliphatique, pourrait être alors lié aux comportements différents des molécules d'eau au sein du réseau, la désorption rendant compte de leur type de liaisons. Il est ainsi intéressant de confronter les résultats obtenus avec ou sans précaution prise, notamment pendant le régime transitoire sur les composites exposés à 85%HR (*Tableau IV--18*).

En particulier, on observe pour le composite époxy-aliphatique l'effet plastifiant le plus important pour le premier relevé correspondant au temps d'environ 50% de la prise en eau finale. Les relevés suivants présentent un dédoublement plus accentué avec un écart plus grand entre les deux sommets (*Figure IV-28*). L'échantillon saturé et désorbé se rapproche de l'état initial.

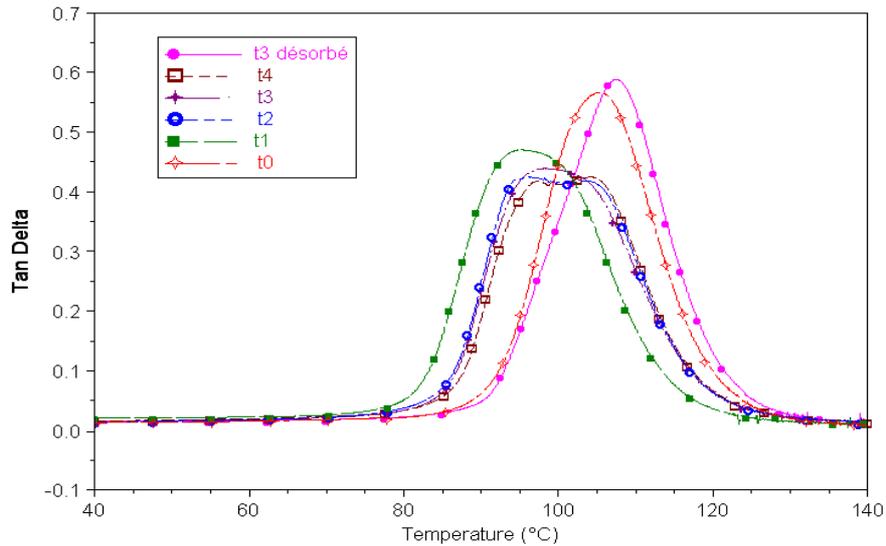


Figure IV-28 : Spectres thermomécaniques du composite époxy-aliphatique non-protégé à l'état initial (t_0) et vieilli (t_{sat}) (DMA, 1Hz, 7 μ m, 2°C/min)

Pour le composite vinylester protégé, on a un léger décalage vers les basses températures pour les deux premiers relevés avec une amplitude du phénomène de relaxation qui augmente ce qui est bien le signe d'une plastification. On peut noter la présence d'un très léger épaulement à la base du pic, ce qui laisse penser à la présence de réseau de mobilité moléculaire différente confirmée par l'augmentation de la largeur à mi-hauteur traduisant la dispersion des entités relaxantes (Figure IV-29). Le dernier relevé à saturation montre une plastification moindre que les précédents.

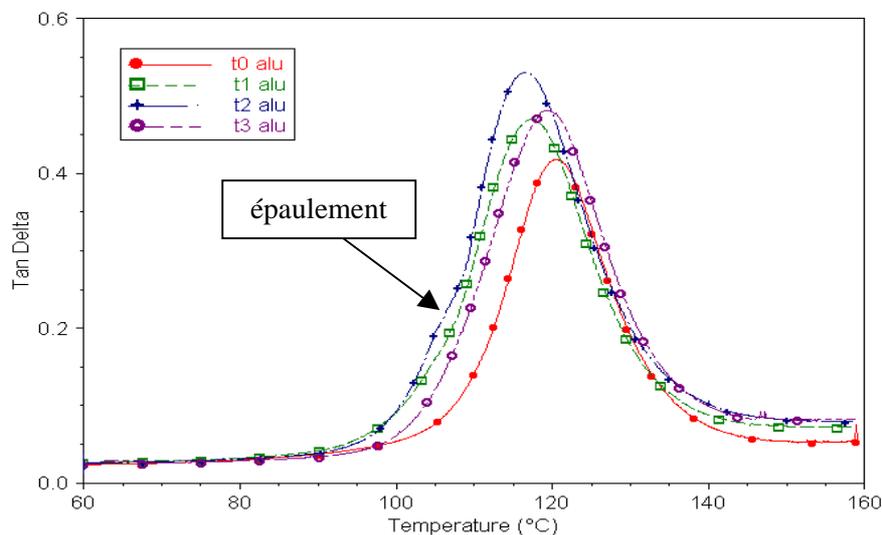


Figure IV-29 : Spectres thermomécaniques du composite vinylester enveloppé d'une feuille d'aluminium à l'état initial (t_0) et vieilli (t_{sat}) (DMA, 1Hz, 7 μ m, 2°C/min)

Le composite époxy-aromatique présente lui aussi une augmentation importante de la largeur à mi-hauteur du pic d'amortissement.

Le vieillissement humide agit sur l'homogénéité du réseau. Pour le composite époxy-aliphatique, deux réseaux bien distincts peuvent être mis en évidence par le comportement des molécules d'eau pendant leur désorption. Cela est moins évident pour les deux autres systèmes, mais l'augmentation de leur largeur à mi-hauteur est le signe d'une augmentation de la dispersion des fractions relaxantes. La nature des interactions eau/polymère est à l'origine des effets du vieillissement. L'eau liée de type I perturbe les liaisons de Van der Waals initiales ce qui a pour résultat une augmentation de la mobilité moléculaire, se traduisant par une plastification du matériau qui diminue sa Tg. Au contraire, l'eau liée de type II contribue à l'augmentation de Tg en formant un réseau secondaire avec les groupements hydrophiles.

IV.C.1.3. Estimation de la désorption lors de la rampe

Comme on l'a vu précédemment, les balayages en température des essais sont susceptibles d'amener une désorption et donc de diminuer l'effet réversible de plastification. Des analyses thermogravimétriques aux différentes vitesses de chauffe montrent bien cet effet de désorption. Pour une même vitesse de balayage, la comparaison des thermogrammes des échantillons à l'état initial, vieillis et séchés confirme d'une part la prise en eau et, d'autre part, la présence d'une fraction d'eau rémanente. L'exemple est donné pour le composite vinylester de plus faible taux à saturation $M_s \sim 0,10\%$ (Figure IV-30).

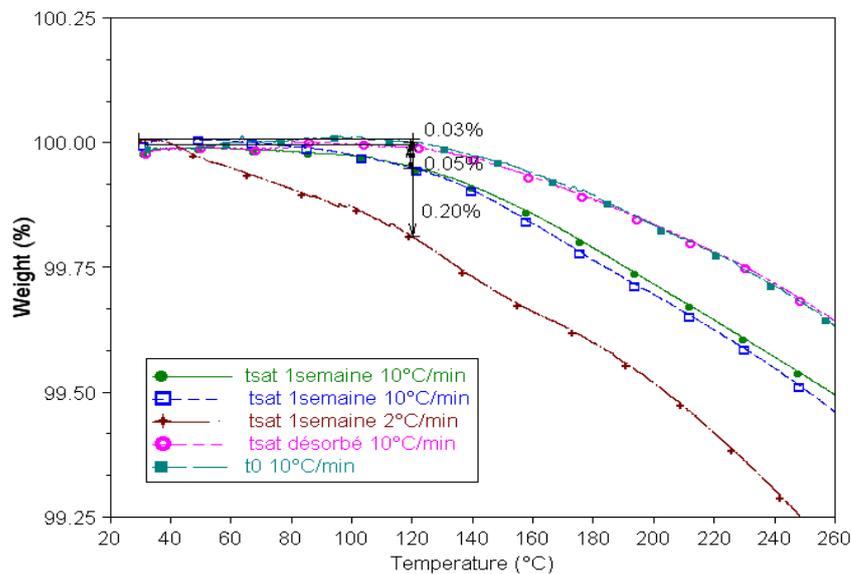


Figure IV-30 : Effet du balayage en température sur le composite vinylester à l'état initial (t_0), vieilli une semaine à 70°C et $85\%HR$ ($tsat$ 1semaine) puis séché sous vide à 40°C ($tsat$ désorbé)(ATG)

Le tableau suivant (Tableau IV-19) reprend les résultats des analyses thermogravimétriques et donne une estimation de l'état d'humidité de nos échantillons au passage de leur transition vitreuse, c'est-à-dire la proportion d'échantillon sec qui se calcule de la manière suivante (Équation IV-11) :

$$\text{Équation IV-11 : } \% \text{ sec} = (\% \text{ perdu à } t_{\text{sat}} - \% \text{ perdu à } t_0) / M_s * 100$$

Le composite vinylester analysé à 2°C/min perd plus qu'il n'a pris lors du vieillissement humide du fait d'une fraction d'eau initialement présente.

COMPOSITES		Vinylester (Tg=120°C)	Epoxy-aliphatique (Tg=100°C)	Epoxy-aromatique (Tg=180°C)
t ₀ (% perdu)	10°C/min	0,03	0,04	0,21
	2°C/min	0,04	0,08	0,25
t _{sat} (% perdu)	10°C/min	0,05	0,08	0,31
	2°C/min	0,20	0,17	0,47
	Ms	0,10	0,34	0,39
% sec	10°C/min	20	11	25
	2°C/min	160	32	56

Tableau IV-19 : Données thermogravimétriques à Tg en % et estimation de l'état d'humidité au passage de la transition de chaque échantillon composite

Des précautions d'essais ont été prises pour préserver les échantillons de l'effet thermique, sans toutefois complètement l'effacer. Des modèles prédictifs, présentés dans la paragraphe suivant, permettent d'estimer la Tg_{humide} de nos matériaux en fonction de leur réelle prise en eau

IV.C.1.4. Appréciation de la plastification

Les Tg_{humide}, auxquelles on pourrait s'attendre, prédites selon les trois modèles présentés dans le chapitre I, sont reportés dans les tableaux suivants (Tableau IV-20). Le modèle de Kelley-Bueche est celui qui se rapproche le plus des données expérimentales obtenues en minimisant l'effet de désorption.

FOX					°C	Calculées (°C)	
			W _{eau} 85%HR	W _{eau} immersion	Tg _p (°C)	Tg 85%HR	Tg immersion
Epoxy- aliphatique	MDSC	résine	0,0160	0,0232	97	71	63
		UD	0,0113	0,0213	102	80	67
	DMA	résine	0,0160	0,0232	105	75	66
		UD	0,0113	0,0213	105	82	68
Vinylester	MDSC	résine	0,0049	0,0081	112	99	93
		UD	0,0032	0,0061	114	105	98
	DMA	résine	0,0049	0,0081	120	105	98
		UD	0,0032	0,0061	124	113	105
Epoxy- aromatique	MDSC	résine	0,0173	0,0178	180	102	101
		UD	0,0118	0,0161	191	123	109
	DMA	résine	0,0173	0,0178	176	101	100
		UD	0,0118	0,0161	189	122	108

KELLEY-BUECHE			%				Calculées (°C)		
			M 85%HR	M immersion	Vp 85%HR	Vp immersion	Tgp (°C)	Tg 85%HR	Tg immersion
Epoxy- aliphatique	MDSC	résine	1,6	2,32	0,982	0,974	97	82	77
		UD	0,34	0,64	0,994	0,988	102	96	91
	DMA	résine	1,6	2,32	0,982	0,974	105	89	83
		UD	0,34	0,64	0,994	0,988	105	99	94
Vinylester	MDSC	résine	0,49	0,81	0,994	0,991	112	106	112
		UD	0,09	0,17	0,998	0,997	114	112	110
	DMA	résine	0,49	0,81	0,994	0,991	120	114	120
		UD	0,09	0,17	0,998	0,997	124	122	122
Epoxy- aromatique	MDSC	résine	1,73	1,78	0,980	0,980	180	149	148
		UD	0,39	0,53	0,993	0,991	191	178	174
	DMA	résine	1,73	1,78	0,980	0,980	176	146	145
		UD	0,39	0,53	0,993	0,991	189	176	172

COUCHMAN-KARASZ					°C	K	J/(g.°C)	Calculées (K)		Calculées (°C)	
			W _{eau} 85%HR	W _{eau} immersion	T _{gp} (°C)	T _{gp} (K)	ΔC_{pp} (J/(g.°C))	Tg 85%HR	Tg immersion	Tg 85%HR	Tg immersion
Epoxy- aliphatique	MDSC	résine	0,0160	0,0232	97	370	0,2	338	326	65	53
		UD	0,0113	0,0213	102	375	0,07	317	284	44	11
Vinylester	MDSC	résine	0,0049	0,0081	112	385	0,22	375	368	102	95
		UD	0,0032	0,0061	114	387	0,06	363	345	90	72
Epoxy- aromatique	MDSC	résine	0,0173	0,0178	180	453	0,16	397	395	124	122
		UD	0,0118	0,0161	191	464	0,09	396	378	123	105

Tableau IV-20 : Données thermiques calculées à partir des modèles prédictifs

IV.C.2. À l'échelle micro

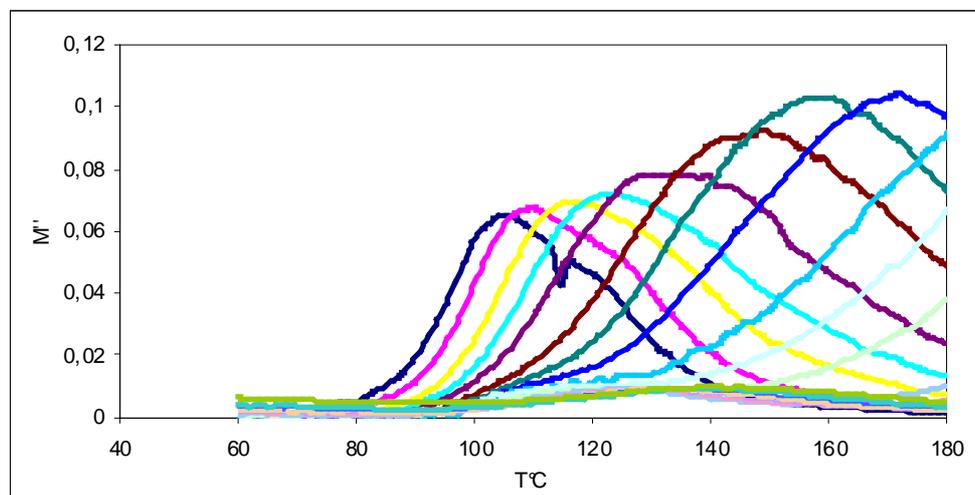
IV.C.2.1. Données diélectriques

On pouvait espérer des variations de la constante diélectrique et des changements sur le facteur de perte, étant donné la présence d'eau et sa forte constante diélectrique ($\epsilon' = 80$) par rapport à celle de la résine ($\epsilon' \sim 3$) et de la fibre ($\epsilon' \sim 6$). Pour autant, les valeurs de permittivité de nos systèmes pour différents vieillissements sont relativement stables. Elles sont reprises dans le tableau suivant pour une température de 80°C (Tableau IV-21).

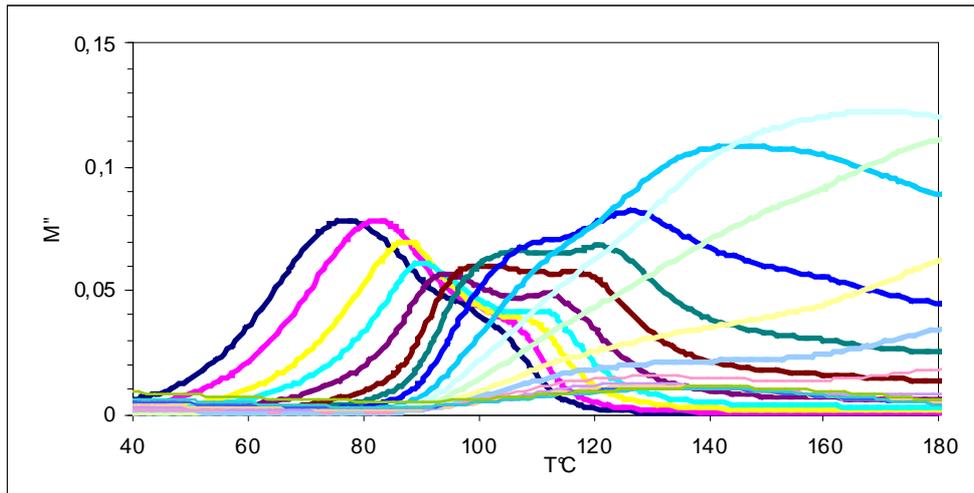
Permittivité sur 0.1 à 100kHz		85%HR et 70°C			Immersion à 70°C
		t_0	t_{sat} 8semaines	t_{sat} 16semaines	t_{sat} 8semaines
Vinylester	résine	3,0 à 3,2	2,8 à 3	2,8 à 3	2,8 à 3
	composite	4,2 à 4,5	4 à 4,5	4,5 à 5,1	2,6 à 3,3
Epoxy-aliphatique	résine	2,9 à 3,1	2,1 à 4,4	3,2 à 4,4	3,3 à 9,2
	composite	4,4 à 5,2	4,5 à 5,5	4,8 à 5,6	3,4 à 9,1
Epoxy-aromatique	résine	3,4 à 3,7	3,4 à 3,8	3,6 à 3,9	3,4 à 3,8
	composite	4,5 à 4,8	4,0 à 4,5	3,1 à 3,5	3,5 à 4,4

Tableau IV-21 : Valeurs de permittivité prises à 80°C

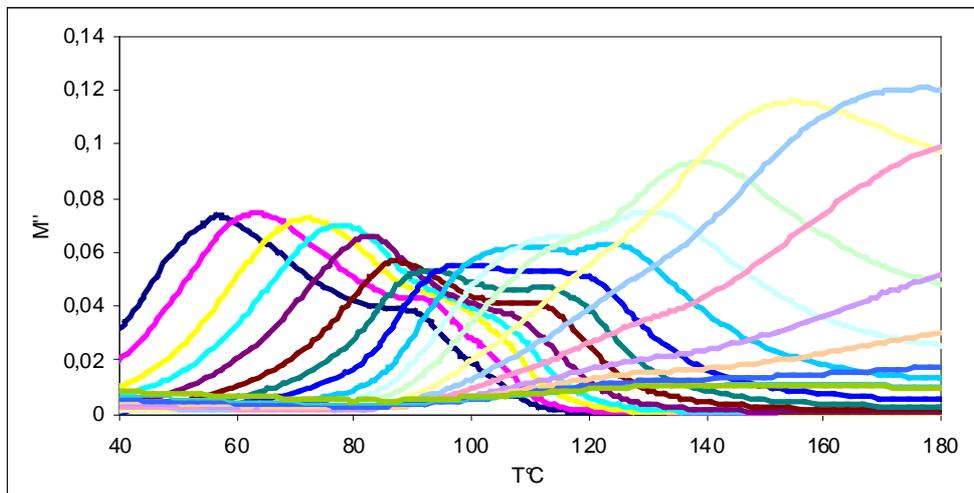
Des changements dans l'allure des spectres sont par contre à relever, du fait des phénomènes multiples de polarisation et de conduction, qui s'accroissent avec la présence d'eau et modifient donc la réponse diélectrique. Pour faciliter le suivi, on a choisi de représenter les modules diélectriques. A titre d'exemple, les figures ci-après (*Figure IV-31 (a, b, c, d, et e)*) donnent un aperçu de l'évolution du module de pertes du système époxy-aliphatique. Pour la résine, on observe le dédoublement du pic au niveau de la température de relaxation avec un décalage vers les basses températures (*Figure IV-32*) ; ces effets s'accroissent avec la durée de vieillissement et les conditions (85%HR ou immersion) (*Figure IV-33 (b et c)*). Pour le composite, l'évolution est encore plus complexe avec l'apparition de pics multiples, attribuables aux phénomènes aux interfaces polymère/renfort/eau (*Figure IV-33 (d et e)*).



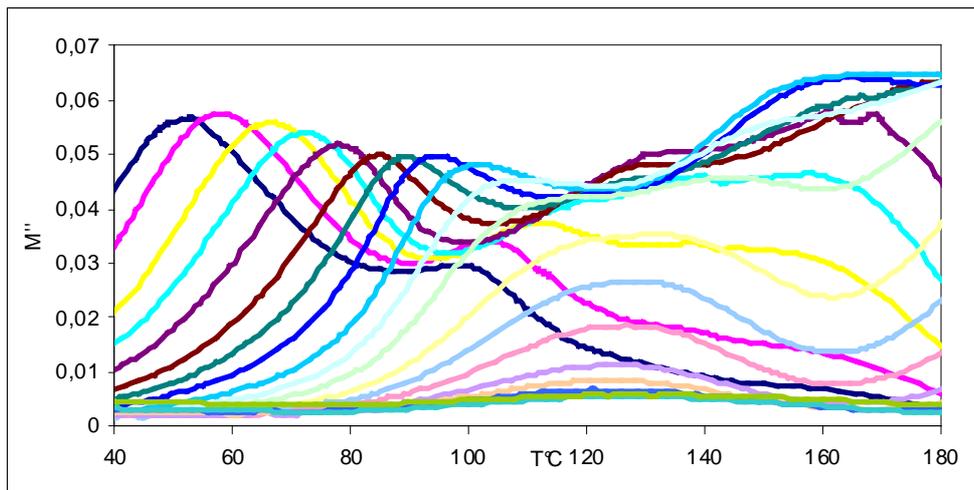
(a) résine époxy-aliphatique à l'état initial



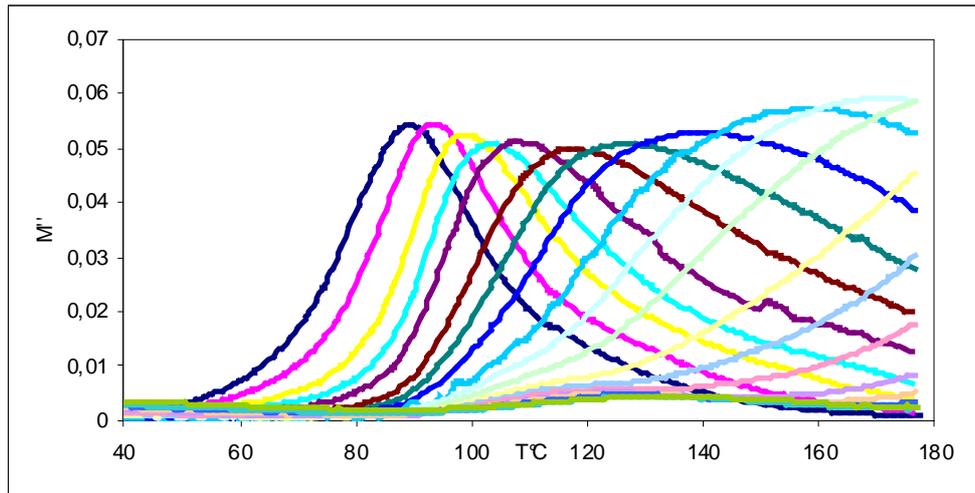
(b) *résine époxy-aliphatique vieillie 70°C et 85%HR pendant 8 semaines*



(c) *résine époxy-aliphatique vieillie 70°C et en immersion pendant 8 semaines*



(d) *composite époxy-aliphatique vieilli 70°C et en immersion pendant 8 semaines*



(e) composite époxy-aliphatique à l'état initial

Figure IV-31 : Suivi du module de perte M'' lors des vieillissements pour le système époxy-aliphatique (fréquence 0,1 à 100 kHz)

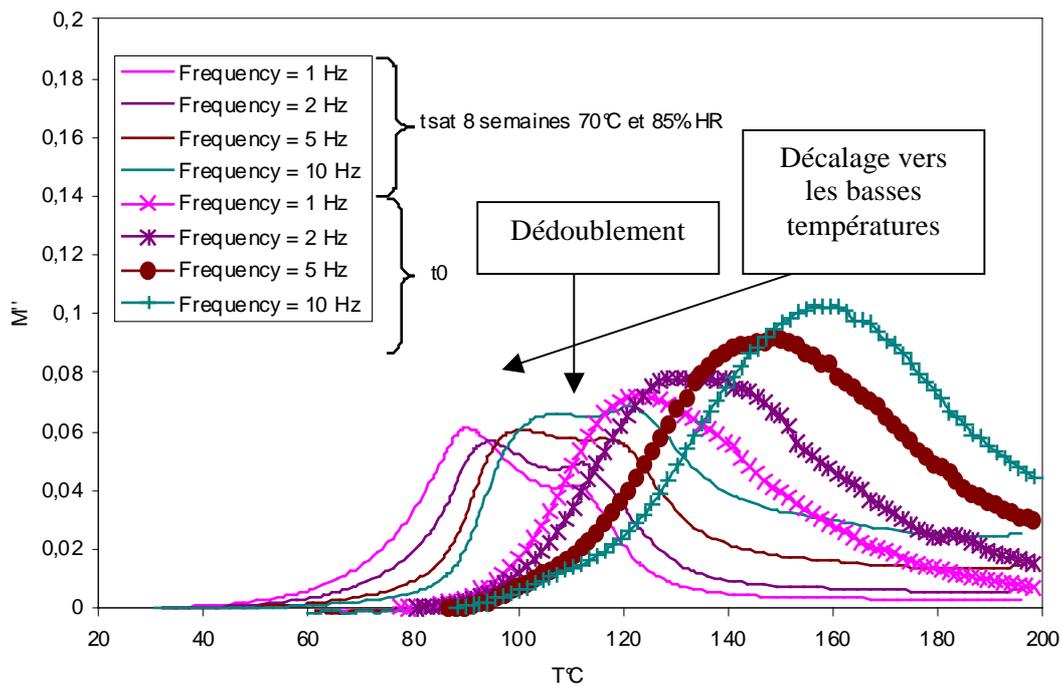
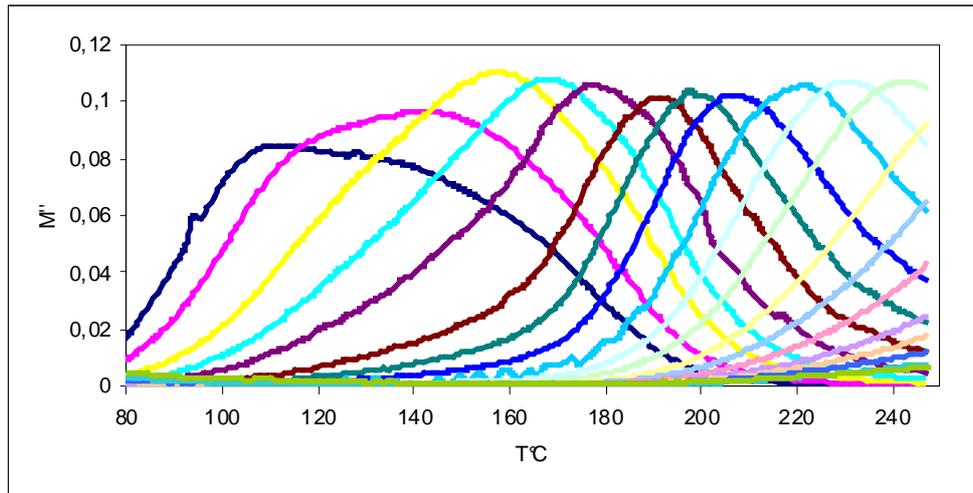
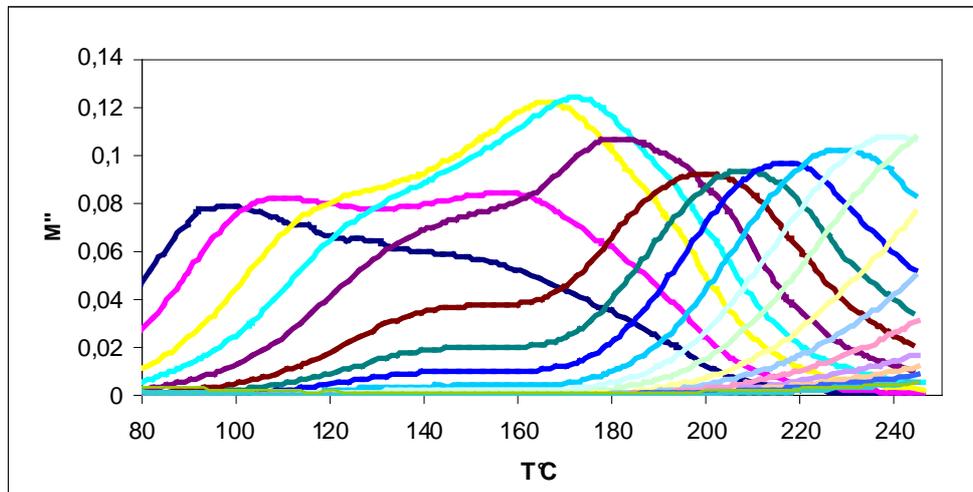


Figure IV-32 : Evolution du module de perte de l'état initial à l'état vieilli 8 semaines à 70°C et 85%HR pour la résine époxy-aliphatique

Le système époxy-aromatique, résine ou composite, présente lui aussi un dédoublement du pic du module de perte et, le signal est décalé vers les basses températures ; cela pour tous les vieillissements. Ce comportement est plus au moins prononcé selon le temps d'exposition et les conditions. La représentation suivante du module de perte (Figure IV-33) permet de comparer la réponse à l'état initial et vieilli 8 semaines à 70°C et 85%HR pour la résine.



(a) résine époxy-aromatique à l'état initial



(b) résine époxy-aromatique vieillie 8 semaines à 70°C et 85%HR

Figure IV-33 : Suivi du module de perte lors du vieillissement 8 semaines à 70°C et 85%HR pour la résine époxy-aromatique

Les effets du vieillissement se manifestent par une forte variation des propriétés diélectriques due essentiellement à l'apparition d'un mécanisme de conduction. Cependant, les évolutions globales des spectres diélectriques confirment celles des spectres thermomécaniques avec un décalage vers les basses températures de la réponse pour tous les systèmes et un dédoublement de la transition pour le système époxy-aliphatique. De plus, la réponse diélectrique du système époxy-aromatique présente elle-aussi un dédoublement, confirmant l'élargissement du pic d'amortissement vue en DMA.

IV.C.2.2. Microanalyse thermique

L'analyse locale des effets par microanalyse thermique (μ TA) concerne seulement deux de nos systèmes, le vieillissement humide n'ayant pas modifié la réponse du système époxy-aromatique.

L'analyse thermique localisée (μ TA) du composite vieilli permet de préciser les effets locaux. En effet, on observe sur la figure suivante (*Figure IV-34*) une évolution de la mobilité moléculaire dans la zone interfaciale du composite vinylester de l'état initial à vieilli 8 semaines à 85%HR et 70°C. L'interphase semble être réduite à quelques μm et rigidifiée, puisque la T_r augmente sensiblement à saturation. Les valeurs moyennes de température de ramollissement T_r de la résine vinylester sont identiques à l'état initial et à saturation 8 semaines à 85%HR.

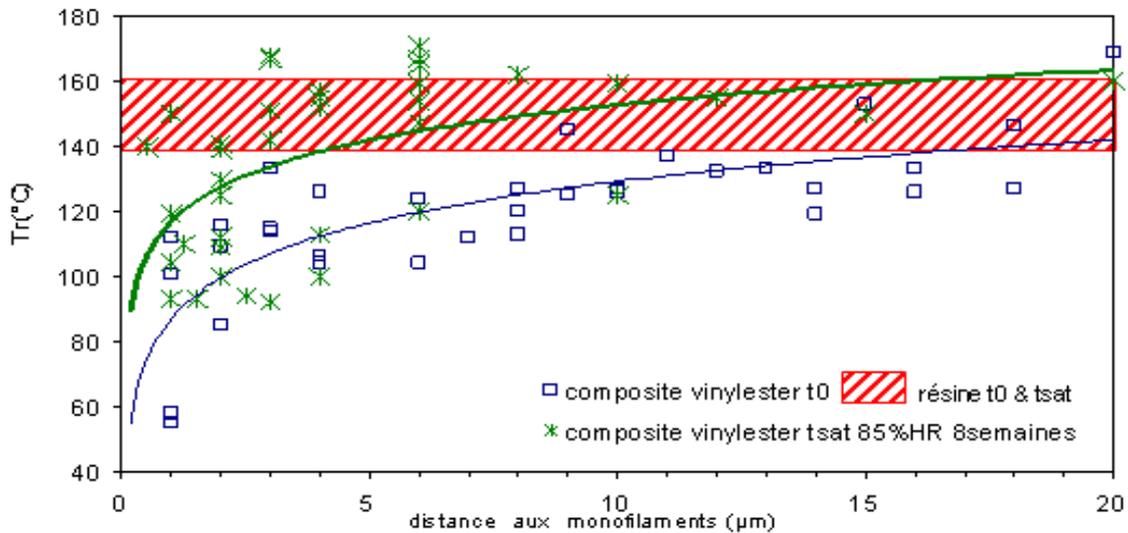


Figure IV-34 : Evolution de la T_r en fonction de la distance d'éloignement aux monofilaments pour le système vinylester (μ TA, 100nN, 10°C/s)

La microanalyse thermique a révélé que le réseau était moins dense à proximité des fibres à l'état initial, du fait d'une sous-réticulation ou plastification selon les hypothèses envisagées. **Les molécules d'eau pourraient ainsi plus facilement développer avec le temps des liaisons de type II avec les groupements hydrophiles de la matrice et/ou des composés de l'ensimage, dans cette zone de plus grande mobilité moléculaire. En effet, l'analyse thermique localisée montre une augmentation de la T_r de l'interphase avec le vieillissement à saturation.**

La $T_{r_{\text{interphase}}}$ après immersion est en effet plus élevée que la T_r de la matrice époxy (*Figure IV-35*). Les valeurs moyennes de température de ramollissement de la résine époxy-aliphatique de l'état initial, à saturation 8 semaines à 85%HR ou immersion, ainsi que 16 semaines à 85%HR, sont très similaires. Pour les résines, les effets plastifiant et densifiant peuvent se compenser. Les résines n'ont pas subi de balayage en température pour obtenir une cartographie et ne présentent donc pas de phénomène de désorption de l'eau faiblement liée. Pour le composite par contre, l'effet plastifiant de l'eau liée de type I ne peut apparaître en raison du balayage isotherme effectué préalablement en surface. Cette eau faiblement liée et plastifiante, est facilement désorbée lors de ce balayage, et n'est plus présente lors des mesures de T_r .

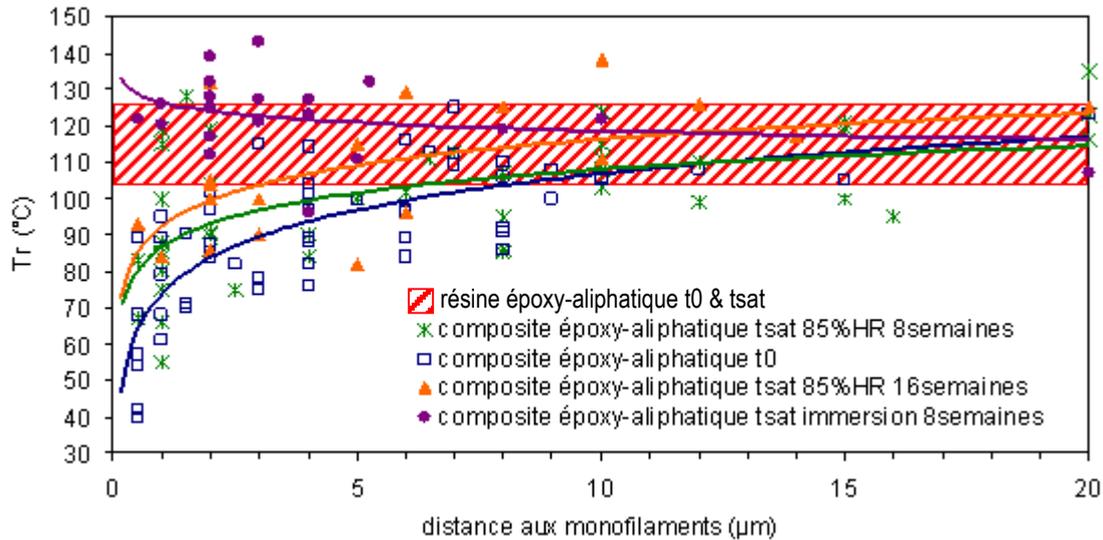


Figure IV-35 : Evolution de l'interphase en fonction du vieillissement humide pour le système époxy-aliphatique (μ TA, 100nN, 10°C/s)

On note **une augmentation de T_r dans la zone interfaciale** (6-8 μm), plus marquée pour l'immersion que pour le vieillissement à 85%HR. **Cette zone rigidifiée peut expliquer la chute des propriétés mécaniques en flexion et peut s'expliquer par la présence du réseau secondaire d'eau liée.** La dispersion des analyses sur la résine en masse augmente et renforce l'idée de la présence de deux réseaux : un plastifié par l'eau et un rigidifié par la présence d'un réseau secondaire de molécules d'eau. Il est raisonnable d'attribuer les différents comportements de sorption aux **hétérogénéités de réticulation**. Il a été suggéré que les conditions stériques imposées par le réseau sont responsables de l'accessibilité aux sites de sorption [66].

Le tableau suivant (Tableau IV-22) reprend la température de ramollissement moyenne des résines à saturation pour les différents vieillissements, humides et purement thermique.

	Epoxy-aliphatique	Vinylester
t_0	115(\pm 10)	150(\pm 10)
VH		
t_{sat} 85%HR 8 semaines	119(\pm 6)	151(\pm 6)
t_{sat} 85%HR 16 semaines	113(\pm 13)	128(\pm 9)
t_{sat} immersion 8 semaines	113(\pm 10)	126(\pm 9)
VT		
8 semaines	124(\pm 14)	138(\pm 10)
16 semaines	133(\pm 5)	137(\pm 5)

Tableau IV-22 : Température de ramollissement des résines en °C (μ TA, 100nN, 10°C/s)

Le vieillissement thermique du système époxy-aliphatique (Figure IV-36) montre une augmentation de la température de ramollissement moyenne pour la résine et pour l'interphase du composite. Les propriétés en flexion montrent bien un système plus rigide avec un module et une contrainte qui

augmentent pour un allongement qui diminue. Il peut s'agir soit de la désorption de la fraction d'eau liée initiale qui ne plastifie plus le système, soit d'une simple post-cuisson du système. Ces changements ne se traduisent pas, là non plus, sur l'estimation globale de la température de transition vitreuse par analyses calorimétriques. Pour le composite, la dispersion des résultats est très grande et la tendance montre la disparition de l'interphase telle que nous la définissons : $Tr_{interphase} < Tr_{matrice}$.

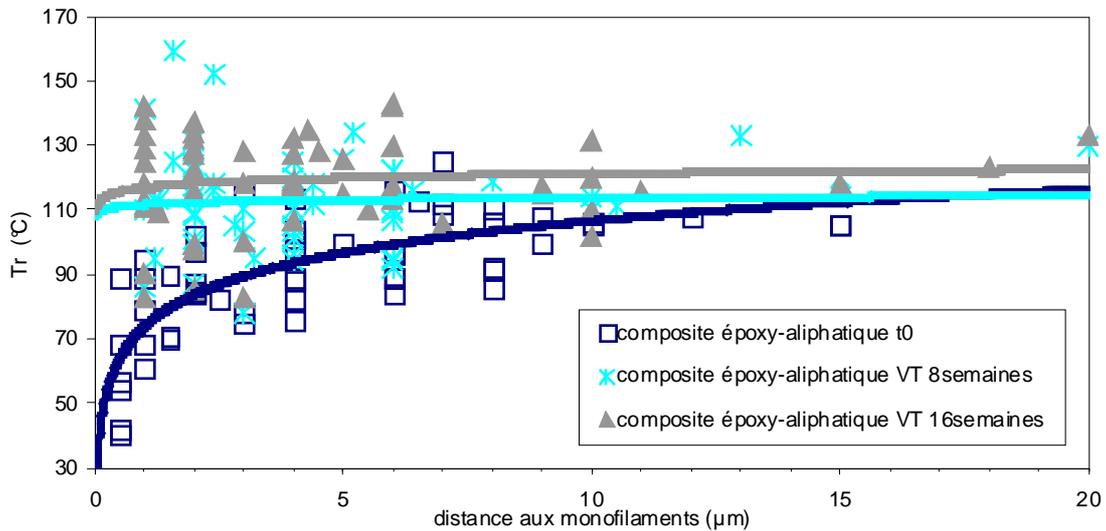


Figure IV-36 : Evolution de l'interphase en fonction du vieillissement thermique pour le système époxy-aliphatique (μTA , $100nN$, $10^{\circ}C/s$)

Le vieillissement thermique du système vinylester (Figure IV-37) présente, lui, une diminution de la température moyenne de ramollissement pour la résine alors que le composite vinylester suit l'évolution du composite époxy-aliphatique. On peut corréler ces résultats aux propriétés en flexion, qui montrent bien une rigidification à l'interface par l'augmentation du module lors du VT.

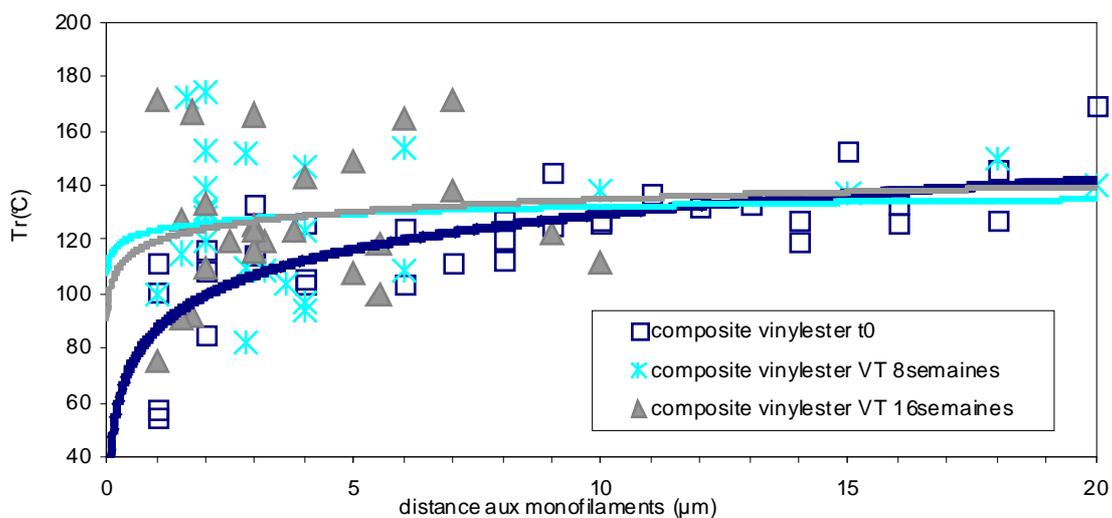


Figure IV-37 : Evolution de l'interphase en fonction du vieillissement thermique pour le système vinylester (μTA , $100nN$, $10^{\circ}C/s$)

La figure suivante (*Figure IV-38*) rappelle l'évolution de la mobilité moléculaire dans la zone interfaciale à l'état initial et présente celles obtenues dans les premiers temps de l'exposition pour le composite vinylester. La température de ramollissement augmente sensiblement lors de la prise en eau. En effet, l'analyse thermique localisée montre une augmentation progressive de la T_r de l'interphase. Il existe des zones pour lesquelles la $T_{r_interphase}$ après une semaine à 70°C et 85%HR est plus élevée que la T_g de la matrice en masse (■ *tsat 1 semaine*). **L'interphase de plus grande mobilité moléculaire accueille un réseau secondaire de molécules d'eau qui établissent des ponts inter-chaînes fonction du temps, puisque qu'un réseau lâche absorbe plus lentement qu'un réseau dense [19].**

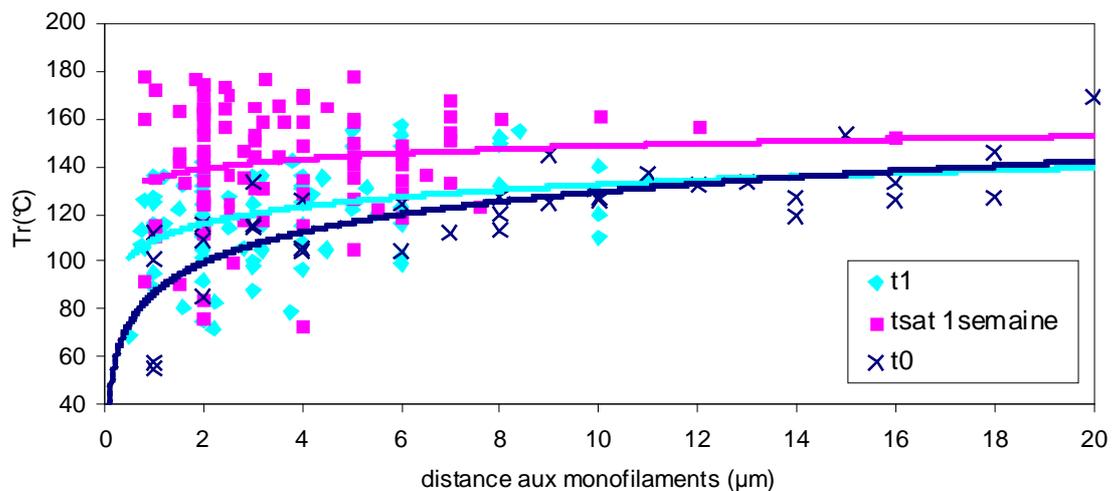


Figure IV-38 : Evolution dans le temps de l'interphase en fonction de la prise en eau pour le composite vinylester (μTA , 100nN, 10°C/s)

Le composite époxy-aliphatique semble suivre la même évolution, la $T_{r_interphase}$ augmentant sensiblement avec le temps d'exposition jusqu'à dépasser la température initiale de la résine pour la saturation (*Figure IV-39*). Le premier relevé présente peu de changement avec l'état initial. En effet, à ce stade le composite est principalement plastifié par l'eau de type I. Or, lors du balayage en température préalable de la surface pour obtenir une cartographie de la dispersion des fibres au sein de la matrice, ces molécules d'eau faiblement liées ont pu être désorbées. Pour les relevés suivants, on observe des $T_{r_interphase}$ plus élevées que celle de la matrice en masse, qui sont le signe **d'une densification du réseau, notamment avec la création d'un réseau secondaire de molécules d'eau liées de type II, ou une post-cuisson de cette zone interfaciale sous-réticulée initialement. De plus, certains éléments de l'ensimage à bas poids moléculaires (oligomères) sont autant de sites hydrophiles qui peuvent interagir avec l'eau. Ainsi, même si la prise en eau est faible, les effets sont concentrés au niveau de l'interphase. Ces phénomènes sont en accord avec une modification irréversible des propriétés mécaniques, sollicitant notamment l'interface.**

Notons également que la température de transition vitreuse à l'interphase $Tr_{interphase}$ se situent en dessous de la température de vieillissement choisie, ce qui implique un vieillissement de l'interphase dans son état caoutchoutique.

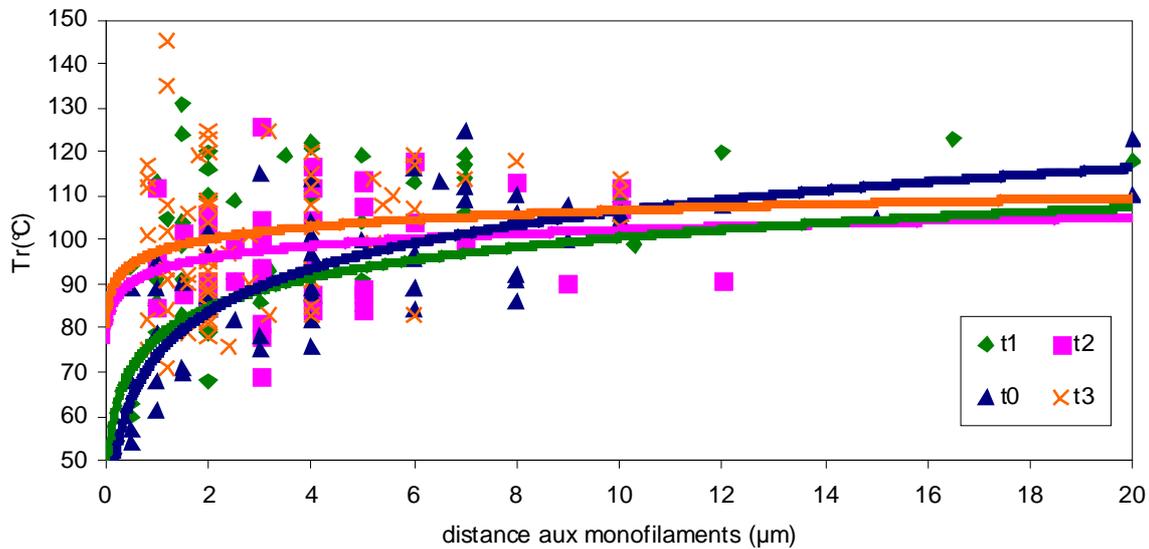


Figure IV-39 : Evolution dans le temps de l'interphase en fonction de la prise en eau pour le composite époxy-aliphatique (μ TA, 100nN, 10°C/s)

L'effet plastifiant des molécules d'eau intervenant dans les premiers temps activerait un effet densifiant à long terme. Ce comportement peut s'expliquer du point de vue des interactions eau/polymère en accord avec la cinétique. Mais, la structure de l'interphase sous-réticulée ainsi que son état caoutchoutique à la température de vieillissement peut tout aussi bien expliquer sa rigidification dans le temps.

IV.D. Synthèse des effets du vieillissement

IV.D.1. Sur les propriétés à différentes échelles

Nous avons pu établir, dans la mesure du possible, des corrélations entre les résultats obtenus aux différentes échelles révélant quelques changements significatifs (*Tableau IV-23*).

Le vieillissement humide (*Tableau IV-23 (a)*) a des conséquences visibles sur les propriétés mécaniques avec une chute des contraintes à rupture en flexion du composite. L'analyse locale (μ TA) permet d'apporter une réponse à la chute des propriétés mécaniques, ciblant le phénomène

principalement dans l'interphase souple. On observe donc un effet local du vieillissement avec la densification préférentielle de l'interphase, se traduisant donc par l'augmentation de la T_r à l'interphase (μTA), mais aussi du module E' (DMA). Concernant la résine vinylester, la diminution de l'amplitude du facteur de pertes mécaniques s'expliquerait par l'extraction du solvant résiduel (styrène). Pour les deux autres résines époxy, cette diminution d'amplitude s'expliquerait par une perte de plasticité.

Les données cinétiques rapportées à la fraction de matrice, inférieures à celles de la résine en masse, montrent une interface de très bonne qualité sans chemin préférentiel de diffusion. Les molécules d'eau se lient différemment au réseau. Elles forment soit une simple liaison (type I) aux effets plastifiants, soit des ponts intermoléculaires (type II) amenant à un réseau secondaire dont les effets sont visibles sur les propriétés mécaniques. Ce réseau secondaire rigidifiant, fragilise l'interface. Les caractéristiques morphologiques, notamment la densité de réticulation, influencent le comportement hygrothermique.

Les propriétés du composite vinylester, initialement les meilleures associées à l'interphase la plus étendue, enregistrent une chute importante lors du VH. Cependant, elles restent supérieures à celles des composites époxy. Cela peut s'expliquer par la fonctionnalité des agents de couplage utilisés dans l'ensimage des fibres, compatibles avec chaque matrice. En effet, l'agent méthacrylsilane assure une meilleure liaison du fait que les sites d'accrochages sont plus nombreux, la probabilité de former des liaisons avec la matrice est ainsi plus grande que pour l'agent époxysilane. Le composite aromatique dispose certainement de l'interphase la moins étendue, associé initialement à de moins bonnes propriétés. Mais ce dernier de mobilité moléculaire réduite enregistre la plus faible perte de propriétés mécaniques.

Pour ce qui est du vieillissement purement thermique (*Tableau IV-23 (b)*), les effets de post-cuisson, voire de déplastification suite à la désorption d'une fraction d'eau initialement présente, sont quasi inexistantes. C'est bien le vieillissement humide dans sa première phase de plastification qui active un phénomène de post-cuisson.

Vieillissement hygrothermique

		DSC (10°C/min)	MDSC (2°C/min)		DMA (2°C/min, 1Hz)			μTA (10°C/s)	Flexion	CIL	
		Creuset non hermétique	Creuset non hermétique	Creuset hermétique	Enveloppe aluminium						
Vinylester	résine	T _g ↓ (2-5°C)	T _g ~	T _g ~	Tα~ tan δ↓	G' ~	Tα ~ tan δ↓	G' ↓	T _g ~ pour 85%HR 8semaines puis T _g ↓ pour 16semaines et l'immersion	σ ↑ ε ↑ E ~	
	UD					G' ↑	Tα ~ tan δ↑	G' ↑			T _g interphase ↑ pour 85%HR sur 8semaines puis T _g ↓ pour 16 semaines et l'immersion
Epoxy- aliphatique	résine	T _g ↓ (13°C)	T _g dédoublée	T _g ↓	Tα~ tan δ↓	G' ~	Tα↓ tan δ↑	G' ↓	T _g ~	σ ↑ ε ↓ E ~	
	UD					G' 85%HR ↑ G' immersion ~		G' ↓			T _g interphase ↑
Epoxy- aromatique	résine	T _g ↓(2-3°C)	T _g ~	T _g ~	Tα~ tan δ↓	G' ~	Tα↓ tan δ~	G' ~		σ ↓ ε ↓ E ~	
	UD					G' ↑		G' ~			σ ↓ ε ↓ E ~

a)

Vieillessement thermique

		DSC (10°C/min)	MDSC(2°C/m in)	DMA (2°C/min, 1Hz)		μTA (10°C/s)	Flexion	CIL
		Creuset non hermétique	Creuset non hermétique					
Vinylester	résine	T _g ~	T _g ~	Tα↑ tan δ ~	G' ~	T _g ↓	σ ~ ε ~ E ↑	
	UD				G' ~	T _g interphase ~ T _g matrice	σ ~ ε ~ E ↑	τ ~
Epoxy- aliphatique	résine	T _g ~	T _g ~	Tα↑ tan δ ~	G' ~	T _g ↑	σ↑ ε↓ E↑	
	UD			Tα↑ tan δ↑	G' ~	T _g interphase ↑	σ↑ ε↓ E↑	τ↑
Epoxy- aromatique	résine	T _g ~	T _g ~	Tα↓ tan δ ~	G' ~		σ ↑ε~ E↑	
	UD			Tα~ tan δ ~	G' ~		σ↓ ε↓ E~	τ~

b)

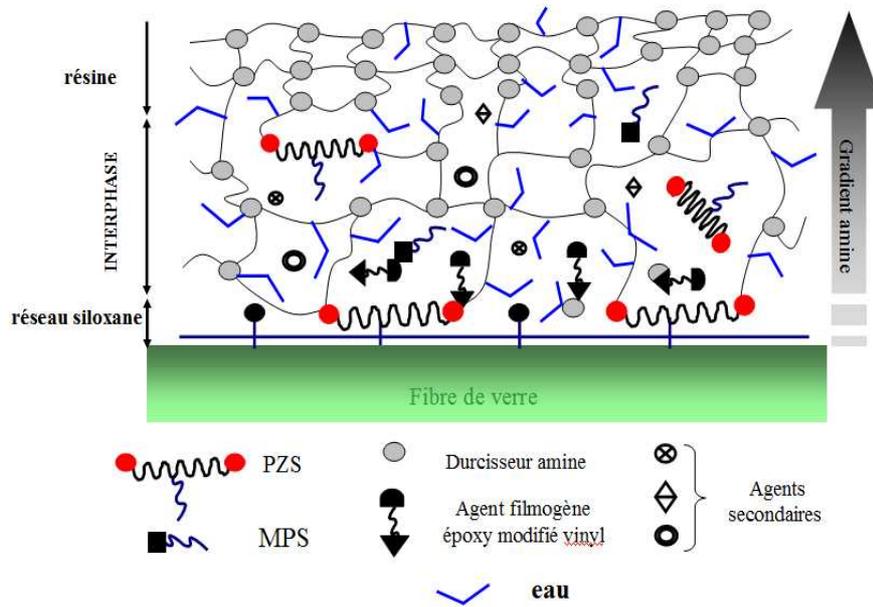
Tableau IV-23 : Synthèse des résultats des caractérisations à différentes échelles

IV.D.2. Sur les réseaux et les interphases

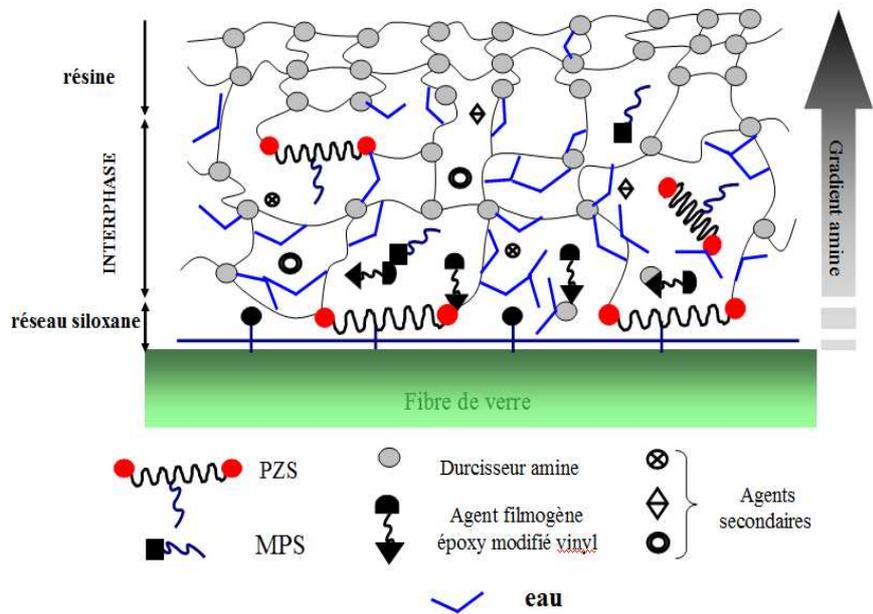
Les différentes échelles caractérisées nous permettent de proposer un mécanisme d'action des molécules d'eau au sein du réseau des composites. L'organisation schématique des interphases présentée dans le chapitre III est reprise en fonction de la cinétique du vieillissement humide, c'est-à-dire à saturation et dans le régime transitoire pour le réseau époxy (*Schéma IV-1*) et le réseau vinyl (*Schéma IV-2*).

Dès les premières heures du VH, il y a une plastification de la matrice par une eau simplement liée aux sites hydrophiles du réseau suite à la rupture des liaisons hydrogène inter-chaînes. Cela peut expliquer la chute des propriétés mécaniques. Un phénomène de densification du réseau, associé aux molécules d'eau fortement liées, touche principalement la zone interfaciale. Il peut s'expliquer par l'existence d'un réseau de plus faible densité à l'interphase permettant aux molécules d'eau d'établir de multiples liaisons hydrogène avec le réseau polymère et les oligomères ou autres agents polaires créant un réseau secondaire. Cette densification pourrait aussi être associée au degré de mobilité accordé par la première étape de plastification, qui permet aux dernières molécules de prépolymères qui n'avaient pas réagi de se combiner. Les conséquences sont visibles sur les propriétés mécaniques (stabilisation de la chute de la contrainte et de la déformation en flexion sens transverse, augmentation de la résistance au cisaillement interlaminaire). De plus, cela répond à l'irréversibilité des effets du vieillissement.

Par les différentes approches micro et macro, Zinck [32] a pu aussi proposer un phénomène de post-condensation, situant son intervention principalement au cours des premières étapes du processus de vieillissement. Or, notre étude permet de préciser ce phénomène et de le placer dans des temps de vieillissement plus long par les modélisations cinétiques. Le modèle cinétique de Langmuir à deux phases est particulièrement bien adapté à nos systèmes. L'attribution de la première phase à l'eau faiblement liée de type I et de la seconde phase à l'eau fortement liée de type II coïncide avec la cinétique de plastification à court terme et de densification à long terme.

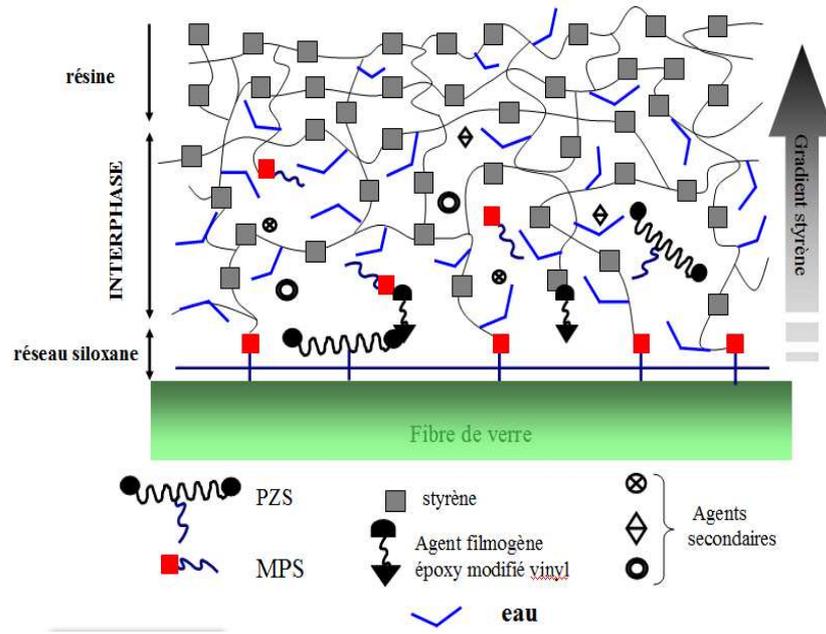


a) *régime transitoire*

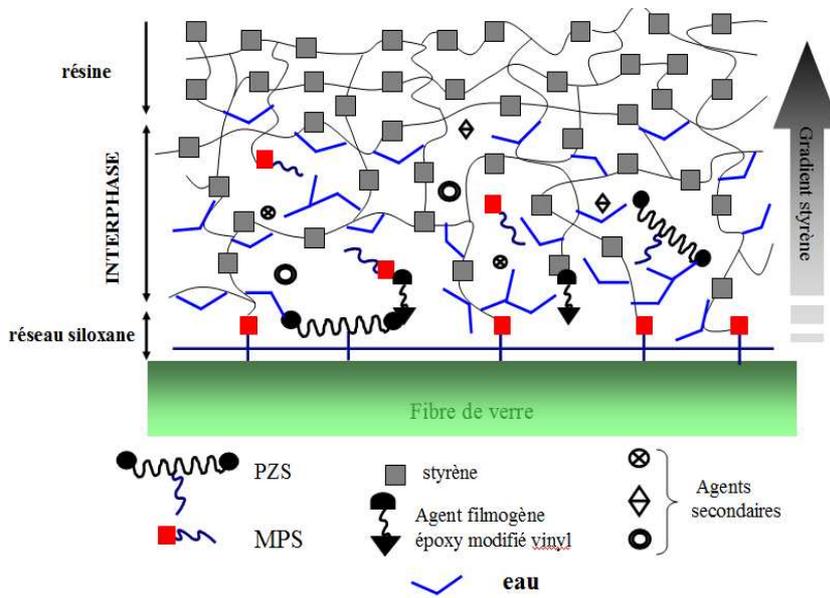


b) *à saturation*

Schéma IV-2 : Représentation du réseau époxy



a) régime transitoire



b) à saturation

Schéma IV-3 : Représentation du réseau vinylester

Le schéma ci-dessous (*Schéma IV-3*) précise les effets de l'eau à l'échelle locale du réseau dans l'interphase. Le réseau sec se compose de liaisons secondaires entre sites hydrophiles du réseau et éléments polaires de l'ensimage qui se sont établis lors de la formation de l'interphase en plus des liaisons covalentes. Les molécules d'eau diffuse pendant le régime transitoire. Elles se lient au réseau par simple liaison hydrogène par ruptures des liaisons secondaires. Cela a pour effet la plastification et le gonflement du réseau. La majorité des liaisons secondaires sont rompues expliquant la chute importante des propriétés mécaniques. La cinétique est fickienne : les molécules diffusent rapidement grâce aux interactions fortes avec les sites polaires. Puis à saturation la chute des propriétés se stabilise : les molécules d'eau vont développer des ponts inter-chaînes créant un réseau secondaire se traduisant par une densification locale de l'interphase. Ce vieillissement est irréversible, le réseau séché ne retrouve pas son organisation initiale. Toutes les liaisons secondaires ne peuvent se reformer à cause d'une moindre proximité des sites hydrophiles.

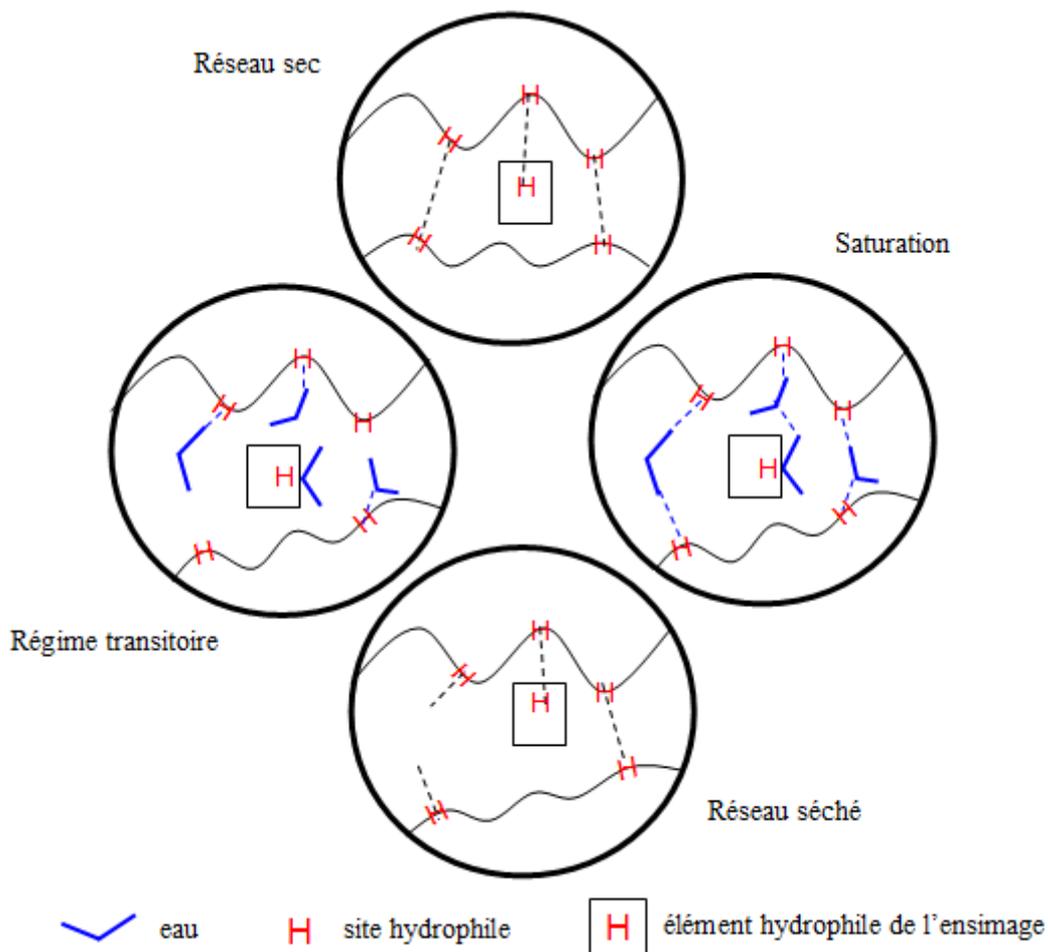


Schéma IV-4 : Représentation des effets locaux de l'eau liée

Références bibliographiques

1. AFNOR, *Norme française L 17-456 équivalente à la norme européenne EN 2823*. 1992, Série aérospatiale: Plastiques renforcés de fibres, Méthode d'essai pour la détermination de l'influence de l'exposition à l'atmosphère humide sur les caractéristiques mécaniques et physiques. p. 1-8.
2. Lefebvre, D.R., et al., *Degradation of epoxy coatings in humid environments: the critical relative humidity for adhesion loss*. Journal of Adhesion Science Technology, 1991. **5**: p. 201-227.
3. AFNOR, *Norme française L 17-457 équivalente à la norme européenne EN 3615*. 1992, Série aérospatiale: Plastiques renforcés de fibres, Procédure pour la détermination des conditions d'exposition à l'atmosphère humide et détermination de l'adsorption d'humidité. p. 1-10.
4. AFNOR, *Norme française équivalente à la norme européenne NF EN 2489*. 1996, Série aérospatiale: Plastiques renforcés de fibres-Détermination de l'action des fluides d'essais. p. 1-10.
5. Harper, J.F. et M. Naeem, *The moisture absorption of glass fibre reinforced vinylester and polyester composites*. Materials & Design, 1989. **10**: p. 297-300.
6. Vauthier, E., *Durabilité et vieillissement hygrothermique de composites verre-epoxy soumis à des sollicitations de fatigue*. 1996, Thèse de Doctorat -Ingénieur de ECL soutenue à l'Ecole Centrale de Lyon.
7. Ganem, M., *Etude de la structure et de la tenue à l'hydrolyse des matériaux vinylesters*. Thèse soutenue à l'ENSAM, Paris, 1992.
8. Costa, M.L., M.C. Rezende, et S.F.M.d. Almeida, *Effect of Void Content on the Moisture Absorption in Polymeric Composites*. Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2006. **45**: p. 691-698.
9. Thomasson, J.L., *The interface region glass fibre -reinforced epoxy resin composites : 2.water absorption, voids and the interface*. Composites, 1995. **26**: p. 477-485.
10. Karbhari, V.M., *E-Glass/Vinylester Composites in Aqueous Environments: Effects on Short-Beam Shear Strength*. Journal of Composite for Construction, 2004. **8**: p. 148-156.
11. Baizeau, R., et al., *Vieillissement humide des composites entre 5 matériaux en termes de cinétiques d'absorption et d'évolution des propriétés mécaniques*. Annales des Composites, 1996. **2**: p. 59-71.
12. Karbhari, V.M., *Dynamic Mechanical Analysis of the Effect of Water on E-glass-Vinylester Composites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2006. **25**: p. 631-644.
13. Jeanne, P., *Contribution à l'étude des zones interfaciales dans les composites polyépoxyde-fibres de verre*. 1986, Thèse de doctorat soutenue à l'ECL, LYON.
14. Carfagna, C., A. Apicella, et L. Nicolais, *The effect of the prepolymer composition of amino-hardened epoxy resins on the water sorption behavior and plasticization*. Journal of Applied Polymer Science, 1982. **27**: p. 105 - 112.
15. Defois, J.-N., *Mécanismes d'interaction de l'eau avec la matrice de composites carbone-époxy. Etude par spectrométrie mécanique*. 1995, Thèse soutenue à Poitiers.
16. Hu, B., X.J. Gong, et G. Verchery. *Effets de l'environnement hygrothermique sur les comportements mécaniques des composites à matrice époxyde*. in *Comptes rendus des onzièmes journées nationales sur les composites, JNC 11*. 1998.
17. Dirand, X., *Etude des interfaces et interphases verre/résine vinylester*. Thèse soutenue à Mulhouse, 1994.
18. Fraga, A.N., et al., *Relationship between Dynamic Mechanical Properties and Water Absorption of Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Glass Fiber Composites*. Journal of Composite Materials, 2003. **37**: p. 1553-1574.
19. Halary, J.L., *Influence de la prise d'humidité sur les propriétés dynamiques mécaniques de réseaux époxy modèles*. Annales des Composites, 1992. **1-2**: p. 103-112.
20. Pascault, J.-P., H. Sautereau, et J. Verdu, *Thermosetting polymers*. New York ; Basel : M. Dekker ed. Plastics engineering. 2002.

21. Bellenger, V., J. Verdu, et E. Morel, *Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures: Part 2 Water absorption and diffusion*. Journal of Materials Science., 1989. **24**: p. 63-68.
22. Tcharkhtchi, A., P.Y. Bronnec, et J. Verdu, *Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks*. Polymer, 2000. **41**: p. 5777-5785.
23. Bunsell, A.R., *Hydrothermal aging of composite materials*. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1995. **50**: p. 61-67.
24. Mercier, J., et al., *Caractérisation et modélisation du vieillissement de matériaux composites*, in *Revue des composites et matériaux avancés*. 2005. p. 189-219.
25. McKague, E.L., J.D. Reynolds, et J.E. Halkias, *Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments*. Journal of Applied Polymer Science, 1978. **22**: p. 1643-1654.
26. Fernández-García, M. et M.Y.M. Chiang, *Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy-based adhesive*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **84**: p. 1581 - 1591.
27. Bonniau, P. and A.R. Bunsell, *A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites*. Journal of Composite Materials, 1981. **15**: p. 272-293.
28. Colombini, D., J.J. Martinez-Vega, and G. Merle, *Dynamic mechanical investigations of the effects of water sorption and physical ageing on an epoxy resin system*. Polymer, 2002. **43**: p. 4479-4485.
29. Apicella, A., et al., *Effect of thermal history on water sorption, elastic properties and the glass transition of epoxy resins*. Polymer, 1979. **20**: p. 1143-1148.
30. Enns, J.B. et J.K. Gillham, *Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorption, and density of an amine-cured epoxy*. Journal of Applied Polymer Science, 1983. **28**: p. 2831-2846.
31. Diamant, Y., G. Marom, et L.J. Broutman, *The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins*. Journal of Applied Polymer Science, 1981. **26**: p. 3015-3025.
32. Zinck, P., *De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxydes-fibres de verre au comportement du composite unidirectionnel. Relations entre les échelles micro et macro*. Thèse soutenue à l'INSA de Lyon, 1999.
33. Marom, G. et L.J. Broutman, *Moisture penetration into composites under external stress*. Polymer Composites, 1981. **2**: p. 132 - 136.
34. Dufresne, A. et C. Lacabanne, *Thermo-stimulated creep analysis on the effect of water in glass bead-reinforced composites*. Polymer, 1995. **36**: p. 4417-4424.
35. Jensen, R.E., C.E. Johnson, et T.C. Ward, *Investigation of waterborne epoxy for E-glass composites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000. **38**: p. 2351-2365.
36. LeBris, N., *Modélisation du comportement à long terme des matériaux composite : propagation de l'humidité : fluage d'enceintes cylindriques*. 1999, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).
37. Chateauminois, A., et al., *Study of the interfacial degradation of a glass-epoxy composite during hygrothermal ageing using water diffusion measurements and dynamic mechanical thermal analysis*. Polymer, 1994. **35**: p. 4766-4774.
38. Dewimille, B. et A.R. Bunsell, *Accelerated ageing of a glass fibre-reinforced epoxy resin in water*. Composites, 1983. **14**: p. 35-40.
39. Kasturiarachchi, K.A. et G. Pritchard, *Water absorption of glass/epoxy laminates under bending stresses*. Composites, 1983. **14**: p. 244-250.
40. Carter, H.G. et K.G. Kibler, *Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins*. Journal of Composite Materials, 1978. **12**: p. 118-131.
41. Ghorbel, I. et D. Valentin, *Hydrothermal effects on the physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins*. Polymer Composites, 1993. **14**: p. 324-334.
42. Popineau, S., et al., *Free/bound water absorption in an epoxy adhesive*. Polymer, 2005. **46**: p. 10733-10740.

43. Zhou, J. et J.P. Lucas, *Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy*. Polymer, 1999. **40**: p. 5505-5512.
44. Prian, L. et A. Barkatt, *Degradation mechanism of fiber-reinforced plastics and its implications to prediction of long-term behavior*. Journal of Materials Science, 1999. **34**: p. 3977-3989.
45. Pappav, P., in *Radiation curing in Science and Technology*. 1992, Plenum Press: New York.
46. Turro, N.J., *Modern Molecular Photochemistry*. 1991, Univ. Sciences Books: Mill Valley, CA.
47. Fouassier, J.P., *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring Fundamentals and Applications*,. 1995, Munich: Hanser Publishers.
48. Jacobine, A.F., *Polymerization mechanisms*, in *Radiation curing in Polymer Science and Technology*. 1993. p. 219.
49. Lee, T.Y., et al., *The effect of monomer structure on oxygen inhibition of (meth)acrylates photopolymerization*. Polymer, 2004. **45**: p. 6155-6162.
50. Lee, T.Y., et al., *Synthesis and photopolymerization of novel multifunctional vinyl esters*. Journal of Polymer Science. Part A. Polymer chemistry, 2004. **42**: p. 4424-4436.
51. LeLay, F. et P.A. Hoarau. *Effets du vieillissement hygrothermique sur les propriétés des composites vinylester/fibres de verre*. in *Compte rendu des 9ème journées nationales des composites*. 1994. Saint-Etienne.
52. Chiang, M.Y.M. et M. Fernandez-Garcia, *Relation of swelling and Tg depression to the apparent free volume of a particle-filled, epoxy-based adhesive*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **87**: p. 1436-1444.
53. Xiao, G.Z. et M.E.R. Shanahan, *Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing*. Polymer, 1998. **39**: p. 3253-3260.
54. VanLandingham, M.R., R.F. Eduljee, and J.W. Gillespie Jr., *Moisture diffusion in epoxy systems*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **71**: p. 787 - 798.
55. Adamson, M.J., *Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composites materials*. Journal of Materials Science, 1980. **15**: p. 1736-1745.
56. Zhou, J. et J.P. Lucas, *Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature*. Polymer, 1999. **40**: p. 5513-5522.
57. Merdas, I., et al., *Factors governing water absorption by composite matrices*. Composites Science and Technology, 2002. **62**: p. 487-492.
58. Merdas, I., F. Thominet, et J. Verdu, *Humid aging of polyetherimide. I. Water sorption characteristics*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **77**: p. 1439 - 1444.
59. Merdas, I., et al., *Water absorption by uncrosslinked polymers, networks and IPNs having medium to high polarity*. Polymer, 2002. **43**: p. 4619-4625.
60. Ellis, T.S. et F.E. Karasz, *Interaction of epoxy resins with water: the depression of glass transition temperature*. Polymer, 1984. **25**: p. 664-669.
61. TenBrinke, G., F.E. Karasz, et T.S. Ellis, *Depression of glass transition temperatures of polymer networks by diluents*. Macromolecules, 1983. **16**: p. 244-249.
62. Kumazawa, T., et al. *Physical and chemical structure change of filled epoxy due to water absorption*. in *Proceedings of the 5th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*. 1997.
63. Dong, S. et R. Gauvin, *Application of dynamic mechanical analysis for the study of the interfacial region in carbon fiber/epoxy composite materials*. Polymer Composites, 1993. **14**: p. 414-420.
64. Adams, R.D. et M.M. Singh, *The dynamic properties of fibre-reinforced polymers exposed to hot, wet conditions*. Composites Science and Technology, 1996. **56**: p. 977-997.
65. Chateauminois, A., et al., *Dynamic mechanical analysis of epoxy composites plasticized by water: Artifact and reality*. Polymer Composites, 1995. **16**: p. 288 - 296.
66. Moy, P. et F.E. Karasz, *Epoxy-water interactions*. Polymer Engineering and Science, 1980. **20**: p. 315-319.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Cette étude avait des objectifs multiples tant au niveau de la compréhension des phénomènes de formation de l'interphase à l'état initial qu'au niveau des effets du vieillissement touchant principalement cette interphase.

L'étude de l'état initial nous a permis d'approcher les mécanismes moteurs de formation de l'interphase. La microanalyse thermique a révélé que celle-ci était sous-réticulée, ce qui nous permet d'avancer plusieurs hypothèses selon la chimie de la matrice. Il peut s'agir notamment d'une ségrégation du styrène pour la matrice vinylester ou d'une affinité du durcisseur amine avec le traitement de surface des fibres de verre pour l'époxy, les deux ayant pour conséquence une hors-stœchiométrie locale. Les agents de l'ensimage peuvent également perturber la réticulation de l'interphase (oligomères, agents filmogènes) ou la plastifier (lubrifiants).

Le composite vinylester dont l'interphase est la plus étendue, présente les meilleures propriétés mécaniques à l'état initial. Cependant, il est sévèrement endommagé lors du vieillissement humide avec une perte de propriétés importante, même si celles-ci restent supérieures à celles des systèmes époxy après vieillissement. Par contre, le composite époxy-aromatique qui présente, lui, une interphase réduite du fait de son réseau rigide (T_g élevée) enregistre la plus faible chute des propriétés mécaniques. Nous pouvons donc répondre ainsi à plusieurs interrogations posées en début de ce travail :

- plus l'interphase est étendue et souple, meilleures sont les propriétés mécaniques initiales du composite.
- plus l'interphase est étendue, plus elle est sensible aux effets du vieillissement offrant davantage de possibilités aux molécules d'eau de se lier au réseau.
- la cinétique de sorption liée aux évolutions de mobilité moléculaire nous permet de définir différents modes d'action de l'eau, majoritairement liée, dans nos systèmes.
- une approche interactionnelle du vieillissement humide est privilégiée.

Ces premières réponses nous permettent de préciser les différentes étapes des cinétiques de sorption en particulier à l'interphase.

Dans les premiers temps de vieillissement humide, la diffusion des molécules d'eau, ainsi que le gonflement qui en résulte, sont décrits par la loi de Fick. Les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène simples avec les sites hydrophiles du réseau polymère et/ ou l'ensimage à la suite de la rupture des liaisons secondaires inter-chaînes. Cette réorganisation augmente le degré de liberté des chaînes, ce qui se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse. Cet effet de plastification est associé à une chute des propriétés mécaniques, lorsque les interfaces sont préférentiellement sollicitées. Par ailleurs, la plastification amorcerait un phénomène de post-cuisson n'apparaissant pas lors du vieillissement thermique.

Dans un second temps (à saturation), les molécules d'eau établissent des liaisons multiples pour créer un réseau secondaire. Cela entraîne une diminution de la mobilité moléculaire, compensant alors les effets plastifiants des premiers temps. La création de ce réseau secondaire enrayer la chute des propriétés mécaniques, sans pour autant permettre au composite de recouvrer ses propriétés initiales. On s'écarte ainsi du simple comportement fickien lié à la plastification et au gonflement, et le modèle de Langmuir à deux phases est plus adapté pour décrire les phénomènes mis en jeu. Les molécules d'eau peuvent facilement migrer dans la zone d'interphase de mobilité moléculaire plus élevée, et développer des liaisons multiples avec les sites hydrophiles du réseau polymère et/ou des constituants de l'ensimage. La microanalyse thermique a montré que cela entraînait une rigidification de l'interphase qui diminue les capacités de déformation et explique les pertes de propriétés à rupture à saturation.

Par ailleurs lors de la désorption, l'élimination de l'eau ne suffit pas à reformer toutes les liaisons secondaires intermoléculaires car le réseau ne retrouve pas son organisation initiale. L'interphase est modifiée de manière irréversible.

Perspectives

Les suites logiques de ces travaux peuvent s'envisager en faisant appel à divers domaines de compétences. La modélisation de la distribution hétérogène des fibres au sein de la matrice donnerait accès aux différents paramètres de distances inter-fibres, inter et intra-agrégats. Une action intéressante serait de modéliser les propriétés thermomécaniques des composites à partir des données sur les propriétés du polymère inter et intra-agrégats [1]. La microanalyse thermique nous a permis d'avoir accès à des informations inter-agrégats, mais la zone intra-agrégats et les cinq cent premiers nanomètres autour des monofilaments sont restés inaccessibles. Cependant en se dirigeant vers une échelle inférieure, avec des techniques de nanoanalyse thermique [2] et/ou de nanoindentation [3], ces zones deviendraient accessibles. Par ailleurs, l'introduction d'une fibre optique à réseau de Bragg est une autre possibilité de caractérisation in-situ de l'état initial (suivi de réticulation). Cependant, cela permettrait aussi de suivre le changement de comportement en service dans des environnements humides. Enfin pour approfondir l'étude de l'état initial, le suivi de la réponse diélectrique [4] pourrait permettre d'estimer l'influence de la viscosité de la matrice et des conditions de mise en œuvre (temps de gel, ...) sur la formation de l'interphase, en particulier sur l'interpénétration ensimage/résine. L'acquisition des données du vieillissement humide est rendue difficile par les moyens d'analyse impliquant un échauffement de l'échantillon et entraînant la désorption de l'eau. Toute technique à laquelle on pourrait adapter une cellule contrôlant la température et l'hygrométrie du milieu permettrait de suivre les effets de l'eau in situ. Notamment, l'approche interactionnelle envisagée nécessiterait de réaliser des mesures en milieu humide. Une possibilité serait d'utiliser la spectroscopie IR associée à une cellule à ambiance humide contrôlée, mis au point par Cotugno &al. [5, 6]. Enfin, il

serait intéressant de modéliser la sorption selon les mécanismes d'interactions eau/polymère et des données relatives à la structure des interphases.

Références bibliographiques

1. Mélé, P., *Relations entre l'architecture et le comportement mécanique de systèmes hétérogènes à matrice polymères*. 2004, HDR.
2. www.anasysinstruments.com.
3. Gao, S.-L. et E. Mäder, *Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002. **33**: p. 559-576.
4. Bartoloméo, P., *Etude de la réticulation et des interfaces dans les systèmes cyanate-verre: contribution de la spectroscopie diélectrique*. 1999, Thèse de doctorat soutenue à Toulon.
5. Cotugno, S., et al., *A novel spectroscopic approach to investigate transport processes in polymers: the case of water-epoxy system*. *Polymer*, 2001. **42**: p. 6431-6438.
6. Cotugno, S., et al., *Molecular interactions in and transport properties of densely cross-linked networks: A time-resolved FT-IR spectroscopy investigation of the epoxy/H₂O system*. *Macromolecules*, 2005. **38**: p. 801 -811.

Annexes

<i>ANNEXE 1 : DIAGRAMME COLE-COLE</i>	244
<i>ANNEXE 2 : EXTRACTION SOXHLET</i>	247
<i>ANNEXE 3 : ENROULEMENT FILAMENTAIRE</i>	248
<i>ANNEXE 4 : PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DES SYSTÈMES ÉPOXY</i>	249
<i>ANNEXE 5 : COURBES MAÎTRESSES</i>	253
<i>ANNEXE 6 : BIBLIOGRAPHIE DES PROPRIÉTÉS CINÉTIQUES DES SYSTÈMES</i>	254
<i>ANNEXE 7 : MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE DE DIFFUSION</i>	256
▪ <i>Modèles de Langmuir et Fick</i>	256
▪ <i>Modèle de POPINEAU</i>	259
<i>ANNEXE 8 : OBSERVATIONS VISUELLES DU VIEILLISSEMENT</i>	261
<i>ANNEXE 9 : VIEILLISSEMENT PRÉFÉRENTIEL SUPERFICIEL</i>	262
<i>ANNEXE 10 : PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES À 85%HR</i>	263
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	266

Annexe 1 : Diagramme Cole-Cole

La représentation Cole-Cole dans le plan complexe montre l'évolution du module de perte E'' en fonction du module de stockage E' . Les points expérimentaux se placent sur une courbe unique qui confirme la validité de l'application du principe d'équivalence temps-température. Caractérisé par une allure dissymétrique, le diagramme Cole-Cole permet de définir quatre grandeurs :

- $E'=E_0$ la valeur du module relaxé correspondant aux basses fréquences ou aux températures élevées
- $E''=E_\infty$ la valeur du module instantané correspondant aux basses températures ou aux hautes fréquences
- α et β la valeur des angles de raccordement de la courbe avec l'axe des réels.

Il est possible de décrire le comportement viscoélastique des matériaux à l'aide de modèles rhéologiques issus de la théorie de la viscoélasticité linéaire. Dans le cas de polymères, du fait de la dispersion des macromolécules, le temps de relaxation n'est pas unique, mais distribué autour d'une valeur moyenne avec un facteur de distribution. Pour modéliser un tel comportement, il est nécessaire d'introduire des éléments paraboliques. Dans le cas d'un diagramme Cole-Cole présentant une dissymétrie, un deuxième élément parabolique est introduit (Figure A-1).

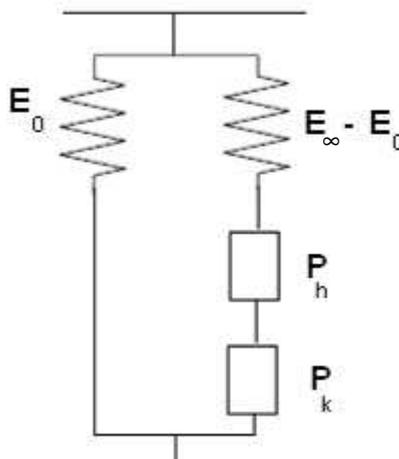


Figure A-1 : Modèle biparabolique limité (dissymétrique)

L'expression du module complexe pour un module biparabolique limité devient alors (Équation A-1):

$$\text{Équation A-1 : } E^* = E_0 + \frac{E_\infty - E_0}{1 + (i\omega\tau_1)^{-h} + (i\omega\tau_2)^{-k}}$$

avec h : paramètre caractérisant les temps longs (hautes températures et basses fréquences)

k : paramètre caractérisant les temps courts (hautes fréquences et basses températures)

E_0 : module à fréquence nulle

E_∞ : module à fréquence infinie

Ce modèle est donc caractérisé par une double distribution (τ_1 et τ_2) des temps de relaxation. Toutefois, en supposant que le rapport de ces temps de relaxation est indépendant de la température, on obtient l'équation suivante (Équation A-2):

$$\text{Équation A-2 : } E^* = E_0 + \frac{E_\infty - E_0}{1 + \delta(i\omega\tau)^{-h} + (i\omega\tau)^{-k}} \text{ avec } \delta = \mu^h \text{ et } \mu = \tau_1/\tau_2$$

La détermination des paramètres s'effectue à l'aide du diagramme Cole-Cole (Figure A-2).

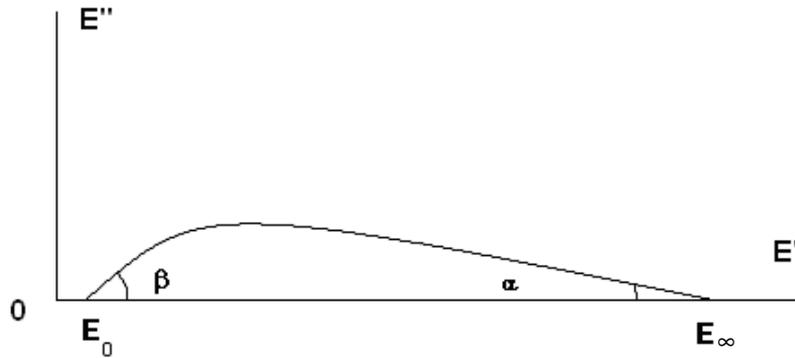


Figure A-2 : Diagramme Cole-Cole théorique

Les modules E_0 et E_∞ sont obtenus par extrapolation des valeurs expérimentales sur l'axe des réels aux temps respectivement, h et k sont déduits des angles α et β avec $h=2\beta/\pi$ et $k=2\alpha/\pi$. Pour déterminer h , il est possible d'assimiler la partie du diagramme aux temps longs à un arc de cercle dont le centre C se situe en dessous de l'axe des réels et coupant ce dernier en un point E'_∞ . L'arc de cercle est confondu avec la courbe expérimentale pour des valeurs de $\omega\tau$ allant de $-\infty$ à $+1$, donc dans tout le domaine de températures supérieures ou égales à T_g . Notons que c'est l'application parfaite du modèle de Zener parabolique dans ce domaine. En appelant r le rayon du cercle s'appliquant sur la courbe du diagramme Cole-Cole expérimentale, on a β (Équation A-3).

$$\text{Équation A-3 : } \frac{E'_\infty - E_0}{2} = r \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) = r \cdot \sin \beta$$

La valeur de k est obtenue directement par la valeur de $\tan \alpha$ (Équation A-4) :

$$\text{Équation A-4 : } k = \frac{2 \text{Arctan} \alpha}{\pi}$$

La détermination de la valeur de δ est un peu plus complexe et peut se faire de deux façons différentes : soit par une méthode itérative (δ est ajusté par itérations successives une fois les autres paramètres déterminés) soit par une méthode graphique décrite par Jeanne [2] dans sa thèse. La détermination graphique de δ s'effectue à partir du tracé de la complaisance complexe $D^*=1/E^*$. A partir des valeurs expérimentales de E' et E'' , on calcule D' et D'' (Équation A-5 et Équation A-6).

$$\text{Équation A-5 : } D' = \frac{E'}{E'^2 + E''^2}$$

$$\text{Équation A-6 : } D'' = \frac{E''}{E'^2 + E''^2}$$

Le tracé dans le plan complexe du début du diagramme $D'=f(D'')$ correspondant aux hautes fréquences (et aux basses températures) permet d'avoir accès à δ par différentes étapes géométriques : premièrement à partir de la complaisance A_∞ (ordonnée à l'abscisse nulle), on trace une droite faisant un angle β avec l'axe des réel s (D') ;deuxièmement, on trace un cercle de centre A_∞ de rayon égal à la distance comprise entre l'origine et le point A_∞ qui coupe la droite précédente en un point B ; troisièmement, on trace du point B une deuxième droite faisant un angle α avec un axe parallèle à l'ordonnée D' : cette droite coupe la courbe des complaisances en un point M ; et finalement en ce point M , il peut être établi que la distance reliant B à M est égale à $\delta x A_\infty$ d'où connaissant la valeur de A_∞ et la distance \overline{BM} , on a directement δ .

Annexe 2 : Extraction Soxhlet

Afin d'extraire l'ensimage des fibres de verre-E pour la caractérisation, deux extractions successives seront réalisées : la première avec un solvant apolaire (cyclohexane, $T^{\circ}\text{ébullition}=81^{\circ}\text{C}$) et la seconde avec un solvant polaire (acétone, $T^{\circ}\text{ébullition}=56^{\circ}\text{C}$). Ainsi, il convient d'analyser les fractions solubilisées après extraction par les solvants adéquats (polaire et apolaire) de la fraction physisorbée de l'ensimage par spectroscopie infrarouge par exemple étant donné que la forte intensité du pic d'absorption relatif aux vibrations Si-O du renfort permet difficilement l'analyse directe de l'ensimage sur fibres de verre.

Le montage de la colonne d'extraction est représenté (Figure A-3). Le principe est le suivant : le ballon contenant le solvant est maintenu à sa température d'ébullition par un bain d'huile. Les vapeurs de solvant s'élèvent, passent par le tube 1 (conduite de vapeur de l'extracteur) en se rendant au réfrigérant. Les vapeurs se condensent et retombent sur la cartouche contenant les fibres ensimées. Les substances solubles de l'ensimage dans le solvant sont alors extraites. Le niveau du mélange (solvant+extrait) augmente dans la colonne Soxhlet jusqu'à atteindre un seuil, puis retourne dans le ballon via le siphon (tube 2).

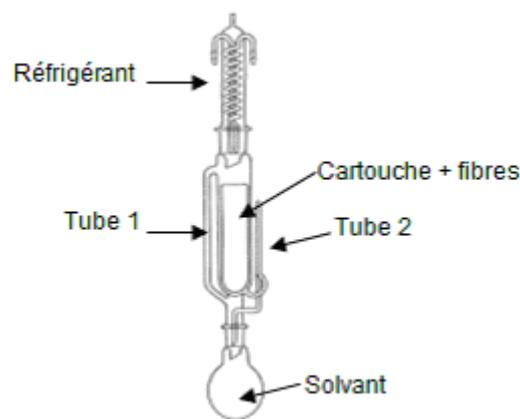


Figure A-3 : Schéma de la colonne Soxhlet

Annexe 3 : Enroulement filamentaire

L'enroulement filamentaire est un procédé de fabrication des pièces par dépôt en continu de rovings préalablement imprégnés sur un moule ou mandrin ayant un mouvement de rotation. La mèche imprégnée est enroulée sur le moule et subit un déplacement transversal par tour (n) identique au diamètre de la mèche. Compte tenu des dimensions du moule ($L \times l \times e$), le taux volumique de fibre est alors principalement déterminé par le nombre de couches (N), selon la relation suivante $T_f = V_{\text{fibres}} / V_{\text{moule}} = [(N \cdot L \cdot \rho / n) \cdot m / \rho] / [L \cdot l \cdot e] = N \cdot m / e \cdot n \cdot \rho$ où m et ρ sont respectivement la masse linéique et volumique de la fibre utilisée. Cette technique de mise en œuvre permet de disposer les fibres de façon optimale dans le sens des efforts à supporter et d'obtenir des taux de fibres élevés avec une faible dispersion (fraction volumique annoncée $50(\pm 3)\%$ selon l'expérience de SGVI). La particularité réside dans l'imprégnation. La viscosité de la résine doit être suffisamment faible pour que la résine puisse mouiller les fibres, c'est-à-dire pénétrer entre les monofilaments et les enrober. L'autre facteur important est la durée de vie en pot, c'est le temps pendant lequel la viscosité de la résine est suffisamment faible pour permettre l'incorporation des fibres. En ce qui concerne le moulage par compression à chaud, utilisé pour la réalisation de plaques composites, une durée de vie en pot de 15 minutes est suffisante.

L'enroulement filamentaire utilisé pour la fabrication des composites est une technique de mise en œuvre qui nécessite l'emploi d'une formulation de résine liquide de faible viscosité (quelques Pa.s) et de faible réactivité initiale afin de bénéficier d'une durée de vie en pot suffisante [1]. Le dispositif de l'enroulement filamentaire est représenté à la figure suivante (Figure A-4).

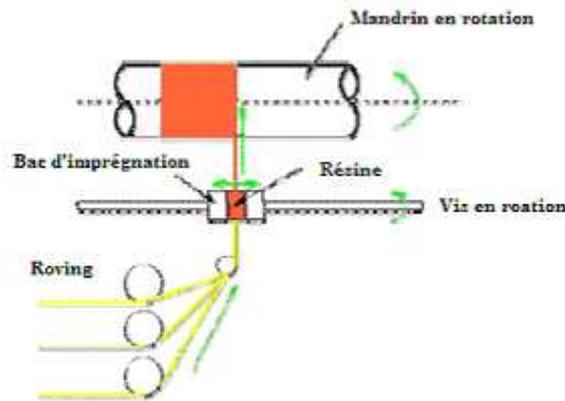


Figure A-4 : Dispositif d'enroulement filamentaire

Au niveau du bac d'imprégnation, un système de régulation thermique maintient la résine à la bonne température pendant toute la durée de l'enroulement. L'enroulement terminé, l'épaisseur finale est ajustée par mise sous presse pour assurer l'évacuation de la résine en excès : un contre-moule est déposé sur les deux faces du moule puis fortement serré. Il est à noter que les moules sont enduits préalablement d'une résine silicone polymérisée par la température ou recouverts d'un film Teflon pour faciliter le démoulage [1].

Annexe 4 : Propriétés diélectriques des systèmes époxy

Pour le système époxy-aliphatique, la permittivité à basse fréquence augmente dès 105°C (Figure A-5). On estime la Tg dans le cas du système époxy-aliphatique vers 100°C (Figure A-6).

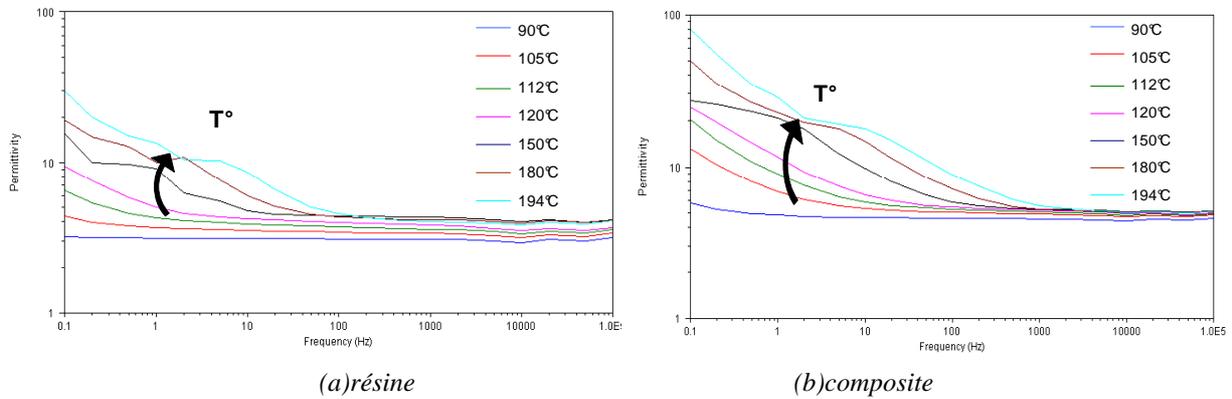


Figure A-5 : Permittivité en fonction de la fréquence à différentes températures du système époxy-aliphatique

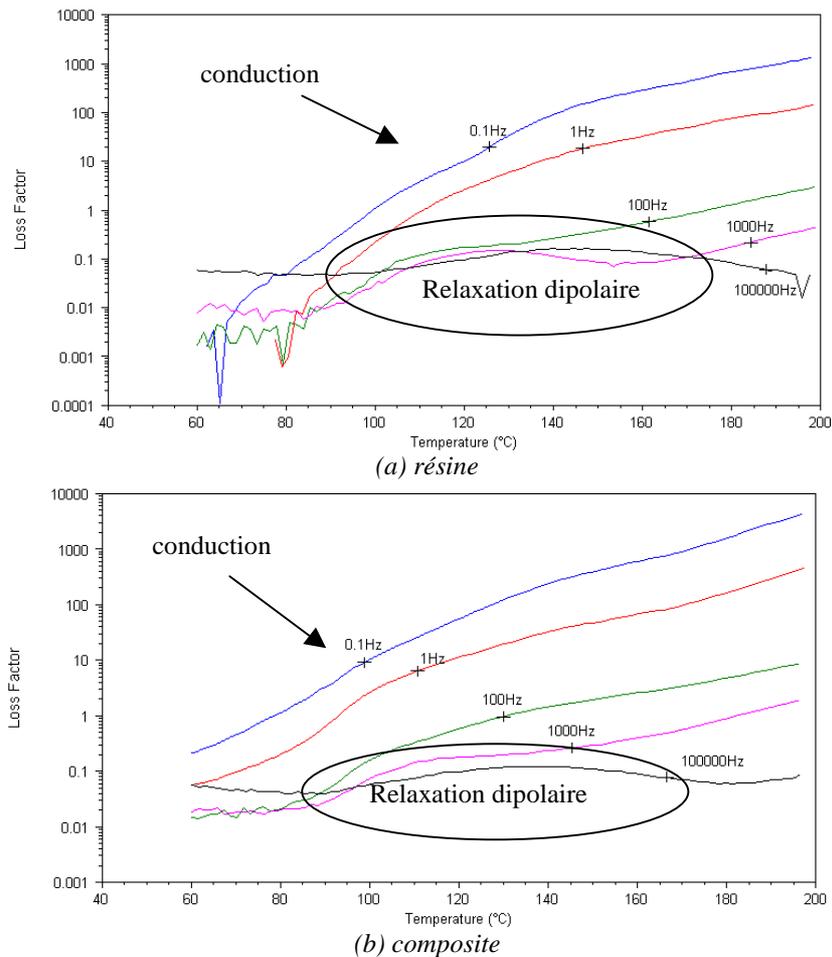


Figure A-6 : Facteur de perte en fonction de la température à différentes fréquences du système époxy-aliphatique

Pour le système aromatique de Tg élevée, la permittivité à basse fréquence augmente dès 110°C sur le système époxy-aromatique (Figure A-7). On estime la Tg dans le cas du système époxy-aromatique vers 190°C (Figure A-8).

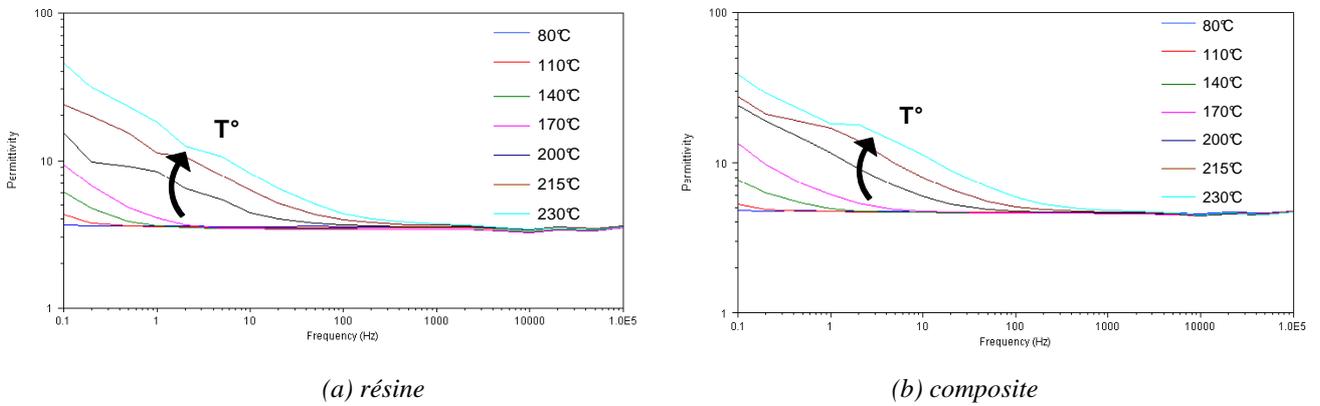
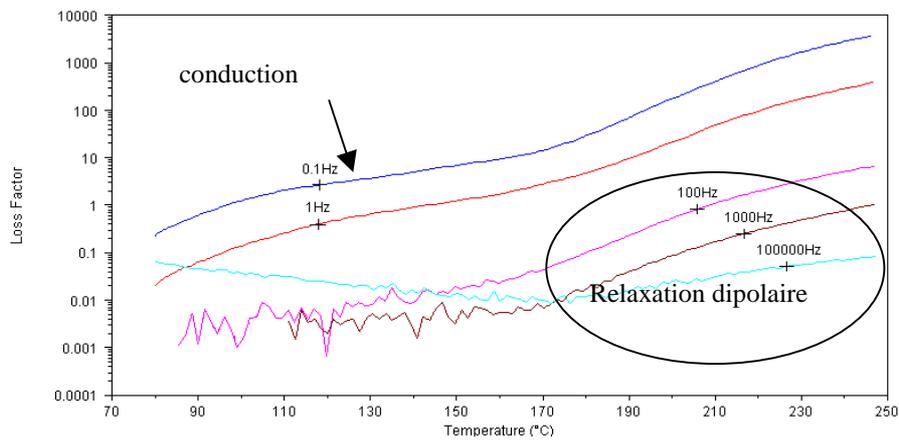
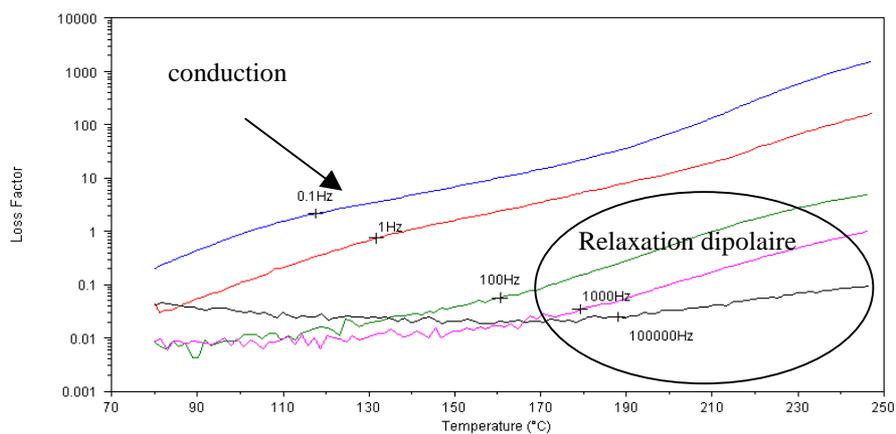


Figure A-7 : Permittivité en fonction de la fréquence à différentes températures — Exemple du système époxy-aromatique



(a) résine



(b) composite

Figure A-8 : Facteur de perte en fonction de la température à différentes fréquences — Exemple du système époxy-aromatique

Les spectres diélectriques, des différents systèmes époxy, résine et composite, sont présentés sous le formalisme des modules (*Figure A-9, Figure A-10, Figure A-11 et Figure A-12*).

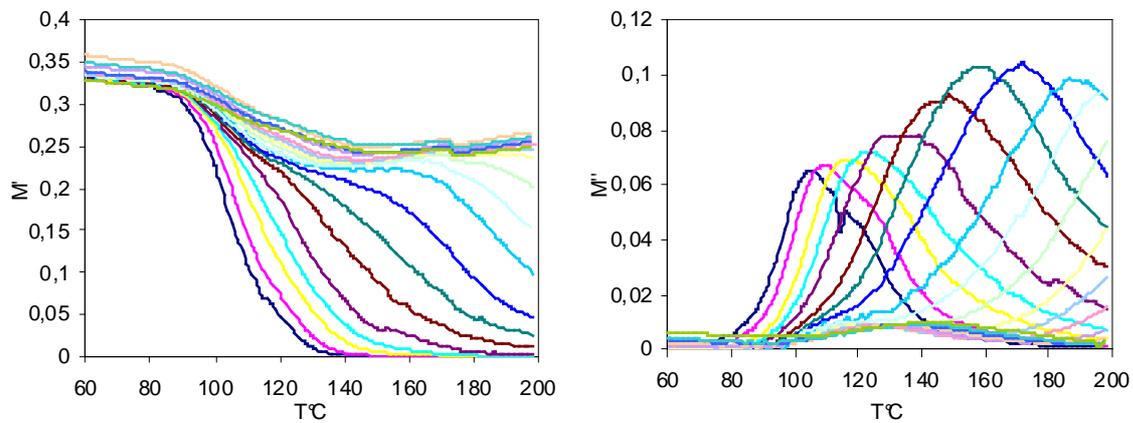


Figure A-9 : Evolution des modules électriques à différentes fréquences pour la résine époxy-aliphatique

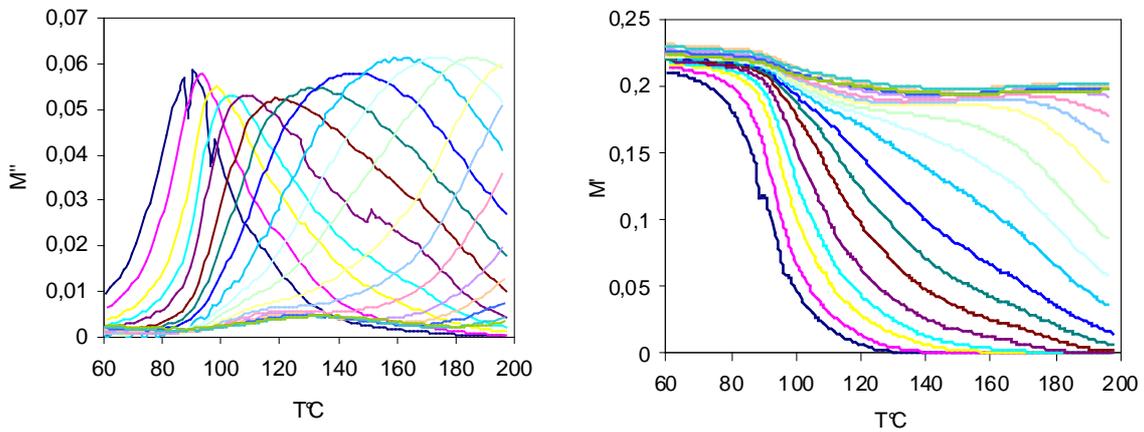


Figure A-10 : Evolution des modules électriques à différentes fréquences pour le composite époxy-aliphatique

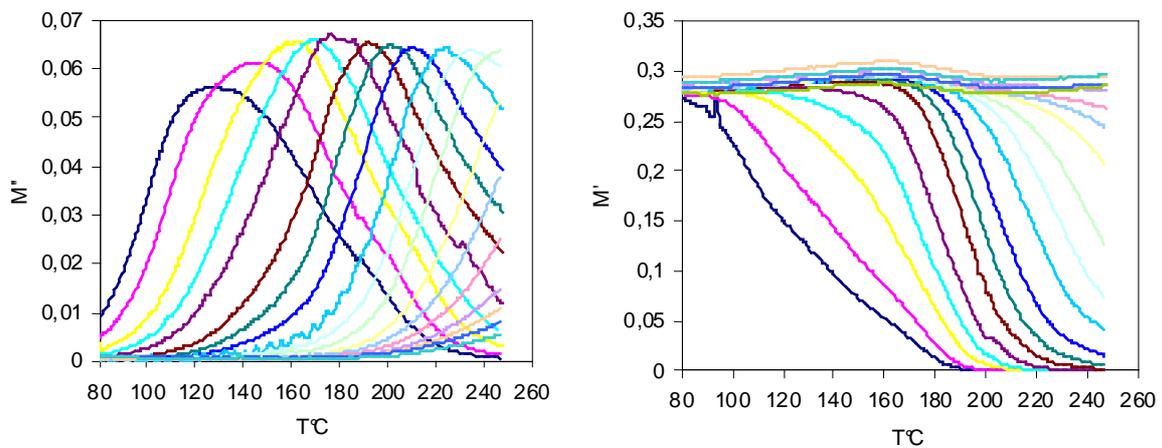


Figure A-11 : Evolution des modules électriques à différentes fréquences pour la résine époxy-aromatique

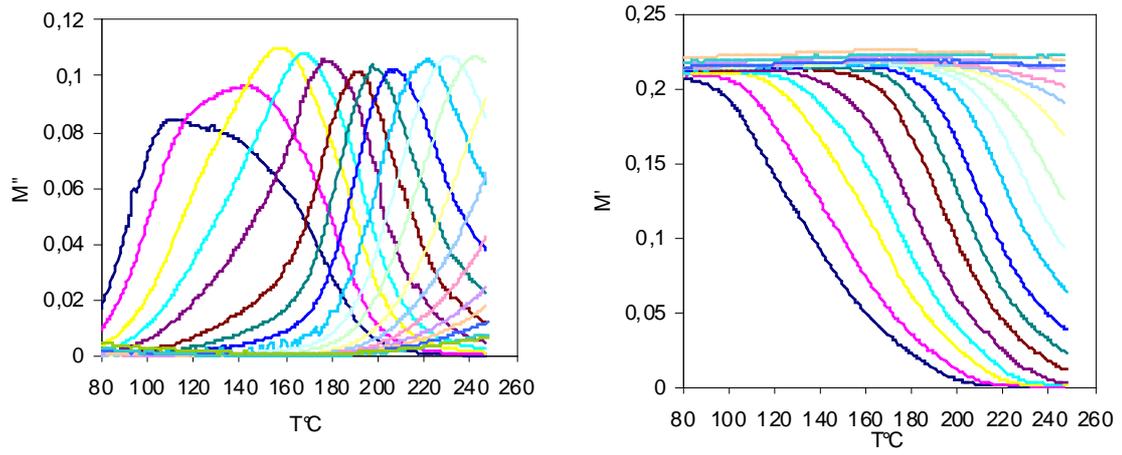
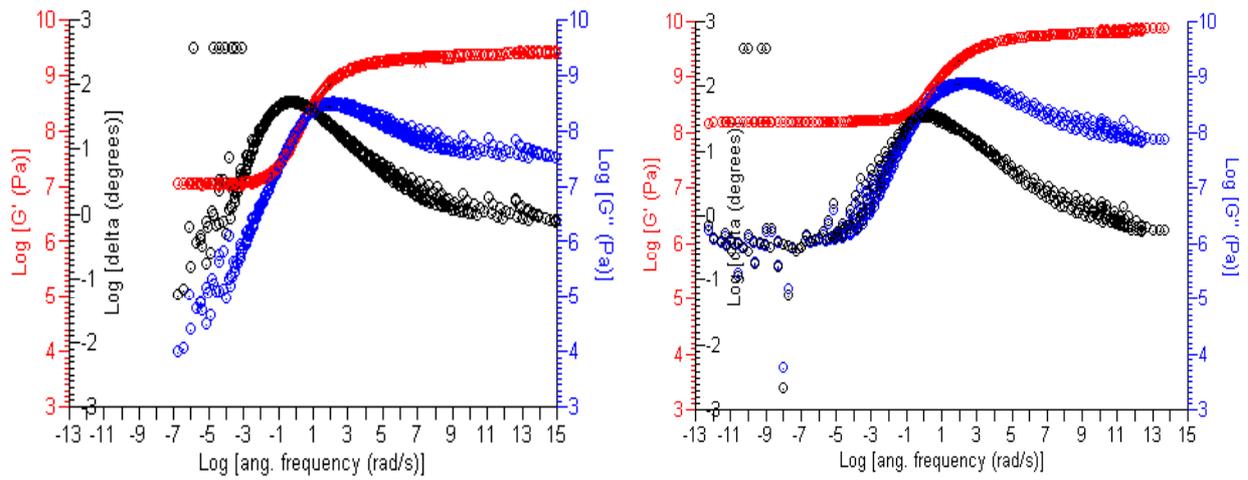


Figure A-12 : Evolution des modules électriques à différentes fréquences pour le composite époxy-aromatique

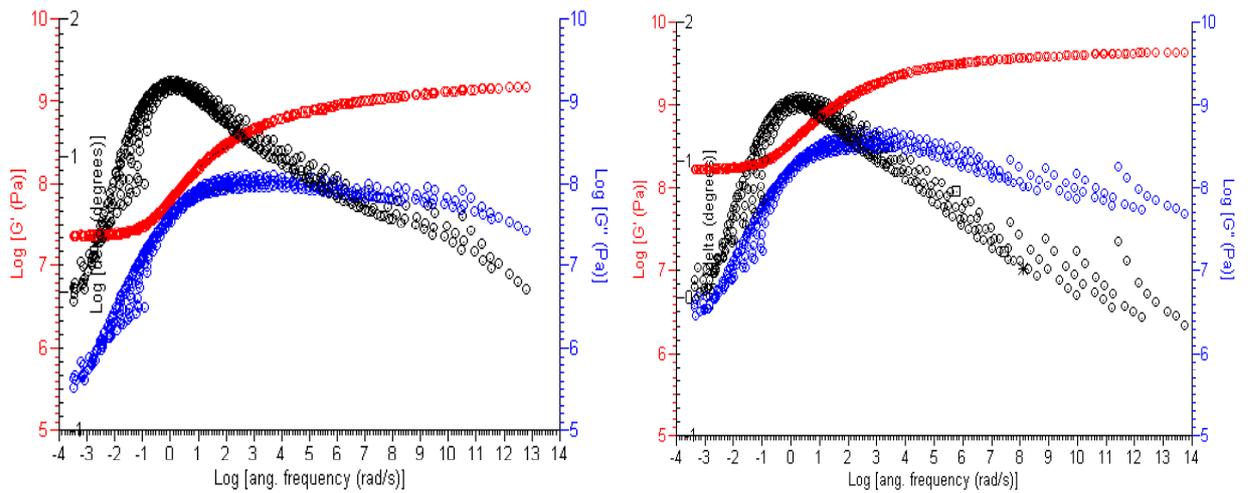
Annexe 5 : courbes maîtresses

Les courges maîtresses des systèmes époxy, résine et composite, sont données ci-dessous (Figure A-13).



a) résine époxy-aliphatique

b) composite époxy-aliphatique



a) résine époxy-aromatique

b) composite époxy-aromatique

Figure A-13 : Courbes maîtresses des systèmes époxy

Annexe 6 : Bibliographie des propriétés cinétiques des systèmes

Références	Type de matériau	Mise en œuvre	Caractéristiques			Conditions		Cinétique	
			Taux de fibres	Porosité	Tg	T°C	HR % ou immersion	Ms(%)	D(cm ² /s)
Ganem, M. [3]	résine vinylester type DGEBA					50	95	0,8	2,20E-08
Dirand, X. [4]	Composite UD vinylester / verre E	enroulement filamenteux	51%vol.			70	immersion	0,3	
	résine vinylester D411-45					100	immersion	1,03	
Ghorbel, I. et Valentin, D. [5]	résine vinylester				114	60	immersion	0,71	8,47E-07
	UD vinylester/ verre	enroulement filamenteux	54%vol.		110	60	immersion	1,5	2,78E-10
Karbhari, V.M. [6]	CUD vinylester D411-400 / fibres de verre E	pultrusion	62%mass.		147	60	immersion	0,569	2,70E-09
						80	immersion	0,623	3,14E-09
	résine vinylester D411-400					60	immersion	1,26	1,53E-08
						80	immersion	1,4	2,43E-08
Karbhari, V.M. [7]	composite vinylester	infusion	52-55%vol.			60	immersion	0,25	7,60E-09
	résine vinylester					60	immersion	0,65	1,15E-08
Harper, J.F. et Naeem, M. [8]	composite vinylester D411-45/ verre E					70	95	0,602	9,02E-09
						70	immersion	0,378	1,29E-08
Hu, B., Gong, X.J., et Verchery, G. [9]	composite époxy /verre	moulage par compression à chaud	52%vol.			ambiante	air ambiant	0,08	
						72	immersion	1,46	
Zinck, P. [12]	résine époxy/amine				158	60	immersion	1,77	2,90E-08
						80	immersion	1,79	9,00E-08
	composite époxy-amine /fibres de verre 2400 Tex		62%mass.	2-3%		60	immersion	0,41	5,90E-09

Baizeau, R. & al. [13]	composite vinylester D411-45/ tissu UD verre E	moulage au contact	61%mass.		114	60	immersion	1,05	5,88E-05	
	composite époxy /tissu UD verre E		52%mass.		82	60	immersion	4,2	3,30E-02	
Vauthier, E. [14]	composite UD époxy-amine /verre E	moulage en compression	60%vol.		150	70	immersion	1,04		
						70	80	0,64		
Salmon L. [15]	Composite époxy-aromatique / verre		78%vol.			60	96	2,6 à 3		
Carfagna, C., Apicella, A., et Nicolais, L. [16]	résine époxy amine				142	70	immersion	3,3	8,8E-09	
Mercier, J. & al. [17]	composites époxy-amine /fibre de verre E		45%vol.			60	100	1,26	7,50E-07	
						60	75	1,1	8,00E-07	
LeLay, F. et Hoarau, P.A. [18]	composite vinylester D411-45 /sergé 2D				119	70	immersion	1,4	7,40E-09	
Fraga, A.N. & al. [20]	composite Derakane 411-45/fibres de verre		24%vol.			80	immersion	0,82	7,10E-08	
	résine vinylester D411-45				110	80	immersion	1,03	7,10E+06	
Halary, J.L.[21]	résine époxy/amine aromatique				184	100	100	3,1	1,70E-07	
Diamant, Y., Marom, G., et Broutman, L.J. [22]	résine époxy mono/diamine					70	98	3,1	1,017E-08	
						150	95	immersion	3,29	6,29E-08
						127	70	98	2,7	8,95E-09
							95	immersion	3,02	7,7E-10
						113	70	98	2,5	8,18E-09
						95	immersion	2,88	8,26E-08	

Annexe 7 : Modélisation de la cinétique de diffusion

▪ Modèles de Langmuir et Fick

Le logiciel MicrocalTM Origin 6.0 a été utilisé pour modéliser les points expérimentaux selon l'équation de Fick et de Langmuir, développée jusqu'à l'ordre $n=10$ (Figure A-14, Figure A-15, Figure A-16, Figure A-17, Figure A-18, Figure A-19, Figure A-20 et Figure A-21).

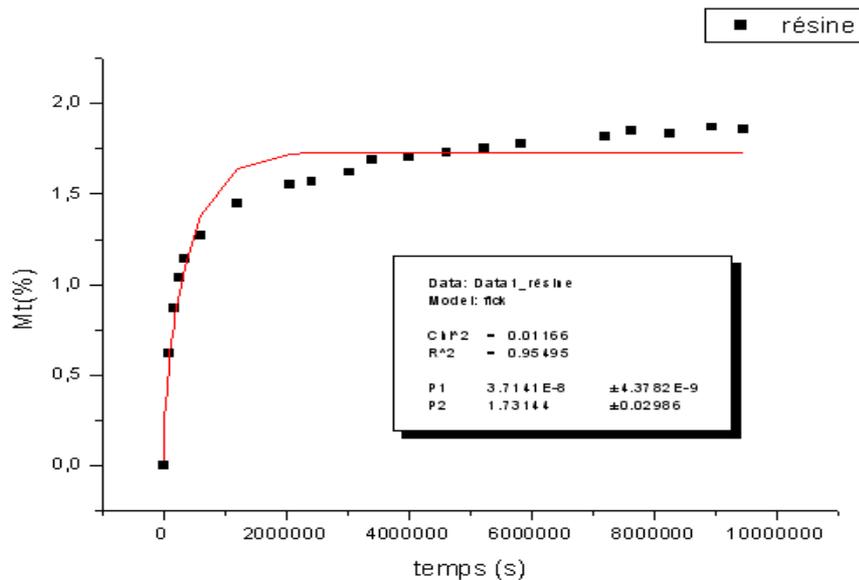


Figure A-14 : Courbe cinétique de la résine époxy-aliphatique à 85%HR modélisée par Fick

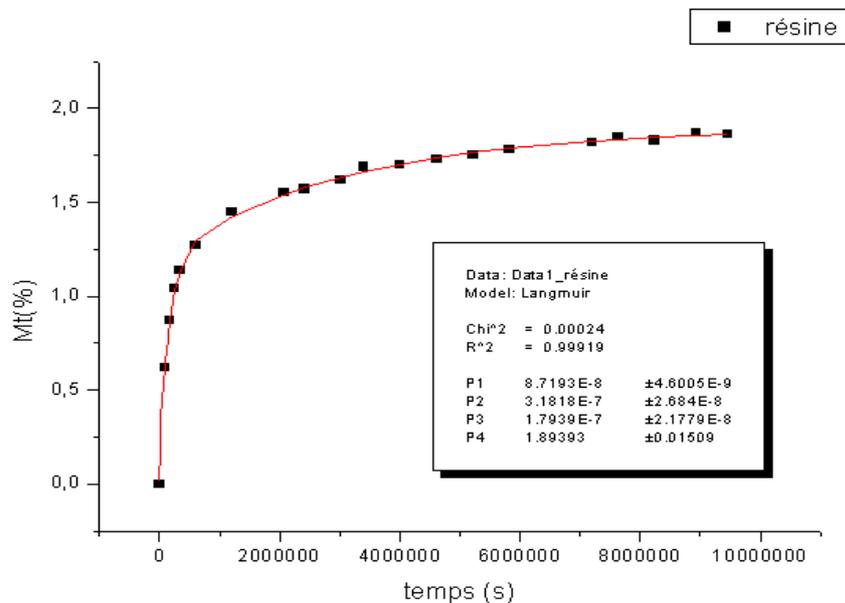


Figure A-15 : Courbe cinétique de la résine époxy-aliphatique à 85%HR modélisée par Langmuir

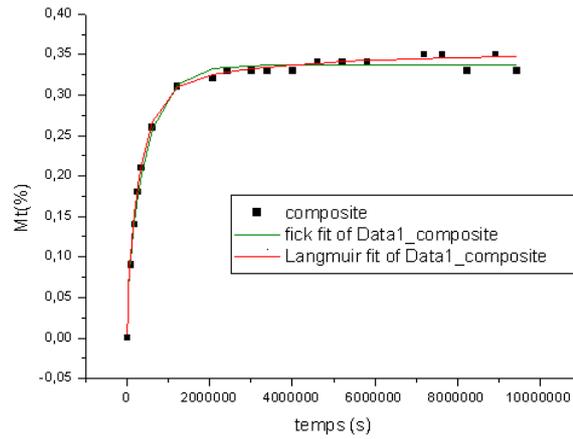


Figure A-16 : Courbes cinétiques modélisées selon les lois de Langmuir et Fick pour le composite époxy-aliphatique à 85%HR

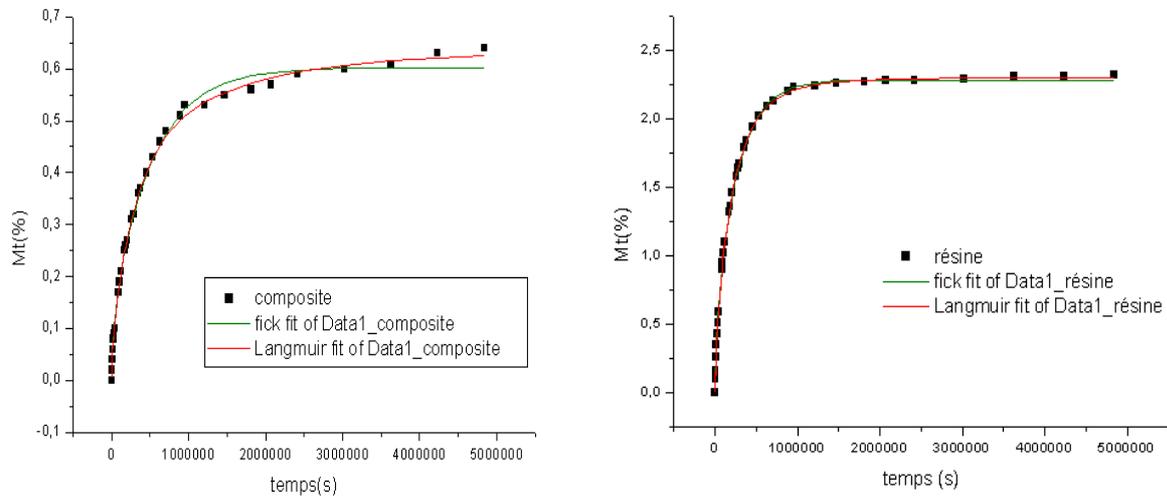


Figure A-17 : Courbes cinétiques modélisées de la résine et du composite époxy-aliphatique en immersion

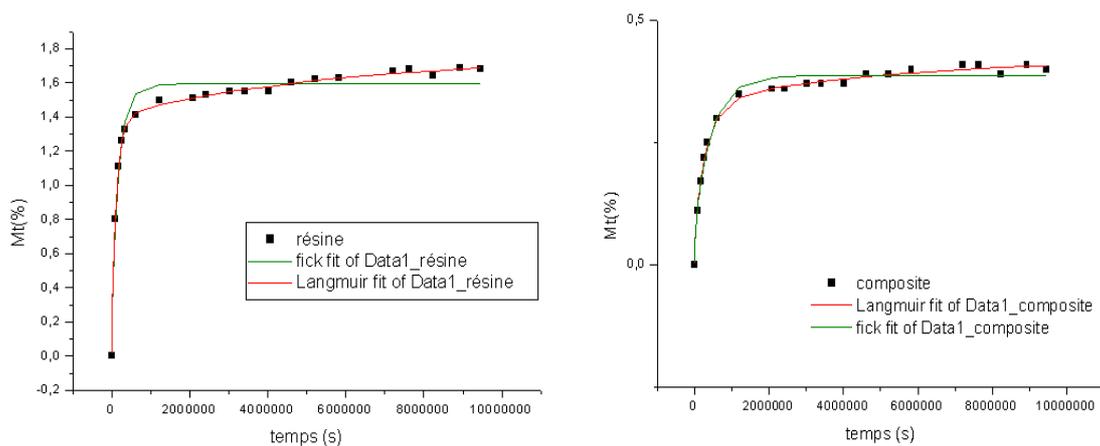


Figure A-18 : Courbes cinétiques modélisées de la résine et du composite époxy-aromatique à 85%HR

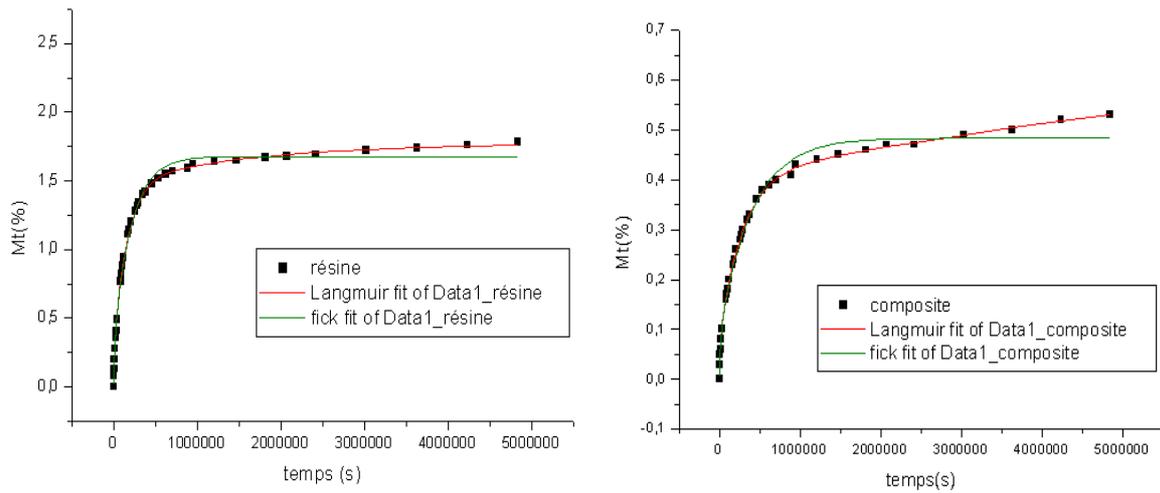


Figure A-19 : Courbes cinétiques modélisées de la résine et du composite époxy-aromatique en immersion

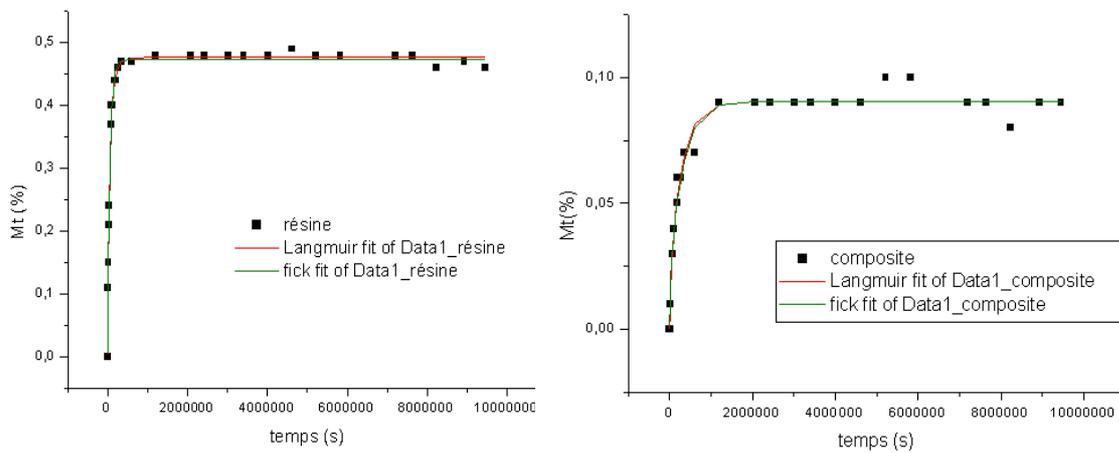


Figure A-20 : Courbes cinétiques modélisées de la résine et du composite vinylester à 85%HR

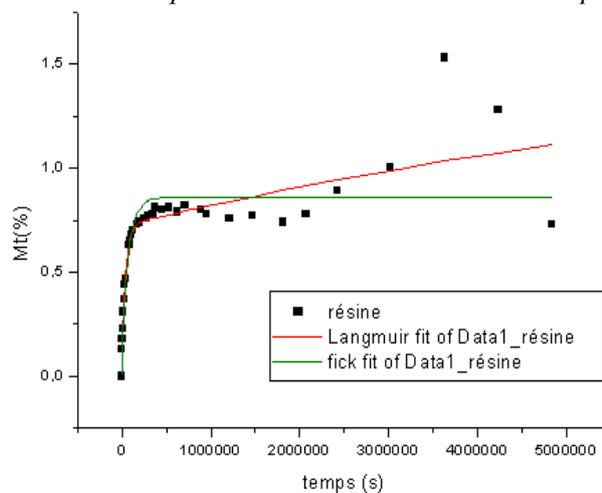


Figure A-21 : Courbes cinétiques modélisées de la résine vinylester en immersion

▪ Modèle de POPINEAU

Les figures suivantes représentent les données gravimétriques expérimentales et modèles pour chaque système (*Figure A-22, Figure A-23, et Figure A-24*). Trois courbes distinctes correspondent pour la première aux données expérimentales reliant les points expérimentaux et les deux suivantes à chacune des deux fractions d'eau dite liée et mobile correspondant aux équations de Popineau [23].

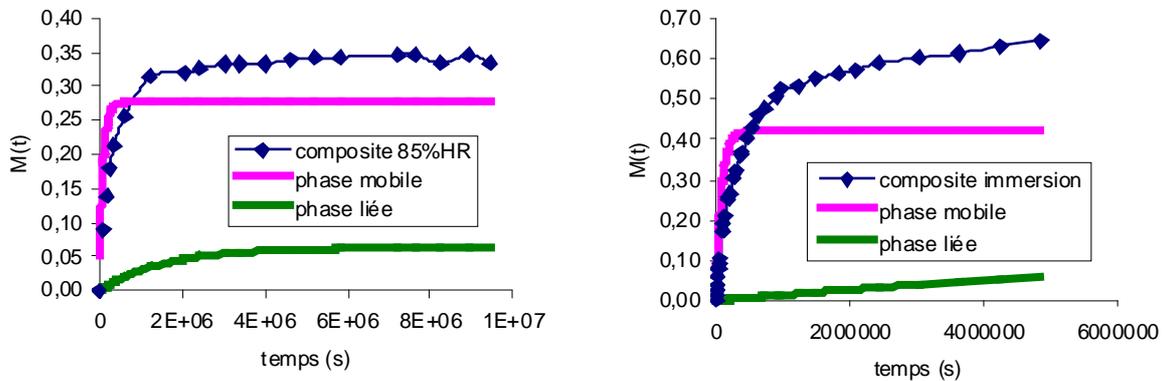


Figure A-22 : Courbes cinétiques modélisées du composite époxy-aliphatique en immersion et à 85%HR

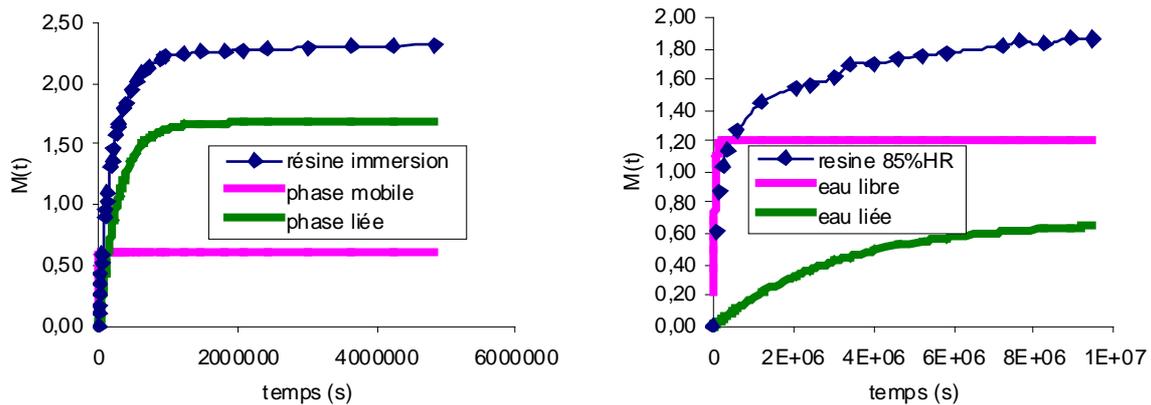


Figure A-23 : Courbes cinétiques expérimentales et modèles de la résine époxy-aliphatique en immersion ou exposée à 85%HR

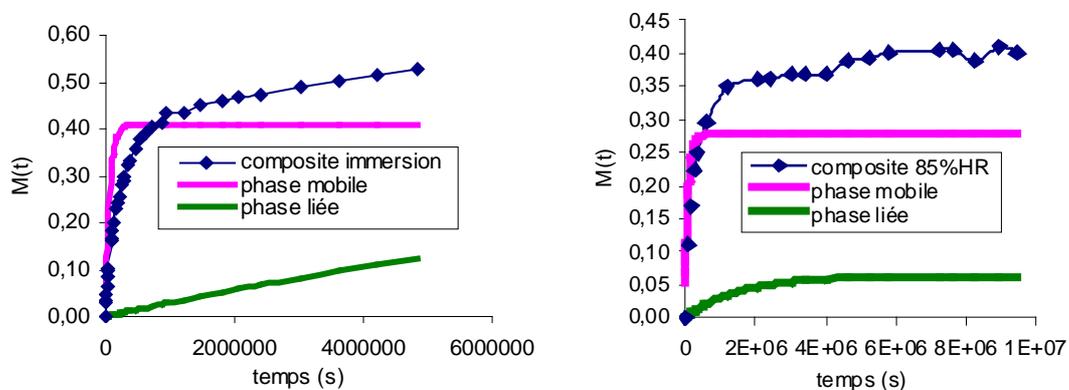


Figure A-24 : Courbes cinétiques expérimentales et modèles du composite époxy-aromatique en immersion et à 85% HR

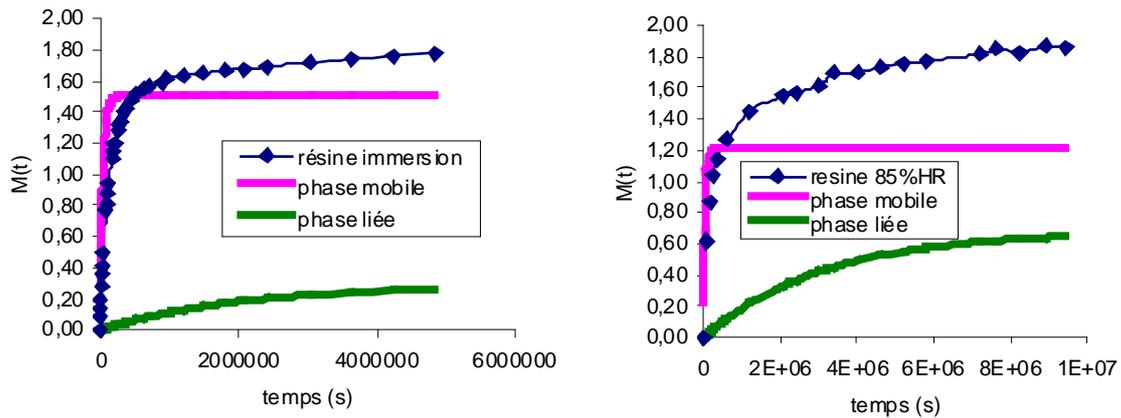


Figure A-25 : Courbes cinétiques expérimentales et modèles de la résine époxy-aromatique en immersion et à 85%HR

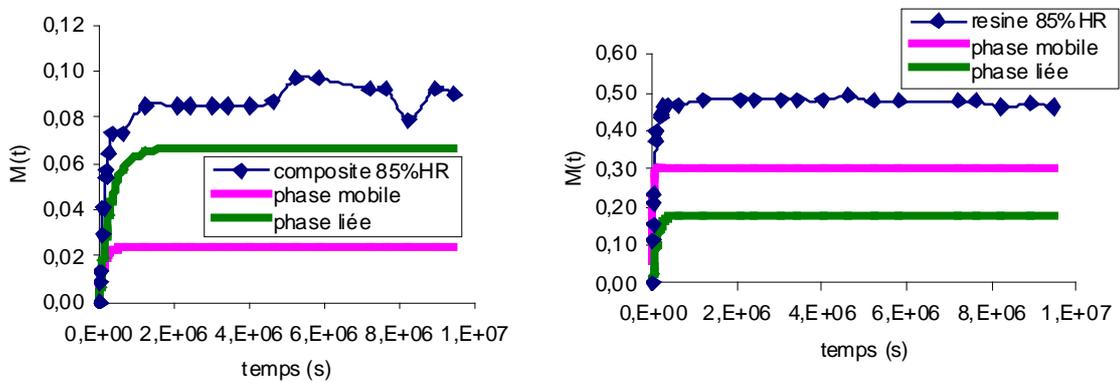


Figure A-26 : Courbes cinétiques expérimentales et modèles du composite et de la résine vinylester exposés à 85%HR

Annexe 8 : Observations visuelles du vieillissement

Nous représentons l'évolution de la teinte des plaques jusqu'à huit semaines en immersion ou à 85%HR (Figure A-25).



Figure A-27 : Photos des plaques de résine et composite avant et après vieillissement

L'aspect des plaques composites et résine vieillis est similaire. Le vieillissement thermique comme humide fait apparaître ou augmenter les chromophores. Sous l'effet de la chaleur, de l'humidité, de l'air et du tout conjugué, les molécules organiques se dégradent. Les fragments possédant des insaturations absorbent dans le bleu et réfléchit la lumière complémentaire (jaune), d'où la teinte jaune de la matrice organique dégradée superficiellement.

Annexe 9 : Vieillissement préférentiel superficiel

La surface non polie de la résine vinylester présente lors de vieillissement humide de nombreuses cloques en surface (*Figure A-26*), plus au moins profondes (*Figure A-27*).

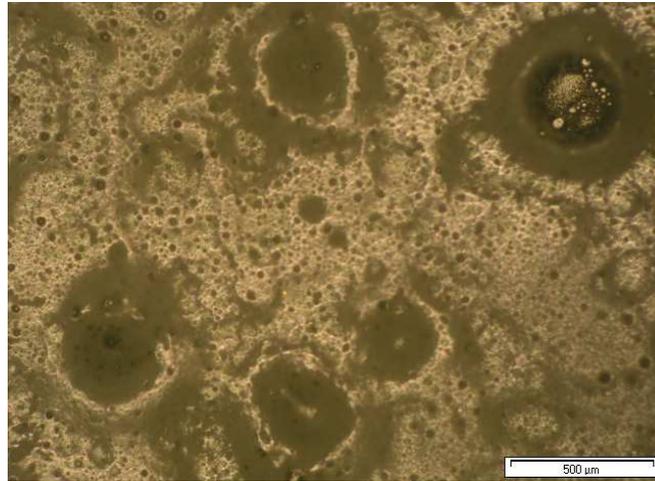


Figure A-28 : Clichés MO à fort grossissement (x100) de la surface de la résine vinylester immergée 8 semaines à 70°C

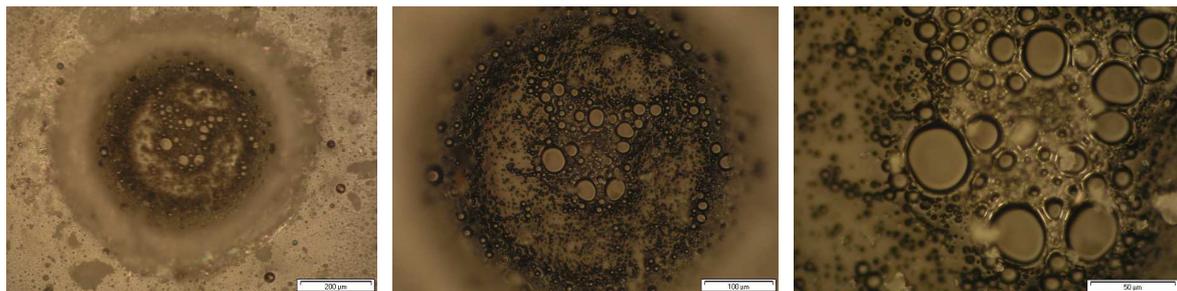


Figure A-29 : Cliché MO à plus fort grossissement (x100, x200 et x500) d'une cloque profonde

Annexe 10 : Propriétés mécaniques des composites à 85%HR

Flexion sens transverse

	Module (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
<i>Vinylester</i>			
t_0	10500 (±500)	98(±4)	0,99(±0,07)
t_1	11300(±200)	84(±7)	0,71(±0,07)
t_2	10300(±500)	80(±15)	0,80(±0,10)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$	10700(±500)	75(±10)	0,67(±0,06)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$ désorbé	10300(±300)	81(±11)	0,76(±0,12)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$ 5 semaines	11000(±300)	60(±8)	0,61(±0,07)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$ 8 semaines	10700(±800)	60(±4)	0,48(±0,03)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$ 16 semaines	12500 (±300)	60(±5)	0,43(±0,04)
<i>Epoxy-aliphatique</i>			
t_0	8800(±400)	75(±4)	0,9(±0,1)
t_1	8000(±300)	57(±3)	0,65(±0,04)
t_2	10300(±200)	51(±14)	0,7(±0,2)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$	8400(±300)	58(±14)	0,7(±0,1)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$ désorbé	7600(±800)	64(±8)	0,8(±0,2)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$ 5 semaines	10000(±300)	42(±6)	0,70(±0,07)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$ 8 semaines	8300(±300)	45(±8)	0,48(±0,09)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$ 16 semaines	9500(±400)	43(±7)	0,39(±0,06)
<i>Epoxy-aromatique</i>			
t_0	7100(±400)	65(±3)	0,90(±0,02)
t_1	6800(±200)	63(±4)	0,88(±0,05)
t_2	8400(±100)	61(±2)	0,67(±0,02)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$	6500(±600)	57(±9)	0,68(±0,1)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$ désorbé	6400(±100)	51(±4)	0,71(±0,06)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$ 5 semaines	7600(±800)	49(±6)	0,6(±0,1)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$ 8 semaines	6400(±200)	54(±3)	0,7(±0,1)
$t_{\text{sat}} 85\%HR$ 16 semaines	7600(±100)	43(±6)	0,49(±0,07)

Tableau A-1 : Propriétés en flexion sens transverse pour les composites

Flexion sens longitudinal

<i>Vinylester</i>	épaisseur	Module (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
t_0	2 mm	44(±7)	1500(±200)	3,7(±0,1)
	3 mm	47(±7)	1500(±200)	3,6(±0,1)
t_1	2 mm	41(±2)	1500(±100)	4,0(±0,1)
	3 mm	45(±7)	1500(±200)	3,5(±0,2)
t_2	2 mm	39(±2)	1400(±100)	4,1(±0,1)
	3 mm	41(±1)	1200(±100)	3,1(±0,2)
$t_{\text{sat 85\%HR}}$	2 mm	39(±3)	1400(±100)	4,0(±0,1)
	3 mm	40(±1)	1300(±100)	3,5(±0,1)
$t_{\text{sat 85\%HR}} \text{ désorbé}$	2 mm	36(±2)	1400(±100)	4,0(±0,1)
	3 mm	40(±1)	1400(±100)	3,7(±0,1)
$t_{\text{sat 85\%HR 5 semaines}}$	3 mm	39(±1)	1200(±100)	3,3(±0,1)

<i>Epoxy-aliphatique</i>	épaisseur	Module (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
t_0	2 mm	42(±7)	1400(±200)	3.7(±0.1)
	3 mm			
t_1	2 mm	37(±1)	1300(±100)	3.8(±0.1)
	3 mm	35(±1)	1100(±100)	3.2(±0.1)
t_2	2 mm	37(±1)	1300(±100)	3.7(±0.1)
	3 mm	35(±2)	1100(±100)	3.2(±0.1)
$t_{\text{sat 85\%HR}}$	2 mm	38(±1)	1300(±100)	3.6(±0.1)
	3 mm	34(±4)	900(±200)	2.9(±0.1)
$t_{\text{sat 85\%HR}} \text{ désorbé}$	2 mm	39(±1)	1400(±100)	3.9(±0.1)
	3 mm	37(±1)	1100(±100)	3.4(±0.1)
$t_{\text{sat 85\%HR 5 semaines}}$	2 mm	42(±1)	1400(±100)	3.5(±0.1)
	3 mm	37(±1)	1200(±100)	3.2(±0.1)

<i>Epoxy-aromatique</i>	épaisseur	Module (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
t_0	2 mm	36(±1)	1200(±100)	3.6(±0.1)
	3 mm			
t_1	2 mm	32(±1)	1100(±100)	3.7(±0.1)
	3 mm	32(±1)	1000(±100)	3.4(±0.1)
t_2	2 mm	33(±1)	1100(±100)	3.8(±0.1)
	3 mm	35(±1)	1100(±100)	3.4(±0.1)
$t_{\text{sat 85\%HR}}$	2 mm	34(±2)	1100(±100)	3.4(±0.1)
	3 mm	34(±2)	1000(±100)	3.3(±0.1)
$t_{\text{sat 85\%HR}} \text{ désorbé}$	2 mm	34(±1)	1100(±100)	3.7(±0.1)
	3 mm	36(±1)	1200(±100)	3.7(±0.1)
$t_{\text{sat 85\%HR 5 semaines}}$	2 mm	35(±1)	1100(±100)	3.5(±0.1)
	3 mm	33(±1)	1100(±100)	3.4(±0.1)

Tableau A-2 : Propriétés en flexion sens longitudinal des composites

CIL

	t ₀	t ₁	t ₂	t ₃ = t _{sat}	t _{sat} 5 semaines	t _{sat} 8 semaines	t _{sat} 16 semaines	t ₃ désorbé
Vinylester								
Temps (h)	0	24	72	168	840	1344	2688	-168
τ (MPa)	82(±2)	70(±2)	69(±3)	73(±1)	74(±5)	75(±1)	76(±1)	75(±1)
Epoxy								
Temps(h)	0	72	336	672	840	1344	2688	-168
Epoxy-aliphatique								
τ (MPa)	62(±3)	62(±1)	62(±1)	61(±1)	62(±3)	61(±1)	64(±1)	62(±1)
Epoxy-aromatique								
τ (MPa)	67(±2)	70(±1)	67(±6)	68(±2)	68(±3)	66(±2)	71(±1)	66(±3)

Tableau A-3 : Données CIL (contrainte en MPa)

	Vinylester	Epoxy-aliphatique	Epoxy-aromatique
t ₀	82(±2)	61(±2)	68(±1)
VH tsat 85%HR 8semaines	75(±1)	61(±1)	66(±2)
VH tsat 85%HR 16semaines	76(±1)	64(±1)	71 (±1)
VH tsat immersion 8semaines	59(±1)	54(±3)	61(± 1)
VT 8semaines	81(±1)	68(±2)	68(±1)
VT 16semaines	74(±2)	66(±2)	67(±2)

Tableau A-4 : Données CIL (contrainte en MPa)

Références bibliographiques

1. Lacrampe, V., *Influence du type d'ensimage sur la nature des zones interfaciales dans les composites polyépoxy/fibres de verre*. 1992, Thèse de doctorat soutenue à Villeurbanne, INSA.
2. Jeanne, P., *Contribution à l'étude des zones interfaciales dans les composites polyépoxyde-fibres de verre*. 1986, Thèse de doctorat soutenue à l'ECL, LYON.
3. Ganem, M., *Etude de la structure et de la tenue à l'hydrolyse des matériaux vinylesters*. Thèse soutenue à l'ENSAM, Paris, 1992.
4. Dirand, X., *Etude des interfaces et interphases verre/résine vinylester*. Thèse soutenue à Mulhouse, 1994.
5. Ghorbel, I. et D. Valentin, *Hydrothermal effects on the physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins*. *Polymer Composites*, 1993. **14**: p. 324-334.
6. Karbhari, V.M., *Dynamic Mechanical Analysis of the Effect of Water on E-glass-Vinylester Composites*. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2006. **25**: p. 631-644.
7. Karbhari, V.M., *E-Glass/Vinylester Composites in Aqueous Environments: Effects on Short-Beam Shear Strength*. *Journal of Composite for Construction*, 2004. **8**: p. 148-156.
8. Harper, J.F. et M. Naeem, *The moisture absorption of glass fibre reinforced vinylester and polyester composites*. *Materials & Design*, 1989. **10**: p. 297-300.
9. Hu, B., X.J. Gong, et G. Verchery. *Effets d'environnement hygrothermique sur les comportements mécaniques des composites à matrice époxyde*, dans *Comptes rendus des onzièmes journées nationales sur les composites, JNC 11*. 1998.
10. Thomasson, J.L., *The interface region glass fibre -reinforced epoxy resin composites : 2.water absorption, voids and the interface*. *Composites*, 1995. **26**: p. 477-485.
11. Defois, J.-N., *Mécanismes d'interaction de l'eau avec la matrice de composites carbone-époxy. Etude par spectrométrie mécanique*. 1995, Thèse soutenue à Poitiers.
12. Zinck, P., *De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxydes-fibres de verre au comportement du composite unidirectionnel. Relations entre les échelles micro et macro*. Thèse soutenue à l'INSA de Lyon, 1999.
13. Baizeau, R., et al., *Vieillissement humide des composites entre 5 matériaux en termes de cinétiques d'absorption et d'évolution des propriétés mécaniques*. *Annales des Composites*, 1996. **2**: p. 59-71.
14. Vauthier, E., *Durabilité et vieillissement hygrothermique de composites verre-epoxy soumis à des sollicitations de fatigue*. 1996, Thèse de Doctorat -Ingénieur de ECL soutenue à l'Ecole Centrale de Lyon.
15. Salmon, L., *Etude de la dégradation hydrolytique de l'interface fibre-matrice dans les matériaux composites fibres de verre-résine époxyde*. Thèse de doctorat soutenue à l'ENSAM Paris, 1997.
16. Carfagna, C., A. Apicella, et L. Nicolais, *The effect of the prepolymer composition of amino-hardened epoxy resins on the water sorption behavior and plasticization*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982. **27**: p. 105 - 112.
17. Mercier, J., et al., *Caractérisation et modélisation du vieillissement de matériaux composites*, dans *Revue des composites et matériaux avancés*. 2005. p. 189-219.
18. LeLay, F. et P.A. Hoarau. *Effets du vieillissement hygrothermique sur les propriétés du composites vinylester/fibres de verre*, dans *Compte rendu des 9ème journées nationales des composites*. 1994. Saint-Etienne.
19. Ellis, T.S. et F.E. Karasz, *Interaction of epoxy resins with water: the depression of glass transition temperature*. *Polymer*, 1984. **25**: p. 664-669.
20. Fraga, A.N., et al., *Relationship between Dynamic Mechanical Properties and Water Absorption of Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Glass Fiber Composites*. *Journal of Composite Materials*, 2003. **37**: p. 1553-1574.
21. Halary, J.L., *Influence de la prise d'humidité sur les propriétés dynamiques mécaniques de réseaux époxy modèles*. *Annales des Composites*, 1992. **1-2**: p. 103-112.
22. Diamant, Y., G. Marom, et L.J. Broutman, *The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981. **26**: p. 3015-3025.
23. Popineau, S., et al., *Free/bound water absorption in an epoxy adhesive*. *Polymer*, 2005. **46**: p. 10733-10740.

Résumé

Les matériaux composites à matrices thermodurcissables et renforcés de fibres de verre ont des caractéristiques thermomécaniques élevées à l'état initial. Le développement de ces structures composites est étroitement lié à une meilleure connaissance de leur comportement en service face au vieillissement hygrothermique en particulier. La sensibilité des interfaces à l'humidité est retenue comme étant une cause majeure de la chute des propriétés mécaniques.

La démarche de ce travail de thèse consiste à mener des investigations sur des matériaux composites unidirectionnels, permettant ainsi une sollicitation préférentielle de l'interface fibre/matrice. Une étude fine de l'interphase est menée afin de réunir des informations précises sur l'étendue de cette zone, sa structure et sa sensibilité vis-à-vis du vieillissement. L'étude des comportements de ces composites repose sur l'utilisation de techniques expérimentales de caractérisation à différentes échelles. Trois systèmes différents par leur mobilité moléculaire et leur comportement face au vieillissement sont étudiés.

A l'état initial, l'étendue de la zone interfaciale a été estimée par la micro-analyse thermique localisée qui montre une augmentation de la mobilité moléculaire depuis la matrice jusqu'aux monofilaments. Quelle que soit la nature de la matrice, l'interphase a été trouvée sous-réticulée et/ou plastifiée. L'étude du vieillissement hygrothermique passe par la détermination des cinétiques d'absorption d'eau. Le modèle de Langmuir à deux phases est en accord avec les évolutions physiques observées. Dans les premiers temps de vieillissement, les molécules d'eau se lient par simple liaison hydrogène aux sites hydrophiles entraînant la plastification. Puis elles s'organisent en créant un réseau secondaire par des ponts intermoléculaires. La microanalyse thermique révèle en effet un réseau plus dense dans l'interphase en lien avec la chute des propriétés mécaniques du composite fragilisé à l'interface. La mobilité moléculaire et la nature de la matrice influencent donc le comportement hygrothermique.

Mots-clés : Composite ; fibres de verre ; matrices thermodures ; interphase ; vieillissement ; propriétés thermomécaniques ; microanalyse thermique

Abstract

The composite materials with thermosetting matrices and reinforced by glass fibres have high thermomechanical characteristics in the initial state. The development of these composite structures is closely linked to a better understanding of their behaviour during hydrothermal ageing. The sensitivity of interfaces in humidity is known as being a major reason of the drop in mechanical properties.

This project consists in investigating unidirectional composite materials, and more particularly the fibre / matrix interface. The interphase thickness, structure and sensitivity to ageing have been characterized. The study of composites behaviour is carried out thanks to the use of various techniques of analysis at several scales. Thus, three different systems have been chosen depending on their molecular mobility and their ageing strength in wet environment.

In the initial state, the microthermal analysis of matrix shows a decrease of molecular mobility at decreasing distance from surface fibres. Whatever is the matrix nature, the interphase is undercrosslinked. The study of hydrothermal ageing first consisted in determining the kinetics of water absorption. The two phase model of Langmuir is in agreement with physical behaviour. Further studies highlight the effects of water molecules, which are linked differently to the polymeric network. When the water molecules form by single hydrogen bond with the hydrophilic groups, they plasticize the network in the first time of ageing. Thus, more interchain breakage occurs associated to the decrease of mechanical properties. Then, the water molecules form intermolecular bridges resulting in a secondary crosslinking in the interphase network. The microthermal analysis reveals a higher cross-linked interphase network. Molecular mobility and nature of the matrix influence the hydrothermal behaviour.

Keywords : composites ; glass fibres ; thermosets ; interphase ; ageing ; thermomechanical properties ; microthermal analysis