HAL
open science

Faisabilité des procédés LCM pour l'élaboration de composites renfort continu à matrice thermoplastique polyamide

Guillaume Cazaux

To cite this version:

Guillaume Cazaux. Faisabilité des procédés LCM pour l'élaboration de composites renfort continu à matrice thermoplastique polyamide. Matériaux. Université du Havre, 2016. Français. NNT : 2016LEHA0010 . tel-01430415

HAL Id: tel-01430415

https://theses.hal.science/tel-01430415v1

Submitted on 9 Jan 2017

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

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

Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat en Mécanique

Spécialité : **Matériaux**

Préparée au sein du Laboratoire Ondes et Milieux Complexes

FAISABILITE DES PROCEDES LCM POUR L'ELABORATION DE COMPOSITES RENFORT CONTINU A MATRICE THERMOPLASTIQUE POLYAMIDE

Présentée et soutenue par

Guillaume CAZAUX

Thèse soutenue publiquement le 16/06/16 devant le jury composé de		
Véronique MICHAUD	Professeur, EPFL, Lausanne	Rapporteur
Michel NARDIN	Directeur de Recherche, CNRS, IS2M, Mulhouse	Rapporteur
Christophe BINETRUY	Professeur, Ecole Centrale de Nantes	Examinateur
Jean-Luc BAILLEUL	Maître de Conférences-HdR, Université de Nantes	Examinateur
Gilles ORANGE	Ingénieur R&D, Solvay-Axel One, Saint-Fons	Invité
Benoit DUCHEMIN	Ingénieur de Recherche, Université du Havre	Co-encadrant de thèse
Laurent BIZET	Maître de Conférences, Université du Havre	Co-encadrant de thèse
Moussa GOMINA	Chargé de Recherche-HdR, CNRS, Caen	Co-directeur de thèse
Joël BREARD	Professeur, Université du Havre	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Joël BREARD du Laboratoire Ondes et Milieux Complexes de l'Université du Havre

UNIVERSITÉ LE HAVRE

SPMII ECOLE DOCTORALE

LABORATOIRE ONDES et MILIEUX COMPLEXES

A Jacques et Christophe Cazaux,

Professeurs émérites respectifs aux

Universités de Reims Champagne-Ardenne et Paul Sabatier de Toulouse

qui m'ont éveillé aux sciences et à la recherche

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université du Havre au sein du Laboratoire Ondes et Milieux Complexes (LOMC), UMR CNRS 6294 et a été financé par le CNRS sur un programme ANR.

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance au Professeur Joël Bréard pour son soutien, ses conseils et ses encouragements qui m'ont permis, tout au long de ces trois ans et demi de thèse, d'évoluer autant sur le plan professionnel que personnel.

Je tiens à remercier tout particulièrement le Docteur Moussa Gomina pour sa bonne humeur, son optimisme et ses conseils toujours pertinents.

Je souhaite également témoigner de ma gratitude envers Madame Véronique Michaud, Professeur à l'EPFL de Lausanne et Monsieur Michel Nardin, Directeur de Recherche CNRS à l'IS2M à Mulhouse, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de lire et d'examiner mon travail en qualité de rapporteurs.

Je voudrais remercier également Gilles Orange, Jean-Luc Bailleul et Christophe Binétruy d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et de m'avoir aidé à progresser dans mes travaux.

Je remercie également mes deux encadrants Laurent Bizet et Benoit Duchemin pour leur disponibilité, leurs remarques ainsi que les échanges que nous avons pu avoir et qui m'ont permis de progresser dans les différents domaines associés à mon sujet de thèse.

Je souhaite remercier tous les membres de l'équipe composite de chez Solvay et du projet TAPAS : Didier Tupinier, Chrsitiane Prebet, Hossein Ramezani-Dana, Nicolas Boyard, Didier Delaunay, Philippe Boisse, Sébastien Comas-Cordona, Elena Sierko, Emanuelle Vidal-Sallé, Frederic et les autres partenaires pour leurs collaboration et contribution qui ont pu me permettre d'approfondir plusieurs aspects liés à mon sujet de thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Jalal Faraj du LTN à Polytech' Nantes, qui m'a accompagné avec humour et bonne humeur dans ce long et périlleux parcours de thèse.

Un grand merci également aux membres du laboratoire LOMC et tout particulièrement à son Directeur le Professeur Innocent Mutabazi pour m'avoir accueilli, ainsi qu'aux doctorants Simon, Raounak, Jean-Baptiste, Joanna, Xuezhou, Borja, Céline la fausse bretonne, Chaton, Raviole, Nouz, Nesrine, Bouchra, Amal, Marine, Mathieu, Clément, Cédric, Arnaud, Camille, Marie-Charlotte, et le personnel Valérie, Carole et Claude.

Mes remerciements vont tout particulièrement vers mes parents : Jean-Marc mon père, Valérie ma mère et son compagnon Jean-Loup, ainsi que ma famille et mes proches qui ont su m'accompagner et me soutenir tout au long de mes travaux.
Enfin je remercie chaleureusement ma compagne Pauline Jaquet pour sa patience, sa confiance et son affection qui ont été d'une aide des plus précieuses au quotidien pour surmonter les épreuves tout au long de ma thèse.

Table des matières

Remerciements **1**

Table des matières **3**

Table des figures **6**

Liste des tableaux **10**

Nomenclature **12**

Introduction générale **19**

Chapitre I : Faisabilité des composites thermoplastiques par RTM-TP : enjeux et démarche **23**

I.1 Introduction 25
I.2 Positionnement et principe du RTM-TP HF 26
I.2.1 Différentes familles de procédés 26
I.2.2 Principe de fonctionnement du RTM-TP HF 28
I.2.3 Du RTM-TP réactif au RTM-TP HF 28
I.3 Cadences d'injection et paramètres pertinents 30
I.3.1 Estimation des temps d'injection 30
I.3.2 Réduction de la viscosité du polyamide 6,6 31
I.3.3 Augmentation de la perméabilité de la préforme par ingénierie textile 32
I.3.4 Paramètres extrinsèques et autres voies possibles 35
I.4 Optimisation de la santé-matière 36
I.4.1 Liens entre santé matière et microstructure 36
I.4.2 Phénomènes à l'interface PA 6,6 – fibre de verre 37
I.4.3 Imprégnation et nombre capillaire 39
I.4.4 Pression capillaire 44
I.5 Conclusions partielles 45

Chapitre II : Microstructure et perméabilité des tissus HM **47**

II.1 Introduction 49
II.2 Mesures de la perméabilité sur les différents UD HM 50
II.2.1 Caractéristiques des variantes à disposition 50
II.2.2 Caractérisation sur le banc de mesure de perméabilité 51
II.2.3 Résultats obtenus 54
II.3 Micrographies MEB et Tomographies X 55
II.3.1 Echantillonnage 55
II.3.2 Observations micrographiques au MEB 56
II.3.3 Imagerie par tomographie aux rayons X 57
II.3.4 Répartition de l'espace poral 58
II.3.5 Estimation des rayons des fibres 60
II.4 Modèle analytique KC2E 60
II.4.1 Etat de l'art 60
II.4.2 Nombre adimensionnel 61
II.4.3 De l'équation de Navier-Stokes à la perméabilité en milieu saturé 61
II.4.4 Perméabilité à deux échelles de pores 63
II.4.5 Comparaison des perméabilités modélisées et mesurées 65

II.4.6 Prédiction de la perméabilité 67
II.5 Conclusions partielles 71

Chapitre III : Phénomènes aux interfaces : notions fondamentales et modèles en température 73

III.1 Introduction 75
III.2 Concepts et grandeurs caractéristiques 75
III.2.1 Mouillabilité, adhésion, adhérence et cohésion : définitions 75
III.2.2 Interactions et forces aux interfaces 77
III.2.3 Tension de surface, angle de contact et lois de la statique 80
III.3 Caractérisation des tensions de surface à l'interface liquide/vapeur 83
III.3.1 Méthodes de mesure 83
III.3.2 Modèles de prédiction 87
III.4 Caractérisation des énergies de surface à l'interface solide/vapeur 93
III.4.1 Démarche entreprise pour la caractérisation de γSV 94
III.4.2 Les équations d'état 95
III.4.3 Les approches à plusieurs composantes 96
III.4.4 Autres méthodes de caractérisation de γSV 100
III.5 Conclusions partielles 101

Chapitre IV : Mesures expérimentales des énergies de surface en température 103

IV.1 Introduction 105
IV.2 Matériaux utilisés 106
IV.2.1 Liquides modèles 106
IV.2.2 Substrats considérés 106
IV.3 Protocole de mesure 108
IV.3.1 Caractérisation de la tension de surface à l'interface liquide/vapeur 108
IV.3.2 Dépôts de gouttes et mesures d'angles de contact 108
IV.3.3 Caractérisation des composantes de la tension de surface en température 109
IV.3.1 Caractérisation de l'énergie de surface du verre traité et non traité 110
IV.4 Résultats sur les liquides et le verre en température 111
IV.4.1 Résultats sur les liquides 111
IV.4.2 Résultats sur la mesure des angles de contact 117
IV.4.3 Résultats sur les composantes en température 120
IV.4.4 Energies de surface calculées sur la lame de verre et son ensimage 124
IV.5 Conclusions partielles 127

Chapitre V : Modélisation de la mouillabilité du verre par différents PA 6,6 129

V.1 Introduction 131
V.2 Le Polyamide 6,6 et ses formulations 131
V.2.1 Généralités, avantages et inconvénients 131
V.2.2 Les PA 6,6 de différentes masses moléculaires 133
V.2.3 Mélange entre différentes formulations de polyamide 6,6 134
V.2.4 Formulations au phénol formaldéhyde 135
V.3 Mesures de tension de surface en température 137
V.3.1 Protocole expérimental 137
V.3.2 Résultats des mesures des masses volumiques 139
V.3.3 Résultats sur les PA 6,6 non formulés et le mélange 140
V.4 Modèle de prédiction généralisé aux polymères 144
V.4.1 Démarche 144

V.4.2 Polymères considérés ... 145
V.4.1 Détermination des différents paramètres du modèle de Le Grand et Gaines ... 148
V.4.2 Modèle empirique ... 155
V.4.3 Comparaison entre les mesures et le modèle ... 156
V.5 Etalement statique du PA 6,6 sur le verre ... 158
V.5.1 Méthodologie et hypothèses de départ ... 158
V.5.2 Résultats ... 159
V.5.3 Estimation des composantes de la tension de surface ... 161
V.5.4 Modélisation de l'étalement du PA 6,6 sur le verre ... 163
V.6 Conclusions partielles ... 167

Chapitre VI : Matériaux composites élaborés par RTM-TP ... 169

VI.1 Introduction ... 171
VI.2 Plaques élaborées en RTM-TP ... 171
VI.2.1 Matériaux utilisés ... 171
VI.2.2 Dispositif RTM-TP et protocole ... 172
VI.2.3 Plaques obtenues et conditions limites ... 176
VI.3 Pression et saturation ... 178
VI.3.1 Mesure de la pression totale ... 178
VI.3.2 Influence de la pression capillaire ... 179
VI.3.3 Temps d'injection ... 181
VI.3.4 Taux de remplissage de la préforme ... 184
VI.3.5 Saturation de la préforme ... 185
VI.3.6 Nombre capillaire et vitesse d'écoulement optimaux ... 187
VI.4 Santé-matière des matériaux composites élaborés ... 189
VI.4.1 Etat physique de la matrice ... 189
VI.4.2 Déformabilité du tissu lors de l'injection ... 192
VI.5 Propriétés mécaniques ... 198
VI.5.1 Matériaux ... 198
VI.5.2 Essais de traction longitudinale ... 199
VI.5.3 Essais de traction transversale ... 203
VI.6 Réflexion sur une corrélation entre l'interface et l'adhérence ... 206
VI.6.1 Comparaison entre l'injection au PA 6 et au PA 6,6 ... 206
VI.6.2 Adhésion fibre/matrice sur les plaques RTM ... 207
VI.6.3 Corrélation entre mouillage/adhésion/adhérence et perspectives ... 208
VI.7 Conclusions partielles ... 209

Conclusion générale et perspectives ... 213

Annexes ... 219

Références bibliographiques ... 235

Résumé ... 253

Abstract ... 253

Table des figures

Chapitre I : Faisabilité des composites thermoplastiques par RTM-TP : enjeux et démarche 23

Figure I-1 : Classement des principales familles de procédés de mise en œuvre (Arnaud, 2013) 27
Figure I-2 : Principe de fonctionnement du RTM-TP HF (Lebel-Lavacry, 2012)..... 28
Figure I-3 : Viscosité dynamique de différents polymères en fonction de la température de mise en œuvre de matériaux composites 32
Figure I-4 : Détails de la structure de base du tissu unidirectionnel de verre HM avec : a) mèche principale ; b) fil de trame ; c) fil de chaîne “spacer”. (Tran, et al., 2010) 33
Figure I-5 : Micrographie MEB d’une coupe effectuée dans la direction de la chaîne (x) d’un composite constitué d’un tissu unidirectionnel de verre et élaboré avec une résine polyester (Bizet, 2004)..... 34
Figure I-6 : Evolution des temps d’injection en fonction du taux volumique de fibres et des paramètres intrinsèques et extrinsèques liés au RTM-TP 36
Figure I-7 : Représentation de la ligne triple d’une goutte déposée sur un substrat 38
Figure I-8 : Macrovides (a) et microvides (b) sur une coupe de matériau composite observée au Microscope Electronique à Balayage (MEB) (Guéroult, 2012), les flèches indiquent les zones non imprégnées 40
Figure I-9 : Evolution du taux volumique de vides en fonction du nombre capillaire (Arnaud, 2013)..... 41
Figure I-10 : Taux de vides en fonction du nombre capillaire (Mélange eau/glycérol) (Guéroult, 2012)..... 41

Chapitre II : Microstructure et perméabilité des tissus HM 47

Figure II-1 : Schémas (a) et macrographies optiques (b) des trois tissus UD HM..... 50
Figure II-2 : Schéma du banc de mesure de perméabilité longitudinale du LOMC 52
Figure II-3 : Perméabilité saturée en fonction du taux volumique de fibres mesurée sur chaque tissu UD..... 54
Figure II-4 : Photographies du moule RTM (à gauche) et de l’unité d’injection (à droite) équipée d’un panneau de contrôle et d’un piston 55
Figure II-5 : Illustration d’une plaque RTM6/UD 8135 réalisée en RTM avant (a) et après (b) découpe au jet d’eau..... 56
Figure II-6 : Images MEB assemblées correspondant aux empilements de 8 plis pour les trois préformes unidirectionnelles imprégnées avec la résine RTM6 57
Figure II-7 : Tomographies à rayons X présentant des macropores des UD 8135 et 8136/V3 58
Figure II-8 : Exemple d’une micrographie MEB (UD 8135/RTM6) et de l’image binaire des macropores correspondante..... 59
Figure II-9 : Répartition des macropores et des micropores en fonction de la porosité globale pour les UD 8134, 8135 et 8136/V3. Les symboles creux représentent les valeurs de $AAP\mu$, les symboles pleins celles de $AAPM$ 59

Figure II-10 : Evolution du libre parcours moyen macroscopique en fonction de la macroporosité 64
Figure II-11 : Comparaison entre les évolutions des libres parcours moyens calculés à 0, 45, 90 et 135° et à partir d'un modèle en fonction du rayon moyen des fibres de verre (rf=8,7µm) 65
Figure II-12 : Valeurs expérimentales de K_{SAT} (symboles pleins) comparées à K_{Geo} des coupes calculées à partir du modèle KC2E (symboles creux) et de la courbe associée en fonction de $AA(P)$ 66
Figure II-13 : Influence du taux de micropores sur la perméabilité pour les trois UD à $AAP = 0{,}50$ 68
Figure II-14 : Composante $C_{0,M}$ calculée en fonction de la porosité globale $A_A(P)$ pour les trois UD HM 70

Chapitre III : Phénomènes aux interfaces : notions fondamentales et modèles en température 73

Figure III-1 : Schéma du DSA 100 84
Figure III-2 : Représentation d'une goutte liquide en sortie de capillaire (Song & Springer, 1996) 85

Chapitre IV : Mesures expérimentales des énergies de surface en température 103

Figure IV-1 : Mesures des tensions de surface des six liquides pour différentes températures par la méthode de la goutte pendante 111
Figure IV-2 : Evolution des valeurs des tensions de surface liquide/vapeur mesurées sur les six liquides en fonction de certaines de leurs propriétés intrinsèques 116
Figure IV-3 : Evolution de la valeur de n du modèle de Sugden en fonction de la température 116
Figure IV-4 : Micrographies de la lame de verre (colonne de gauche) et du téflon (colonne de droite) réalisées au microscope optique et à l'AFM 117
Figure IV-5 : Evolution de l'énergie de surface du téflon en fonction de la température..... 121
Figure IV-6 : Evolution de la composante dispersive de la tension de surface pour les six liquides en fonction de la température 122
Figure IV-7 : Evolution du degré de dispersivité de surface pour les six liquides en fonction de la température 123
Figure IV-8 : Evolution de l'énergie de surface de la lame de verre ensimée (symboles ronds), non traitée (losanges) et le substrat de téflon (triangles) en fonction de la température 124
Figure IV-9 : Illustration de deux lames de verre ensimées dont l'une a été portée à 25°C (celle du haut) et l'autre à 240°C (celle du bas) 125

Chapitre V : Modélisation de la mouillabilité du verre par différents PA 6,6 129

Figure V-1 : Réaction de synthèse du PA 6,6 132
Figure V-2 : Evolution de la viscosité dynamique en fonction de la masse moléculaire pour le PA 6,6 à trois différentes températures (pour un taux de cisaillement à 10 s^{-1}) 134
Figure V-3 : Formule chimique de la Rhénosin 136
Figure V-4 : Exemple de profil de goutte du PA 6,6 SHF51 fondu déposée sur une surface de PTFE à 280°C 138

Figure V-5 : Evolution des masses volumiques des mélanges et des PA 6,6 non formulés en fonction de la température 139
Figure V-6 : Evolution des masses volumiques des mélanges et des formulations de PA 6,6 en fonction de la température 140
Figure V-7 : Profils des gouttes pendantes du SHF51 capturées avec la caméra du DSA100 pour a) T=280°C - t=10 min ; b) T=290°C - t=1 min ; c) T=300°C - t=20 min 141
Figure V-8 : Evolution de la tension de surface des cinq PA 6,6 aux températures de 280, 290 et 300°C 142
Figure V-9 : Comparaison entre les tensions de surface du SHF51, du 22FE1 et de leur mélange le DTR101, en fonction des proportions en SHF51 ajoutées dans la phase 22FE1 143
Figure V-10 : Comparaison des évolutions de la tension de surface liquide/vapeur en température entre les valeurs mesurées sur les PA6,6 (symboles carrés) et celles issues de la littérature sur les alcanes (losanges), perfluoroalcanes (étoiles), PDMS (triangles), PS (croix) et les autres polymères avec une seule masse moléculaire : PE, P-2VP, PBT, PET, PEKK (ronds). 147
Figure V-11 : Evolution des tensions de surfaces mesurées et issues de la littérature en fonction du rapport $1Mn2/3$ pour les différents composés 149
Figure V-12 : Variation de Ke en fonction de la température pour chaque composé étudié. 150
Figure V-13 : Evolution des paramètres A (a) et B (b) en fonction du parachor unitaire de chaque composé 151
Figure V-14 : Variation de $\gamma\infty$ en fonction de la température pour chaque polymère 153
Figure V-15 : Evolution du paramètre C en fonction du parachor unitaire de chaque polymère 154
Figure V-16 : Evolution du paramètre D en fonction du parachor unitaire de chaque polymère 154
Figure V-17 : Influence de la masse molaire sur l'énergie interfaciale liquide/solide à 280, 290 et 300°C 164
Figure V-18 : Evolution des paramètres a (1) et b (2) en fonction de la température 164
Figure V-19 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et modélisées du coefficient d'étalement à 300°C 166

Chapitre VI : Matériaux composites élaborés par RTM-TP 169

Figure VI-1 : Photographies de l'extrudeuse, du pot de transfert (a), de l'unité d'injection (b) et du moule (c) 173
Figure VI-2 : Schéma de la partie « injection » composée de l'extrudeuse, du pot de transfert et de l'unité d'injection vus de coté 173
Figure VI-3 : Schémas de la partie inférieure (a) et supérieure (b) du moule 174
Figure VI-4 : Profil thermique du moule Tapas lors d'une montée à 400°C avec un maintien du palier 175
Figure VI-5 : Photographies de quatre plaques obtenues 177
Figure VI-6 : Evolution des pressions enregistrées lors de l'injection de la plaque α (a) et photographies du recto (b) et du verso (c) de la plaque consolidée 178
Figure VI-7 : Profils des pressions capillaires calculées en fonction du nombre capillaire pour les polymères SHF51 et DTR101 avec l'UD 8136/V3 à Vf=54% et T=300°C 180

Figure VI-8 : Evolution de la pression enregistrée par le capteur P0 lors de l'injection de la plaque α 182
Figure VI-9 : Pression et remplissage théoriques pour une saturation totale, comparés avec l'acquisition sur chaque capteur de pression pour la plaque α 184
Figure VI-10 : Evolution de la pression en fonction de la position des capteurs dans le moule à différents temps d'injection 186
Figure VI-11 : Evolution du paramètre a en fonction du temps d'injection 186
Figure VI-12 : Vitesses d'écoulement optimales à 280, 290 et 300°C pour deux PA 6,6 et leur mélange 188
Figure VI-13 : Images liées à la plaque mise en œuvre avec le RTM-TP du LOMC 190
Figure VI-14 : Images de la plaque effectuée avec le RTM-TP du LTN 191
Figure VI-15 : Images MEB de coupes d'une plaque mise en œuvre par thermocompression 192
Figure VI-16 : Position des coupes A, B et C sur la plaque DTR101/UD 8136/V3 193
Figure VI-17 : Images des coupes de composites élaborés en RTM (a) et RTM-TP (b, c, d)194
Figure VI-18 : Influence du taux de micropores sur la perméabilité pour les trois UD HM imprégnées avec de la RTM6 et l'UD 8136/V3 avec le DTR101 à $AAP = 0{,}50$ 197
Figure VI-19 : Courbes de traction longitudinales des différentes éprouvettes considérées . 200
Figure VI-20 : Module de Young en traction longitudinale (EL) en fonction du taux volumique de fibres (Vf) 202
Figure VI-21 : Courbes de traction transverse sur des différentes éprouvettes de la plaque composite F2/P2 203
Figure VI-22 : Module de Young normalisé $EfEm$ à partir des valeurs expérimentales et de la loi des mélanges 205
Figure VI-21 : Micrographies MEB et angles de contact sur le verre des coupes des plaques injectées avec le PA 6 XS1480 et avec le mélange DTR101 206
Figure VI-22 : Description des trois grands mécanismes d'adhésion (Lamure, 2013) 208

Annexes 219

Figure 1 : Influence du nombre de plis sur les valeurs de la perméabilité pour deux types d'empilement différents à iso-taux de fibres 221
Figure 2 : Perméabilité saturée en fonction du nombre de plis, pour un empilement de type « nesting » et à iso-taux de fibres 222
Figure 3 : Trois lignes de contact différentes pour le calcul de l'angle d'un profil de goutte capturé avec la caméra du DSA100 224
Figure 4 : Influence de la méthode et de la position de la ligne de contact dans l'estimation de l'angle de contact eau-verre (a) et eau-alumine (b) 225
Figure 5 : Comparaison des mesures de masses volumiques des PA6,6 en température par goutte posée (ADSA) et PVT 226
Figure 6 : Evolution de l'angle de contact en fonction du temps des PA 6,6 non formulés et du mélange DTR101 sur le verre nettoyé et le verre ensimé PA 228
Figure 7 : Evolution de l'angle de contact en fonction pour les dépôts des PA 6,6 formulés sur le verre nettoyé et le verre ensimé PA 229

Liste des tableaux

Chapitre I : Faisabilité des composites thermoplastiques par RTM-TP : enjeux et démarche 23

Tableau I-1: Evolution du taux volumique de vides moyen des plaques en fonction du nombre capillaire associé ; A représente la section du moule et q_{opt}, la vitesse d'écoulement optimale 42

Chapitre II : Microstructure et perméabilité des tissus HM 47

Tableau II-1 : Caractéristiques des tissus HM 51
Tableau II-2 : Rayons des fibres des trois types de mèches pour les trois UD HM..... 60

Chapitre III : Phénomènes aux interfaces : notions fondamentales et modèles en température.....73

Tableau III-1: Différentes théories de d'adhésion..... 76
Tableau III-2: Les différentes interactions au sein d'un matériau..... 78
Tableau III-3 : Contributions au parachor des différents atomes et liaisons considérés pour l'étude..... 90

Chapitre IV : Mesures expérimentales des énergies de surface en température 103

Tableau IV-1 : Références et caractéristiques physico-chimiques des six liquides étudiés en température..... 106
Tableau IV-2 : Références et propriétés physiques de la lame de verre et du substrat de PTFE utilisés..... 107
Tableau IV-3 : Détails sur la composition du traitement réalisé sur la lame de verre 107
Tableau IV-4 : Comparaison des évolutions de la tension de surface liquide/vapeur de six liquides entre les mesures, les valeurs de la littérature et celles modélisées par trois approches différentes de 25 à 240°C 113
Tableau IV-5 : Paramètres de l'équation d'Eötvös obtenus par les mesures par goutte pendante 115
Tableau IV-6 : Différents types de rugosité calculés pour chaque surface à partir des micrographies AFM 118
Tableau IV-7 : Conditions expérimentales et calcul des nombres de Bond et Weber dans le cas des mesures de gouttes posées sur les substrats lisses de l'étude..... 119
Tableau IV-8 : Angles de contact à l'équilibre relevés pour chaque dépôt sur chaque substrat en température 120

Chapitre V : Modélisation de la mouillabilité du verre par différents PA 6,6 129

Tableau V-1 : Températures des transitions d'état du PA 6,6 et taux de cristallinité pour un refroidissement lent (à l'air) 132
Tableau V-2 : Quelques paramètres intrinsèques des cinq PA 6,6 de viscosités différentes considérés 133
Tableau V-3 : Composition du mélange DTR101 135

Tableau V-4 : Caractéristiques de la Rhénosin 136
Tableau V-5 : Mélanges et formulations au phénol formaldéhyde (PF) effectuées sur les PA 6,6 SHF51 et 22FE1 136
Tableau V-6 : Tensions de surface liquide/vapeur et viscosités du PA 6,6 et de ses formulations 143
Tableau V-7 : Caractéristiques du PA 6,6 et de plusieurs polymères issus de la littérature .. 146
Tableau V-8 : Corrélation entre les mesures et le modèle de Le Grand et Gaines pour trois valeurs de « z » différentes et pour trois températures dans le cas du PA 6,6. 148
Tableau V-9 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées de la tension de surface liquide/vapeur pour les polymères étudiés 156
Tableau V-10 : Conditions expérimentales et calcul des nombres de Bond et Weber dans le cas du dépôt du PA 6,6 sur la lame de verre 158
Tableau V-11 : Résultats sur les angles de contact statique suite au dépôt de gouttes polymères sur le verre 159
Tableau V-12 : Angle de contact sur le téflon et composantes dispersives de la tension de surface des polymères pour T= 280°C 161

Chapitre VI : Matériaux composites élaborés par RTM-TP 169

Tableau VI-1 : Matrices (a) et renfort (b) utilisés pour l'élaboration par RTM-TP..... 172
Tableau VI-2 : Paramètres intervenant dans le calcul de la pression capillaire à 300°C et pour $Vf = 0{,}54$ 179
Tableau VI-3 : Comparaison entre les temps d'injection et les pentes mesurés avec leurs valeurs théoriques calculées dans les conditions de la plaque α 183
Tableau VI-4 : Répartition de l'espace poral des coupes des plaques élaborées en RTM-TP et en RTM 195
Tableau VI-5 : Estimation des perméabilités géométriques des plaques élaborées en RTM-TP et en RTM..... 196
Tableau VI-6 : PA 6,6 utilisés pour les plaques en thermocompression..... 198
Tableau VI-7 : Notations et caractéristiques des UD HM utilisés dans la mise en œuvre par thermocompression 199
Tableau VI-8 : Détails des plaques considérées pour l'étude 199
Tableau VI-9 : Résultats issus des différentes éprouvettes testées 200
Tableau VI-10 : Résultats des essais de traction transverse 204

Annexes 219

Tableau 1 : Angles de contact et énergies de surface calculées sur des lames de verre ayant subi différents traitements..... 223
Tableau 2 : Cinq méthodes de calcul différentes du logiciel DSA 1.92.1.1 pour l'angle de contact 224
Tableau 3 : Caractéristiques des PA 6,6 et temps de stabilisation suite à leur dépôt sur une lame de verre à 280°C..... 230
Tableau 4 : Paramètres liés aux étalements des PA 6,6 déposés sur verre et verre ensimé à 280°C 231
Tableau 5 : Liste des plaques élaborées par RTM-TP HF 234

Nomenclature

Notations latines (par ordre alphabétique) :

A : *Section du moule* [m²]

$A_{apparente}$: *Aire apparente de la surface* [m²]

$A_{réelle}$: *Aire réelle de la surface* [m²]

$A_A(P)$: *Fraction surfacique de pores ou porosité globale*

$A_A(P_\mu)$: *Fraction surfacique de micropores*

$A_A(P_M)$: *Fraction surfacique de macropores*

B_f : *Facteur de forme d'une goutte*

Bo : *Nombre de Bond*

Ca : *Nombre capillaire*

Ca^* : *Nombre capillaire modifié*

Ca_{opt} : *Nombre capillaire optimal*

C_E : *Constante d'Eötvös* [$J.K^{-1}.mol^{-2/3}$]

C_M : *Constante de Macleod* [$m^3.g^{-1}.(J.m^{-2})^{1/4}$]

$cond(A)$: *Nombre de conditionnement*

c_m : *Paramètre associé à l'arrangement moléculaire*

c_f : *Facteur de forme du milieu fibreux*

C_0 : *Paramètre du modèle KC2E*

$C_{0,M}$: *Paramètre macroscopique (modèle KC2E)*

$C_{0,\mu}$: *Paramètre microscopique (modèle KC2E)*

C_p : *Constante liée au modèle développé sur la tension de surface des polymères*

$\overline{DP_n}$: *Degré de polymérisation en nombre*

d_{trame} : *Distance entre deux fils de trame* [m]

e : *Epaisseur du moule* [m]

E : *Energie libre du système* [J]

E_{VdW} : *Energie de Van Der Waals* [J]

E_Y : *Module de Young du composite* [GPa]

E_L : *Module de Young en traction longitudinale* [GPa]

E_T : *Module de Young en traction transversale* [GPa]

E_f : *Module de Young d'une fibre* [GPa]

E_m : *Module de Young de la matrice seule* [GPa]

Δf : *Section traversée par le fluide à l'interface solide/fluide* [m]

$F_{\Delta P}$: *Forces liées au gradient de pression* [N]

F_η : *Forces de friction visqueuse* [N]

F_i : *Forces inertielles* [N]

F_γ : *Forces liées à la tension de surface* [N]

F_g : *Forces de gravitation universelle* [N]

g : *Accélération de la pesanteur* [m.s^{-2}]

k_B : *Constante de Boltzmann* [J.K^{-1}]

k_0 : *Facteur géométrique associé au profil de goutte* [m^{-1}]

K_{IC} : *Ténacité* [MPa.m$^{1/2}$]

K_e : *Constante de la relation de Le Grand* [J.m^{-2}].[g.mol^{-1}]$^{2/3}$

K : *Perméabilité de la préforme fibreuse* [m²]

K_x : *Perméabilité longitudinale dans la direction de la « chaîne »* [m²]

K_y : *Perméabilité longitudinale dans la direction de la « trame »* [m²]

K_{SAT} : *Perméabilité en écoulement saturé* [m²]

K_{exp} : *Perméabilité mesurée à l'aide du banc de perméabilité* [m²]

K_{Geo} : *Perméabilité géométrique* [m²]

K_μ : *Perméabilité microscopique* [m²]

K_M : *Perméabilité macroscopique* [m²]

L : *Longueur de la préforme* [m]

$\overline{L(P_M)}$: *Libre parcours moyen macroscopique* [µm]

$\overline{L(P_\mu)}$: *Libre parcours moyen microscopique* [µm]

m : *Masse du matériau considéré* [g]

M_{mol}: *Masse molaire du liquide* [g.mol^{-1}]

M_0: *Masse moléculaire du monomère* [g.mol^{-1}]

$\overline{M}_n$: *Masse moléculaire du polymère en nombre* [g.mol^{-1}]

$\overline{M}_w$: *Masse moléculaire du polymère en masse* [g.mol^{-1}]

M_s : *Masse surfacique du tissu* [g.m^{-2}]

n_{plis} : *Nombre de plis*

P : *Pression* [Pa]

ΔP : *Différence de pressions sortie/entrée* [Pa]

P_{inj} : *Pression d'injection* [Pa]

ΔP_c : *Pression capillaire* [Pa]

P_g : *Pression atmosphérique* [Pa]

$\Delta P_{c,max}$: *Pression capillaire maximale* [Pa]

P_a : *Parachor du liquide* [$m^3.g^{-1}.(J.m^{-2})^{1/n}$]

P_u : *Parachor unitaire du polymère* [$m^3.g^{-1}.(J.m^{-2})^{1/4}$]

P^*: *Paramètre de réduction de la pression*

q : *Vitesse de l'écoulement* [$m^3.s^{-1}$]

q_{opt} : *Vitesse d'écoulement optimale* [$m.s^{-1}$]

Q : *Débit d'injection* [$m^3.min^{-1}$]

$\overline{r_f}$: *Rayon moyen des fibres* [nm]

$\overline{r_m}$: *Rayon moyen des mèches* [nm]

R : *Rayon de la goutte* [m]

$R_{équ}$: *Rayon du dépôt à l'équilibre sur une surface* [m]

r : *Paramètre de rugosité selon Wenzel*

R_a : *Moyenne arithmétique sur les surfaces des hauteurs* [nm]

R_q : *Rugosité moyenne sur les hauteurs* [nm]

R_{max} : *Hauteur maximale entre le point le plus bas et le plus haut d'une zone creuse* [nm]

Re : *Nombre de Reynolds*

S_f : *Surface spécifique de fibres à l'intérieur d'une mèche* [m^{-1}]

S_{SL} : *Coefficient d'étalement entre une phase solide et une phase liquide* [$mJ.m^{-2}$]

t_{inj} : *Temps d'injection* [min]

$t_{équ}$: *Temps avant l'état d'équilibre* [s]

T_{Geo} : *Tenseur de tortuosité*

T : *Température* [°C]

T^*: *Paramètre de réduction de la température* [°C]

T_{amb} : *Température ambiante* [°C]

T_f : *Température de fusion* [°C]

T_u : *Température d'utilisation* [°C]

$T_{éb}$: *Température d'ébullition* [°C]

T_g : *Température de transition vitreuse* [°C]

T_0 : *Température de référence* [°C]

T_χ : *Température de cristallisation* [°C]

T_c : *Température critique* [°C]

T_{moule} : *Température du moule* [°C]

V : *Volume du matériau considéré* [m^3]

V_f : *Fraction volumique de fibres*

We : *Nombre de Weiber*

W_{SL} : *Travail d'adhésion entre un solide et un liquide* [$mJ.m^{-2}$]

W_c *: Energie de cohésion propre à un liquide ou un solide* [mJ.m^{-2}]

x^d *: Degré de dispersivité de surface*

$0, x, z, s, S, X, Z, \phi$ *: Coordonnées spatiales du profil de goutte*

X_{min} *: Taille caractéristique d'une molécule d'un liquide* [nm]

% PF : Quantité de phénol formaldéhyde ajouté

Notations grecques (par ordre alphabétique) :

α_P : *Coefficient de dilatation thermique isobare* [°C^{-1}]

β_T : *Coefficient de compressibilité thermique* [Pa^{-1}]

γ_{LV} : *Tension de surface à l'interface liquide/vapeur* [mJ.m^{-2}]

γ_{SV} : *Energie de surface* à l'interface *solide/vapeur* [mJ.m^{-2}]

γ_{SL} : *Energie interfaciale solide/liquide* [mJ.m^{-2}]

γ_S : *Energie interfaciale propre à la phase solide* [mJ.m^{-2}]

$\tilde{\gamma}$: *Tension de surface réduite* [mJ.m^{-2}]

γ^*: *Paramètre de réduction de la tension de surface*

γ_∞ : *Tension de surface pour une masse moléculaire infinie* [mJ.m^{-2}]

$\gamma^d, \gamma^{nd}, \gamma^p$: *Composantes dispersive, non dispersive et polaire de* γ [mJ.m^{-2}]

$\gamma^+, \gamma^-, \gamma^{AB}, \gamma^{LW}$: *Composantes acide, base, acide/base et de Lifshitz-Van der Waals de* γ [mJ.m^{-2}]

Γ : *Rapport entre les longueurs capillaire et moléculaire*

ε : *Allongement lorsque le matériau est soumis à une contrainte* [%]

ε_{max} : *Allongement à la rupture* [%]

η : *Viscosité dynamique* [Pa.s]

θ : *Angle de contact formé par un liquide déposé sur un solide* [°]

θ_e : *Angle de contact à l'équilibre (régime statique)* [°]

θ_d : *Angle de contact en régime dynamique* [°]

θ^* : *Angle de contact apparent* [°]

θ_a : *Angle de contact à l'avancé* [°]

θ_r : *Angle de contact au retrait* [°]

κ^{-1}: *Longueur capillaire* [m]

π_e : *Pression d'étalement* [mJ.m^{-2}]

$\Delta\rho$: *Différence des masses volumiques entre deux milieux* [kg.m^{-3}]

ρ_L : *Masse volumique du liquide* [kg.m^{-3}]

ρ_S : *Masse volumique du solide* [kg.m^{-3}]

ρ_f : *Masse volumique de la fibre* [kg.m^{-3}]

ρ_V : *Masse volumique de la vapeur* [kg.m^{-3}]

σ : *Contrainte en traction* [GPa]

τ : *Constante liée au modèle développé sur la tension de surface des polymères*

τ_L : *Temps caractéristique lié à l'équation de Léger* [s]

φ : *Facteur de correction de l'équation de Berthelot*

χ: *Taux de cristallisation ou Cristallinité pour une vitesse de refroidissement donnée* [%]

σ_{max} : *Résistance à la traction* [GPa]

$\tau_{injecté}$: *Taux de remplissage de la préforme* [%]

Introduction générale

A l'heure où la préservation de l'environnement accompagne les progrès technologiques, les firmes automobiles, comme bon nombre d'industries du transport, sont préoccupées par la réduction des consommations énergétiques et des émissions de dioxyde de carbone.
Ainsi donc, l'investissement en termes de recherche et de développement porte sur l'amélioration du rendement des moteurs et sur l'allègement des structures. Dans ce dernier cas, la problématique est de trouver des matériaux alternatifs aux métaux et autres matériaux « classiques » qui composent les véhicules automobiles actuels.
Parmi les pistes explorées, l'utilisation des matériaux composites, association entre une matrice et un renfort fibreux, s'impose peu à peu comme l'une des voies les plus prometteuses. Ces composites font notamment leurs preuves depuis plusieurs années dans le secteur aéronautique, où leur utilisation avec des matrices thermodurcissables permet de réduire de plus de 20% le poids des appareils (Fery, 2013).

Bien que la mise en œuvre de structures composites soit désormais maitrisée pour certaines applications, l'industrie automobile porte un intérêt grandissant à l'utilisation de résines thermoplastiques qui possèdent des propriétés plus intéressantes que les résines thermodurcissables. En effet, de par leur structure chimique flexible, les thermoplastiques sont plus facilement adaptés pour la mise en forme de pièces structurales de géométrie complexe. De plus, le composite élaboré avec ce type de matrice possède une plus haute résistance à l'impact ainsi qu'une aptitude au recyclage plus intéressante que les résines conventionnelles (Van Lochem, et al., 1996) (Favaloro, 2013). Les thermoplastiques (TP) sont également plus intéressants d'un point de vue pratique, à savoir qu'ils possèdent, par exemple, des cycles de transformations plus courts et se conservent plus facilement qu'une résine thermodurcissable (TD).
Cependant, les viscosités importantes et les températures de fusion élevées des polymères TP, quand elles sont comparées avec les résines TD, rendent leur utilisation dans le domaine des composites plus délicate.
D'une part, une température de fusion plus élevée nécessite des protocoles et des équipements adaptés. D'autre part, l'utilisation d'un polymère de haute viscosité a pour conséquence de ralentir les processus de mise en œuvre, ce qui va à l'encontre du cahier des charges et des cadences strictes qu'impose l'industrie automobile. La problématique est donc de pouvoir mettre en œuvre rapidement une pièce, tout en conservant les propriétés mécaniques escomptées.

Pour répondre à ces enjeux, le projet de thèse, qui s'inscrit dans le programme ANR TAPAS (ThermoplAstic Process for Automotive composite Structure), se focalise sur l'élaboration de composites thermoplastiques à base de polyamide 6,6 (PA 6,6) de hautes fluidités (HF) renforcés avec des fibres de verre par le procédé d'injection Liquid Composite Molding (LCM).

Afin de mener à bien cette étude, les travaux présentés tout au long du manuscrit portent sur trois thématiques majeures.
Dans un premier temps, les viscosités importantes des résines thermoplastiques, comme le PA 6,6, engendrent une forte augmentation des temps d'injection par rapport aux résines thermodurcissables courantes lors du processus de mise en œuvre par voie LCM. Afin de répondre aux attentes des constructeurs automobiles et de permettre aux composites thermoplastiques d'atteindre des cadences d'élaboration compétitives, d'une part la viscosité du PA 6,6 est réduite et d'autre part l'architecture des préformes en fibre de verre (renfort) est modifiée afin d'élargir les canaux et de faciliter l'imprégnation de la résine.

Dans un deuxième temps, l'étude porte donc sur la caractérisation de la perméabilité à partir de trois différentes architectures unidirectionnelles (UD) en fibres de verre longues, fournies par un des partenaires du projet. Les fibres « longues » utilisées (de longueur proche de 10 mm) sont ici préférées aux fibres « courtes » (de longueur comprise entre 0,2 et 0,4 mm) afin de faciliter leur orientation lors de la mise en œuvre du composite et de permettre un meilleur contrôle des propriétés mécaniques.
Le raisonnement se base à partir d'un modèle développé dans la thèse de L. Bizet (Bizet, 2004).

Ensuite, lorsque le procédé est démarré et que la résine (TD) ou le polymère (TP) pénètrent dans la préforme fibreuse, une interface se crée et des interactions entre la fibre et la matrice sont échangées. La compréhension et la maîtrise des phénomènes qui se déroulent aux interfaces permet de faciliter l'imprégnation le long de la fibre et d'optimiser la santé matière et les propriétés mécaniques de la pièce composite élaborée (Cantero, et al., 2003) (Zhaoa, et al., 2012). L'étude entreprise dans ce manuscrit se concentre plus particulièrement sur les mécanismes permettant de favoriser le mouillage et l'adhésion entre deux matériaux mis en contact intime. Ces deux notions sont étudiées en température sur différentes formulations du PA 6,6 et sur un traitement de surface adapté au verre. L'analyse se base sur le savoir-faire développé au sein du laboratoire dans la thèse d'A. Ben Abdelwahed (Ben Abdelwahed, 2011).

Enfin, les PA 6,6 et les préformes les plus intéressants d'un point de vue du mouillage et de la perméabilité, sont utilisés pour l'élaboration de plaques composites planes à l'aide d'un outil Resin Transfer Molding adapté aux thermoplastiques (RTM-TP) mis à disposition. Cette partie est développée à partir de l'expérience acquise dans les thèses de S. Guéroult et S. Arnaud sur la mise en œuvre de composites par RTM à base de résines thermodurcissables (Guéroult, 2012) (Arnaud, 2013).

Les travaux de thèse sont présentés et répartis en six chapitres :

- le premier porte sur la faisabilité du RTM-TP HF et présente la démarche et les paramètres pertinents qui vont nous permettre de répondre à la problématique à travers les trois grandes thématiques introduites ;
- le deuxième chapitre s'intéresse à la microstructure et à la caractérisation de la perméabilité de plusieurs préformes UD en fibres de verre. Un modèle analytique est présenté et fait l'objet d'une comparaison avec des mesures expérimentales ;
- le troisième chapitre établit un état de l'art sur les phénomènes se déroulant aux interfaces et présente les concepts fondamentaux et les différentes méthodes pour caractériser l'énergie de surface d'un liquide et d'un solide ;
- le quatrième chapitre présente les résultats obtenus sur la caractérisation des énergies de surface de plusieurs liquides et de surfaces de verre traitées. L'objectif est d'établir un protocole de mesure adapté sur des gammes de températures proches de celles utilisées avec le PA 6,6. Des modèles issus de la littérature sont notamment comparés avec les mesures ;
- le cinquième chapitre se focalise sur le mouillage entre le verre et les différentes formulations du PA 6,6 mises à disposition. Des mesures sont présentées et un modèle empirique sur la caractérisation de l'énergie de surface adapté aux polymères est proposé sur la base des résultats obtenus ;
- enfin, le dernier chapitre présente les premières plaques réalisées en RTM-TP ainsi que quelques résultats sur la santé matière et les propriétés mécaniques du composite PA 6,6/UD de verre.

Chapitre I : Faisabilité des composites thermoplastiques par RTM-TP : enjeux et démarche

I.1 Introduction

Les trois grands thèmes étudiés et développés tout au long de ce manuscrit portent sur la maîtrise :

- du procédé d'élaboration de matériaux composites par voie « directe » avec une matrice polyamide 6,6 de haute fluidité par RTM-TP ;
- des cadences d'injection par une étude sur l'amélioration de la perméabilité des renforts fibreux ;
- de la santé matière et des propriétés mécaniques de la pièce élaborée par le biais d'une analyse des phénomènes aux interfaces lors du contact entre la fibre et le polymère.

Ce chapitre a pour objectif de définir une base de travail sur chacune des thématiques à travers la mise en évidence des paramètres importants qui seront analysés tout au long de cette thèse, et qui vont ainsi permettre de résoudre la problématique de la faisabilité des composites thermoplastiques par RTM-TP HF.
Pour ce faire, les principes et les notions fondamentales associés au procédé RTM et à l'écoulement d'une résine à travers une préforme fibreuse sont introduits.

Dans un premier temps, les grandes étapes de la mise en œuvre d'un matériau composite par RTM-TP sont présentées et un état de l'art est effectué sur les différents procédés d'injection existants. Cette étude permet de situer le RTM-TP étudié avec des polymères de hautes fluidités et de le comparer notamment avec le procédé d'injection par voie réactive, son concurrent direct.
Dans un deuxième temps, la problématique sur les hautes cadences d'injection imposées par l'industrie automobile est discutée par le biais d'une estimation des temps d'injection et des paramètres intrinsèques et extrinsèques qui vont permettre de les réduire. Une résine polyamide 6,6 étant environ 1000 fois plus visqueuse qu'une résine thermodurcissable époxyde, pour permettre à l'injection des thermoplastiques d'être concurrentiels, l'action est étudiée et menée sur trois niveaux :

- la réduction des viscosités des PA 6,6 par différentes stratégies effectuées par le groupe Solvay® ;
- l'augmentation des perméabilités des préformes mises à disposition pour le projet ;
- la régulation des paramètres procédés tels que le débit ou la pression.

Une introduction de ces différents aspects est présentée avec les termes appropriés pour chacune des études.
Enfin, l'intérêt porte sur l'optimisation de la santé matière et des propriétés mécaniques de la pièce composite consolidée, à travers l'étude de l'interface entre la fibre et la matrice. Les concepts de base sont présentés ainsi que deux paramètres déterminants qui vont permettre de juger de la qualité de l'imprégnation et de l'étalement du PA 6,6 à travers une préforme et le long des fibres.

I.2 Positionnement et principe du RTM-TP HF

I.2.1 Différentes familles de procédés

Les procédés de mise en œuvre de matériaux composites sont classés en deux grandes catégories (Bourgeois, et al., 2001) :

- l'injection par voie « indirecte » ;
- l'injection par voie « directe ».

I.2.1.1 Procédés d'injection par voie indirecte

Les procédés d'injection par voie indirecte (ou voie sèche) sont les plus répandus et concernent la mise en forme de composites à partir de "semi-produits" (ou produits semi-finis) qui comprennent :

- les renforts semi-imprégnés (préformes déjà imprégnées avec des résines époxydes thermodurcissables et conservées à froid avant moulage), appelées également pre-preg, qui comprennent les BMC, DMC, TMC, ZMC ou autre, et qui sont mis en forme par thermocompression, par estampage ou par surmoulage ;
- les mélanges en "bandes" (préformes unidirectionnelles) qui comprennent les SMC, HMC, XMC ou autre et qui peuvent être mis en oeuvre par bobinage, enroulement filamentaire ou drapage en autoclave.

Les inconvénients majeurs de ce type de procédé sont :

- qu'ils nécessitent une main d'oeuvre très importantes ;
- les préformes pré-imprégnées s'avèrent particulièrement coûteuses en termes de stockage ;
- les pertes de matières engendrées par le procédé peuvent être relativement élevées.

Dans le cas de la mise en œuvre des thermoplastiques par voie indirecte, les procédés d'estampage et de thermocompression sont intéressants à prendre en compte puisqu'ils peuvent utiliser des polymères avec des gammes de viscosités élevées supérieures à 100-1000 Pa.s.
En revanche, ce type de procédé ne permet pas de réaliser de pièces structurales complexes ni bien maîtriser l'imprégnation du polymère fondu à travers la préforme. En conséquence, le projet de thèse se focalise sur un procédé d'injection par voie directe.

I.2.1.2 Procédés d'injection par voie directe

La mise en oeuvre par voie directe (ou voie humide) est beaucoup moins répandue et plus récente que par voie indirecte. Elle correspond à l'ensemble des procédés de fabrication de composites à partir des matières premières "brutes" où la résine est déposée sur ou à travers des renforts et/ou préformes initialements secs.
Parmi les différents procédés, nous pouvons retrouver :

- le moulage “au contact” ;
- la projection simultanée ;
- la pultrusion (Bréard & Saouab, 2005) (Baran, et al., 2015) (Babeau, 2015) ;
- les procédés d’injection en moule fermé “Liquid Composite Molding” (LCM) regroupant les procédés Resin Transfer Molding (RTM) et ses différentes variantes (RTM-TP HF, RTM réactif, C-RTM, VARTM, LRI, etc.) (Verrey, et al., 2006) (Studer & Dransfeld, 2015) (Gosselin & Robitaille, 2015).

L’inconvénient de ces procédés d’injection par voie directe est qu’ils nécessitent, pour la plupart, l’utilisation de polymères fluides dont les viscosités peuvent difficilement excéder les 10-20 Pa.s afin de faciliter la mise en œuvre et pour être compétitifs.

Le principal challenge de l’injection par voie directe dans l’utilisation de matrices thermoplastiques est donc de pouvoir contrôler à la fois les coûts et la cadence de production des pièces composites.
Afin de répondre à cette problématique, les deux voies les plus prometteuses dans l’élaboration des composites à matrice TP dans le secteur automobile sont :

- le RTM-TP utilisant des polymères d’imprégnation de haute fluidité (HF), étudié dans le cadre de cette thèse ;
- le RTM-TP réactif.

I.2.1.3 Classement des principaux procédés d’élaboration

En termes de coûts, de niveau de performance et de complexité géométrique, la Figure I-1 compare de manière simple les procédés les plus courants.

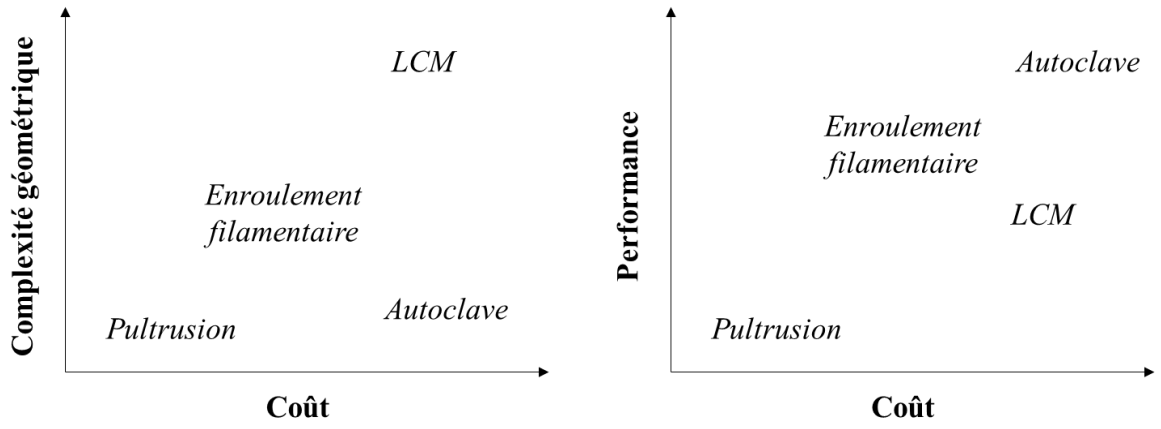


Figure I-1 : Classement des principales familles de procédés de mise en œuvre (Arnaud, 2013)

Cette figure résume bien la problématique imposée au marché des composites sur la répartition des procédés de fabrication et leur sélection selon les pièces souhaitées et le secteur dans lequel elles s’inscrivent.

I.2.2 Principe de fonctionnement du RTM-TP HF

Le RTM-TP HF est un procédé de moulage manuel ou semi-automatisé qui s'effectue entre un moule et un contre-moule rigides.
La mise en œuvre d'une pièce composite se déroule suivant quatre étapes principales schématisées sur la Figure I-2.

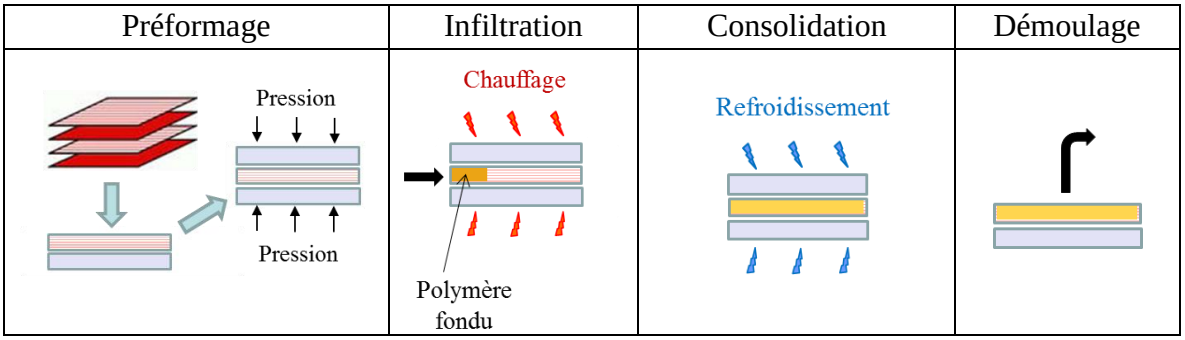


Figure I-2 : Principe de fonctionnement du RTM-TP HF (Lebel-Lavacry, 2012)

La première étape appelée étape de « préformage » consiste à découper et déposer la préforme fibreuse à l'intérieur du moule qui sera ensuite refermé et mis sous pression avec son contre-moule.
La deuxième étape dite d'« infiltration » consiste à chauffer le moule et le système d'injection au-dessus du point de fusion du polymère. Ce dernier, une fois fondu, est ensuite injecté dans le moule sous l'effet d'une pression ou d'un débit imposés. L'injection peut se faire en un ou plusieurs points et sur la longueur, la largeur ou l'épaisseur de la préforme fibreuse selon le procédé. Dans notre cas, l'injection se fait sur la longueur de la préforme en un seul point.
La troisième étape, appelée « consolidation », intervient lorsque la préforme est complètement imprégnée par le polymère. La chauffe est alors arrêtée et le système est refroidi à une certaine vitesse. Le processus de cristallisation du polymère est alors enclenché lorsque ce dernier est refroidi en dessous d'une certaine température.
La dernière étape de « démoulage » intervient lorsque le moule est refroidi à une température éloignée du point de fusion du polymère, de préférence en-dessous de la température de cristallisation T_χ, de transition vitreuse T_g et proche de la température ambiante. Le contre-moule est retiré et la plaque composite mise en œuvre est éjectée.

I.2.3 Du RTM-TP réactif au RTM-TP HF

I.2.3.1 Principe de l'élaboration par voie réactive

L'une des premières voies envisagées pour élaborer des composites à matrice thermoplastique destinés au secteur automobile est le RTM-TP réactif.
Ce procédé est étudié depuis une quinzaine d'années est a fait l'objet de nombreuses contributions scientifiques avec une variété de thermoplastiques tels que le PA-6, le PA 12, le

PPE ou le PA 6,6 avec la collaboration notamment de l'entreprise Arkema® (Luisier, et al., 2001) (Verrey, et al., 2003) (Bersee & van Rijswijk, 2007) (van den Broek d'Obrenan, 2011).

Son principe est semblable à celui du RTM-TP HF présenté dans le paragraphe précédent à l'exception sauf qu'à l'étape d'« infiltration », des monomères sont introduits à l'état fondu dans le moule (à la place du polymère HF). Les monomères, plus fluides que le polymère, vont pouvoir ainsi être injectés rapidement dans la préforme, et une régulation de la température dans l'enceinte du moule va permettre de déclencher la réaction de polymérisation des réactifs. Le principe est le même que pour l'injection de résines thermodurcissables comme l'epoxy RTM6 par exemple (Arnaud, 2013). En fin de réaction, le polymère va ainsi remplacer les monomères ayant imprégné la préforme et les deux dernières étapes de « consolidation » et de « démoulage » restent inchangées (van Rijswijk & Bersee, 2007).

Cependant, l'une des plus grandes difficultés que rencontre l'élaboration par voie réactive se situe au niveau de la polymérisation in-situ qui est une étape cruciale et délicate à maîtriser.

Conscient de cet obstacle, le groupe Arkema® a récemment développé deux approches différentes :

- une voie « semi-réactive » à base non pas de monomères mais d'oligomères (très fluides et bien avancés dans la réaction de polymérisation) dont les chaînes polymères sont étendues lors de l'étape d'infiltration ;
- une voie « Latex » qui concerne l'injection de dispersions aqueuses de thermoplastiques.

I.2.3.2 L'alternative RTM-TP HF

Le RTM-TP employant des polymères de haute fluidité, au centre de l'étude présentée dans ce manuscrit, est une voie explorée très récemment qui se pose comme une alternative aux problèmes que rencontre l'élaboration par voie réactive.
Depuis 2011-2012, quatre outils RTM-TP ont été développés :

- le premier chez EADS Corporate ;
- le deuxième chez Hutchinson ;
- les deux derniers conçus pour le projet TAPAS dont un est utilisé dans ces travaux de thèse et un autre de plus petite taille au LTN Polytech' Nantes dans les travaux de thèses de J. Faraj (Faraj, et al., 2016).

Les avantages qu'offrent le RTM-TP HF sont que ce dernier :

- est un procédé similaire au « moulage par injection » à partir des produits « bruts » à des pressions d'injection inférieures à 15 bars ;
- ne nécessite pas de post-traitement, ni de maîtrise de la « chimie » ou de la réaction de polymérisation lors de l'étape d'imprégnation. Le polymère reste le même tout au long du processus de mise en œuvre du composite.

En revanche, les deux inconvénients majeurs qui se posent à l'emploi du RTM-TP HF sont les fortes températures employées dans le procédé (supérieures aux températures de fusion du polymère) et les hautes viscosités des polymères qui ralentissent ainsi fortement les cadences de production.
Il est donc nécessaire de réduire les temps d'injection en modifiant des paramètres précis intrinsèques et extrinsèques présentés dans le paragraphe suivant.

I.3 Cadences d'injection et paramètres pertinents

I.3.1 Estimation des temps d'injection

Les matériaux composites PA 6,6 HF - fibres de verre longues élaborés par RTM-TP sont imaginés pour pénétrer le marché de l'industrie automobile. Ainsi, le projet ANR TAPAS a pour démonstrateur un triangle de suspension avec ces matériaux. Afin de remplir le cahier des charges, ce type d'application doit pouvoir satisfaire la production de 600000 pièces par an, ce qui équivaut approximativement à une cadence d'une pièce fabriquée toute les minutes.
L'objectif technologique de cette thèse est d'élaborer des plaques planes de dimensions 400x300x3 mm^3 avec un taux volumique de fibres, noté V_f, de 50% avec un temps d'injection le plus faible possible.

Dans le cas d'un écoulement unidirectionnel et en supposant que la préforme est incompressible et disposée sur toute la surface d'un moule RTM plan, une première estimation du temps d'injection peut être effectuée grâce à la loi de Darcy (Darcy, 1856) couplée à l'approximation de Dupuit-Forchheimer (Verrey, et al., 2006) (Guéroult, 2012). Pour un débit d'injection Q imposé à la résine pour traverser la préforme, la différence de pression ΔP intégrée entre l'entrée et la sortie du moule s'exprime par :

$$\Delta P = \frac{Q^2 \eta}{A^2 K\left(1 - V_f\right)} \Delta t \qquad \textit{Eq. I-1}$$

avec :
K : perméabilité de la préforme fibreuse [en m²]
V_f : taux volumique de fibres
η : viscosité dynamique du liquide utilisé pour l'imprégnation [en Pa.s]

La différence de pression ΔP s'exprime par la somme de plusieurs pressions s'exerçant sur la résine : $\Delta P = P_{inj} + \Delta P_c - P_g$ [en Pa] avec :
P_{inj} : pression d'injection [en Pa]
ΔP_c : pression capillaire exercée à l'interface entre la résine et la fibre [en Pa]
P_g : pression atmosphérique [en Pa]
Les paramètres L et V_f étant imposés par le projet comme conditions de départ (valeurs respectives de 400 mm et 0,5), les temps d'injection peuvent donc être réduits :

- d'une part en jouant sur des paramètres extrinsèques tels que la pression d'injection P_{inj} ou le débit d'injection Q [m^3.min^{-1}] ;
- et d'autre part sur des paramètres intrinsèques telles que la viscosité dynamique η du polymère ou la perméabilité K de la préforme fibreuse.

Le temps d'injection peut également se calculer plus simplement en fonction du débit Q par la relation :

$$t_{inj} = \frac{V\left(1 - V_f\right)}{Q} \qquad \textit{Eq. I-2}$$

Les expressions *Eq. I-1* et *Eq. I-2* sont réutilisées par la suite dans les chapitres II et VI.

I.3.2 Réduction de la viscosité du polyamide 6,6

Les PA 6,6 fournis par Solvay® couvrent des valeurs de viscosité dynamique de 200 Pa.s à 20 Pa.s (Haute Fluidité) et 2 Pa.s (Super Haute Fluidité).

La viscosité du PA 6,6 est diminuée par :
- la réduction de la longueur et l'architecture des chaînes polymères (chaînes linéaires et en étoiles) ;
- la formulation avec un additif plastifiant ou fluidifiant, permettant d'obtenir un compromis de propriétés au niveau du PA 66,
- le mélange entre deux PA 6,6 de différentes longueurs de chaînes, ce qui permet de fluidifier le polymère tout en conservant certaines propriétés physiques comme la ténacité K_{IC} qui diminue avec la réduction de la longueur de chaîne (cf. chapitre V paragraphe V.2.3 pour les mélanges étudiés).

La Figure I-3 situe la viscosité et la température de mise en œuvre des PA 6,6 de Haute Fluidité (HF) parmi :
- les polymères thermoplastiques courants et de hautes performances ;
- les monomères et oligomères thermoplastiques utilisés dans les procédés d'injection par voie réactive ;
- les résines thermodurcissables utilisées également dans les procédés d'injection par voie réactive.

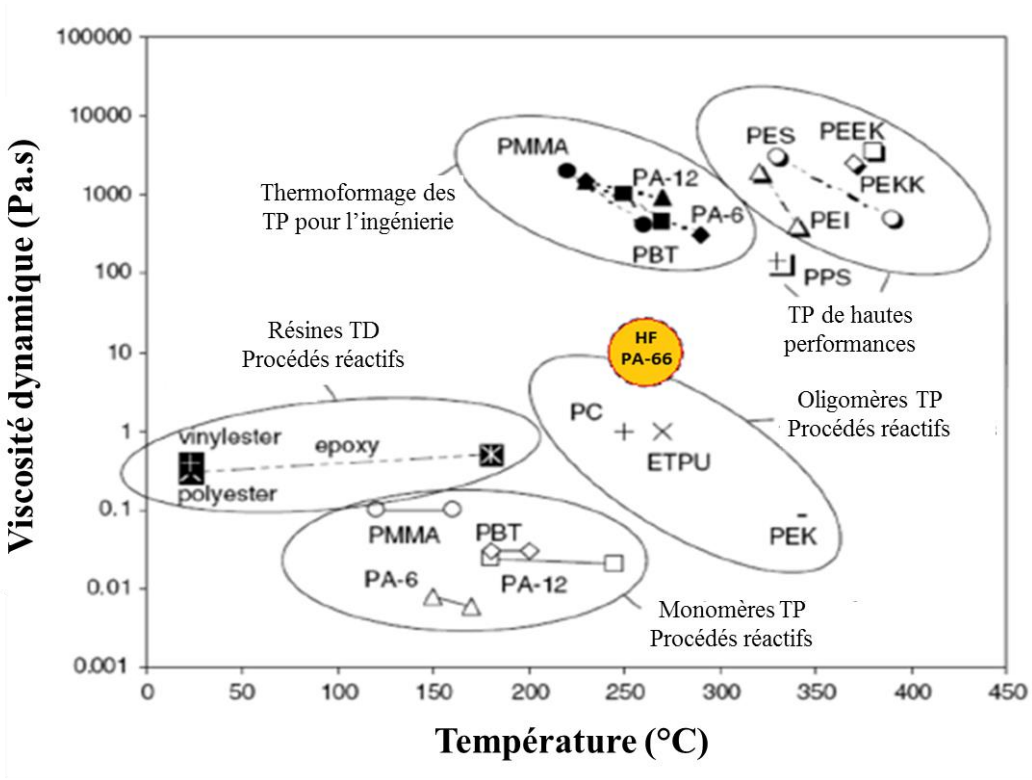


Figure I-3 : Viscosité dynamique de différents polymères en fonction de la température de mise en œuvre de matériaux composites (van Rijswijk & Bersee, 2007)

Lorsque nous comparons le PA 6,6 avec une résine thermodurcissable polyépoxyde (Hexflow RTM 6 de chez Hexcel®), en prenant $\eta(\text{RTM6}) \cong 30\,\text{mPa.s}$ (Arnaud, 2013) et $\eta(PA\ 6{,}6\ SHF) = 2\ Pa.s$, le temps d'injection avec le PA 6,6 SHF est environ 60 fois plus important que pour la RTM 6, pour des conditions de pressions, de débit et pour des taux volumiques de fibres et des renforts identiques.
Il est à noter qu'avec $\eta(\text{PA 6,6}) = 200\ \text{Pa.s}$ pour les PA 6,6 standards non « modifiés », ce même temps est 6500 fois plus élevé.
Deux décades au niveau des temps d'injection ont pu être gagnées avec les PA 6,6 HF mais leurs gammes de viscosité restent encore élevées pour remplir les cahiers des charges pour élaborer des pièces toutes les minutes.

Il convient donc d'ajuster d'autres paramètres de l'Eq. I-1, comme la perméabilité K des renforts fibreux, pour parvenir à combler l'écart restant.

I.3.3 Augmentation de la perméabilité de la préforme par ingénierie textile

I.3.3.1 Structure de base des tissus unidirectionnels

La perméabilité intrinsèque d'une préforme fibreuse, noté $K_{Géo}$, représente l'aptitude que possède cette dernière à se laisser traverser par un fluide. Les préformes utilisées sont des empilements parallèles de tissus unidirectionnels à fibres longues de verre de type E à haut

module mécanique (HM) fournies par le groupe Chomarat et injectées dans la direction des fibres.
Pour augmenter la perméabilité géométrique $K_{géo}$ d'une préforme, il est possible de modifier de nombreux paramètres des tissus dont, par exemple, le rayon des fibres. Afin de limiter le nombre de paramètres en jeu, la structure de base des tissus choisie est issue des travaux de thèse de Tran (Tran, 2010) et est schématisée sur la Figure I-4.

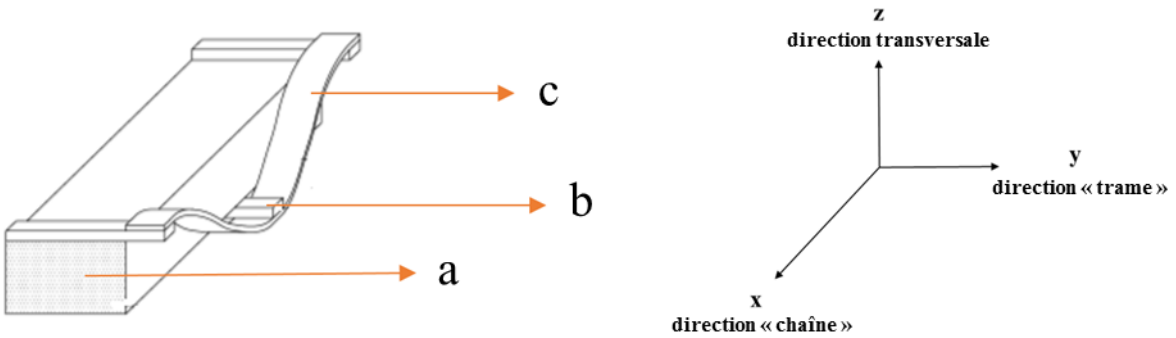


Figure I-4 : Détails de la structure de base du tissu unidirectionnel de verre HM avec : a) mèche principale ; b) fil de trame ; c) fil de chaîne "spacer". (Tran, et al., 2010)

Ces tissus de verre à haut module sont constitués de trois éléments structuraux :

- des mèches principales de fibres de verre parallèles entre elles ;
- des fils de trame qui maintiennent les mèches principales entre elles sur leurs parties supérieures et inférieures à l'aide d'une enduction et espacés d'une distance d_{trame} entre deux fils de trame supérieurs ;
- des fils de chaîne appelés « spacers » qui sont situés entre deux mèches principales, qui les écartent, qui serpentent entre les fils de trame supérieurs et inférieurs et qui compactent et maintiennent également le tissu.

Les fils de trame sont enduits d'un copolyamide pour maintenir le positionnement des mèches principales. Les mèches principales des tissus sont traitées avec un ensimage base polyuréthane (PU).
Des essais sont également menés sur différentes variantes de tissus avec un ensimage à base de polyamide (copo) pour une meilleure tenue en température.

I.3.3.2 Variantes de tissus et perméabilité ciblée

L'objectif imposé par le projet pour atteindre les temps d'injection souhaités, est d'obtenir des perméabilités de l'ordre de 10^{-9} m² pour ce type de préforme avec un taux volumique de fibres avoisinant les 50%.
De manière générale, augmenter le V_f tant à renforcer davantage le polymère et à en augmenter sa tenue mécanique lorsque ce dernier est consolidé. En revanche, augmenter le taux volumique de fibres a également pour effet de diminuer la perméabilité du renfort et donc de limiter le passage de la matrice fondue ainsi que sa vitesse dans la préforme lors de l'étape d'infiltration.

Il convient donc, à partir d'un $V_f \cong 50\%$, d'augmenter la perméabilité des préformes UD HM pour satisfaire non seulement les propriétés mécaniques de la pièce mais également les cadences d'injection imposées par le cahier des charges.

Afin de répondre à cette problématique, la structure de la préforme unidirectionnelle est modifiée à partir des trois éléments structuraux des tissus : mèches principales, spacers et fils de trame. Ainsi, plusieurs générations de tissus fabriqués et fournis par l'entreprise Chomarat® vont être testées. Les modifications de ces éléments structuraux se font dans l'optique d'élargir les canaux d'écoulement entre les mèches afin d'augmenter la perméabilité de la préforme.

Le travail présenté dans le chapitre II porte sur l'étude de la microstructure et de la perméabilité de différentes générations d'UD HM, à l'aide de mesures expérimentales de la perméabilité en milieu saturée K_{sat} et d'outils analytiques permettant d'estimer et de prédire la perméabilité $K_{géo}$ à partir de la répartition de l'espace poral. L'étude se base sur un raisonnement prenant en considération deux échelles de pores.

I.3.3.3 Deux échelles de pores

De manière générale, un pore désigne un espace ou un canal par lequel la résine ou le polymère fondu va pouvoir circuler.
Dans le cadre de cette étude, deux échelles de pores sont distinguées et illustrées sur la Figure I-5 (Bréard, 1997) (Bizet, 2004). Les pores sont définis à partir de coupes d'échantillons de composites effectuées dans le sens de l'écoulement et observées au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Les pores sont donc considérés suivant des surfaces supposées représentatives (homogènes) de toute la longueur de la pièce.

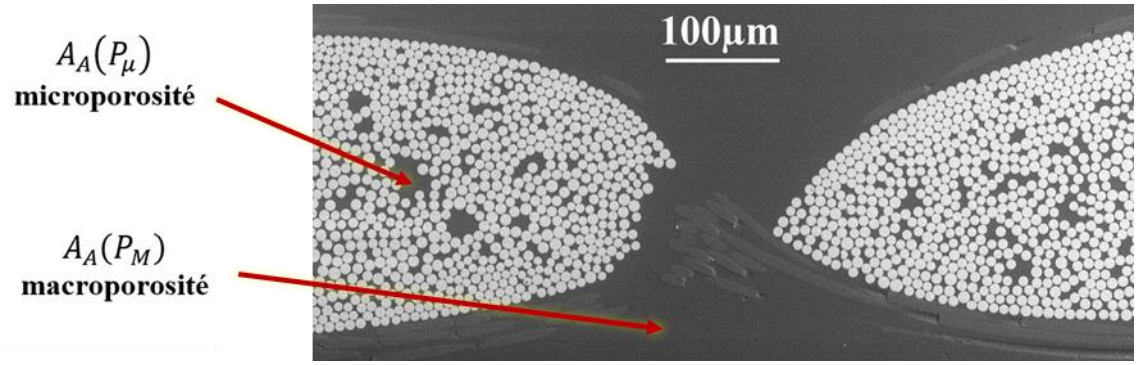


Figure I-5 : Micrographie MEB d'une coupe effectuée dans la direction de la chaîne (x) d'un composite constitué d'un tissu unidirectionnel de verre et élaboré avec une résine polyester (Bizet, 2004)

Nous considérons ainsi :

- à l'échelle microscopique, les « micropores » ou l'espace « intra-mèche », quantifiés par un taux surfacique $A_A(P_\mu)$ correspondant à l'espace à l'intérieur des mèches entre les fibres ;

- à l'échelle mésoscopique, les « macropores » ou l'espace inter-mèche, quantifiés par un taux surfacique $A_A(P_M)$ correspondant à l'espace situé entre les mèches.

Le taux surfacique global de pores $A_A(P)$, correspondant au complémentaire du taux surfacique de fibres $A_A(F)$, se définit en fonction des micropores $A_A(P_\mu)$ et des macropores $A_A(P_M)$ par :

$$A_A(P) = A_A(P_\mu)[1 - A_A(P_M)] + A_A(P_M) \qquad \textit{Eq. I-3}$$

Cette expression n'est valable que pour la répartition de l'espace poral d'une préforme unidirectionnelle à partir de sections perpendiculaires aux mèches.
$A_A(P) = A_A(F) = 0{,}5$ étant imposé par les conditions de départ, la perméabilité $K_{géo}$ est modifiée en jouant sur la répartition entre les micropores et les macropores des différents tissus.

Le modèle analytique utilisé pour évaluer et prédire la perméabilité des préformes HM se base sur la distribution de l'espace poral suivant ces deux types de pores $A_A(P_\mu)$ et $A_A(P_M)$. Une étude approfondie lui ai consacré au chapitre II.

I.3.4 Paramètres extrinsèques et autres voies possibles

Le dernier jeu de paramètres à prendre en compte dans l'augmentation des cadences d'injection, est : la pression d'injection P_{inj} et/ou le débit d'injection Q. Ces paramètres extrinsèques peuvent directement être régulés sur le dispositif et permettent de réduire les temps d'injection, au même titre que η et K, pour atteindre l'objectif fixé.
Cependant, le procédé RTM utilisé possède des limites en termes de pression et de débit imposé et de trop fortes valeurs pourraient perturber le processus d'injection, ainsi que la santé-matière de la pièce composite mise en œuvre.

Afin de pallier cette limite, une autre voie non étudiée explicitement dans le projet TAPAS pour diminuer les temps d'injection : l'utilisation d'un procédé de type C-RTM comme alternative au RTM-TP. Une modification du procédé lui-même peut donc permettre, par exemple, d'élargir la gamme de pression imposée ou d'effectuer une injection en plusieurs points, afin d'augmenter de façon importante les cadences d'injection et réduire les écarts qui peuvent encore subsister après avoir optimisé tous les autres paramètres, extrinsèques comme intrinsèques.
Le C-RTM est utilisé par le partenaire industriel Hutchinson® et ne sera pas abordé dans cette thèse.

La Figure I-6 synthétise les voies possibles citées pour réduire les temps d'injection théoriques dans le cadre du projet de thèse. Un PA 6,6 de viscosité moyenne 20 Pa.s est pris comme référence.

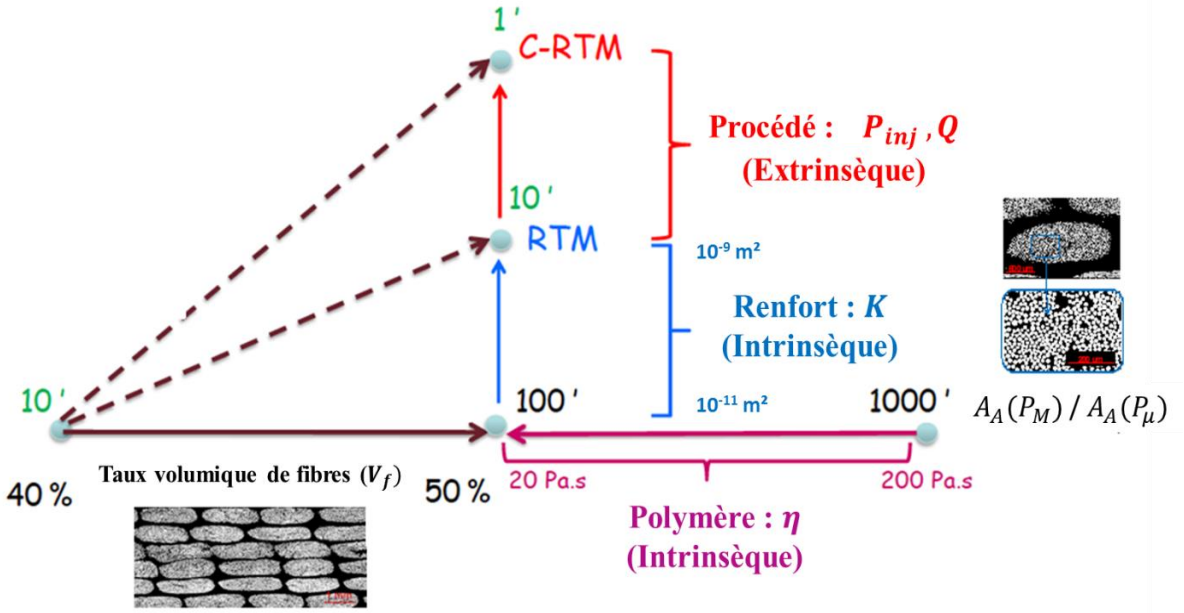


Figure I-6 : Evolution des temps d'injection en fonction du taux volumique de fibres et des paramètres intrinsèques et extrinsèques liés au RTM-TP

Nous pouvons donc voir que plusieurs possibilités existent pour atteindre les temps d'infiltration souhaités.

Par exemple, les deux voies suivantes peuvent être envisagées pour réduire les cadences d'injection d'une plaque composite (de $V_f = 50\%$ et de longueur L = 400 mm) de 1000 à 1 min :

- la première est de prendre un PA 6,6 dont la viscosité a été réduite de 200 à 20 Pa.s, d'utiliser un renfort fibreux dont la perméabilité a été augmentée de 10^{-11} à 10^{-9} m² et d'augmenter la pression d'injection P_{inj} ou le débit d'injection Q_{inj} pour combler l'écart quelques soient les limitations imposées par le procédé ;
- la seconde est de prendre un PA 6,6 dont la viscosité a été réduite de 200 à 2 Pa.s et d'utiliser un renfort fibreux dont la perméabilité a été augmentée de 10^{-11} à 10^{-9} m² ...

La voie à suivre est à ajuster en fonction des résultats et conditions optimales obtenues sur les différents paramètres tout au long des travaux présentés.

I.4 Optimisation de la santé-matière

I.4.1 Liens entre santé matière et microstructure

Le terme « santé-matière » se rapporte aux caractéristiques physico-chimiques et microstructurales des trois entités constitutives du composite, à savoir :

- la matrice, qui influe sur les propriétés de la pièce de par :
    - son degré de polymérisation (masse moléculaire), ses principales transitions dont Tg, tan δ, son taux de cristallinité ainsi que la taille de ses sphérulites et de leur distribution spatiale... ;
    - son taux de pores (porosité), leur distribution spatiale ainsi que leur morphologie et leur taille.

- le renfort de par :
    - son intégrité (rapport d'aspect après le processus de mise en forme) ;
    - son taux volumique de fibres ;
    - la morphologie et la taille de ses fibres, ainsi que leur distribution spatiale et leur orientation.

- L'interphase et l'interface créées lors du contact entre la matrice (liquide) et le renfort (solide), qui influe sur la santé matière du composite de par :
    - l'état de l'interphase à travers son homogénéité (structure, présence de vides), son épaisseur, sa composition chimique... ;
    - l'état de l'interface par le biais des liaisons échangées, leur nature et à travers les concepts de mouillage et d'adhésion physico-chimiques ;

Une majeure partie du travail présenté dans ce manuscrit est consacrée à ces deux dernières notions qui sont issues des phénomènes se produisant à l'interface entre un liquide et un solide, dans notre cas entre le PA 6,6 et la fibre de verre.

I.4.2 Phénomènes à l'interface PA 6,6 – fibre de verre

I.4.2.1 Brève introduction du concept

Outre la faisabilité du procédé et l'étude de la perméabilité des préformes unidirectionnelles de verre, ces travaux de thèse se focalisent sur l'interface entre la fibre et la matrice, dans l'optique d'améliorer l'imprégnation du PA 6,6 à travers la préforme fibreuse et son étalement (ou mouillage) le long des fibres.

Le mouillage et l'adhésion d'un liquide sur un solide peuvent être caractérisés en termes d'énergies (Dupré, 1869) par le biais de deux paramètres : la tension superficielle, ou tension de surface à l'interface liquide/vapeur du liquide, notée γ_{LV} (exprimée en $J.m^{-2}$ ou en $N.m^{-1}$), et l'angle de contact à l'équilibre θ_e (stabilisé sur le solide) formé par le liquide L déposé sur le solide S comme illustré sur la Figure I-7.

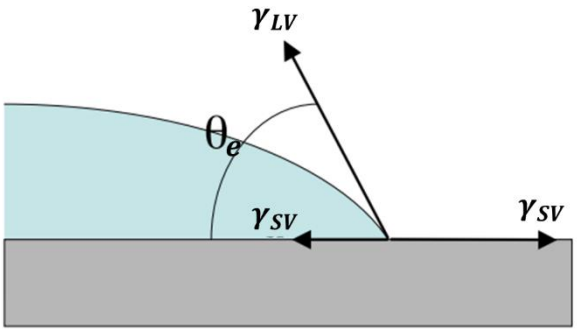


Figure I-7 : Représentation de la ligne triple d'une goutte déposée sur un substrat

Les énergies de surface à l'interface solide/vapeur γ_{SV} et l'énergie interfaciale entre le liquide et le solide γ_{SL}, sont représentées au niveau du point commun aux trois phases liquide/solide/vapeur à l'extrémité du dépôt (appelé ligne « triple »).

Le mouillage d'un liquide sur une surface recouvre deux termes :

- le mouillage statique qui se rapporte à la forme que prend le liquide à la surface du solide ;
- le mouillage dynamique qui évoque la façon dont le liquide se comporte lors de son étalement sur le solide.

Ces comportements s'expliquent par les interactions intermoléculaires entre les molécules du liquide, du solide et du gaz à l'interface entre les trois milieux. Ces interactions sont modélisées à l'échelle macroscopique via la tension superficielle (De Gennes et al., 2002).

I.4.2.2 Le coefficient d'étalement

Le mouillage peut être défini à travers le coefficient d'étalement S_{SL} $[\mathrm{mJ.m^{-2}}]$ introduit par Marangoni (Marangoni, 1871) et repris dans plusieurs travaux (Wu, 1982) (de Gennes, 1985) (Bonn, 2009). Le coefficient d'étalement S_{SL}, également appelé « énergie d'étalement », correspond à l'énergie à fournir à un liquide pour limiter son expansion sur une surface.
Ce dernier représente le phénomène d'adsorption d'un fluide sur un solide et est à différencier de l'imprégnation qui se définit par la pénétration d'une substance (généralement à l'état fluide) dans la matière d'un corps à l'intérieur duquel elle se répand de façon diffuse.

S_{SL} ne s'applique que lorsque la goutte de liquide L, déposée sur le substrat S, atteint se stabilise, et s'exprime selon un équilibre entre les énergies de surface γ_{LV}, γ_{SV} et γ_{SL} au niveau de la ligne triple par l'expression :

$$S_{SL} = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \qquad \textit{Eq. I-4}$$

ce qui donne, à l'aide de la relation de Young (Young, 1805) qui sera détaillée dans le chapitre III (au paragraphe III.2.3.2) :

$$S_{SL} = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) = \gamma_{LV}(\cos\theta_e - 1) \qquad \textit{Eq. I-5}$$

avec θ_e, l'angle de contact à l'équilibre en régime statique.

Lorsque le fluide s'étale complètement sur le renfort solide, l'angle de contact à l'équilibre θ_e est nul, de même que le coefficient d'étalement S_{SL}. Dans le cas contraire, plus S_{SL} s'éloigne de 0 dans les valeurs négatives, moins l'étalement est favorisé.

Le coefficient d'étalement est alors considéré, dans ses travaux, comme un premier indicateur de l'affinité et de la qualité de l'interface liquide/solide. Il fait donc l'objet d'une étude en vue d'être optimisé vers des valeurs proches de 0 pour favoriser l'imprégnation du polymère fondu (dans les micropores) le long de la fibre lors du processus d'injection.
Toutes les autres grandeurs caractéristiques, les notions et les lois associées aux phénomènes se déroulant à l'interface sont détaillées dans le chapitre III.

I.4.3 Imprégnation et nombre capillaire

I.4.3.1 Capillarité et nombre capillaire Ca

L'autre indicateur utilisé dans cette étude pour définir l'état d'imprégnation du PA 6,6 à travers une préforme fibreuse est le nombre capillaire Ca.

La capillarité est un phénomène d'interaction qui se produit aux interfaces entre la surface libre d'un liquide L et celle d'un solide S. Le nombre capillaire Ca est le rapport entre les forces de friction visqueuse F_η et de tension de surface F_γ et constitue un paramètre représentant les phénomènes capillaires observés lors de l'imprégnation, par exemple, d'une préforme fibreuse par un polymère fondu. Il s'exprime par (Massey, 1986) :

$$Ca = \frac{\eta q}{\gamma_{LV}} \qquad \textit{Eq. I-6}$$

avec :
q : vitesse d'écoulement ou de propagation du fluide [m.s^{-1}]

Suivant l'étude, certains auteurs prennent en compte un nombre capillaire « modifié » Ca^* qui dépend de l'angle de contact dynamique θ_d (Patel, et al., 1996) (Park, et al., 2006) (Tabrizy, 2014). Ca^* s'exprime alors :

$$Ca^* = \frac{\eta q}{\gamma_{LV} cos(\theta_d)} \qquad \textit{Eq. I-7}$$

D'autres travaux prennent en compte un nombre capillaire modifié qui s'exprime en fonction de l'angle de contact à l'équilibre θ_e, dans un régime statique (Duchemin, et al., 2005), ou du travail d'adhésion W_{SL} (Benali, et al., 2009).

I.4.3.2 Nombre capillaire et taux de vides

a) Définition d'un vide

Contrairement à un pore tel que défini dans le paragraphe I.3.3.2, un vide se caractérise par une zone sèche (non imprégnée) qui a été contournée par la résine lors du processus d'infiltration et qui peut être assimilé à une lacune ou un défaut sur la pièce composite mise en œuvre.
Comme pour les pores, les vides se définissent suivant deux échelles : les macrovides et les microvides, représentés sur la Figure I-8 par des « trous » ou des zones exemptées de résine.

a) b)

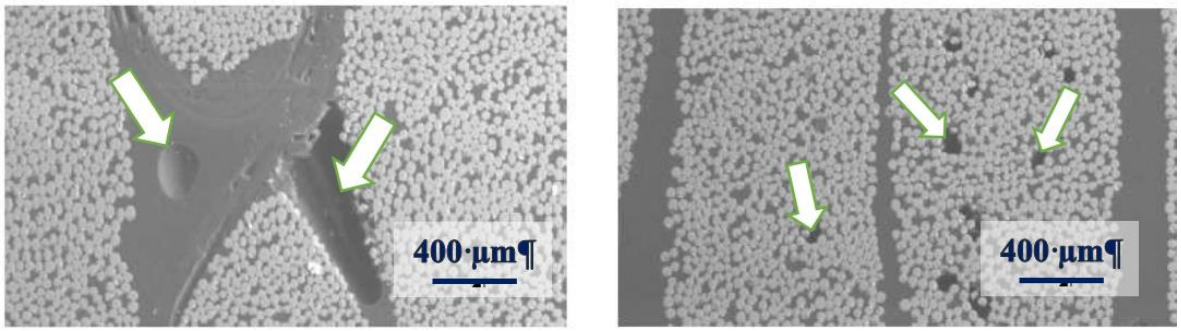


Figure I-8 : Macrovides (a) et microvides (b) sur une coupe de matériau composite observée au Microscope Electronique à Balayage (MEB) (Guéroult, 2012), les flèches indiquent les zones non imprégnées

b) Formation de vides et nombre capillaire

Le lien entre le nombre capillaire et les vides formés dans la pièce composite lors de l'imprégnation, a pu être mis en évidence par Patel et Lee (Patel N, 1995) dont l'analyse a été reprise dans plusieurs travaux (Labat, 2001) (Verrey, et al., 2003) (Leclerc & Ruiz, 2008) (Guéroult, 2012) (Lebel-Lavacry, 2012) (Arnaud, 2013). Le nombre capillaire peut être relié au taux de vides mesuré sur la pièce consolidée suivant une tendance retrouvée dans la plupart des travaux sur les résines peu visqueuses comme les thermodurcissables (TD) par exemple.

Sébastien Arnaud a analysé dans ses travaux de thèse les taux de vides localisés dans ses plaques composites en fibres de carbone injectées avec une résine époxy TD (RTM6) par RTM (Figure I-9), et les a ensuite comparés sur une courbe, pour des débits imposés différents, en fonction du nombre capillaire.

Il apparait un nombre capillaire pour lequel le taux de vides est minimal.

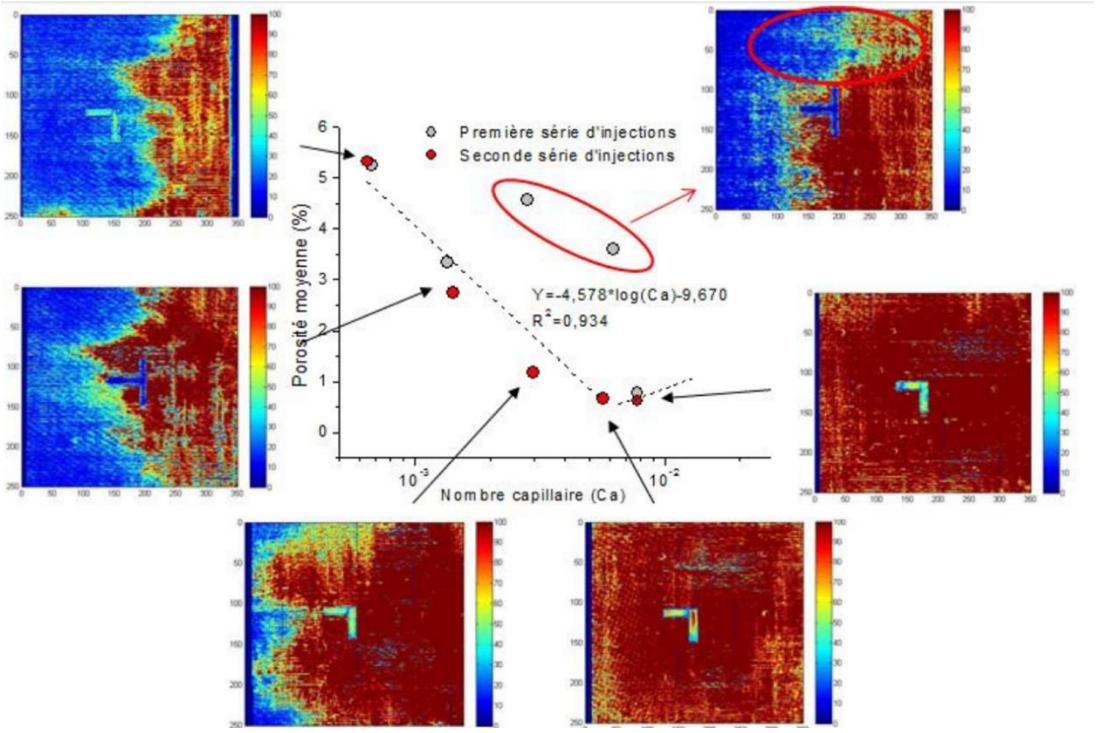


Figure I-9 : Evolution du taux volumique de vides en fonction du nombre capillaire (Arnaud, 2013)

Ces résultats et cette tendance au niveau des valeurs sont conformes avec à ceux de Patel et Lee (Patel, et al., 1996) qui furent parmi les premiers à obtenir ce type de courbe.
La Figure I-10 présente un schéma à partir des résultats de Guéroult (Guéroult, 2012) et Lebel-Lavacry (Lebel-Lavacry, et al., 2012) sur l'écoulement de la résine et la formation de vides pour des débits d'injection et des nombres capillaires différents.

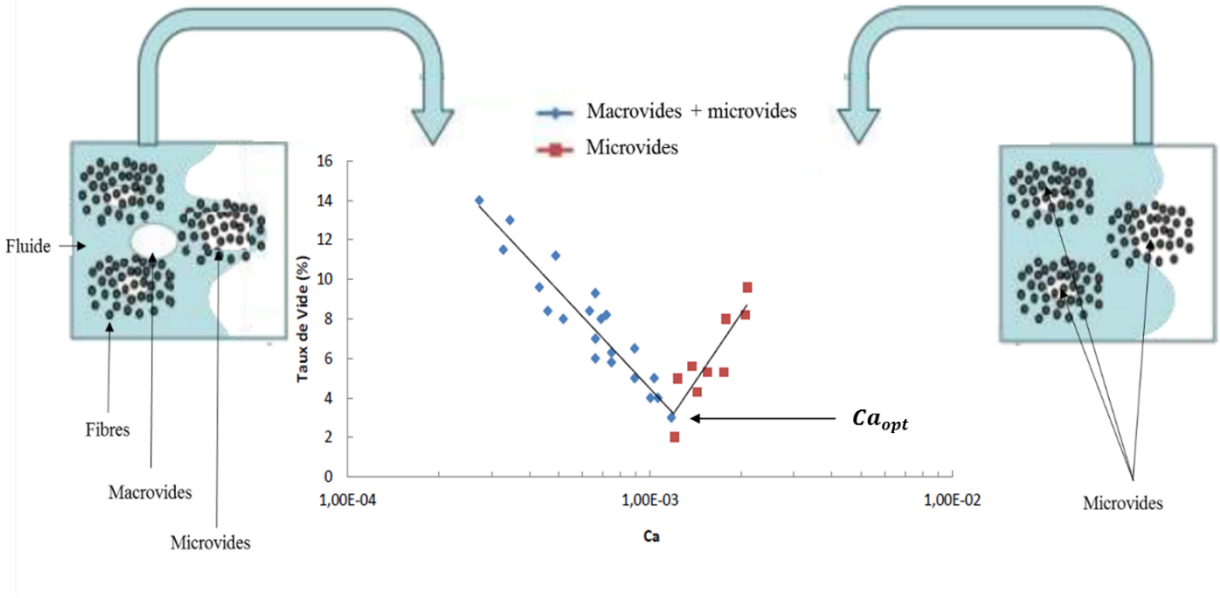


Figure I-10 : Taux de vides en fonction du nombre capillaire (Mélange eau/glycérol) (Guéroult, 2012)

La Figure I-10 comporte trois zones :

- la première zone est celle où des macrovides et des microvides ont été engendrés par l'écoulement du fluide pour des nombres capillaires faibles (Ca < 10^{-3} selon l'Eq. I-11).
- Dans la deuxième zone, à proximité du nombre capillaire optimal Ca_{opt} ($\cong 10^{-3}$), très peu de vides (micro/macro) sont créés,
- dans la troisième zone il y a des microvides pour des nombres capillaires supérieurs au nombre capillaire optimal (Ca > 10^{-3}).

c) Discussion sur la valeur du Ca_{opt}

Le plan d'expériences des travaux de thèse n'étant pas orienté pour faire une analyse complète du Ca en fonction du taux de vides dans les plaques composites, une analyse bibliographique qualitative est menée afin de définir, en fonction des résultats de certains auteurs, un domaine de valeurs de Ca_{opt} qui servira de référence.

Le Tableau I-1 présente les valeurs du nombre capillaire optimal Ca_{opt}, issues des travaux de Labat, Leclerc, Guéroult et Arnaud (Labat, 2001) (Leclerc & Ruiz, 2008) (Guéroult, 2012) (Arnaud, 2013), obtenus à partir de plaques composites élaborées avec différents liquides, différentes préformes et différentes dimensions de moules.

Référence	**Liquides**	η/γ_{LV} **[s.m^{-1}]**	**Tissu**	A **[mm^2]**	Ca_{opt}	q_{opt} **[m.s^{-1}]**
Labat (2001)	Eau/glycérol	25,3*	UD de verre	100x3	6,0.10^{-4}	2,4.10^{-5}
Leclerc (2008)	Résine RTM6	0,9**	Carbone Satin5	300x3	8,0.10^{-3}	9,2.10^{-3}
Guéroult (2012)	Eau/glycérol	25,3*	UD de verre	100x3	1,0.10^{-3}	4,0.10^{-5}
Guéroult (2012)	Huile silicone	4,9*	UD de verre	100x3	1,1.10^{-3}	2,2.10^{-4}
Arnaud (2013)	Résine RTM6	0,9**	Carbone Satin5	300x3	5,8.10^{-3}	6,7.10^{-3}

Tableau I-1: Evolution du taux volumique de vides moyen des plaques en fonction du nombre capillaire associé ; A *représente la section du moule et q_{opt}, la vitesse d'écoulement optimale*

* 25°C ; ** 160°C.

A partir des résultats de ce tableau, trois observations peuvent être faites.

La première porte sur le fait que la nature des fluides utilisés (avec des rapports η/γ_{LV} différents) semble peu influer sur la valeur du nombre capillaire optimal : c'est ce qui est constaté sur les résultats obtenus sur les plaques réalisées avec de l'huile silicone et eau/glycérol pour un même expérimentateur (Guéroult), une même préforme fibreuse (UD de verre) et une même section de moule. Pour des rapports η/γ_{LV} de 25,3 et 4,9 s.m^{-1}, les Ca_{opt} sont relativement proches avec des valeurs respectives de 1,0.10^{-3} et 1,1.10^{-3}.
La deuxième observation concerne le nombre capillaire optimal qui varie de façon non-négligeable en fonction de la section du moule utilisée. Le Ca_{opt} varie ainsi de 5,8.10^{-3} (Leclerc) à 8,0.10^{-3} (Arnaud) sur une section de moule de 300x3 mm² jusqu'à 6,0.10^{-4} (Labat) à 1,1.10^{-3} (Guéroult) sur une section 100x3 mm².
La troisième observation concerne l'incertitude sur le calcul du nombre capillaire optimal. En comparant les mesures de Labat et Guéroult pour une même section de moule et avec un même liquide d'imprégnation (Eau/glycérol), les nombres capillaires optimaux obtenus sont respectivement de 6,0.10^{-4} et 1,0.10^{-3}. De même, les travaux de Leclerc et Arnaud pour une même section de moule avec la même résine rapportent respectivement un Ca_{opt} de 5,8.10^{-3} et 8,0.10^{-3}. Ces quatre travaux mettent ainsi en évidence une incertitude de ±16 à ±25 % sur la valeur du Ca_{opt} obtenue pour un même liquide.

I.4.3.3 Vers un nombre capillaire optimal pour le PA 6,6

Bien que les travaux effectués sur le lien entre Ca et les taux de vides présents au sein du composite (Tableau I-1) semblent obtenir des tendances relativement proches, aucun auteur n'a encore effectué ce type d'expérience sur des liquides d'imprégnation plus visqueux dans une gamme de valeur η > 1 Pa.s.
Rien ne confirme donc que le comportement $Ca = f(taux\ de\ vides)$, obtenu dans les travaux cités, soit le même dans le cas de composites injectés avec du PA 6,6.

Cependant, comme l'étude entreprise sur la mise en œuvre des plaques en RTM-TP dans le dernier chapitre n'a pas accès à une méthode de mesure précise sur les taux de vides (par CND par exemple), nous formulerons l'hypothèse que le phénomène observé (Figure I-10) sur les résines fluides du Tableau I-1 est extrapolable aux injections avec du PA 6,6.

A partir des valeurs du Tableau I-1, le nombre capillaire optimal Ca_{opt} doit pouvoir être estimé en moyenne à 6,9.10^{-3}±1,1.10^{-3}. La section du moule RTM-TP (300x3 mm²) utilisée pour la mise en œuvre de composites à matrice PA 6,6 étant la même que celles des moules RTM issus des travaux de S.Arnaud (Arnaud, 2013) et J.S. Leclerc (Leclerc & Ruiz, 2008), la valeur du Ca_{opt} établie va donc servir d'indicateur pour aborder une discussion sur la saturation des plaques élaborées en RTM-TP dans le dernier chapitre.

I.4.4 Pression capillaire

I.4.4.1 Principe et expression générale

La pression capillaire est un autre paramètre associé à l'interface entre la fibre et la matrice qui doit être pris en compte pour optimiser la santé-matière et les propriétés mécaniques de la pièce injectée. Plusieurs travaux (Michaud & Mortensen, 2001) (Michaud, et al., 2007) (Guéroult, 2012) (Arnaud, 2013) mettent en évidence l'existence de la pression capillaire, notée ΔP_c, qui se définie comme la pression « spontanée » exercée par le fluide lors de l'écoulement le long des fibres. On parle alors « d'ascension capillaire » qui est donc localisée à l'intérieur des mèches dans les micropores ($A_A(P_\mu)$) lors de l'écoulement dans une préforme fibreuse.
ΔP_c intervient dans le calcul de la pression globale ΔP (Eq. I-1) et est souvent considérée comme négligeable au regard des pressions imposées. Cependant, dans bien des cas, elle joue un rôle primordial dans l'imprégnation des mèches et elle permet notamment de limiter la formation de microvides lors de l'étape de consolidation.

La pression capillaire s'exprime en fonction de la tension de surface γ_{LV} du fluide et de l'angle de contact en régime dynamique θ_d solide/liquide (I.4.2) :

$$\Delta P_c = -S_f \gamma_{LV} cos(\theta_d) \qquad \textit{Eq. I-8}$$

avec S_f (en m^{-1}), surface spécifique de fibres à l'intérieur d'une mèche (intrinsèque au renfort) qui a pour expression :

$$S_f = \frac{2}{\overline{r_f}}\left(\frac{1 - A_A(P_\mu)}{A_A(P_\mu)}\right) \qquad \textit{Eq. I-9}$$

avec $\overline{r_f}$ le rayon moyen d'une fibre (en m).

I.4.4.2 La relation de Voinov-Hoffman-Tanner-de Gennes

Afin de relier la pression capillaire ΔP_c au nombre capillaire Ca et de ramener son expression à un état d'équilibre θ_e plus facilement abordable, la relation de Voinov-Hoffman-Tanner-de Gennes (Hoffman, 1975) (Voinov, 1976) (de Gennes, 1984) est utilisée :

$$cos(\theta_e) - cos(\theta_d) = 6\Gamma Ca^{2/3} \qquad \textit{Eq. I-10}$$

avec :
θ_e : angle de contact à l'équilibre du liquide déposé sur un solide [rad]
Γ : paramètre définissant le rapport entre les longueurs capillaire et moléculaire, égal à $\ln(\frac{\kappa^{-1}}{X_{min}})$
avec :

X_{min}, longueur caractéristique d'une molécule du fluide [en m], qui peut se calculer selon une relation décrite dans les travaux de Derjaguin (Derjaguin, et al., 1987) (Kavehpour & MohammadKarim, 2014).
κ^{-1} : longueur capillaire [en m] qui s'exprime par :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\Delta\rho g}} \qquad \textit{Eq. I-11}$$

avec :
$\Delta\rho = \rho_L - \rho_V$
ρ_L : masse volumique du fluide [kg.m^{-3}]
ρ_V : masse volumique de l'atmosphère de l'expérience [kg.m^{-3}]
g : accélération de la pesanteur terrestre [m.s^{-2}] prise égale à 9,81 m.s^{-2}

La combinaison de l'Eq. I-8 et de l'Eq. I-10 conduit à la relation :

$$\Delta P_c = -S_f \gamma_{LV}[cos(\theta_e) - 6\Gamma Ca^{2/3}] \qquad \textit{Eq. I-12}$$

Les paramètres S_f, γ_{LV}, $\cos(\theta_e)$ et Γ étant intrinsèques à la préforme et à la résine, cette équation permet d'exprimer la pression capillaire ΔP_c en fonction du débit d'injection q (paramètre extrinsèque) régulé au niveau du procédé.
Il est à noter que, dans le cas où l'injection est arrêtée, le débit et le nombre capillaire sont nuls et la pression capillaire est alors maximale : $\Delta P_{c,max} = -S_f \gamma_{LV} \cos(\theta_e)$. Cela signifie que, même lorsque le processus de mise en œuvre d'une pièce composite est arrêté, le fluide continue à envahir les micropores. Les mèches subissent alors une relaxation compte tenu du fait que l'écoulement dans les macrocanaux est arrêté.

L'influence de la pression capillaire ainsi que la saturation des différentes plaques PA 6,6/fibres de verre mise en œuvre par RTM-TP sont discutées dans le chapitre VI (VI.3.2).

I.5 Conclusions partielles

Ce chapitre a permis de définir une base de travail pour traiter les différentes problématiques que soulève l'injection des résines thermoplastiques de haute fluidité dans une préforme par voie RTM.

Tout d'abord, le principe ainsi que la position du dispositif RTM-TP utilisé ont pu être introduits, de même que la matrice et le renfort considérés pour l'étude.

Ensuite, l'intérêt porté sur la réduction des temps d'injection lors du processus de mise en œuvre par RTM-TP HF, a permis d'établir un objectif sur la perméabilité des préformes fibreuses. La valeur de K est ajustée et étudiée en modifiant l'architecture de base du tissu unidirectionnel de verre à haut module mécanique mis à disposition.

Enfin, l'objectif fixé sur une santé matière et des propriétés mécaniques optimisées sur la pièce composite mise en œuvre, conduit à s'intéresser aux phénomènes se déroulant à l'interface créée entre le polymère fondu et la fibre de verre lors de l'étape d'infiltration.
Deux indicateurs permettant d'indiquer l'état de saturation de la préforme par le polymère et de son étalement le long de la fibre, ont pu être discriminés :

- dans un premier temps, l'état d'étalement est défini par le biais du coefficient S_{SL} qui permet de juger de la qualité du mouillage lorsque le PA 6,6 et la fibre de verre sont mis en contact intime.
- dans un second temps, l'état d'imprégnation de la préforme fibreuse peut s'estimer à travers le nombre capillaire Ca. Ce paramètre ainsi que les modèles élaborés dans le cas de résines fluides, permettent de juger de la qualité de l'infiltration et permettent de faire une estimation de la présence et de la répartition des vides (aux échelles macro ou micro) susceptibles d'être engendrées lors de l'injection du PA 6,6 dans la préforme UD.

L'état de l'art présenté dans ce chapitre a également pu isoler une valeur « commune » aux études sur des résines fluides sur le nombre capillaire pour laquelle la pièce composite comprend un taux de vide minimum. Cette dernière, définie comme le nombre capillaire optimal Ca_{opt}, va ainsi pouvoir servir de témoin dans la discussion sur la saturation des plaques PA 6,6/UD de verre élaborées par RTM-TP.

Le chapitre suivant se focalise tout d'abord sur la problématique de la cadence d'injection à travers l'étude de la microstructure et l'optimisation de la perméabilité des tissus UD HM en fibres longues de verre.

Chapitre II : Microstructure et perméabilité des tissus HM

II.1 Introduction

Afin d'être conforme aux cadences industrielles dans le secteur de l'automobile, l'objectif fixé au paragraphe I.3.3.2 est d'obtenir une perméabilité de 10^{-9} m² sur des préformes unidirectionnelles (UD) en fibres longues de verre à haut module mécanique (HM) pour un taux volumique de fibres de 50%.
Dans la même optique que les travaux de Griffin ou Singh et al. (Griffin, et al., 1995) (Singh Virk, et al., 2014) qui ont porté sur différentes stratégies de couture, les travaux entrepris dans ce chapitre se focalisent sur l'étude de plusieurs variantes d'UD HM qui diffèrent de par leur taille et leur quantité de paramètres structuraux dont ils sont composés (Figure I-4). Les modifications apportées à l'architecture de base de ces UD (Tran, et al., 2010) résultent d'une étude en amont menée à partir de modèles analytiques (Zhang, et al., 2012) et numériques (Guilleminot, et al., 2009) dans le but d'augmenter la perméabilité.
Le modèle analytique présenté dans ce chapitre, appelé KC2E, est basé sur un raisonnement à deux échelles de pores (Eq. I-3) (Bréard, 1997) (Bizet, 2004) et permet d'évaluer et de prédire la perméabilité K d'un tissu UD en fibre de verre (de type E) à partir de paramètres géométriques liés à l'espace poral induit par la préforme.

Ce chapitre traite donc de la caractérisation de K des différentes variantes du tissu HM à travers une comparaison entre les valeurs modélisées et celles mesurées sur un banc de perméabilité. Pour mener à bien cette démarche, l'étude est conduite en plusieurs étapes.
Dans un premier temps, les caractéristiques de ces différents UD sont présentées, suivi de mesures en écoulement saturé de la perméabilité (notée K_{SAT}), dans le sens de l'écoulement (« x ») effectuées grâce à un banc de perméabilité longitudinal pour différents taux volumiques de fibres.
Dans un deuxième temps, une analyse des microstructures des tissus est entreprise sur des coupes composites imprégnées en RTM. Les observations sont réalisées en 2D à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) et en 3D avec un tomographe à rayons X. La distribution de l'espace poral est ensuite quantifiée grâce à un logiciel d'analyse d'image, puis discutée.
Enfin, le modèle KC2E est présenté et la perméabilité (notée K_{Geo}) est modélisée sur chaque variante d'UD à partir des données obtenues sur les microstructures. Les résultats obtenus sont ensuite comparés avec les mesures effectuées sur le banc de perméabilité en première partie, et une analyse prédictive est menée afin de donner des perspectives sur une évolution supplémentaire de l'architecture UD HM et sur le modèle KC2E.

II.2 Mesures de la perméabilité sur les différents UD HM

II.2.1 Caractéristiques des variantes à disposition

Trois générations successives de préformes unidirectionnelles de fibres de verre UD haut module mécanique (UD HM) ont été étudiées. Elles diffèrent par l'ensimage de leurs mèches principales, la distance entre les fils de trame et la taille du spacer (Figure I-4).
Ces trois différents UD HM en fibres de verre élaborés par Chomarat®, dont la structure a évolué des tissus « 8134 » et « 8135 » jusqu'au « 8136/V3 », sont schématisés avec leurs paramètres structuraux sur la Figure II-1. Les caractéristiques de chaque renfort sont énumérées dans le Tableau II-1 qui comprend :

- les masses surfaciques M_s [en g.m^{-2}] qui ont été mesurées sur un pli d'1 m² pour chaque tissu.
- le roving de la mèche principale, du spacer et du fil de trame [en tex ou kg.m^{-1}] issues des fiches techniques du fournisseur.
- la distance mesurée entre deux fils de trame, notée d_{trame}

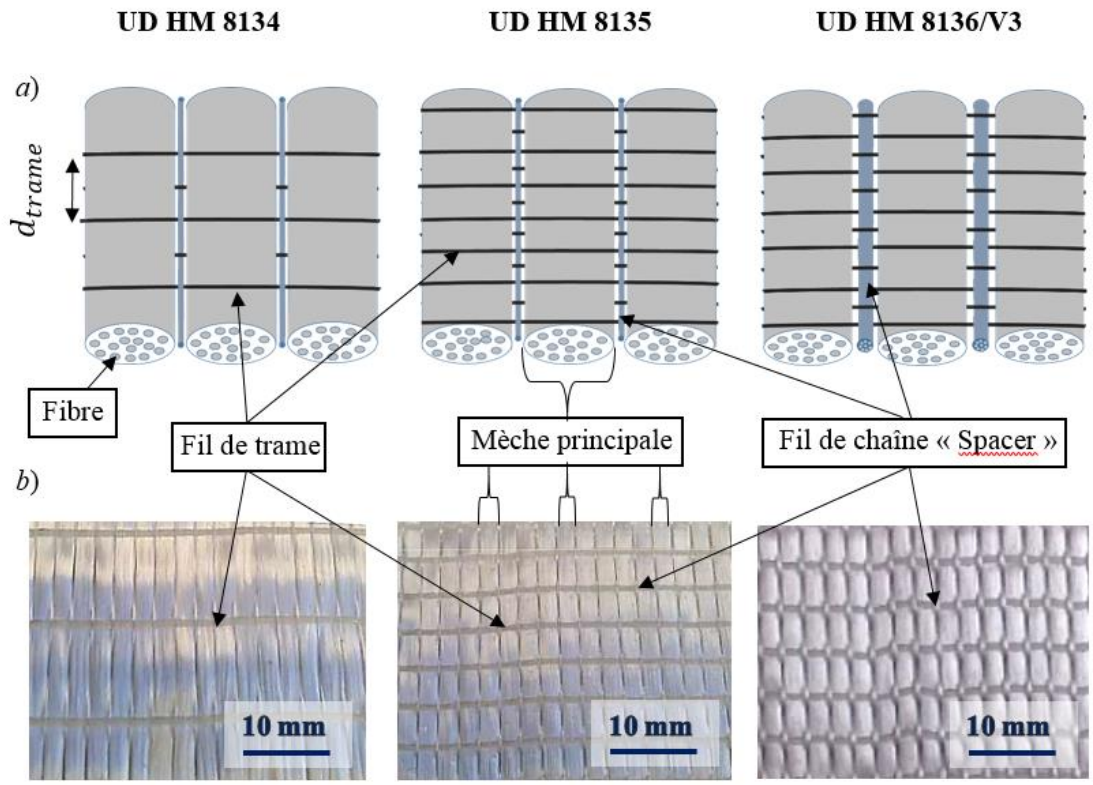


Figure II-1 : Schémas (a) et macrographies optiques (b) des trois tissus UD HM

Nom	M_s [g.m^{-2}]	Mèche principale [tex]	Spacer [tex]	Fil de trame [tex]	d_{trame} [mm]
8134	514,0	1200	34	70	11
8135	542,9				5
8136v3	594,3		136		5

Tableau II-1 : Caractéristiques des tissus HM

Nous pouvons noter à partir de ce tableau que la masse surfacique augmente au fur et à mesure de l'évolution de la structure des UD. Les UD 8135 et 8136/V3 possèdent environ deux fois plus de fils de trame que la première génération 8134 ($d_{trame} = 5\ mm$ pour le 8135 et 8136/V3 contre $d_{trame} = 11\ mm$ pour le 8134). La taille du spacer du 8136/V3 a été multipliée par quatre par rapport aux deux premiers UD (136 tex pour l'UD 8136/V3 contre 34 tex pour les UD 8134 et 8135).
Il est à noter que les fils de trame de ces UD sont enduits avec une solution de copolyamide et que les UD 8135 et 8136/V3 possèdent un ensimage des fibres à base d'un mélange entre une solution de polyuréthane et de polyamide. Le traitement appliqué sur le premier UD 8134 n'est pas connu en détail mais semble être adapté pour la compatibilité avec des résines thermodurcissables (Epoxy).

Etant donné que l'armature des tissus comprend des fils de trame qui représentent environ 6 % de la masse des mèches principales, ces trois renforts ne peuvent être considérés comme purement unidirectionnels (UD) mais plutôt comme des préformes « quasi-unidirectionnelles » (Quasi-UD) tissées.

II.2.2 Caractérisation sur le banc de mesure de perméabilité

La mesure consiste à injecter une huile silicone (PDMS) à travers des préformes constituées de plis UD empilés sous pression, à la température ambiante et à l'aide d'une pression imposée. La perméabilité est caractérisée grâce aux lois d'écoulement de Darcy en milieu saturé (régime permanent ou établi) pour un écoulement longitudinal parallèle aux mèches (direction « x ») et en supposant la préforme fibreuse comme indéformable.

II.2.2.1 Dispositif de mesure et protocole

Les mesures de perméabilité sont effectuées à partir d'un banc de mesure de perméabilité mis en place au laboratoire par L. Labat (Labat, 2001).
Le bâti du dispositif, ainsi que le moule, sont représentés sur la Figure II-2 :

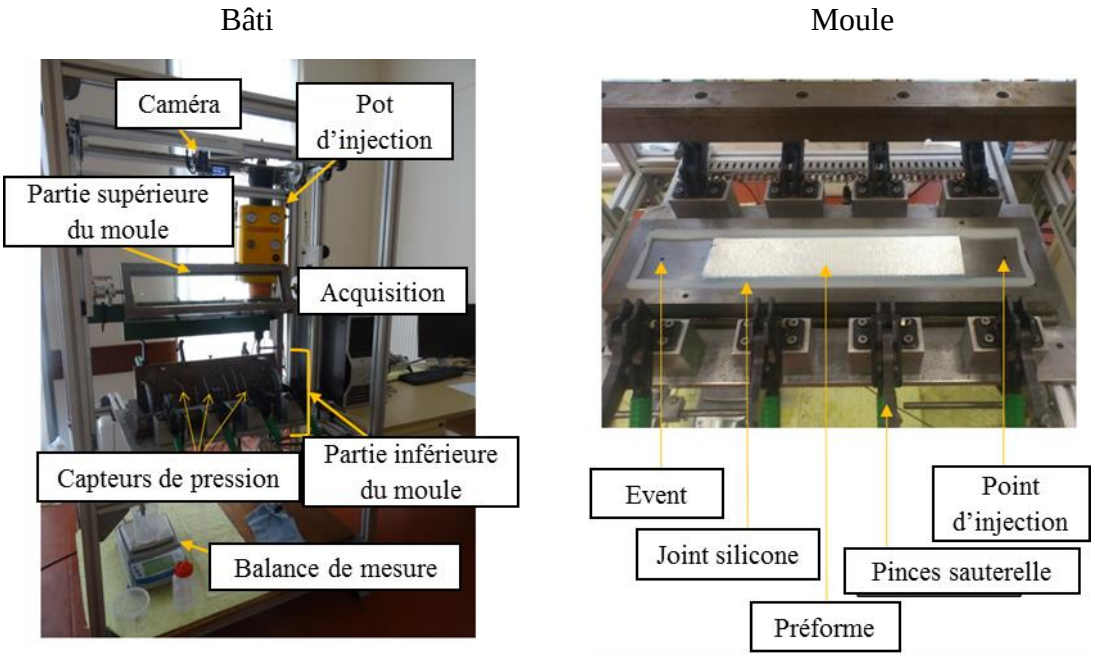


Figure II-2 : Schéma du banc de mesure de perméabilité longitudinale du LOMC

Le bâti contient un moule plan, un pot d'injection et un système d'acquisition composé de capteurs de pression et de saturation, d'une caméra (visualisation du front) et d'une balance.

Le moule est composé d'une partie inférieure en acier de dimensions 800x150 mm² qui repose sur six vis permettant de régler l'épaisseur de l'entrefer, et d'une partie supérieure équipée d'une vitre afin de suivre visuellement l'avancée du front. La préforme fibreuse est disposée sur la partie inférieure du moule et est constituée d'un empilement de plis (de dimensions 400x90mm²) dont le nombre est ajusté en fonction du taux volumique de fibres V_f désiré, estimé par :

$$V_f = \frac{M_s n_{plis}}{\rho_f e} \qquad \textit{Eq. II-1}$$

avec :
M_s: masse surfacique de la préforme [en $g.m^{-2}$]
n_{plis} : nombre de plis
ρ_f : masse volumique de la fibre [en $g.m^3$] égale à 2,56 $g.m^3$ pour une fibre de verre de type E
e : épaisseur utile du moule [en m]

L'huile silicone 47V100 est utilisée ici en raison de sa viscosité dynamique à température ambiante proche de celle de la résine RTM6 ($\eta \cong 0{,}1$ Pa.s) dans les conditions d'imprégnation des pièces composites.

Le pot d'injection Hypaject (Plastech T.T.) permet de faire des injections à pression constante jusqu'à des valeurs de 7.0 bars (trois litres maximum). Il est également possible de faire des mesures à débit contrôlé avec un autre système d'injection.

L'acquisition concerne la pression à l'intérieur du moule qui est relevée à l'aide de huit capteurs montés sur la partie inférieure et positionnés sur toute sa longueur en différentes positions de l'entrée jusqu'à l'évent. Les données temporelles des différentes pressions sont traitées avec le logiciel « LabView 8.5.2. ».
Ensuite, la position du front de résine est capturée grâce à la caméra maintenue verticalement au-dessus du moule qui filme l'imprégnation de la préforme jusqu'à saturation. Les vidéos des remplissages sont ensuite traitées avec les logiciels « ImageJ » ou « Inkscape » afin d'évaluer une position moyenne du liquide au cours du temps.
Enfin, le débit massique de liquide est évalué en sortie de banc à l'aide d'une balance disposée après l'évent. Cette dernière relève la masse du liquide en sortie une fois la préforme saturée. L'acquisition se fait ensuite par ordinateur à l'aide du logiciel Pinnacle 1.2 qui permet ainsi d'évaluer les différents débits massiques de liquide pour différentes pressions d'injection.

Ces débits massiques sont ensuite divisés par la masse volumique du liquide (égale à $\rho_L = 0{,}96$ g.cm^{-3} pour l'huile silicone 47V100 à 25°C) afin de retrouver les débits volumiques Q pour le calcul de la perméabilité en écoulement saturé K_{SAT}.

II.2.2.2 Calcul de K_{SAT} selon Darcy

La mesure de la perméabilité en écoulement saturé est donc obtenue lorsque le liquide a traversé toute la longueur du moule après avoir complètement imprégné la préforme fibreuse.
Le débit Q du liquide est mesuré pour plusieurs pressions d'injection P_{inj} et la perméabilité en écoulement saturé K_{sat} est déduite à partir de l'*Eq. I-1* présentée dans au paragraphe I.3.1 du chapitre I (Darcy, 1856) (Verrey, et al., 2006) (Guéroult, 2012) :

$$K_{sat} = \frac{QL\eta}{\Delta PA} \qquad \textit{Eq. II-2}$$

avec :
Q : débit volumique du liquide [en m^3.s^{-1}]
L : longueur de la préforme [en m]
η : viscosité dynamique du liquide [en Pa.s]
A : section droite du renfort traversée par le liquide [en m^2]
ΔP : différence de pression entre la sortie et l'entrée du moule, égale à $\Delta P = P_{inj} + \Delta P_c - P_g$ [en Pa] avec :
P_g : pression atmosphérique [en Pa]
P_{inj} : pression d'injection
ΔP_c : pression capillaire exercée à l'interface entre la résine et la fibre [en Pa] qui est ici négligée.

II.2.2.3 Conditions expérimentales

Les mesures sont effectuées à température ambiante et les perméabilités saturées sont calculées à partir de l'Eq. II-2 et moyennées sur cinq pressions d'injection différentes comprises entre 0,8 et 2 bars.
L'épaisseur du moule a été réglée à 4,8 mm et le nombre de plis utilisés pour chaque UD varie entre neuf et treize, permettant ainsi d'effectuer des mesures sur une gamme de taux volumiques de fibres allant de 40 à 63%. Il est à noter que les travaux de Hoes et Laine (Hoes, et al., 2004) (Laine, 2008) avaient mis en évidence numériquement que le nombre de plis, ainsi que leur empilement, influent sur la perméabilité. Des écarts d'une décade entre les valeurs mesurées ont été rapportés. Cependant, ces valeurs se stabilisent de manière reproductible à partir d'un nombre de plis supérieur à huit pour un empilement donné, ce qui justifie notre choix.
Les préformes sont des empilements de plis dans la direction de la chaîne « x » afin que l'écoulement de l'huile silicone se fasse parallèlement aux mèches.

II.2.3 Résultats obtenus

Les valeurs de perméabilité saturée K_{SAT} (direction de la chaîne), en fonction du taux volumique de fibres, mesurées sur les préformes UD 8134, 8135 et 8136/V3, sont reportées et interpolées avec des lois puissance sur la Figure II-3 :

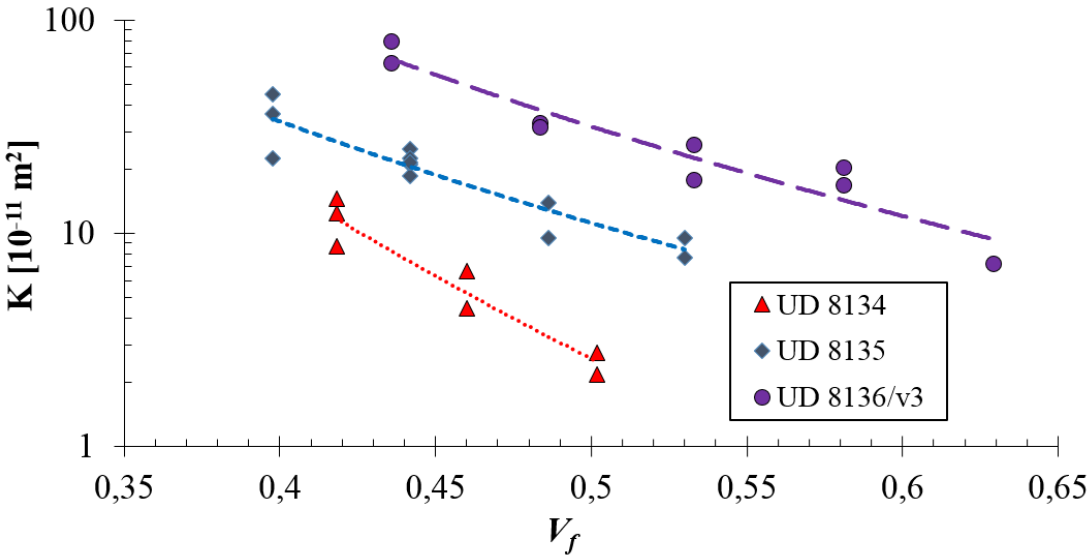


Figure II-3 : Perméabilité saturée en fonction du taux volumique de fibres mesurée sur chaque tissu UD

Pour un même taux volumique de fibres, la perméabilité mesurée augmente quand on passe d'une ancienne génération de préforme à une plus récente.
Les valeurs associées à d'UD 8134 restent les plus basses quel que soit le taux volumique de fibres. Puis viennent celles de l'UD 8135 qui sont quatre à cinq fois supérieures à l'UD 8134 ($2{,}5.10^{-11}$ à $11{,}2.10^{-11}$ m²) pour V_f = 50%. Enfin, les perméabilités saturées, mesurées sur les

préformes d'UD 8136/V3 sont les plus hautes : 31,7.10^{-11} m² pour V_f= 50%. Une deuxième observation porte sur l'incertitude entre les valeurs mesurées sur un même UD, due principalement à la configuration de l'empilement des plis qui peut générer des écarts relativement importants (Hoes, et al., 2004) (Laine, 2008).
Une étude est entreprise dans l'annexe n°1 sur l'influence du nombre de plis et de leur empilement sur la perméabilité mesurée à partir de la préforme UD 8135.
La perméabilité a donc été augmentée d'une décade environ au fur et à mesure de l'évolution de l'architecture entre l'UD 8134 et l'UD 8136/V3, et nécessite d'être multipliée par trois pour atteindre la valeur ciblée à V_f= 50%.

II.3 Micrographies MEB et Tomographies X

II.3.1 Echantillonnage

La microstructure des tissus HM est observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et tomographie à rayons X à partir de préformes imprégnées par une résine époxyde de type RTM6 (Arnaud, 2013).
Des plaques composites de dimensions 400x300x3 mm^3 sont élaborées avec les 3 préformes UD HM à partir d'un dispositif RTM. Ce moule RTM, adapté pour l'injection de résines thermodurcissables, a été développé dans le cadre des travaux de thèse de Guéroult (Guéroult, 2012) et Arnaud (Arnaud, 2013) ; il est illustré sur la Figure II-4.

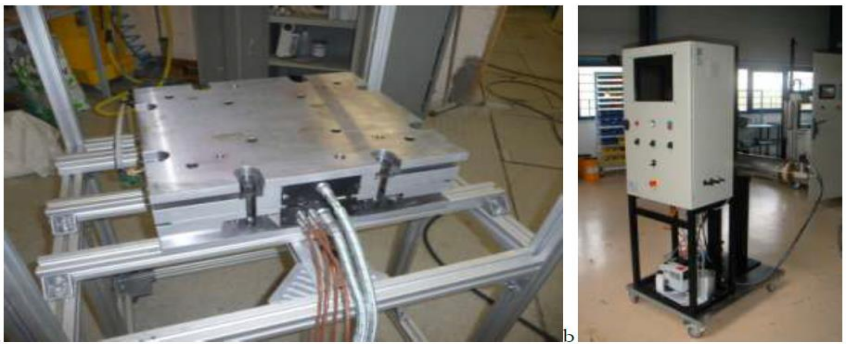


Figure II-4 : Photographies du moule RTM (à gauche) et de l'unité d'injection (à droite) équipée d'un panneau de contrôle et d'un piston

L'infiltration est effectuée à débit contrôlé durant toute la phase d'infiltration, et les préformes fibreuses sont déposées de manière à ce que les mèches principales soient parallèles à la direction de l'injection (direction « chaîne »). Le débit d'injection est maintenu constant à 120 cm^3.min^{-1}, tout comme la température qui est régulée à 160°C. La pression maximale atteinte à l'entrée du moule est de 5 bars. Les temps d'injection varient de 1 à 10 minutes selon les UD utilisés et le démoulage est effectué à des températures inférieures à 100°C après quatre heures de refroidissement.

Les composites élaborées dans le moule comportent quatre zones de 100x300 mm² définies par le nombre de plis : dans la première zone il y a 8 plis, 7 dans la deuxième, 6 dans la troisième et 5 dans la dernière (illustration de gauche de la Figure II-5). Cette répartition permet d'étudier quatre taux volumiques de fibres par injection. Les plaques sont découpées par jet d'eau pour extraire plusieurs petits rectangles de dimensions 30x20 mm² en moyenne pour chaque V_f (illustration de droite sur la Figure II-5)

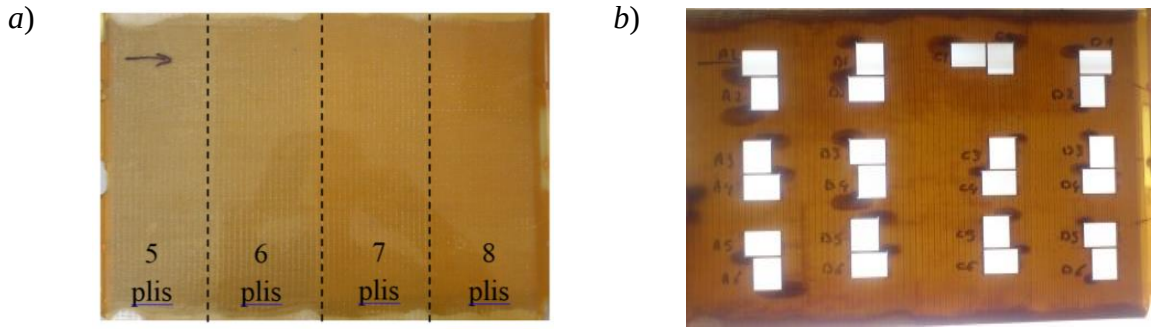


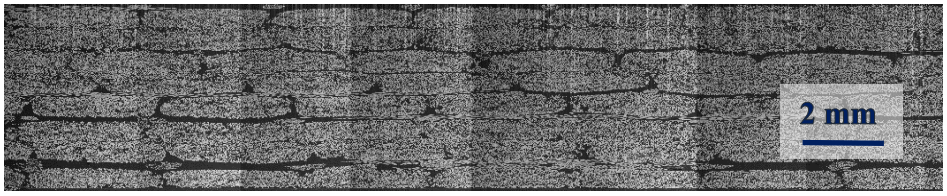
Figure II-5 : Illustration d'une plaque RTM6/UD 8135 réalisée en RTM avant (a) et après (b) découpe au jet d'eau

Les découpes sont ensuite enrobées et polies à la polisseuse automatique AbraPol-10 de chez Struers®, sur la largeur de la section par laquelle la résine a circulé (perpendiculairement aux mèches principales). La méthode de polissage utilisée est issue du catalogue « Metalog Guide » du fournisseur, adaptée pour les matériaux composites.
Les échantillons sont ensuite observés par MEB ou transmis à l'Ecole Centrale de Nantes pour l'observation 3D par tomographie à rayons X.

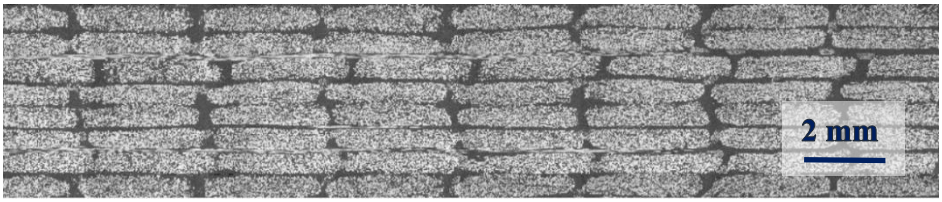
II.3.2 Observations micrographiques au MEB

Les micrographies MEB sont effectuées pour les quatre taux volumiques de fibres issus des pièces composites avec les tissus UD HM 8134, 8135 et 8136/V3.
Les micrographies sont assemblées entre elles de manière à reconstituer toute la section de l'échantillon étudié.
Ces images assemblées sont présentées sur la Figure II-6 pour les UD à 8 plis.

UD HM 8134
Epaisseur : 3,22 mm
8 plis - V_f = 49,8%
Résine : RTM6



UD HM 8135
Epaisseur : 3,42 mm
8 plis - V_f= 52,7%
Résine : RTM6



UD HM 8136/V3
Epaisseur : 3,35 mm
8 plis - V_f = 55,4 %
Résine : RTM6

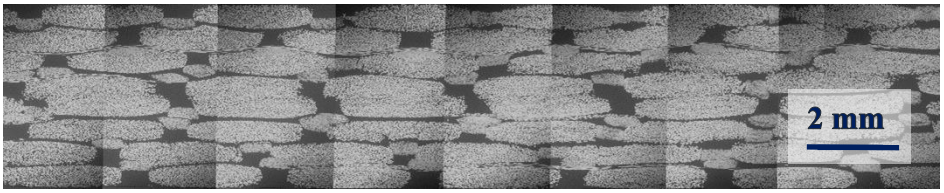
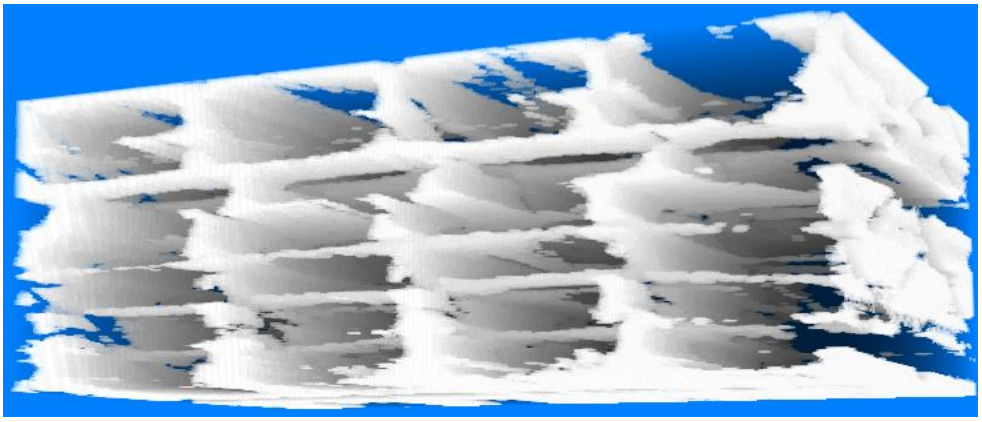


Figure II-6 : Images MEB assemblées correspondant aux empilements de 8 plis pour les trois préformes unidirectionnelles imprégnées avec la résine RTM6

Pour un même nombre de plis, nous remarquons que les mèches sont plus différenciées dans les UD 8135 et 8136/V3 que dans l'UD 8134. Les macropores (ou espaces inter-mèches définis au paragraphe I.3.3.2) semblent être plus importants sur l'UD 8136/V3 que sur les autres.
Ensuite, la forme des mèches évolue en fonction des modifications apportées aux paramètres structuraux entre les différents tissus. Dans l'UD 8134 les mèches sont allongées, plutôt de forme elliptique. Le nombre de fils de trame multiplié par deux entre le 8134 et le 8135 donne une microstructure plus organisée où les mèches ont une forme rectangulaire et ne se touchent pas entre elles. Ceci peut s'expliquer par le doublement du fil de trame dans le 8135 qui crée une séparation plus importante des plis, et l'ondulation du spacer entre les fils de trame (Figure I-4) crée des espaces plus larges entre les mèches d'un même pli. Les mèches de l'UD 8136/V3 possèdent une forme plus elliptique que le 8135 avec des bords arrondis dus à une compression plus importante des spacers.

II.3.3 Imagerie par tomographie aux rayons X

Les images de tomographie à rayons X ont été obtenues sur des échantillons parallélépipédiques de 10x7x3 mm^3 découpés dans les plaques à renfort UD 8135 et 8136/V3.
La Figure II-7 présente les reconstitutions 3D des macropores pour l'UD 8135 (7 plis, V_f=46,6%) et l'UD 8136/V3 (6 plis, V_f =41,7%).

UD 8135	
V_f = 46,6%	
Epaisseur : 3,19 mm	
Largeur : 10,1 mm	
Profondeur : 6,7 mm	

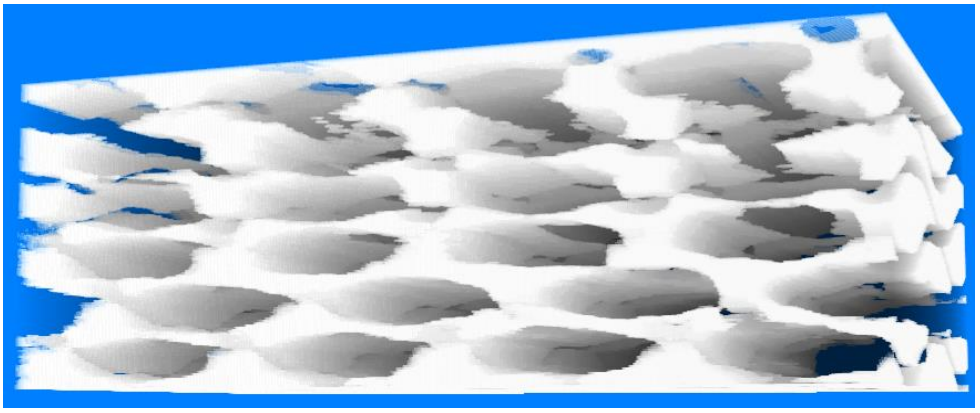
UD 8136/V3	
V_f= 41,7%	
Epaisseur : 3,34 mm	
Largeur : 10,1 mm	
Profondeur : 7,2 mm	

Figure II-7 : Tomographies à rayons X présentant des macropores des UD 8135 et 8136/V3

Sur ces clichés 3D, la forme rectangulaire des mèches du 8135 et celles elliptiques du 8136/V3 sont très apparentes.
La taille plus importante des « spacers » dans l'UD 8136/V3 peut être appréciée sur le bord droit de l'image, ainsi que les macropores plus larges.
Une ondulation relativement « nette » des spacers entre les fils de trame est observée dans l'UD 8136/V3, mettant en évidence une structure plus organisée autour des mèches que celle dans l'UD 8135.

II.3.4 Répartition de l'espace poral

Les taux de macropores et micropores (introduits au paragraphe I.3.3 du chapitre I) sont quantifiés pour chacune des préformes et chaque V_f à partir des images MEB obtenues sur les coupes des plaques élaborées par RTM. La méthode consiste en une binarisation (Figure II-8) de l'image globale reconstituée, puis un calcul du taux surfacique de macropores $A_A(P_M)$ à l'aide d'une fonction développée avec le logiciel « Aphélion » (Bizet, 2004).

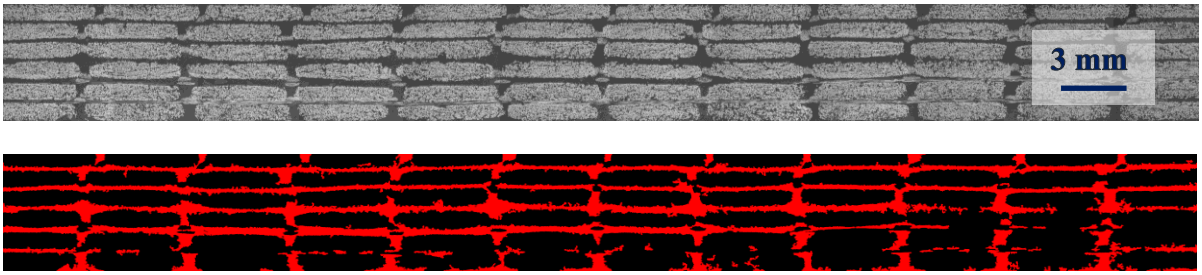


Figure II-8 : Exemple d'une micrographie MEB (UD 8135/RTM6) et de l'image binaire des macropores correspondante

La microporosité $A_A(P_\mu)$ s'exprime en fonction de $A_A(P_M)$ et de la porosité globale $A_A(P)$:

$$A_A(P_\mu) = \frac{A_A(P) - A_A(P_M)}{1 - A_A(P_M)} \qquad \textit{Eq. II-3}$$

dans cette expression, $A_A(P)$ est considérée égale à 1-V_f.
Les valeurs de macroporosité et microporosité calculées sont représentées en fonction de $A_A(P)$ pour chaque préforme UD HM sur la Figure II-9.

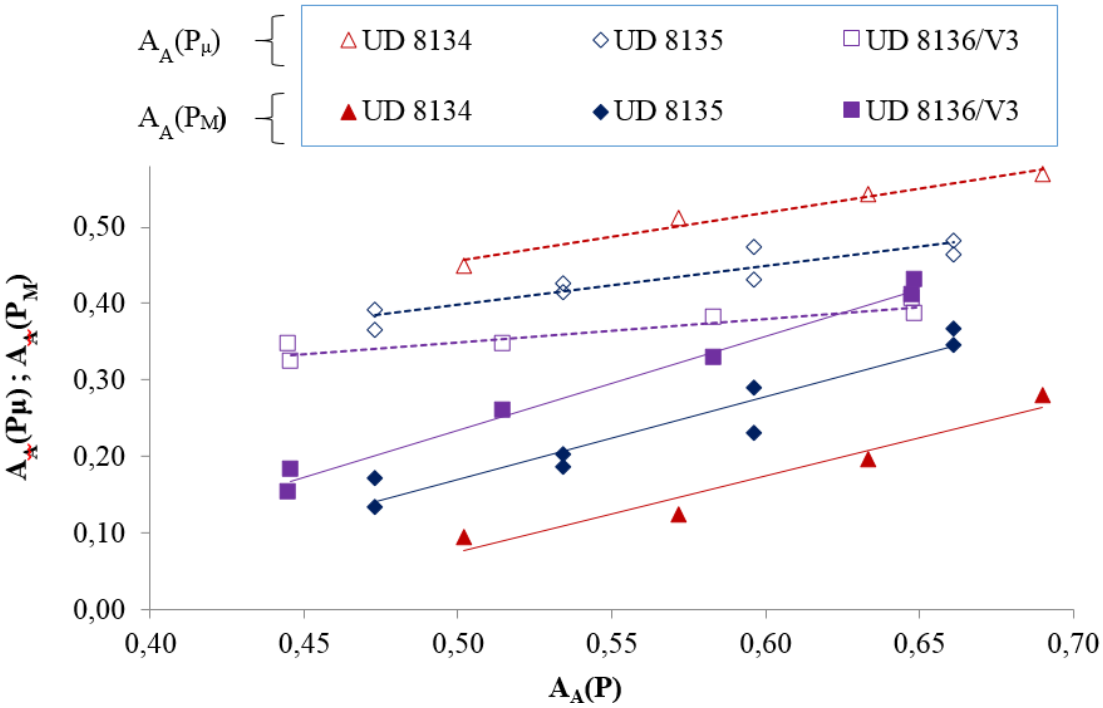


Figure II-9 : Répartition des macropores et des micropores en fonction de la porosité globale pour les UD 8134, 8135 et 8136/V3. Les symboles creux représentent les valeurs de $A_A(P_\mu)$, les symboles pleins celles de $A_A(P_M)$

Pour une même porosité $A_A(P)$, la quantité de macropores augmente tandis que celle des micropores diminue de l'UD 8134 à l'UD 8136/V3. Les mèches sont de plus en plus

compactées au fur et à mesure de l'évolution de l'architecture entre l'UD 8134 et l'UD 8136/V3, réduisant ainsi davantage l'espace entre les fibres dans les mèches.
Les évolutions de $A_A(P_M)$ et $A_A(P_\mu)$ en fonction de la porosité globale $A_A(P)$ sont linéaires avec des pentes à peu près similaires pour les UD 8134 et 8135. En revanche, les pentes pour l'UD 8136/V3 sont légèrement différentes, dans le sens où la macroporosité augmente plus rapidement et la microporosité plus faiblement avec la diminution du nombre de plis, par rapport aux deux premiers UD.

Les résultats obtenus sur ces deux échelles de porosité vont être utilisés avec le modèle analytique de prédiction de la perméabilité dans la suite.

II.3.5 Estimation des rayons des fibres

Les rayons des fibres dans les mèches principales, les fils de trame et les spacers ont été mesurés pour chaque UD à partir d'images MEB de fibres à l'aide du logiciel Aphélion.
Les résultats sont moyennés sur plus d'une centaine de fibres et sont présentés dans le Tableau II-2.

<table>
<tr><th></th><th colspan="3">Rayon moyen d'une fibre localisée dans [µm]</th></tr>
<tr><th>UD HM</th><th>Mèche principale</th><th>Spacer</th><th>Fil de trame</th></tr>
<tr><td>8134</td><td>8,98 ± 0,79</td><td rowspan="2">4,92 ± 0,42</td><td rowspan="3">4,56 ± 0,43</td></tr>
<tr><td>8135</td><td>9,05 ± 0,68</td></tr>
<tr><td>8136/V3</td><td>9,02 ± 0,87</td><td>4,56 ± 0,45</td></tr>
</table>

Tableau II-2 : Rayons des fibres des trois types de mèches pour les trois UD HM

Les fibres dans les spacers et les fils de trame ont des rayons environ deux fois plus petits que ceux des mèches principales.
A partir de ces résultats, nous pouvons donc estimer que le rayon moyen des fibres localisées dans les mèches principales est équivalent pour les trois UD.

II.4 Modèle analytique KC2E

II.4.1 Etat de l'art

De nombreuses études ont traité de la perméabilité en termes de modèles analytique en particulier sur les UD (Hwang & Advani, 2010) (Sinem, et al., 2012) (Lugo, et al., 2012), (Zhang, et al., 2012), (Hamdan, et al., 2014).

Des travaux ont également été menés sur ce sujet à l'Université du Havre (Bréard, 1997) (Bizet, 2004) (Guéroult, 2012) (Re, 2012) (Nguyen, et al., 2015), qui ont procédé par une analyse sur deux échelles de pores, des pores entre les mèches et dans les mèches. Un modèle dit de Kozeny-Carman à deux Echelles (KC2E), dérivés des travaux de Kozeny et Carman (Carman, 1956) et de Bear et al. (Bear & Bachmat, 1990) (Bear & Sorek, 1990). Des compléments

peuvent être apporté sur la base des équations de Stokes (Navier, 1822) (Darcy, 1856) et de Brinkman (Brinkman, 1947) pour analyser les écoulements de fluides à travers un milieu poreux indéformable.

II.4.2 Nombre adimensionnel

Nous ne retiendrons par la suite que le Nombre de Reynolds (Stevens, 1976) défini par :

$$Re = \frac{F_i}{F_\eta} = \frac{\rho_L q L_c}{\eta} \qquad \textit{Eq. II-4}$$

avec :
q : vitesse de l'écoulement du fluide [m.s^{-1}]
L_c : longueur caractéristique [m] (longueur de la préforme dans notre cas)
ρ_L: masse volumique du liquide considéré [kg.m^{-3}]
η : viscosité dynamique [Pa.s]
F_i : forces inertielles [N]
F_η : forces de frictions visqueuses [N]

En fonction des valeurs croissantes du nombre de Reynolds, plusieurs régimes d'écoulement peuvent être définis : régime de Stokes (Re < 1), laminaire ($Re < 2000$), transitoire ($2000 < Re < 3000$) ou turbulent ($Re > 3000$).
Dans notre cas, le nombre Reynold est très petit devant 1 et le régime d'écoulement peut être associé à celui de Stokes.

II.4.3 De l'équation de Navier-Stokes à la perméabilité en milieu saturé

A l'échelle macroscopique dans le cas d'un fluide qui s'écoule à travers un milieu poreux indéformable sous l'action d'une pression imposée, cinq forces principales agissent sur ce système homogénéisé dans un volume élémentaire représentatif (VER) (Bréard, 1997) :
la force d'inertie agissant sur le fluide F_i (1), la force due à l'action de la gravité F_g (2), la force due au gradient de pression, notée $F_{\Delta P}$ (3), les forces visqueuses à l'intérieur du VER $F_{\eta,VER}$ (4) et celles exercées par la préforme solide sur l'écoulement du fluide notée F_η (5). Il est à noter que les forces dues à la tension superficielle F_γ (développé par la suite dans le chapitre III au paragraphe III.2.2.2) sont considérées comme négligeables dans ce cas particulier.
Le bilan de ces forces conduit à la relation de Navier et Stokes sur la conservation de la quantité de mouvement, qui s'exprime par :

$$\underbrace{\rho_L \frac{dq}{dt}}_{(1)} = -\phi \underbrace{T_{Geo}}_{(2)}(\underbrace{\nabla p}_{(3)} + \underbrace{\rho_L g \nabla z}_{(4)}) + \underbrace{\eta\, \nabla^2 q}_{(5)} - \eta \frac{c_f}{\Delta f^2} q \qquad \textit{Eq. II-5}$$

avec :
ρ_L : masse volumique du liquide [kg.m^{-3}]
q: vitesse moyenne d'écoulement du fluide [m.s^{-1}]
ϕ : porosité de la préforme
T_{Geo}: tortuosité propre à la préforme
∇p : gradient de pression imposée au fluide [Pa]
g : accélération de la pesanteur [m.s^{-2}]
∇z : hauteur caractéristique [m]
η : viscosité dynamique [Pa.s]
c_f : facteur de forme propre à la préforme
Δf : facteur caractéristique du parcours du fluide à travers la préforme [m]

Nous sommes dans le cas d'un régime visqueux où l'équation de Navier-Stokes devient l'équation de Stokes et où les forces visqueuses à l'intérieur du VER $F_{\eta,VER}$ et les forces inertielles F_i sont négligeables devant les contraintes visqueuses exercées par la préforme solide sur l'écoulement du fluide F_η.
Le traitement d'homogénéisation de la loi de Stokes à l'intérieur d'un VER, proposé par Darcy (Darcy, 1856), implique que le gradient de pression ∇p imposé au fluide, peut s'exprimer en fonction de la perméabilité $\overline{K}$ de la préforme, ainsi que de la viscosité dynamique et de la vitesse d'écoulement du fluide $\underline{q}$ suivant la relation :

$$\nabla p = -\frac{\eta}{K} q \qquad \textit{Eq. II-6}$$

L'action de la gravité sur le fluide F_g étant considérée comme négligeable, la combinaison de l'Eq. II-5 simplifiée et l'Eq. II-6 conduit à une nouvelle expression de la perméabilité $\overline{K}$ en fonction des paramètres $\overline{T}$, ϕ, Δf^2, c_f :

$$K = \phi \frac{\Delta f^2}{c_f} T_{Geo} \qquad \textit{Eq. II-7}$$

Dans cette expression, la fonction Δf^2 est relative à la section traversée par le fluide à l'interface solide-fluide et proportionnelle au libre parcours moyen, noté $\overline{L(P)}$, qui est mesurable à l'aide du logiciel Aphélion (Bizet, 2004) et qui représente la distance [en m] entre deux obstacles, mesurée sur une coupe transversale à l'écoulement du fluide.
En comparant avec les travaux de Kozeny-Carman (Carman, 1956) et Gebart (Gebart, 1992), les paramètres c_f et T_{Geo} sont relatifs au facteur de forme et au tenseur de tortuosité de la préforme, respectivement et sont exprimés en fonction d'un facteur noté C_0 :

$$C_0 = \pi^2 \frac{T_{Geo}}{c_f} \qquad \textit{Eq. II-8}$$

Les expressions de l'Eq. II-7 et l'Eq. II-8 conduisent ainsi à la perméabilité K (en m²) qui s'exprime :

$$K = \phi \frac{C_0 \overline{L(P)}^2}{\pi^2} \qquad \textit{Eq. II-9}$$

Cette dernière expression simplifiée est prise en considération pour évaluer la perméabilité dans les deux échelles de pores, intra et inter-mèches.

II.4.4 Perméabilité à deux échelles de pores

Le modèle KC2E se base sur l'expression de la perméabilité (Eq. II-9) et permet d'estimer la perméabilité géométrique globale d'une préforme, notée K_{Geo}, à partir des paramètres morphologiques mesurés sur les images MEB révélant la microstructure des plaques mises en œuvre dans le paragraphe II.3. La perméabilité géométrique globale K_{Geo} comprend deux termes : la perméabilité associée aux macropores entre les mèches de fibres et celle associée aux micropores à l'intérieur des mèches.
K_{Geo} s'exprime donc en fonction de K_M, K_μ, et de coefficients de pondération dépendant de $A_A(P_M)$ et $A_A(P_\mu)$ pour prendre en compte les poids statistiques des deux types de pores :

$$K_{Geo} = \frac{K_\mu A_A(P_\mu)[1 - A_A(P_M)] + K_M A_A(P_M)}{A_A(P)} \qquad \textit{Eq. II-10}$$

Les valeurs de $A_A(P_M)$ et $A_A(P_\mu)$ sont obtenues par la méthode présentée au paragraphe II.3, et K_M et K_μ peuvent être estimés à partir de l'Eq. II-9 et du libre parcours moyen du fluide entre les mèches, noté $\overline{L(P_M)}$, et à l'intérieur des mèches, noté $\overline{L(P_\mu)}$. Le paramètre C_0 incorpore également les contributions $C_{0,M}$ et $C_{0,\mu}$, des macropores et des micropores, respectivement.
La perméabilité étant estimée à partir des images MEB 2D, la porosité de la préforme ϕ est assimilée à $A_A(P)$. Il est à noter que le formalisme du modèle KC2E utilisé ici n'est valable que dans le cas d'un milieu rigide et indéformable.

II.4.4.1 Perméabilité macro K_M

Selon l'expression Eq. II-9 K_M peut être écrit sous la forme :

$$K_M = \frac{C_{0,M} \overline{L(P_M)}^2 A_A(P_M)}{\pi^2} \qquad \textit{Eq. II-11}$$

K_M est calculé en utilisant les paramètres estimés par analyse d'image sur les images MEB des coupes des plaques composites injectées sur les renforts UD 8134, 8135 et 8136/V3. Dans ce

calcul, une hypothèse est faite de façon arbitraire sur la valeur de $C_{0,M}$ à partir des travaux de Gebart (Gebart, 1992). Cette dernière est fixée à la valeur 0,979 qui correspond à un arrangement triangulaire de disques (selon Gebart). Cependant cette valeur est pour le moment arbitraire et fait l'objet d'une étude plus approfondie en fin de chapitre (II.4.6.2).
$A_A(P_M)$ est déjà calculée (Figure II-9) et $\overline{L(P_M)}$ est donnée par une moyenne géométrique faite sur les libres parcours $L(P_M)$ déterminés suivant quatre directions (0°, 45°, 90° et 135°) sur les images reconstituées des coupes. Les $\overline{L(P_M)}$ calculés sur toutes les coupes des plaques renforcées avec les UD 8134, 8135 et 8136/V3, sont représentés en fonction de $A_A(P_M)$ sur la Figure II-10.

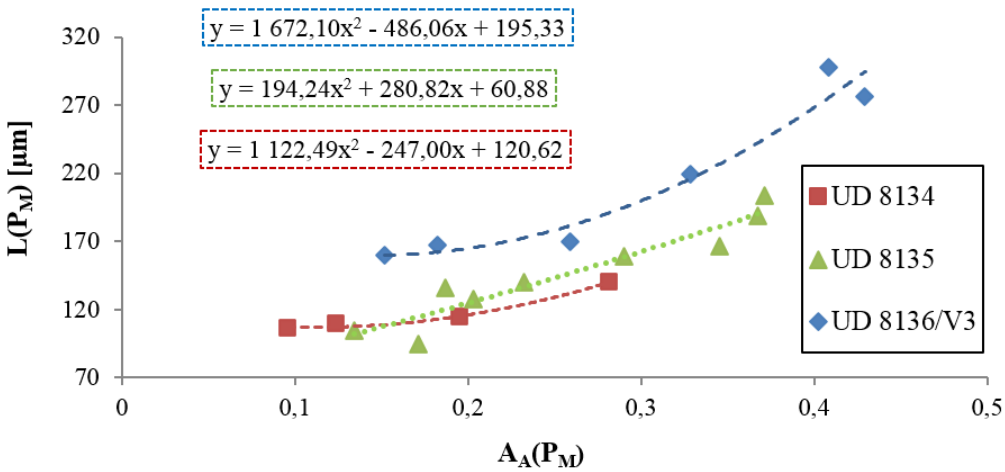


Figure II-10 : Evolution du libre parcours moyen macroscopique en fonction de la macroporosité

En décrivant les fonctions $\overline{L(P_M)} = f(A_A(P_M))$ par des polynômes du second degré pour chaque UD, nous avons :

$$\overline{L(P_M)} = a_i A_A(P_M)^2 + b_i A_A(P_M) + c_i \qquad \textit{Eq. II-12}$$

avec a_i, b_i et c_i des paramètres propres à chaque UD dont les valeurs sont reportées sur la Figure II-10 et qui restent à identifier.
Les résultats indiquent que les valeurs de $\overline{L(P_M)}$ augmentent d'une génération de tissu à la suivante (du 8134 au 8136/V3), ce qui est logique puisque $A_A(P_M)$ et $A_A(P)$ augmentent simultanément (Figure II-9).

II.4.4.2 Perméabilité micro K_μ

Comme pour K_M, K_μ est exprimé à partir de l'expression Eq. II-9 par :

$$K_\mu = \frac{C_{0,\mu}\overline{L(P_\mu)}^2 A_A(P_\mu)}{\pi^2} \qquad \textit{Eq. II-13}$$

Le libre parcours moyen microscopique $\overline{L(P_\mu)}$ est calculé de la même façon que $\overline{L(P_M)}$, à partir d'une moyenne géométrique sur les libres parcours $L(P_\mu)$ à 0, 45, 90 et 135° évalués entre les fibres à l'intérieur des mèches.
Toutefois, les travaux de thèse de Laurent Bizet avaient montré, à partir de plusieurs coupes sériées sur un composite renforcé avec un UD de verre pour des $A_A(P)$ différents, que l'évolution $\overline{L(P_\mu)} = f(\mathrm{A_A}(\mathrm{P_\mu}))$ (Figure II-11), suit la loi suivante :

$$\overline{L(P_\mu)} = \frac{\pi \overline{r_f}}{2} \frac{A_A(P_\mu)}{1 - A_A(P_\mu)} \qquad \textit{Eq. II-14}$$

avec $\overline{r_f}$ le rayon moyen des fibres présentes dans les mèches principales.

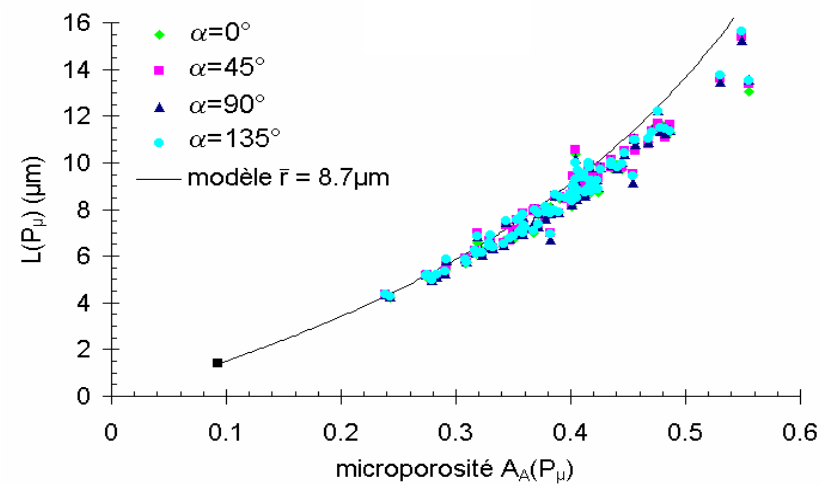


Figure II-11 : Comparaison entre les évolutions des libres parcours moyens calculés à 0, 45, 90 et 135° et à partir d'un modèle en fonction du rayon moyen des fibres de verre ($\overline{r_f}$=8,7µm)

La combinaison des deux équations (Eq. II-13 et Eq. II-14) conduit à l'expression de K_μ suivante :

$$K_\mu = \frac{C_{0,\mu}}{4} \overline{r_f}^2 \frac{(A_A(P_\mu))^3}{(1 - A_A(P_\mu))^2} \qquad \textit{Eq. II-15}$$

Avec un paramètre $C_{0,\mu}$ pris équivalent à $C_{0,\mu} = 0{,}979$ toujours selon l'hypothèse de Gebart en considérant les fibres comme des disques homogènes en diamètre et sur toute la longueur et qui suivent un arrangement triangulaire.

II.4.5 Comparaison des perméabilités modélisées et mesurées

A partir des expressions de K_M et K_μ (Eq. II-11 et Eq. II-15), des porosités $A_A(P_\mu)$ et $A_A(P_M)$ déterminées (Figure II-9), des libres parcours moyens $\overline{\mathrm{L(P_M)}}$ (Figure II-10) et $\overline{L(P_\mu)}$ (Eq. II-14) et des rayons moyens des fibres $\overline{r_f}$ localisées dans les mèches principales (Tableau II-2), la

perméabilité géométrique globale K_{Geo} est déduite avec l'Eq. II-10 en fonction de la porosité globale $A_A(P)$ pour chaque génération d'UD et pour $C_{0,M} = C_{0,\mu} = 0{,}979$.

Afin de vérifier la validité du modèle analytiques KC2E, les valeurs de K_{Geo} prédites en fonction de $A_A(P)$ pour les trois UD HM sont comparées aux mesures K_{SAT} effectuées en première partie (Figure II-3).
Les résultats comparés sont représentés en fonction du taux surfacique de pores global $A_A(P)$ sur la Figure II-12 pour les UD 8134, 8135 et 8136/V3.
Les symboles creux représentent les valeurs calculées à partir de toutes les images MEB effectuées sur les coupes des plaques obtenues par RTM. Les courbes sont les représentations du modèle KC2E pour chaque UD à partir des points expérimentaux (notés « coupes »).

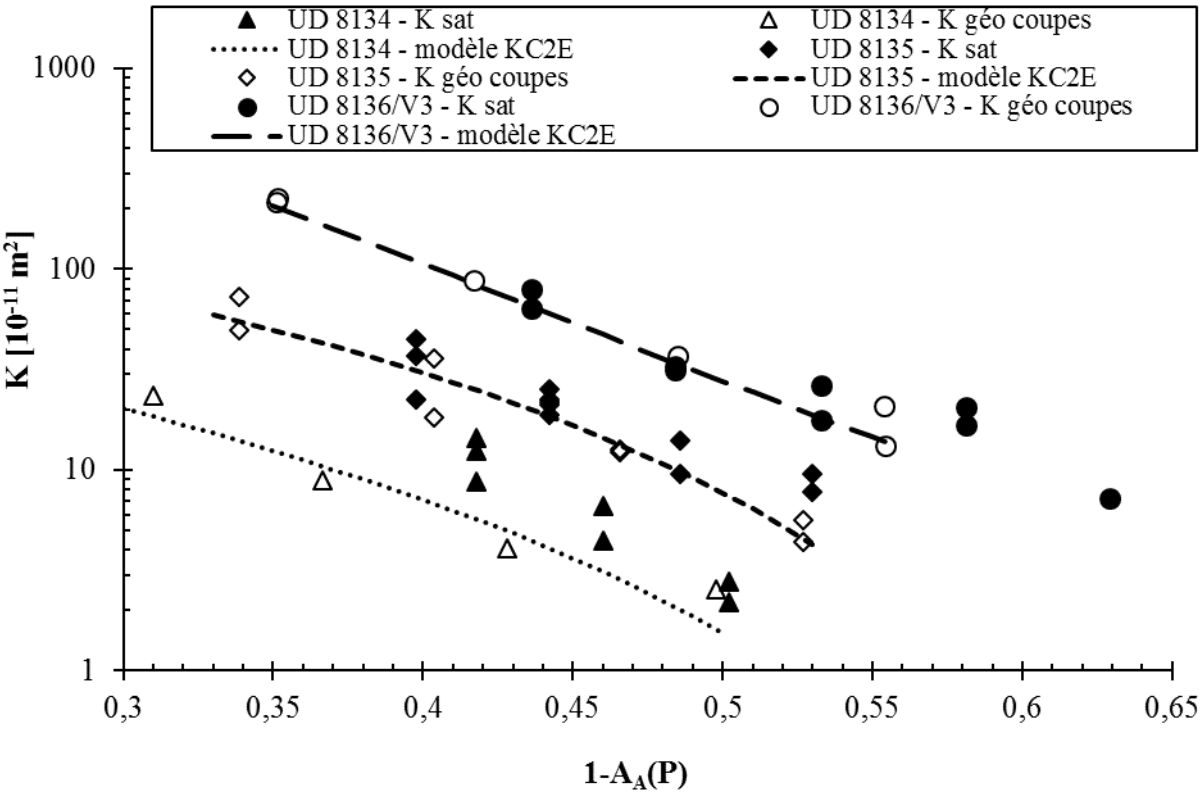


Figure II-12 : Valeurs expérimentales de K_{SAT} (symboles pleins) comparées à K_{Geo} des coupes calculées à partir du modèle KC2E (symboles creux) et de la courbe associée en fonction de $A_A(P)$

Dans un premier temps, nous pouvons constater que les résultats obtenus par les deux méthodes sont relativement proches sauf pour l'UD 8134 pour lequel le modèle prévoit des valeurs plus faibles. Nous pouvons donc déduire tout d'abord que le raisonnement à deux échelles de pores semble correspondre aux valeurs mesurées sur le banc de perméabilité.
L'écart constaté entre les valeurs pourrait donc provenir de :

- la différence entre l'épaisseur du moule RTM (e= 3 mm) et celle du banc de perméabilité (e= 4,8 mm), engendrant ainsi une estimation de la perméabilité réalisée sur des

nombres de plis différents (5 à 8 pour K_{Geo} et 8 à 13 pour K_{SAT}) (mis en évidence dans l'annexe n°1) ;
- la différence entre les procédés d'injections (géométries différentes entre l'outil RTM et le banc de mesure de perméabilité) et des conditions expérimentales (gammes de pressions/débits d'injections et résines d'imprégnation différentes, etc.) ;
- l'incertitude sur le nombre de plis et leur empilement lors des mesures sur les préformes comme cela a été mis en évidence sur la Figure II-3 et qui est discuté, une fois de plus, dans l'annexe n°1.

Tous ces facteurs peuvent agrandir fortement l'incertitude sur la mesure de la perméabilité, comme une partie d'entre eux ont pu être mis en évidence suite aux campagnes de mesure (benchmark I et II) effectuées dans plusieurs laboratoires à partir du même tissu (Arbter, et al., 2011).

Enfin, les derniers facteurs à prendre en compte concernent les incertitudes liées aux paramètres du modèle KC2E, aussi bien au niveau des libres parcours moyens et des porosités que sur la valeur assignée au paramètre C_0. En effet, le modèle KC2E fait l'hypothèse très forte d'un milieu totalement unidirectionnel, alors que la préforme est constituée d'un milieu quasi unidirectionnel. La modification de l'espace poral dans la troisième direction de l'espace ("z") devra alors être prise en considération dans le modèle, notamment par une évolution de tortuosité et de facteur de forme compris dans le paramètre C_0 (Eq. II-8). Ce dernier fait l'objet d'une étude dans le paragraphe suivant.

Une étude numérique a également été effectuée sur ces préformes à partir de modèles de prédiction de la perméabilité (Dessenberger & Tucker, 1994) (Chinesta, et al., 2011), (Tran, et al., 2010). Ces derniers ont été appliqués sur les coupes de composites renforcées par chacun des trois tissus, et ont généré des valeurs de perméabilité $K_{Géo}$ proches de celles obtenues avec le modèle analytique KC2E (Cazaux, et al., 2014) (Cazaux, et al., 2015).

II.4.6 Prédiction de la perméabilité

Le modèle KC2E est maintenant utilisé pour prédire les modifications supplémentaires à apporter à ce type de préforme à travers des paramètres structuraux bien précis dans le but de se rapprocher de l'objectif fixé à une perméabilité $K_{Geo} = 1.10^{-9}$ m² pour $A_A(P) = 0{,}50$. Une étude est effectuée sur la compaction des mèches à travers son effet sur la microporosité $A_A(P_\mu)$. Les résultats sont discutés en termes des modifications à apporter à ce type d'UD.

II.4.6.1 Influence de la compaction des mèches sur la perméabilité

La perméabilité K_{Geo} (Eq. II-10) peut être exprimée en fonction de la microporosité $A_A(P_\mu)$ en considérant l'expression de K_μ (Eq. II-15) :

$$K_{Geo} = \frac{K_M \mathrm{A_A(P_M)}}{\mathrm{A_A(P)}} + \frac{C_{0,\mu}\overline{r_f}^2}{4}\frac{[1-\mathrm{A_A(P_M)}]}{\pi^2 \mathrm{A_A(P)}}\frac{(A_A(P_\mu))^4}{(1-A_A(P_\mu))^2} \qquad \textit{Eq. II-16}$$

Les valeurs $K_{Geo} = f(A_A(P_\mu))$ sont calculées à partir des évolutions $\overline{L(P_M)} = f(A_A(P_M))$ (Eq. II-12) (Figure II-10) pour chaque UD et pour $A_A(P) = 0{,}50$ et $C_{0,M} = C_{0,\mu} = 0{,}979$. L'expression précédente (Eq. II-16) devient :

$$\begin{aligned} \text{UD 8134} : K_{Geo} &= 9{,}08.10^{-9} A_A(P_\mu)^2 - 8{,}72.10^{-9} A_A(P_\mu) + 2{,}10.10^{-9} \\ \text{UD 8135} : K_{Geo} &= 1{,}23.10^{-8} A_A(P_\mu)^2 - 1{,}18.10^{-8} A_A(P_\mu) + 2{,}82.10^{-9} \qquad \textit{Eq. II-17} \\ \text{UD 8136/V3} : K_{Geo} &= 2{,}37.10^{-8} A_A(P_\mu)^2 - 2{,}15.10^{-8} A_A(P_\mu) + 4{,}88.10^{-9} \end{aligned}$$

La Figure II-13 représente K_{Geo} en fonction de « 1-$A_A(P_\mu)$ » pour un taux surfacique de pores $A_A(P) = 0{,}50$ pour chaque UD. Les valeurs de perméabilité obtenues à partir des coupes (paragraphe précédent, Figure II-12, ainsi que la valeur « cible » $K_{Geo} = 1.10^{-9}\ \mathrm{m}^2$ sont également indiquées.

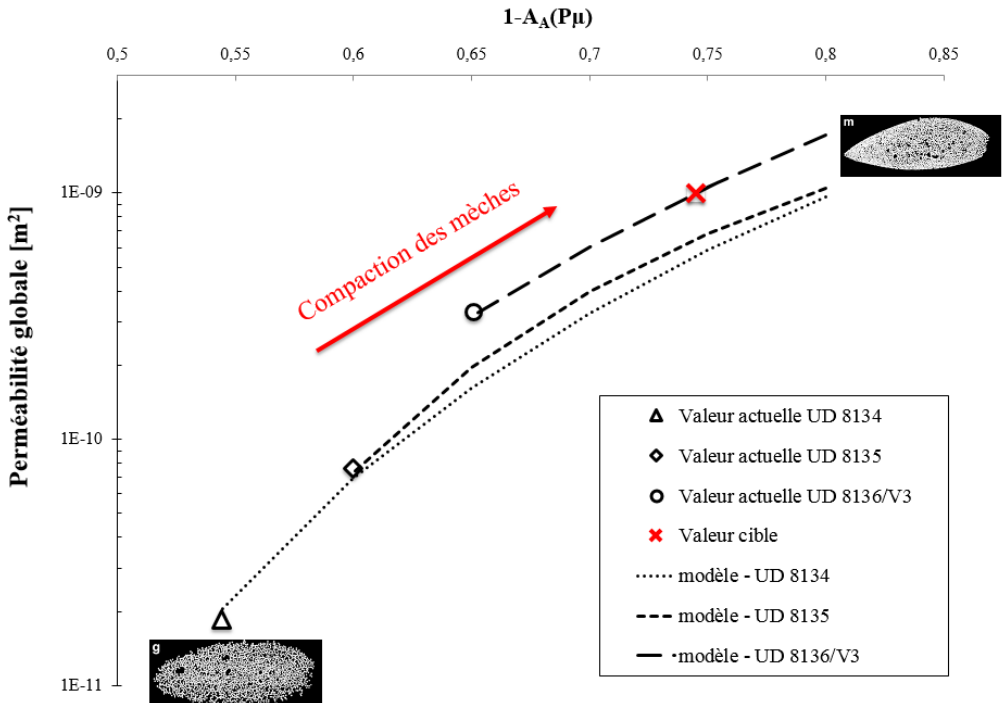


Figure II-13 : Influence du taux de micropores sur la perméabilité pour les trois UD à $A_A(P) = 0{,}50$

Lorsque « 1-$A_A(P_\mu)$» ou le taux de compaction des mèches augmente, la perméabilité globale K_{Geo} augmente selon le modèle KC2E pour les UD 8134, 8135 et 8136/V3.
Afin d'atteindre une perméabilité ciblé à 1.10^{-9} m² avec le 8136/V3, il faut atteindre une valeur de $A_A(P_\mu)$ égale à 0,245. Ceci équivaudrait à des mèches environ 1,4 fois plus resserrées que celles de l'UD 8136/V3 actuel pour lesquelles $A_A(P_\mu)$ = 0,349.

La réduction d'un facteur 2 de la distance entre deux fils de trame entre les UD 8134 et 8135 permet de comprimer les mèches d'environ 1,15 fois (de $A_A(P_\mu)$ = 0,46 pour le 8134 à $A_A(P_\mu) = 0{,}40$ pour le 8135). L'élargissement de la taille du spacer par un facteur quatre entre les UD 8135 et 8136/V3 permet de resserrer les mèches d'environ 1,3 fois (de $A_A(P_\mu)$ = 0,40 pour le 8135 à $A_A(P_\mu)$ = 0,35 pour le 8136/V3).
Il serait envisageable de réduire davantage la distance entre les fils de trame ou d'augmenter encore la taille des spacers jusqu'à atteindre la compaction de $A_A(P_\mu)$ = 0,255. Cependant il faut veiller à ne pas détériorer la santé matière et les propriétés mécaniques de la pièce composite finale.

II.4.6.2 Réflexions sur le paramètre C_0

Comme présenté au paragraphe II.4.4, le paramètre C_0 du modèle KC2E est décomposé suivant les deux échelles de pores en :

- $C_{0,\mathrm{M}}$ dans le calcul de K_M (Eq. II-11) ;
- $C_{0,\mu}$ dans celui de K_μ (Eq. II-13).

L'approximation $C_{0,\mu} = 0{,}979$ prise à partir de l'approximation de Gebart (Gebart, 1992) pour un arrangement hexagonal de fibres (associées à des disques), est conservée et reste la plus cohérente dans le cadre de notre étude. En ce qui concerne le paramètre $C_{0,\mathrm{M}}$ propre à l'espace entre les mèches (macropores), l'approximation de départ prise à 0,979 est maintenant remise en question. $C_{0,\mathrm{M}}$ est recalculé à partir des résultats et des expressions précédentes pour chaque $A_A(P)$ et chaque UD HM.
Pour ce faire, les perméabilités mesurées K_{SAT} et les perméabilités modélisées K_{Geo} sont considérées comme équivalentes. En remplaçant K_{SAT} dans l'expression de K_{Geo} (Eq. II-10), $C_{0,\mathrm{M}}$ peut donc être estimé à partir de l'expression de K_M (Eq. II-11) par :

$$C_{0,M} = \pi^2 \frac{A_A(P)K_{SAT} - K_\mu A_A(P_\mu)[1 - A_A(P_M)]}{A_A(P_M)^2 \overline{L(P_M)}^2} \qquad \textit{Eq. II-18}$$

Les paramètres $A_A(P_\mu)$ et $A(P_M)$ sont ceux estimés sur la Figure II-9, les $\overline{L(P_M)}$ de chaque UD sont reportés sur la Figure II-10 suite aux analyses d'images et les valeurs de K_μ propres à chaque préforme. Ils sont calculés grâce à l'Eq. II-15 en fonction du rayon de fibre moyen $\overline{r_f}$.

Les valeurs $C_{0,M} = f(A_A(P))$ calculés pour chaque préforme sont illustrées sur la Figure II-14. Les symboles pleins représentent les points calculés pour chaque valeurs expérimentales K_{SAT} et les courbes sont les tendances polynomiales associées.

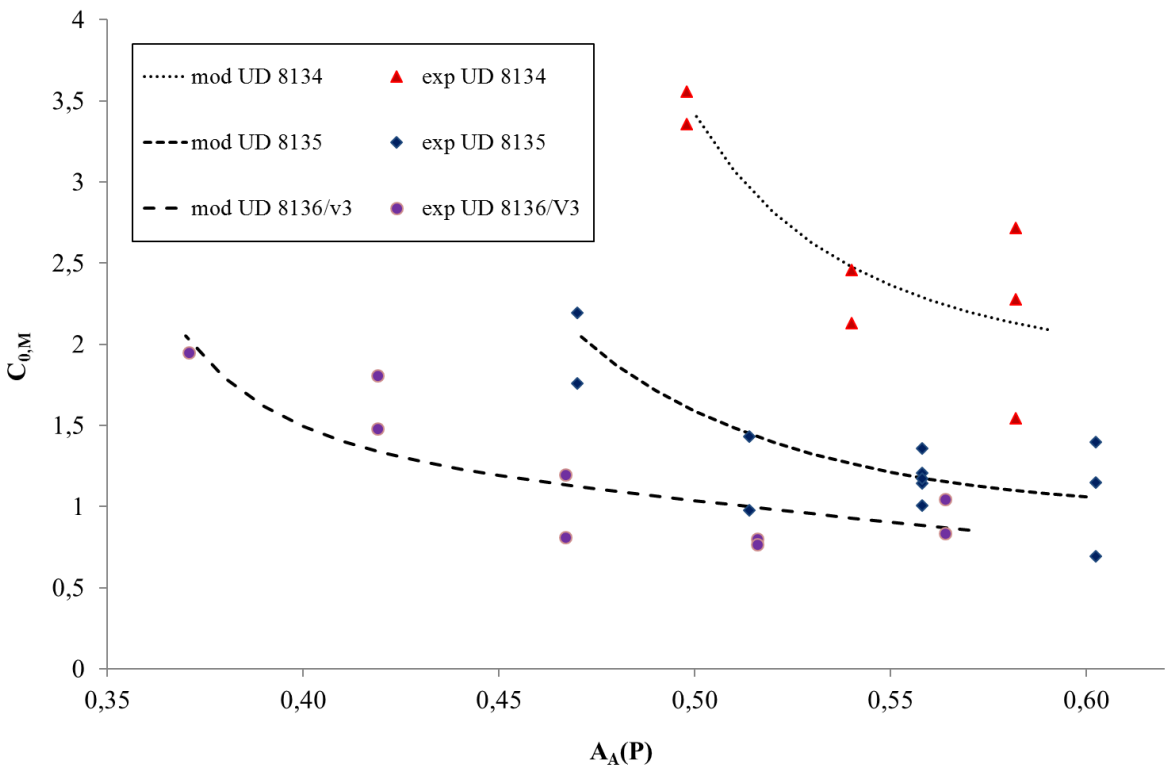


Figure II-14 : Composante $C_{0,M}$ calculée en fonction de la porosité globale $A_A(P)$ pour les trois UD HM

Tout d'abord, nous pouvons constater que toutes les valeurs des paramètres $C_{0,M}$ obtenues pour chaque UD et à chaque $A_A(P)$, sont supérieures à 0,979 et diminuent avec l'évolution de l'architecture entre l'UD 8134 et l'UD 8136/V3.

Les valeurs de $C_{0,M}$ obtenues sur chaque UD peuvent s'expliquer à partir de l'expression de C_0 (Eq. II-8), appliquée à $C_{0,M}$ et rappelée dans l'Eq. II-19.

$$C_{0,M} = \frac{f_1(T_{Geo})}{f_2(c_f)} \qquad \textit{Eq. II-19}$$

avec $f_1(T_{Geo})$ et $f_2(\mathbf{c_f})$ les contributions respectives à la tortuosité et à la morphologie du réseau fibreux, où T_{Geo} représente le tenseur de tortuosité et c_f le facteur de forme.

Considérons que les fils de trame pilotent la tortuosité du réseau fibreux et les spacers, la morphologie. Entre l'UD 8134 et l'UD 8135, la multiplication par deux des fils de trame constitue une diminution globale de la tortuosité, tandis que la morphologie de la structure reste la même dans la direction de l'écoulement. Dans les paramètres de l'expression de $C_{0,M}$ (Eq. II-19) c_f est donc supposé constant alors que T_{Geo} diminue entre les UD 8134 et 8135, ce qui correspond bien à la tendance observée sur les valeurs de $C_{0,M}$ (Figure II-14).

Entre l'UD 8135 et l'UD 8136/V3, la taille du spacer a été multipliée par quatre pour une même quantité de fils de trame, ce qui constitue une modification de la morphologie du réseau et une

tortuosité identique. c_f augmente et T_{Geo} est invariant entre ces deux tissus, ce qui correspond une nouvelle fois à la tendance obtenue sur les valeurs de $\mathrm{C_{0,M}}$.
Enfin, le fait que les valeurs de $\mathrm{C_{0,M}}$ diminuent avec l'augmentation de $\mathrm{A_A(P)}$ s'explique car plus les pores (macro et micro) sont abondants, moins la structure sera enchevêtrée et tortueuse, ce qui suit également la logique de l'Eq. II-19.

D'un point de vue de la modélisation, nous pouvons observer que les courbes $\mathrm{C_{0,M}} = f(\mathrm{A_A(P)})$ ont une tendance polynomiale décroissante pour les trois UD HM. Cette tendance semble atteindre un pallier et stabiliser les valeurs de $\mathrm{C_{0,M}}$ pour des $\mathrm{A_A(P)}$ plus élevées. Ces trois courbes semblent différer principalement de leur ordonnée à l'origine et légèrement par leurs pentes.
Cependant, afin d'établir une corrélation entre l'ordonnée à l'origine de ces courbes et leurs pentes, avec des grandeurs physiques tel que le rapport quantité/taille des paramètres structuraux, davantage d'architecture du tissu HM est nécessaire pour étendre le modèle KC2E de façon plus précise.

II.4.6.3 Autre voie possible

En ce qui concerne les autres indicateurs issus du modèle KC2E qui peuvent permettre une amélioration de la perméabilité, une étude a été effectuée, dans le cadre des travaux de thèse, sur les différentes valeurs que peuvent prendre $\overline{L(P_M)}$ en fonction de la forme des mèches. Il est notamment mis en évidence que des mèches de forme elliptique amples et aplaties donnent des valeurs plus élevées du libre parcours moyen et donc une plus grande perméabilité.

II.5 Conclusions partielles

Dans un premier temps, les travaux entrepris dans ce chapitre ont tout d'abord permis de mettre en évidence que la réduction des viscosités des polymères n'est pas une condition suffisante pour optimiser les cadences d'injection en RTM. La perméabilité K, intrinsèque à la préforme fibreuse, peut être augmentée de plus d'une décade par une modification de son architecture, ce qui contribue à diminuer fortement les temps d'infiltration.
Dans un deuxième temps, l'étude effectuée sur les tissus HM a pu, à l'aide d'outils analytiques et numériques (en collaboration avec l'Ecole Centrale de Nantes), cibler les paramètres structuraux à modifier pour élargir les canaux et augmenter la perméabilité des préformes. Ensuite, K a pu être augmentée de plus d'une décade entre la première et la dernière génération des architectures UD mises à disposition, d'une valeur de $2{,}5.10^{-11}$ m² à $31{,}7.10^{-11}$ m² pour un taux volumique de fibres de 50%. La perméabilité ciblée à 100.10^{-11} m² n'est plus qu'à un facteur 3 du dernier UD 8136/V3, comparé au facteur 40 initial qui le sépare du premier UD 8134.
Dans un troisième temps, le modèle analytique KC2E basé sur un raisonnement à deux échelles de pores a pu montrer une bonne cohérence vis à vis des valeurs expérimentales. De plus, ce dernier a pu mettre en évidence des améliorations possibles à apporter à ce type d'UD,

notamment au niveau de la compaction des mèches qui doit être d'environ 15 à 20% plus importante que la compaction maximale obtenue sur le dernier UD 8136/V3. Un élargissement supplémentaire de la taille des spacers ou un rajout de fils de trame peuvent donc être envisagés afin de comprimer davantage les torons et de combler l'écart entre les perméabilités mesurées et celle souhaitée. Cependant, la compaction des mèches possède une limite, d'une valeur proche de celle atteinte avec l'UD 8136/V3, et se rapprocher davantage de ce maxima pourrait potentiellement perturber l'écoulement dans les micropores. L'apparition de microvides pourrait alors être favorisée, ce qui aurait pour conséquence d'augmenter les défauts et de diminuer les propriétés mécaniques globales de la plaque composite mise en œuvre.
Les travaux effectués au LAMCOS, dans le cadre du projet TAPAS, ont pu également mettre en évidence que le tissu possède une limite au niveau de sa drapabilité, dont il faut tenir compte avant de continuer à augmenter la compaction des torons.

En ce qui concerne les perspectives liées au modèle double échelle KC2E, les travaux effectués sur le paramètre C_0 du modèle montrent une tendance en fonction des différentes architectures et nécessitent d'être étudiés sur d'autres architectures HM afin d'étendre le modèle.
Les préformes UD peuvent également présenter une déformabilité selon certaines pressions d'injection imposées. L'approximation de Darcy faite sur un milieu homogène et indéformable sur toute la longueur des fibres peut être potentiellement remise en question sur ce type de renfort. La pression capillaire, qui a été négligée dans la caractérisation de K, peut avoir un impact non négligeable sur les valeurs et peut également être incluse dans le modèle KC2E.
Les travaux de Yeager Hwang et Advani proposent une modélisation de la pression capillaire à partir de mesures analytiques et numériques qu'il pourrait s'avérer intéressant de coupler à la suite des travaux effectués dans ce chapitre (Yeager, et al., 2016).

A ce titre, le chapitre qui suit va se concentrer sur les phénomènes capillaires qui se produisent le long de la fibre lors de l'imprégnation dans les micropores, et plus précisément sur l'interface qui se crée entre la fibre et la matrice. Les notions fondamentales autour de ce type de phénomènes vont alors être introduites, ainsi que les modèles et les méthodes de caractérisation des énergies de surface en température, pour mieux appréhender l'étude de l'interface du polyamide fondu sur le verre.

Chapitre III : Phénomènes aux interfaces : notions fondamentales et modèles en température

III.1 Introduction

La science des interfaces s'intéresse aux phénomènes de mouillabilité, d'adhésion et de frottement entre un solide et un fluide ou entre deux fluides immiscibles.
La compréhension des phénomènes d'imprégnation d'un milieu fibreux par un liquide, par exemple un polymère à l'état fondu, passe par la rhéologie du liquide, la caractérisation fine des pores du milieu fibreux en tant que milieu poreux, mais aussi par les interactions plus spécifiques entre liquide et solide.
Ces interactions sont induites par une attraction à l'échelle moléculaire, se produisant à l'interface entre deux phases condensées et sont ici quantifiées par une mesure des tensions de surface et de l'angle de contact, formé par un liquide sur un solide. Ces mesures d'angle permettent de décrire l'étalement d'un liquide sur un solide comme cela a pu être abordé dans le premier chapitre (I.4.2).

Par ailleurs, l'utilisation du thermoplastique à l'état fondu amène à s'intéresser à l'évolution des interactions entre liquide et solide à haute température. Bien qu'il existe dans la littérature de nombreuses études sur les interfaces liquide/solide au voisinage de la température ambiante, les travaux effectués à haute température s'avèrent beaucoup plus rares.

Afin d'évaluer et de modéliser la mouillabilité du verre par le PA 6,6 via le coefficient d'étalement, l'étude porte sur la mesure à haute température des deux paramètres utiles : la tension de surface à l'équilibre liquide/vapeur du PA 6,6 et l'angle de contact à l'équilibre formé par ce même polymère sur le verre.
Dans un premier temps, ce chapitre introduit les définitions, principes et paramètres fondamentaux liés à l'étude du mouillage.
Dans un second temps, les méthodes de mesure et les modèles de prédiction de l'évaluation de la tension de surface des liquides et des substrats lisses sont présentés en prenant en compte la variable température. Une réflexion est notamment engagée sur le domaine de validité de chaque modèle, suivi d'une sélection de certains d'entre eux qui seront utilisés dans la caractérisation des liquides, du polyamide fondu et d'un substrat de verre dans les deux chapitres suivants.

III.2 Concepts et grandeurs caractéristiques

III.2.1 Mouillabilité, adhésion, adhérence et cohésion : définitions

Comme cela a pu être abordé dans le chapitre I (I.4.2), la mouillabilité représente le potentiel d'un fluide à s'adsorber sur un substrat solide (ou un autre liquide immiscible) (de Gennes, et al., 2002).
L'adhésion désigne l'ensemble des phénomènes physiques et/ou chimiques qui prennent naissance lorsque deux surfaces sont mises en contact intime.
Les théories existantes sur l'adhésion peuvent être classées en deux grandes familles :

- l'adhésion « mécanique » qui comprend la théorie de l'ancrage mécanique ;
- l'adhésion « spécifique » comprenant les théories :
    - électronique ;
    - chimique ;
    - de la diffusion ;
    - des couches de faibles cohésions ;
    - thermodynamique (théorie du mouillage).

Ces dernières sont schématisées dans le Tableau III-1 (Aufray, 2009).

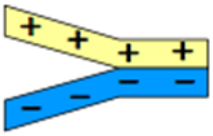
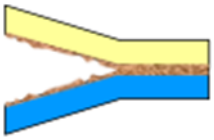
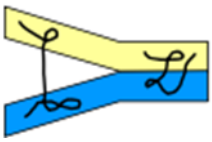
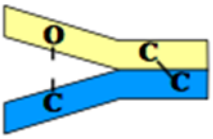
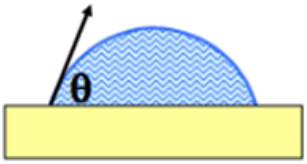
Théorie de l'ancrage mécanique	**Théorie électronique**	**Théorie de la faible cohésion**
		
Théorie de la diffusion	**Théorie de la liaison chimique**	**Théorie thermodynamique**
		

Tableau III-1: Différentes théories de d'adhésion

L'adhésion telle qu'elle est abordée dans ce manuscrit repose sur une approche thermodynamique.
Dans notre cas, les forces d'adhésion sont assimilées à des forces de cohésion entre les deux matériaux, qui se traduisent par les liaisons interatomiques (liaisons chimiques fortes) ou intermoléculaires (liaisons "physiques" faibles) qui se manifestent à l'interface.

Il ne faut toutefois pas confondre l'adhésion avec la notion d'adhérence qui représente la force ou le travail qu'il faut fournir pour séparer deux matériaux mis en contact intime. L'adhérence est donc une mesure de la qualité d'adhésion. Les tests d'adhérence représentent les essais de rupture d'assemblages collés (traction, cisaillement, pelage, clivage).

La cohésion désigne l'attraction entre les atomes ou les molécules au sein d'un matériau. La cohésion peut être caractérisée par l'intensité des forces cohésives ou par l'énergie de cohésion. Une valeur minimale de sa mesure peut être donnée par l'énergie de surface en rupture.

Ces quatre concepts (mouillabilité, adhésion, adhérence et cohésion) décrivent les phénomènes se produisant aux interfaces dans le cadre d'une approche thermodynamique. Elles sont caractérisées en fonction d'énergies interfaciales décrites dans la suite de ce chapitre.

III.2.2 Interactions et forces aux interfaces

III.2.2.1 Interactions à l'échelle nanométrique

La mise en contact intime de deux matériaux non miscibles entre eux (solide, liquide ou gaz) engendre différentes interactions au niveau de l'interface à l'échelle nanométrique.

En règle générale, ces dernières sont classées en deux catégories : les liaisons interatomiques et les liaisons intermoléculaires, qui sont décrites et comparées en termes de nature, d'énergie et de distance d'interaction dans le Tableau III-2 (Rivoal, 2000) (Aufray, 2009).

Type	Nom	Energie [kJ.mol^{-1}]	Distance d'interaction [nm]	Descriptif de la liaison
Interatomiques	Métallique	110 – 350	0,1 - 0,3	Mise en commun des électrons libres dans un réseau de cations métalliques
	Covalente	200 – 800	0,1 – 0,2	Liaison « directionnelle » entre deux atomes par mise en commun des électrons de la couche de valence
Intermoléculaires	Ionique	355 – 1050	0,1 – 0,2	Electrostatique entre deux ions de charges opposées, attractive ou répulsive
	Hydrogène	5 – 40	0,25 – 0,5	Liaison entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène polarisé positivement
	Debye	0,02 – 0,5	0,4 – 0,5	Interaction attractive de type dipôle permanent-dipôle induit.
	Keesom	0,5 – 3	0,3	Liaison dipôle-dipôle, attractive
	London	0,5 – 30	0,3 – 0,4	Interaction de type dipôle instantané-dipôle induit, attractive

Tableau III-2: Les différentes interactions au sein d'un matériau

Les liaisons de Debye, Keesom ou London sont aussi généralement appelées forces de Van Der Waals. Ces dernières, avec la liaison hydrogène H, possèdent des énergies bien plus faibles que les liaisons interatomiques ou ioniques, mais interagissent sur de plus grandes distances. Les interactions hydrogène s'analysent aujourd'hui comme des interactions acide-base au sens de Lewis (accepteur-donneur d'électrons).

L'énergie de Van Der Waals d'un matériau quelconque, notée E_{VdW}, s'exprime ainsi comme la somme des énergies de ces trois liaisons intermoléculaires (Atkins, 1996) :

$$E_{VdW} = E_{Keeson} + E_{Debye} + E_{London} \qquad \textit{Eq. III-1}$$

Contrairement aux liaisons ioniques, ces interactions sont omniprésentes dans la matière et expliquent en grande partie sa cohésion. Elles sont donc amenées à jouer un rôle prépondérant dans le mouillage.

III.2.2.2 Bilan des forces

A plus haute échelle, dans le cas du mouillage d'un solide par un liquide, le matériau liquide ou solide est soumis à quatre forces différentes :

- la force linéique due à la tension superficielle F_γ (I.4.3.1) qui dérive de l'énergie engendrée par les interactions intermoléculaires localisées à la surface d'un matériau. Elle s'exprime à l'aide de la tension de surface liquide/vapeur γ_{LV} et est à l'origine des phénomènes de « progression capillaire » d'un liquide le long d'une surface solide.
- la force de friction visqueuse F_η qui représente la résistance au mouvement d'un fluide du fait de sa viscosité η. Cette dernière s'applique sur un volume donné de liquide alors que F_γ est appliquée sur une surface.
- la force d'inertie F_i qui est la force apparente exercée sur un matériau de masse m lorsque celui-ci est en mouvement.
- la force gravitationnelle F_g qui résulte de l'attraction terrestre s'appliquant au matériau de masse m.

Ces forces sont importantes à prendre en considération car leur prépondérance relative permet de fixer le cadre physique dans lequel le mouillage prend place. Par exemple, le mouillage est dit inertiel dans le cas où un matériau est enduit de liquide à grande vitesse, comme dans le cas de certains traitements de surface. Le mouillage est dit statique ou quasi-statique lorsque les forces inertielles ou visqueuses sont petites devant les forces liées à la tension de surface, comme cela peut être le cas lorsqu'une goutte est « délicatement » déposée sur un substrat solide statique puis laissée à l'équilibre.
Le cadre de l'étude peut être défini plus précisément par la détermination de nombres adimensionnels combinant certaines de ces quatre forces.

III.2.2.3 Nombres adimensionnels

Afin de définir les conditions expérimentales du mouillage des surfaces, trois nombres adimensionnels sont à considérer.
Le premier est le nombre capillaire Ca, présenté dans le chapitre précédent (I.4.3.1), qui résulte du rapport entre les forces de friction visqueuse et de tension superficielle, dont l'expression est rappelée à partir de l'Eq. I-6 en fonction de ces deux forces :

$$Ca = \frac{F_\eta}{F_\gamma} = \frac{\eta q}{\gamma_{LV}} \qquad \textit{Eq. III-2}$$

Les deux autres nombres adimensionnels à prendre en compte sont ceux de Bond Bo et Weber We (Massey, 1986) (Hall, 2000) :

$$Bo = \frac{F_g}{F_\gamma} = \frac{\Delta\rho g R^2}{\gamma_{LV}} \qquad \textit{Eq. III-3}$$

$$We = \frac{F_i}{F_\gamma} = \frac{2\Delta\rho R q^2}{\gamma_{LV}} \qquad \textit{Eq. III-4}$$

avec :
q : vitesse d'étalement ou de propagation du fluide [m.s^{-1}]
$\Delta\rho = \rho_L - \rho_V$ différence entre la masse volumique du liquide et de l'atmosphère de l'expérience [kg.m^{-3}]
ρ_L: masse volumique du liquide considéré [kg.m^{-3}]
g : accélération de la pesanteur terrestre prise égale à 9,81 m.s^{-2}
R : rayon de la goutte [m]
γ_{LV} : tension de surface à l'interface liquide/vapeur [J.m^{-2}]

Le nombre de Bond (Bo) caractérise, entre autres, la déformation d'une goutte d'un liquide sous l'action de son poids. Egalement appelé nombre d'Eötvös (Eo), il se présente comme un rapport entre les forces de gravitation et de tension de surface. Lorsque le nombre de Bond est plus petit que 1, la goutte reste sphérique et la tension superficielle l'emporte sur la gravité. A l'inverse, si le nombre de Bond est supérieur à 1, la goutte est déformée sous l'effet de la gravité et forme une flaque.
Le nombre de Weber (We) est un rapport entre les forces d'inertie et les forces de tension de surface. Il permet de caractériser la déformation qui peut être engendrée par la vitesse d'imprégnation ou de propagation du liquide. Lorsque We ≥ 1, la goutte n'est plus dans un état de sphéricité parfaite (Merle, 2005).

III.2.3 Tension de surface, angle de contact et lois de la statique

III.2.3.1 Tension de surface

La tension de surface γ, abordée au paragraphe I.4.2, est à l'origine, par exemple, des phénomènes de capillarité intervenant lors de l'imprégnation de matériaux poreux. Cette force par unité de longueur, ou énergie par unité de surface, est attribuée à la nécessité pour les atomes en surface de préserver une densité surfacique constante.
D'un point de vue thermodynamique, γ correspond pour un corps pur (ou dans le cas où les adsorptions de Gibbs sont nulles) à la variation de l'énergie libre ∂E à fournir pour augmenter la surface S de ∂S (Bouteau, 2007).

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{T,n_i} \qquad \textit{Eq. III-5}$$

avec : T, la température et n_i le nombre de molécules.

D'autre part, la tension de surface peut se définir comme étant un indicateur de la cohésion interatomique et intermoléculaire présente à l'interface d'un matériau. Elle s'exprime comme la somme des composantes associées à toutes les interactions énumérées dans le Tableau III-2 (Sénécot, 2002) :

$$\gamma = \gamma_{London} + \gamma_{Keesom} + \gamma_{Debye} + \gamma_{Ionique} + \gamma_{Covalente} + \gamma_{Hydrogène} + \cdots \qquad \textit{Eq. III-6}$$

Pour définir une énergie ou force interfaciale, le système triphasique liquide/solide/vapeur est considéré en équilibre thermodynamique.

Chaque interface liquide/solide, solide/vapeur ou liquide/vapeur permet de distinguer trois types de tensions de surface, comme abordé au paragraphe I.4.2 : γ_{SV} pour l'énergie spécifique à l'interface solide/vapeur, γ_{LV} pour l'énergie à l'interface liquide/vapeur et γ_{SL} pour l'énergie interfaciale liquide/solide.
γ_{SV} [en J.m^{-2}] se définit en fonction de la pression d'étalement π_e [J.m^{-2}] et de l'énergie interfaciale du solide à l'équilibre avec le vide ou un gaz neutre γ_S [J.m^{-2}] (Demirel, 1956) (Adamson, 1976) suivant :

$$\gamma_{SV} = \gamma_S - \pi_e \qquad \textit{Eq. III-7}$$

Néanmoins, dans le cas du mouillage par des liquides « partiellement mouillants » (qui ne s'étalent pas complètement sur la surface), la pression d'étalement est négligeable si l'angle mesuré est supérieur à 10°, soit $\gamma_{SV} \cong \gamma_S$ (Good & Neumann, 1979) (Morra, et al., 1989) (Asthana & Sobczak, 2000).

III.2.3.2 Angle de contact et loi de Young

a) Angle de contact et état de mouillage

L'angle de contact θ déjà introduit (paragraphe I.4.2) est l'angle que forme un liquide sur une surface en équilibre sur la ligne triple (Young, 1805) (de Gennes, 1985) (Derjaguin, et al., 1987) (Figure I-7).
Lorsqu'une goutte de liquide (phase L) est déposée sur un substrat (phase S) dans une atmosphère (phase V), on distingue trois états de mouillage différents, selon la valeur que prend l'angle de contact à tout instant :

- $\theta = 0°$: mouillage total où le liquide s'étale complètement sur la surface
- $0° < \theta \leq 90°$: mouillage partiel pour lequel le liquide mouille partiellement la surface.
- $\theta < 90°$: le liquide ne mouille pas ou peu la surface : nous parlons de surface hydrophobe lorsque la goutte forme un angle de contact supérieur à 90° avec une surface.

Lors de l'estimation de l'angle de contact, deux types de régimes sont différenciés :
Il existe d'abord un régime statique, qui recouvre le comportement d'un liquide déposé sur une surface après que son étalement soit terminé, c'est-à-dire pour des temps longs et à un état d'équilibre. On parle ici d'angle de contact statique ou angle de contact à l'équilibre θ_e.
Le régime dynamique, par ailleurs, pour lequel le liquide n'a pas encore atteint son état d'équilibre et continue sa progression le long de la surface considérée. On note θ_d l'angle de contact en régime dynamique. L'angle θ_d peut être un angle à l'avancée θ_a ou un angle au retrait θ_r, avec $\theta_r < \theta_e < \theta_a$. Ces deux angles sont respectivement mesurés à l'avant et à l'arrière d'une goutte suivant un mouvement rectiligne.

b) Loi de Young

La relation de Young (Young, 1805) décrit un état d'équilibre dans le cas où un liquide est déposé sur un substrat solide (Figure I-7). Cette loi traduit plus précisément l'équilibre mécanique des forces exercées par les trois interfaces (liquide/solide ; solide/vapeur et liquide/vapeur) sur la ligne triple de contact entre les trois phases du système (liquide, solide, vapeur).
Young a ainsi défini l'équation suivante (Eq. I-8) qui fait intervenir les composantes de la tension de surface γ_{SV}, γ_{SL} et γ_{LV}, ainsi que l'angle de contact à l'équilibre θ_e du solide mouillé par le liquide :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_e \qquad \textit{Eq. III-8}$$

Cette loi est à la base de la détermination des tensions de surface par mesure de l'angle de contact.

Ces définitions complètent ce qui avait pu être abordé sur le coefficient d'étalement S_{SL} au chapitre précédent (paragraphe I.4.2).

Dans la suite des travaux, la masse volumique de l'atmosphère de l'expérience (phase vapeur) est considérée comme négligeable.

III.2.3.3 Loi de Young-Dupré et énergie de cohésion

a) Travail d'adhésion selon Young-Dupré

Le travail d'adhésion d'un liquide L sur un solide S, noté W_{SL}, se définit simplement comme le travail nécessaire pour séparer ces deux phases l'une de l'autre, remplaçant leur interface commune par une interface idéale sans adsorption de vapeur.
W_{SL} s'exprime en mJ.m^{-2} et est relié aux tensions de surface par la relation de Dupré (Eq. III-9), qui, associée à celle de Young (Eq. III-8) conduit à la relation de Young-Dupré (Eq. III-10) (Dupré, 1869) :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \qquad \textit{Eq. III-9}$$

$$W_{SL} = \pi_e + \gamma_{LV}(1 + cos\,\theta_e) \qquad \textit{Eq. III-10}$$

Contrairement au coefficient d'étalement, $W_{SL} \geq 0$ et plus ses valeurs sont élevées, plus l'adhésion entre les deux matériaux est considérée comme forte.
Une discussion est abordée par la suite au chapitre VI (VI.6.3) sur son éventuel lien avec les propriétés mécaniques de la pièce consolidée.

b) Energie de cohésion

Celui-ci se définit comme l'énergie ou le travail à fournir pour rompre des liaisons ou séparer les molécules d'une même phase.
Hansen et al. et Hobin (Hansen & Skaarup, 1967) (Hobin, 1972) démontrent dans leurs travaux que l'énergie de cohésion W_c [en mJ.m^{-2}] peut se définir comme l'énergie libre nécessaire pour créer deux unités d'aire à l'interface liquide/vapeur, qui se traduit par :

$$W_c = 2\gamma_{LV} \qquad \textit{Eq. III-11}$$

γ_{LV} est donc directement proportionnel à la cohésion interatomique et intermoléculaire.

III.3 Caractérisation des tensions de surface à l'interface liquide/vapeur

III.3.1 Méthodes de mesure

III.3.1.1 Appareil de mesure

L'appareil utilisé pour les mesures de tension de surface et d'angle de contact est un tensiomètre Kruss® de type DSA 100 (Drop Shape Analysis) schématisé sur la Figure III-1.

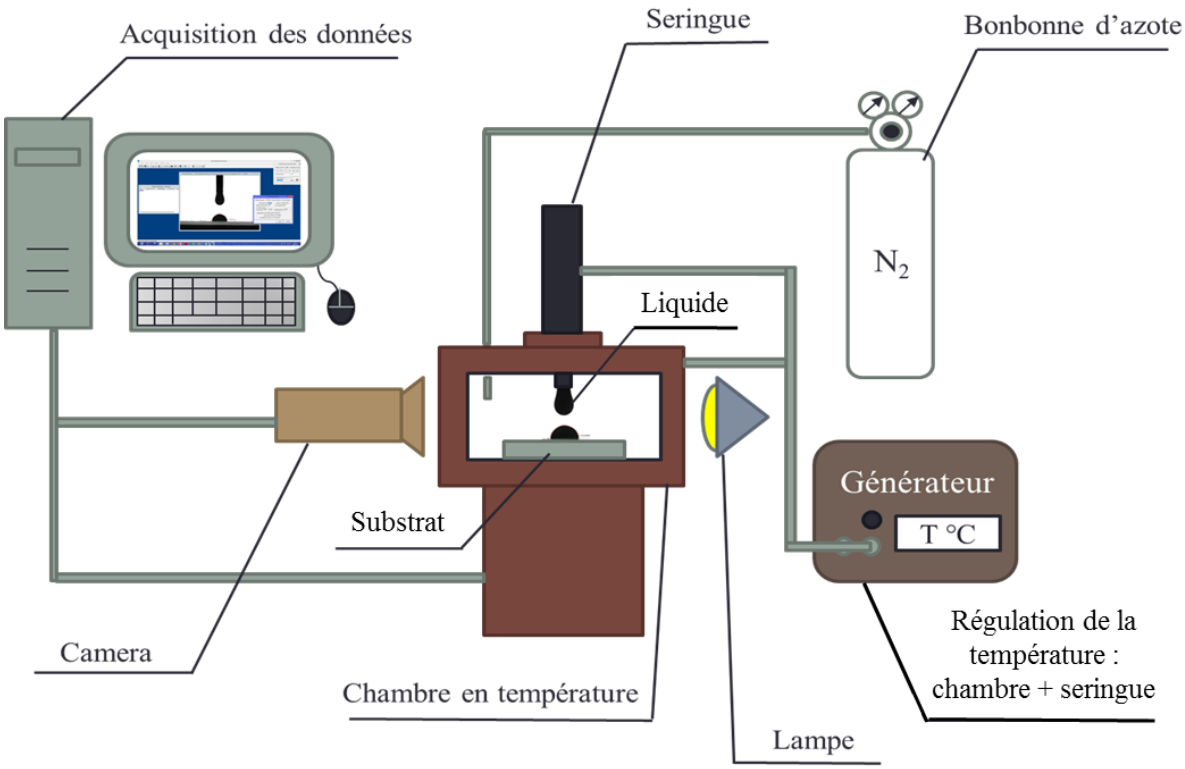


Figure III-1 : Schéma du DSA 100

Le dispositif est équipé d'une chambre dont la température peut être régulée de l'ambiante jusqu'à 400°C et où le dépôt du liquide sur un substrat est effectué.
Une seringue métallique pouvant être portée à des températures élevées (jusqu'à 400°C) est utilisée pour effectuer le dépôt de liquide dans la chambre. Le diamètre de l'aiguille est variable selon la viscosité du liquide testé. En effet, un liquide trop visqueux mettra plus de temps pour s'écouler à travers une aiguille étroite, alors qu'un liquide fluide s'écoulera trop rapidement à travers une aiguille large.
Une chambre à hygrométrie contrôlée pour les mesures à température ambiante permet de travailler à un taux d'humidité relative constant (HR entre 0 et 100%).
L'enceinte de la chambre est balayée par un flux d'azote à débit fixe (0,5 $L.min^{-1}$), afin de garantir une atmosphère inerte et de limiter ainsi les phénomènes d'oxydation des polymères à l'état fondu.
L'acquisition des données se fait par le biais d'un objectif optique et d'une caméra numérique reliée à un ordinateur. L'ensemble permet de prendre des clichés ou d'enregistrer des vidéos des profils des dépôts de gouttes étudiés. Le traitement des données est automatisé sur ordinateur à l'aide du logiciel « DSA 1.92.1.1 ».
Cet appareil permet d'effectuer deux types de mesure afin de caractériser les tensions de surface et les angles de contact des liquides déposés sur les substrats : la mesure suivant la méthode de la goutte pendante pour la caractérisation des tensions de surface liquide/vapeur, et celle suivant la méthode de la goutte posée (détails dans le paragraphe III.4.1.2).

III.3.1.2 Méthode de la goutte pendante

La mesure de tension de surface à l'interface liquide/vapeur par la méthode de la goutte pendante, consiste à laisser s'écouler un liquide à travers une seringue disposée verticalement. Une goutte se forme alors en sortie basse de l'aiguille et est maintenue en équilibre juste avant son décrochage (Figure III-2). Le profil de la goutte est caractérisé selon une méthode développée dans les travaux de Song (Song & Springer, 1996), qui se base sur la théorie générale de Bashforth et Adams, dérivée elle-même de l'équation de Laplace (Bashforth & Adams, 1883).

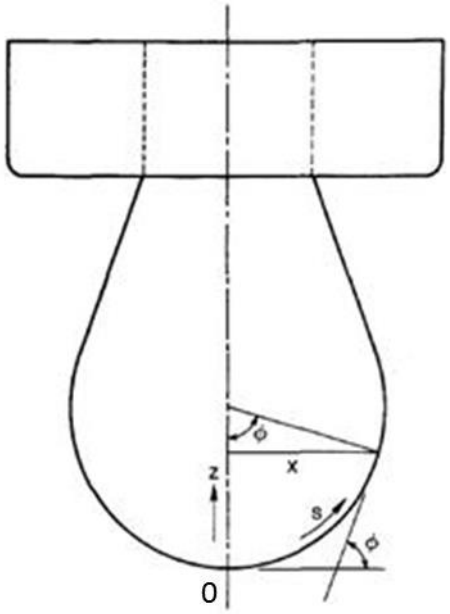


Figure III-2 : Représentation d'une goutte liquide en sortie de capillaire (Song & Springer, 1996)

Lorsque la goutte atteint l'équilibre, sa forme n'est gouvernée que par les forces gravitationnelles et de tension superficielle, et son profil p (x, z, s, ϕ) peut se décrire par :

$$\frac{d\phi}{dS} = \frac{2}{B_f} - Z - \frac{\sin\phi}{X} \qquad \textit{Eq. III-12}$$

Les paramètres S, X et Z sont reliés aux coordonnées x, s et z représentées sur la Figure III-2 par une relation de proportionnalité (Eq. III-13) avec la longueur capillaire κ^{-1}(Eq. I-11).

$$\textit{Avec } x = \kappa^{-1}X\ ;\ s = \kappa^{-1}S\ ;\ z = \kappa^{-1}Z \qquad \textit{Eq. III-13}$$

B_f dans l'Eq. III-12 caractérise le facteur de forme de la goutte (sans unité), dont l'expression au voisinage de l'extrémité du bas de la goutte (point 0 sur la Figure III-2) est :

$$B_f = \frac{1}{\kappa^{-1}k_O} \qquad \textit{Eq. III-14}$$

k_O est un facteur qui est fonction des paramètres géométriques de la Figure III-2égal à $\frac{\sin\Phi}{x}$ par substitution.
Le facteur de forme B_f est déterminé à partir d'un cliché de profil d'une goutte pendante, capturé par la caméra du tensiomètre DSA100 et calculé suivant l'Eq. III-12 par le logiciel DSA 1.92.1.1, selon une procédure d'intégration numérique (méthode de Runge-Kutta) décrite dans les travaux de Song (Song & Springer, 1996). La tension de surface liquide/vapeur γ_{LV} [J.m^{-2}] est ainsi déduite à partir Eq. I-11 et Eq. II-14 :

$$\gamma_{LV} = \frac{\Delta\rho g}{(B_f k_O)^2} \qquad \textit{Eq. III-15}$$

$\Delta\rho = \rho_L - \rho_V$ est la différence entre les masses volumiques du liquide et de l'atmosphère de l'expérience [kg.m^{-3}] et g est l'accélération de la pesanteur terrestre [m.s^{-2}] égale à 9,81 m.s^{-2}.

III.3.1.3 Autres méthodes de mesure

Parmi les autres méthodes de la littérature pour mesurer γ_{LV}, les plus utilisées sont : la méthode de la « lame de Wilhelmy » (Kawanishi, et al., 1969) (Wu, et al., 1999) et celle de « l'anneau de Du Noüy » (Macy, 1935) (Lunkenheimer & Wantke, 1978). Cette dernière consiste à extraire hors d'un liquide une lame ou un anneau. Un rapport d'équilibre entre les forces de gravitation et de tension de surface permet de déduire la tension de surface à l'interface liquide/vapeur du liquide considéré.
La méthode de la « remontée (ou d'ascension) capillaire » est très répandue dans la littérature (Richards & Carver, 1921) (Pucci, et al., 2015) (Teinturier, 2015). Dans cet essai, un tube en verre de faible diamètre est plongé verticalement dans le liquide étudié. Ce dernier remonte progressivement le long du tube par capillarité (dû aux forces de tension de surface) et une moyenne est effectuée sur les angles de contact mesurés à l'avancée et au retrait du liquide sur la surface en verre. Cette moyenne sur les angles conduit enfin au calcul de γ_{LV} selon un rapport d'équilibre entre les forces de gravitation et de tension de surface.
Connaissant l'angle de contact formé par le liquide sur un solide, il est aussi possible de calculer γ_{LV} par deux autres méthodes.
La première méthode mesure la hauteur à l'équilibre du liquide dans un capillaire (loi de Jurin) (Jurin, 1718).
La deuxième est la méthode de Washburn qui consiste à mesurer la cinétique de reprise de masse d'un matériau poreux mis en contact avec le liquide (Washburn, 1921).
D'autres méthodes moins répandues, comme celle de la « pression de bulle » (Bendure, 1971) ou celle de la « goutte tournante » (Hu & Joseph, 1994), sont présentes dans la littérature pour la mesure de la tension de surface à l'interface liquide/vapeur.

III.3.2 Modèles de prédiction

Dans le chapitre suivant, la tension de surface liquide/vapeur sera mesurée en fonction de la température. Ces valeurs seront confrontées à celles obtenues par des modèles empiriques. Plusieurs modèles existent dans la littérature et les plus répandus sont présentés dans ce sous-chapitre afin de discriminer lesquels d'entre eux seront utilisés dans les deux chapitres suivant dans la caractérisation des liquides et polyamides fondus.

III.3.2.1 Comportement général

La grande majorité des travaux sur l'évolution de la tension de surface liquide/vapeur des liquides (Kayser, 1976) (Jasper, 1972), y compris des polymères à l'état fondu (Roe, 1968) (Wu, 1974) (Park, et al., 2006), met en évidence que γ_{LV} décroît linéairement avec l'augmentation de la température (Eq. III-16) :

$$\gamma_{LV} = a - bT \qquad \textit{Eq. III-16}$$

avec deux paramètres a et b positifs et propres aux liquides considérés.
Ce comportement linéaire peut être expliqué par le fait qu'une élévation de la température d'un liquide engendre une augmentation de l'énergie cinétique des atomes et des distances interatomiques. Chaque liaison perd alors en intensité et la matière devient moins cohésive.
Comme la tension de surface à l'interface liquide/vapeur est proportionnelle à l'énergie de cohésion globale, telle que définie dans le paragraphe III.2.3.3 (Hansen, 2004) (Eq. III-11), la décroissance de γ_{LV} avec l'augmentation de la température est donc cohérente.

III.3.2.2 Relation d'Eötvös

La règle d'Eötvös (Eötvös, 1886) (Pászli & László, 2007) fut parmi les premières proposées pour modéliser le comportement de la tension de surface liquide/vapeur en fonction de la température (exprimée en Kelvins). Cette relation fut établie principalement à partir d'une approche thermodynamique sur des solvants et fut corrigée par Ramsay et Shield quelques années plus tard (Ramsay, 1893) (Sharma & Sharma, 1977). Elle met en équation certaines caractéristiques du liquide telles que sa masse molaire M_{mol} (g.mol^{-1}), sa masse volumique ρ_L [g.m^{-3}] et sa température critique T_C (en K). La loi d'Eötvös s'exprime par :

$$\gamma_{LV}(T) = \left(\frac{M_{mol}}{\Delta\rho}\right)^{-2/3} C_E(T_C - T - 6) \qquad \textit{Eq. III-17}$$

avec :
C_E : Constante d'Eötvös égale à 2.10^{-7} J.K^{-1}.mol$^{-2/3}$ (Ben Abdelwahed, 2011) (dont la valeur peut varier pour certains liquides)
$\Delta\rho = \rho_L - \rho_V$ [kg.m^{-3}].

La température critique T_C d'un liquide est généralement supérieure à sa température d'ébullition $T_{éb}$. Elle correspond au moment où l'interface liquide/vapeur peut disparaitre, c'est-à-dire au moment où $\gamma_{LV}(T_C) = 0$. Elle dépend directement des interactions moléculaires. Le cas échéant, elle dépend de la masse moléculaire des polymères.
Parmi les méthodes existantes pour calculer T_C, celle de Joback (Joback & Reid, 1987), dérivé de la méthode de Lydersen (Lydersen, 1955), permet d'évaluer les principales températures de changement d'état du liquide (T_f, $T_{éb}$, T_C) à partir de sa structure chimique. Chaque groupement fonctionnel possède une contribution propre à chaque température de transition d'état, qui varie selon la nature des atomes et des liaisons dont il est constitué (Constantinou & Gani, 1994). La température critique se calcule donc en décomposant le liquide en plusieurs groupements fonctionnels et en additionnant les contributions (propres à T_c) de chacun.

III.3.2.3 Simplification de la loi en température

Bien que la règle d'Eötvös ait été beaucoup utilisée dans l'estimation des tensions de surface de liquides en température, ses prédictions ne correspondent pas toujours aux valeurs expérimentales mesurées. Ainsi, certains auteurs proposent d'ajuster la constante C_E (Eq. III-17) en fonction du liquide étudié (Palit, 1956) (Berg, 2010).
Dans la même optique de modélisation de la tension de surface à l'interface liquide/vapeur en fonction de la température, Guggenheim a établi une relation empirique (Guggenheim, 1945) plus simple que celle d'Eötvös, faisant intervenir la température critique du liquide T_c (en °C) :

$$\gamma_{LV}(T) = \gamma_{LV}(0)\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1+r} \qquad \textit{Eq. III-18}$$

avec : $\gamma_L(0)$ la tension de surface du liquide mesurée à 0°K [J.m^{-2}] et r une constante empirique égale à 2/9.

III.3.2.4 Théorie du Parachor

Quelques années avant Guggenheim, Macleod (Macleod, 1923) s'affranchit de la température critique (T_c) et établit une relation empirique de la tension de surface à l'interface liquide/vapeur pour des liquides purs, selon une relation de proportionnalité avec la différence de masses volumiques entre les deux phases $\Delta\rho$:

$${\gamma_{LV}}^{1/4} = C_M(\rho_L - \rho_V) \qquad \textit{Eq. III-19}$$

avec : C_M, constante propre au liquide considéré [m^3.g^{-1}.(J.m^{-2})$^{1/4}$].
Dans l'approximation où ρ_V subit peu de variation avec la température et est très petit devant ρ_L, l'évolution de la masse volumique du liquide avec la variation de la température permet de calculer γ_{LV} à différentes températures par la relation :

$$\gamma_{LV}(T_2) = \gamma_{LV}(T_1)\left(\frac{\rho_L(T_2)}{\rho_L(T_1)}\right)^4 \qquad \textit{Eq. III-20}$$

En connaissant la dépendance de ρ_L à la température, et en mesurant la tension de surface liquide/vapeur à une température T_1 donnée, γ_{LV} peut être déduite aux différentes températures.

Par la suite, Sugden (Sugden, 1924) a précisé la constante C_M en fonction de la masse molaire du liquide M_{mol} [g.mol^{-1}] et d'un paramètre P_a [m^3.g^{-1}.(J.m^{-2})$^{1/n}$] appelé le « parachor » qui est fonction de la structure moléculaire du liquide considéré.
Sugden définit le parachor comme un paramètre analytique qui « pourrait refléter certaines propriétés physiques propres à chaque entité » et qui est déterminé à partir du volume moléculaire de façon empirique. L'Eq. III-19 est ainsi remplacée par :

$$\gamma_{LV}{}^{1/n} = \frac{P_a}{M_{mol}}(\rho_L - \rho_V) \qquad \textit{Eq. III-21}$$

avec : *n*, un paramètre qui prend différentes valeurs suivant les auteurs.
Weinaug et al. (Weinaug & Katz, 1943) conserve la valeur $n = 4$ énoncée dans un premier temps par Macleod dans son équation (Eq. III-19), alors que Guggenheim (Blas, et al., 2012) attribue une valeur plus faible de $n = 11/3$ de même que Zuo et al. (Zuo & Erling, 1997) qui utilisent la relation de Sugden avec $n = 3{,}55 - 3{,}66$, pour une meilleure concordance avec leurs valeurs expérimentales.
En ce qui concerne le parachor P_a, ce dernier prend des valeurs précises en fonction des atomes et des liaisons chimiques présentes dans la structure moléculaire du liquide considéré.
Certains auteurs lui ont donné un sens physique avec des contributions spécifiques à chaque atome et chaque type de liaison interatomique. Ces dernières peuvent s'estimer suivant des relations à plusieurs paramètres en fonction du rayon de giration atomique ou du volume moléculaire (Harlacher & Braun, 1970) (Reid, et al., 1988). Cependant, les valeurs utilisées dans le calcul du parachor d'un atome ou d'une double-liaison interatomique varient selon les auteurs. La suite des travaux va se baser sur la table unique suivante (Tableau III-3) correspondant aux valeurs les plus utilisées dans la littérature (Sugden, 1924) (Meissnerr & Redding, 1942) (Hála, et al., 1967) (Sinnott, 1983).
Le parachor exprimé en $[\mathrm{cm}^3.\mathrm{mol}^{-1}][\mathrm{erg.cm}^{-2}]^{1/4}$ est noté, par la suite, en unité [S.I.] et se calcule à partir de la somme des contributions de tous les éléments qui composent la structure chimique de base du liquide considéré. Les liaisons simples (covalentes) possèdent une contribution au parachor nulle.

Atome ou liaison	Contribution au parachor [S. I.]
O	20,0
C	4,8
H	17,1
N	12,5
Si	25,0
F	25,7
I (*)	91,0
Br	68,0
Double liaison	23,2

Tableau III-3 : Contributions au parachor des différents atomes et liaisons considérés pour l'étude

(*) : La contribution au parachor de l'atome d'Iode (I), correspond à celle figurant dans les travaux de Vogel (Vogel, 1948). Elle sera ensuite la mieux adaptée à la suite des travaux, notamment sur l'évaluation de la tension de surface du diiodométhane.

Bien que le parachor soit controversé dans la littérature en raison de son manque de fondements théoriques et d'explication physique, ce dernier est utilisé dans de nombreux travaux car il permet de prédire la tension de surface de liquides avec une précision relativement satisfaisante dans la plupart des cas (Fanchi, 1990) (Gharagheizi, et al., 2011). Les modèles associés au parachor feront l'objet d'une étude dans les chapitres IV et V dans la prédiction des tensions de surface de liquides modèles et du polyamide fondu.

III.3.2.5 Discussion du cas des polymères

Les polymères se différencient des liquides « classiques » (liquides courants définis comme « modèles » dans la suite des travaux) par leurs structures, leurs masses et leurs longueurs de chaînes généralement bien plus importantes. La structure chimique du polymère, plus complexe, est constituée d'un grand nombre de monomères qui se répète « n » fois, tandis que la structure du liquide est composée d'une seule et unique séquence et de molécules beaucoup plus courtes.
Ainsi, les modèles exposés dans la partie précédente sont adaptés à l'étude de la tension de surface de liquides dont le comportement, au voisinage de l'interface, se différencie de celui des polymères dans le fondu.
En effet, les polymères possèdent une structure macromoléculaire et le mouvement des macromolécules est coopératif. Il en découle que leur comportement au voisinage d'une interface et leur étalement sur un solide se différencient des liquides modèles, comme cela a pu être constaté dans la plupart des travaux sur le mouillage des polymères (Wu, 1973) (de Gennes, 1985) (Tomasetti, et al., 1998).
De manière générale, et exception faite de quelques oligomères ou polymères à très courtes chaînes comme la paraffine, l'énergie thermique transmise à un polymère pour le porter à

ébullition est supérieure à l'énergie nécessaire pour initier les réactions de dépolymérisation caractéristiques de leur dégradation thermique.
Par conséquent, les concepts de température d'ébullition et de température critique n'ont pas de sens chez les polymères.
Ainsi, les lois énoncées précédemment comme celles d'Eötvös (Eq. III-17) ou Guggenheim (Eq. III-18) qui font intervenir T_c, ne s'appliquent aux polymères qu'en assimilant la température critique à une température virtuelle. Le modèle du parachor étant établi pour un monomère, la longueur de chaîne n'est pas prise en compte (Le Grand & Gaines, 1969). Cette approche est en contradiction avec les mesures expérimentales qui mettent en évidence une augmentation de la tension de surface avec la masse moléculaire. Ceci est rapporté dans de nombreux travaux (Wu, 1974) (Demarquette, et al., 2000) (Moreira, et al., 2003) (Sauer & Dee, 2002) sur les polymères, mais également sur les alcanes (Queimada, et al., 2001) et les perfluoroalcanes (Hernandez & Dominguez, 2014).
De même, les lois comme celles d'Eötvös ou de Sugden/Macleod (Eq. III-17 et Eq. III-21) supposent que pour des masses importantes, voire infinies, les tensions de surface liquide/vapeur tendent vers 0, ce qui n'est pas en adéquation avec les résultats expérimentaux non plus. Le parachor P_a tel que défini par Sugden n'est donc pas applicable dans l'estimation des tensions de surface de polymères fondus.
Cependant les travaux entrepris aux chapitre V sur la modélisation de γ_{LV} du PA 6,6 en température va se baser sur cette théorie en utilisant un parachor « spécifique » qui sera détaillé dans le paragraphe V.4.1.

III.3.2.6 Modèles adaptés aux polymères

Le Grand et Gaines (Le Grand & Gaines, 1969), Wu (Wu, 1974), ainsi que Poser et Sanchez (Poser & Sanchez, 1979) ont orienté leurs travaux sur des modèles satisfaisant à la fois la prédiction de la tension de surface de liquides purs et des polymères à l'état fondu.
Parmi les modèles élaborés par ces auteurs, nous en proposons quelques-uns dans ce manuscrit au chapitre IV sur la modélisation du mouillage des différents PA 6,6, qui sont basés sur la relation semi-empirique de Le Grand et Gaines suivante :

$$\gamma_{LV} = \gamma_\infty - \frac{K_e}{\bar{M}_n{}^{2/3}} \qquad \textit{Eq. III-22}$$

Dans cette expression $\bar{M}_n$ est la masse macromoléculaire (en nombre) du polymère fondu ou de l'hydrocarbure [g.mol^{-1}] ; K_e est un facteur positif qui est fonction de la température et de la nature du liquide ou du polymère considéré, il est exprimé en [J.m^{-2}].[g.mol^{-1}]$^{2/3}$;
γ_∞ est la tension de surface à l'interface liquide/vapeur pour un liquide ou un polymère fondu de masse moléculaire infinie, elle est exprimée en [J.m^{-2}]. Comme K_e K_e, γ_∞ est un facteur qui est fonction de la température et de la nature du liquide ou du polymère considéré.

Cette relation semble satisfaisante pour décrire le comportement de la plupart des polymères (Wu, 1974) (Demarquette, et al., 2000) (Moreira, et al., 2003) et hydrocarbures (Queimada, et

al., 2001) reportés dans la littérature. Cependant, les deux facteurs K_e et γ_∞ restent encore à définir pour envisager de généraliser cette relation.

Des études sur les hydrocarbures purs (Romero-Martinez, et al., 2000) ont permis de proposer des expressions K_e et γ_∞ en fonction de la température T et de la température critique T_c, qui sont adaptées pour certaines familles d'alcanes et d'alcènes.
D'autres auteurs (Moreira, et al., 2003) s'interrogent sur la valeur exacte de l'exposant associé à $\overline{M}_n$ dans Eq. III-22 où les valeurs γ_{LV} mesurées sur différentes formulations de polystyrène (PS) coïncident davantage avec celles calculées à partir du modèle de Le Grand & Gaines pour des puissances n=1 ou n=1/2.

Néanmoins ces travaux de modélisation mettent en évidence que la tension de surface à l'interface liquide/solide ou polymère fondu /solide dépend essentiellement de trois paramètres : la température, la masse molaire (ou moléculaire dans le cas des polymères) et la « nature chimique ». Cette dernière reste encore à définir.

III.3.2.7 Autres modèles en température

Parmi les autres modèles qui ne seront pas utilisés dans la suite des travaux mais que nous présentons brièvement ici, il y a des théories plus récentes issues d'approches thermodynamiques qui peuvent être divisées en deux catégories :
- une basée sur la théorie du « gradient quadratique » et développée par Cahn-Hilliard (Cahn & Hilliard, 1958) qui corrèle la tension de surface et le profil carré du gradient de densité de surface (Dee & Sauer, 1995) (Dee & Sauer, 1998) ;
- une autre qui s'appuie sur une équation d'état et qui est issue de la théorie de Flory, Orwoll et Vrij (FOV) (Flory, et al., 1964). Elle est utilisée dans les travaux de Roe (Roe, 1966) ou Patterson et Rastogi (Patterson & Rastogi, 1970) pour décrire la diminution de la tension de surface liquide/vapeur lors d'une montée en température. Cette approche repose sur l'introduction d'une tension de surface « réduite » $\tilde{\gamma}$ [J.m^{-2}] qui s'exprime par :

$$\tilde{\gamma} = \frac{\gamma}{\gamma^*} = \frac{\gamma}{(k_B/\alpha_P)^{1/3}\,\beta_T^{\,2/3}} \qquad \textit{Eq. III-23}$$

Où la tension de surface γ [J.m^{-2}] est réduite par un facteur γ^* (sans dimension) appelé paramètre de réduction de la tension de surface, et qui s'exprime en fonction de la constante de Boltzmann k_B [J.K^{-1}], du coefficient de dilatation thermique isobare α_P [°C^{-1}] et du coefficient de compressibilité isotherme β_T [Pa^{-1}].
Par la suite, Dee et Sauer (Dee & Sauer, 1998) ont repris cette expression en remplaçant les coefficients de dilatation thermique α_P et de compressibilité β_T par les paramètres de réduction de la pression P^* et de la température T^*, propres aux liquides ou aux polymères considérés et qui peuvent être mesurés à l'aide d'un dispositif PVT. L'expression de l'Eq. III-23 devient alors :

$$\tilde{\gamma} = \frac{\gamma}{\gamma^*} = \frac{\gamma}{{P^*}^{2/3}\,{T^*}^{1/3}\,(c_m k_B)^{1/3}} \qquad \textit{Eq. III-24}$$

avec : c_m un paramètre (sans unité) associé à l'arrangement moléculaire du liquide ou du polymère fondu considéré.

Ces deux dernières approches thermodynamiques de prédiction de γ en fonction de la température peuvent présenter des résultats précis et proches des valeurs expérimentales. Cependant, leur utilisation nécessite néanmoins la connaissance de nombreux paramètres intrinsèques propres aux liquides ou aux polymères qui ne sont mesurables qu'avec un équipement spécifique et requièrent au préalable une mesure de γ_{LV} à une température donnée. De plus, les résultats théoriques sur les polyamides présentent toujours des écarts par rapport aux mesures, ce qui pourrait être une conséquence immédiate de la présence de liaisons hydrogènes dans ce polymère, liaisons non prises en compte dans le modèle FOV initialement mis en place pour des alcanes à longues chaînes (Sauer & Dee, 2002).

Dans le chapitre V, nous chercherons à développer un modèle de prédiction de $\gamma_{LV} = f(T)$ adapté aux polymères dans l'état fondu qui utilise des paramètres physiques « simples » à connaître au préalable, comme la masse volumique ou la masse moléculaire par exemple.

III.4 Caractérisation des énergies de surface à l'interface solide/vapeur

Contrairement aux mesures de la tension de surface des liquides, présentées dans le paragraphe III.3.1, la tension de surface à l'interface substrat lisse /vapeur ne peut souvent pas se mesurer sans passer par l'intermédiaire de dépôt de liquide dont la tension de surface est connue. La méthode utilisée ici comprend deux étapes : la première procède par la mesure de l'angle de contact entre le substrat lisse et des liquides dits « modèles » ; la seconde est basée sur le calcul de γ_{SV} à l'aide de différentes approches issues de la littérature. Cette dernière partie va permettre de présenter les différentes méthodes de calcul qui existent dans la littérature afin de pouvoir mieux appréhender la caractérisation de l'énergie de surface du verre en température et les mécanismes d'étalement d'un solide par un liquide.
Les mesures qui vont suivre dans les deux prochains chapitres vont se focaliser sur le mouillage des liquides modèles et du polyamide fondu sur une lame de verre et non directement sur une fibre de verre. Deux raisons sont à l'origine de ce choix :

- la première est qu'une fibre possède de nombreuses petites hétérogénéités en surface en raison du traitement (coating) apposé lors de son tissage, qui vont venir perturber la mesure des angles de contact. La lame de verre constitue alors un système modèle.
- La seconde est que l'étude entre ces deux substrats de géométries différentes est extrapolable, à la condition que la fibre et la lame de verre possèdent un état de surface « équivalent » en termes de rugosité et d'énergie de surface γ_{SV}.

Dans ce dernier cas, il convient donc de mesurer la rugosité de la lame de verre à travers des observations AFM, et de caractériser son énergie de surface grâce à une méthode appropriée parmi celles qui existent.

III.4.1 Démarche entreprise pour la caractérisation de γ_{SV}

III.4.1.1 Hypothèses de départ

Les hypothèses de travail sont que les substrats à caractériser sont lisses, sans aucune hétérogénéité en surface (rugosité très faible, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres au maximum) et qu'elles ne réagissent pas avec le liquide de dépôt lors des mesures, comme un substrat de polymère qui peut être dissout par un solvant, par exemple. Il est donc nécessaire d'effectuer un traitement de nettoyage et/ou de polissage adapté au solide étudié.
Les gouttes de liquide déposées doivent être sphériques et indéformables (nombres de Bond et Weber inférieurs à 1). Chaque mesure nécessite un contrôle de la température, de l'humidité relative ainsi que de l'atmosphère de travail car des variations de ces paramètres extrinsèques peuvent influer sur la mesure.

III.4.1.2 Méthode de la goutte posée

Les mesures d'angle de contact en régime statique θ_e sont faites à l'aide d'un tensiomètre type DSA100 (Figure III-1) par la méthode de la goutte posée. Elle consiste à déposer une goutte de liquide, de tension de surface γ_{LV} connue, à l'aide d'une seringue positionnée verticalement au-dessus du substrat étudié. Une fois que la goutte entre dans un état statique ou quasi-statique au niveau de son étalement sur le substrat, l'angle de contact θ_e que forme le solide et la goutte (Figure I-7) est calculé avec la méthode de la tangente, grâce au logiciel DSA 1.92.1.1. Il est à noter que la méthode de calcul de l'angle utilisée et le type de nettoyage appliqué au substrat ont une influence non négligeable sur la valeur de θ_e mesurée. Une étude est présentée dans l'annexe n°2 sur l'influence que peuvent avoir différents nettoyages appliqués à la lame de verre, ainsi que la méthode utilisée par le logiciel DSA 1.92.1.1 pour l'évaluation de l'angle de contact.
L'énergie de surface à l'interface solide/vapeur γ_{SV} est ensuite déterminée à partir de différentes méthodes d'identification issues de la littérature, qui se basent toutes sur un système d'équations faisant intervenir les grandeurs $cos\,\theta_e$,γ_{LV} et γ_{SV}. Ainsi, la connaissance de deux de ces paramètres permet de déduire le troisième à partir d'outils mathématiques ou de méthodes précises selon le modèle d'identification utilisé.
Ci-après, nous présentons et discutons des trois catégories principales qui existent sur les modèles d'identification de γ_{SV}, à savoir :

- les équations d'état ;
- l'approche polaire-dispersive ;
- l'approche acide-base.

III.4.2 Les équations d'état

Les méthodes d'identification par les équations d'état sont des lois simples à trois variables $cos\ \theta_e, \gamma_{LV}\ et\ \gamma_{SV}$ où la tension de surface à l'interface solide/vapeur est déterminée directement à partir de la connaissance de l'angle de contact et de la tension de surface γ_{LV} du liquide étalé sur le substrat. (Berthelot, 1898) (Bouteau, 2007) (Li & Neumann, 1992) (Kwok & Neumann, 1999)

III.4.2.1 De Berthelot à Neumann

Un des premiers modèles proposés pour le calcul de l'énergie de surface d'un solide est l'approche de Berthelot. Elle fait intervenir une moyenne géométrique de l'énergie de cohésion du solide γ_{SV} et celui du liquide γ_{LV}, et combine la théorie des forces dispersives appliquée aux interactions de London à la relation de Young (Eq. III-8), pour donner une approximation de l'expression de $\cos\theta_e$:

$$cos\ \theta_e = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}} \qquad \textit{Eq. III-25}$$

L'approche de Berthelot donne des résultats répétables pour des liquides à faible tension de surface, c'est-à-dire pour lesquels les forces dispersives sont effectivement prédominantes. En revanche, pour des liquides dont la tension de surface est élevée (comme l'eau par exemple dont la valeur de γ_{LV} est proche de 72-73 mJ.m^{-2} à 25°C), il est relevé une variation de la tension de surface du solide mesuré (Spelt & Neumann, 1987), par rapport à des liquides avec un γ_{LV} plus faible. Pour prendre en compte ce comportement, mais surtout pour des considérations purement thermodynamiques (écriture des équations de Gibbs Duhem pour chacune des interfaces), une équation d'état plus générale peut être écrite sous la forme :

$$\gamma_{SL} = f(\gamma_{LV}, \gamma_{SV}) \qquad \textit{Eq. III-26}$$

Aucune solution analytique ne satisfait a priori cette équation d'état. Les solutions proposées apparaissent plutôt sous la forme d'un jeu de données ou d'une courbe maîtresse.

Afin d'améliorer l'approche de Berthelot, Girifalco et Good ont proposé de pondérer l'équation III-25 en introduisant un facteur de correction φ (Girifalco & Good, 1957) :

$$cos\ \theta_e = -1 + 2\ \varphi\sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}} \qquad \textit{Eq. III-27}$$

Li et Neumann (Li & Neumann, 1992) proposent une expression de φ sous la forme d'une fonction exponentielle, suite à une étude statistique menée sur les valeurs de γ_{SV} pour diverses surfaces de polymère caractérisées avec l'approche thermodynamique de Van Oss, Chaudhury et Good (Van Oss, et al., 1989).

III.4.2.2 Discussions sur les équations d'état

Les équations d'état proposent une manière simple de caractériser l'énergie de surface γ_{SV} d'un substrat lisse par la simple connaissance de la tension de surface liquide/vapeur γ_{LV} du liquide et de l'angle de contact à l'équilibre θ_e du dépôt. Cependant ces approches ont été développées en grande majorité à partir de surfaces de polymères et sont très peu utilisées dans la littérature pour la caractérisation de substrats lisses de natures différentes, tels que les céramiques, métaux ou lames de verre. Comme abordé précédemment au paragraphe III.2.3.1, il apparait que la tension de surface γ résulte de la somme de toutes les interactions qui surviennent à l'interface (interatomique, intermoléculaires, acide-base, etc.). Par conséquent, son comportement ne peut être résumé en un seul paramètre et γ (pour le liquide et le solide) nécessite d'être décomposé en plusieurs composantes associées aux interactions prédominantes.

III.4.3 Les approches à plusieurs composantes

III.4.3.1 L'approche polaire-dispersive

Ces dernières, initié par Fowkes (Fowkes, 1964), font intervenir une décomposition des tensions de surface à l'interface liquide/vapeur γ_{LV} et solide/vapeur γ_{SV} en deux composantes : une composante dite « dispersive » γ^d et une composante « non-dispersive » γ^{nd}.
La décomposition de la tension de surface est faite en fonction des différentes interactions interatomiques et intermoléculaires qui se déroule à l'interface et qui sont présentées au paragraphe III.2.3.1 (Eq. III-6).
γ^d correspond à la composante associée aux interactions intermoléculaires de type London qui sont omniprésentes dans la matière, tandis que γ^{nd} est la somme de toutes les composantes associées aux autres interactions (Debye, Keesom, hydrogène, etc.) (Fowkes, 1964) (Schultz, et al., 1989) (Lamure, 2013).
Les tensions de surface de la phase solide et de la phase liquide sont exprimées en $J.m^{-2}$:

$$\gamma = \gamma^{nd} + \gamma^d \qquad \textit{Eq. III-28}$$

Le bilan sur les énergies d'adhésion lors du dépôt d'un liquide L sur un solide S en équilibre avec la phase vapeur V, conduit ainsi à la relation de Good-Girifalco-Fowkes (Good & Girifalco, 1960) (Fowkes, 1964) (Good & Girifalco, 1964) suivante :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\left(\gamma_{LV}^d + \gamma_{SV}^d\right)} + W_{SL}^{nd} \qquad \textit{Eq. III-29}$$

Dans leurs travaux, Owens et Wendt (Owens & Wendt, 1969) substituent une composante polaire γ^p à la composante non-dispersive γ^{nd} :

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \qquad \textit{Eq. III-30}$$

Ces deux auteurs effectuent ensuite une moyenne quadratique sur le bilan des énergies d'adhésion établi dans l'Eq. III-29, et obtiennent avec l'équation de Young (Eq. III-8) :

$$\gamma_{LV}(1 + cos\,\theta_e) = 2\sqrt{(\gamma_{LV}^d \gamma_{SV}^d)} + 2\sqrt{(\gamma_{LV}^p \gamma_{SV}^p)} \qquad \textit{Eq. III-31}$$

Afin de résoudre cette équation à deux inconnues (γ_{SV}^d, γ_{SV}^p) pour accéder à γ_{SV} et ses composantes, il est nécessaire d'utiliser au moins deux liquides « modèles » dont les tensions de surface γ_{LV} sont connues, ainsi que les composantes polaires et dispersives. La méthode pour déterminer expérimentalement γ_{LV}^d et γ_{LV}^p d'un liquide modèle à différentes températures est détaillée dans le chapitre III.
L'équation d'Owens-Wendt se résoud suivant la méthode de la droite ou selon une approche matricielle (Żenkiewicz, 2007) (Re, 2012) (Teinturier, 2015).

III.4.3.2 L'approche acide-base

La notion d'acido-basicité, comme définie par Lewis (Lewis & Randall, 1923), repose sur la capacité d'une espèce à donner ou à capter des électrons d'une seconde espèce. La mise en commun de ces électrons permet de mieux respecter la règle de Hund et de stabiliser les orbitales atomiques de l'ordre le plus élevé des deux espèces. La définition de Lewis est assez générale et porte sur les espèces ayant une lacune électronique (acide) ou sur celles susceptibles de partager des électrons provenant de doublets non liants ou d'électrons célibataires (base). A l'interface solide/liquide, les interactions acide-base caractérisent cet échange de charge à travers la composante γ^{AB} de la tension de surface.
Les approches acido-basiques de l'état de l'interface sont déterminées à partir d'une considération purement thermodynamique introduite par Van Oss (Van Oss, et al., 1989). Cette théorie repose sur la décomposition de la tension de surface en trois composantes corrélées aux deux proposées dans les travaux de Fowkes (Fowkes, 1964).
La composante dispersive γ^d est intégrée dans une composante plus globale notée γ^{LW}(Lifshitz-Van der Waals) qui correspond aux contributions de toutes les interactions de Van der Waals (London, Keesom et Debye) (Tableau III-2) survenant à l'interface. La composante non-dispersive γ^{nd} est remplacée par la composante acide-base γ^{AB}. Cette dernière, représentative des liaisons hydrogène, regroupe tous les échanges électroniques entre les orbitales moléculaires de deux molécules (Sénécot, 2002).
La tension de surface totale s'exprime ainsi dans l'approche acide-base comme :

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \qquad \textit{Eq. III-32}$$

Dans la pratique, la composante γ^{LW} peut être approximée par la composante dispersive au sens de Fowkes ($\gamma^{LW} \sim \gamma^d$). γ^{AB} se décompose à son tour en un produit de deux composantes : une acide γ^+ et l'autre basique γ^- suivant :

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{(\gamma^+\gamma^-)} \qquad \textit{Eq. III-33}$$

Cette relation traduit le caractère bipolaire de substances comme l'eau, qui sont à la fois acides et basiques. Pour des substances monopolaires (qui n'auraient qu'un caractère acide ou qu'un caractère basique) ou apolaires, il advient alors que $\gamma^{AB} = 0$ (Joud & Barthés-Labrouss, 2015). La relation de Good-Van Oss (Van Oss, et al., 1989) est définie, comme pour celle d'Owens-Wendt (Eq. III-31), en fonction de ses composantes et selon la moyenne quadratique sur les énergies d'adhésion (Eq. III-29) par :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - 2[\sqrt{(\gamma_{LV}^{LW}\gamma_{SV}^{LW})} + \sqrt{(\gamma_{LV}^{-}\gamma_{SV}^{+})} + \sqrt{(\gamma_{LV}^{+}\gamma_{SV}^{-})}] \qquad \textit{Eq. III-34}$$

Cette dernière, couplée à la relation de Young (Eq. III-8), devient :

$$\gamma_{LV}(1 + cos\,\theta_e) = 2[\sqrt{(\gamma_{LV}^{LW}\gamma_{SV}^{LW})} + \sqrt{(\gamma_{LV}^{-}\gamma_{SV}^{+})} + \sqrt{(\gamma_{LV}^{+}\gamma_{SV}^{-})}] \qquad \textit{Eq. III-35}$$

La méthode de Van Oss à trois composantes nécessite au moins trois liquides modèles dont les composantes de la tension de surface sont connues, pour déterminer celles de γ_{SV}.
La résolution de l'Eq. III-35 a été faite dans ces travaux selon une approche matricielle proposée par Della Volpe (Della Volpe, et al., 2004) et à l'aide du logiciel Surften 4.3 ou à partir du site de résolution en ligne Devolmac (http://devolmac.ing.unitn.it:8080/).
L'utilisation des approches acide-base est particulièrement répandue dans le domaine de la biologie.

III.4.3.3 Discussions sur les approches à plusieurs composantes

Bien que leurs utilisations soient très fréquentes dans la littérature, les approches d'Owens-Wendt (Eq. III-31) et de Van-Oss (Eq. III-35) peuvent être controversées en raison de leurs expressions qui ont été établies de façon semi-empirique et qui ne possèdent pas de bases théoriques robustes.

Toutefois, l'approche polaire-dispersive reste plus critiquée que l'approche acide-base (Mittal, 2000) (Della Volpe, et al., 2004) (Van Oss, 2006). La décomposition de la tension de surface en une composante dispersive (somme des interactions intermoléculaires de Keesom, Debye, acide-base, etc.) et une composante dispersive (interaction de London uniquement), bien que simplificatrice, génère une dévalorisation de certaines interactions en surface. En effet, Les interactions électrostatiques entre les dipôles permanents, ainsi que les interactions acide-base s'annulent lorsque deux composantes du même signe sont multipliées entre elles (exemple : $\gamma_{LV}^{+}\gamma_{SV}^{+} = 0$ et $\gamma_{LV}^{-}\gamma_{SV}^{-} = 0$). L'expression établie par Owens-Wendt (Eq. III-31) néglige ainsi ces effets « opposés » et engendre une perte d'informations lors de la caractérisation de l'énergie de surface.

A partir de ce point de vue, l'expression de Van-Oss est plus précise que celle d'Owens-Wendt compte tenu du fait que sa décomposition en trois composantes offre un meilleur équilibre ainsi qu'une meilleure valorisation des énergies de surface des liquides et des solides.

En revanche, l'approximation faite sur les valeurs des composantes de Lifshitz-VdW et acide-base de la tension de surface des liquides utilisés pour la caractérisation, varie suivant les auteurs pour un même liquide. Par exemple, pour l'eau à la température ambiante ($T_{amb} \cong 25°C$), Van Oss, Chaudury et Good proposent un couple de composantes acide-base de mêmes valeurs $\gamma_{LV}^{+} = \gamma_{LV}^{-} = 25{,}5$ mJ.m^{-2} (Van Oss, et al., 1989) qui se distinguent de celles admises par Della Volpe et Siboni (Della Volpe, et al., 2004) qui les estiment à $\gamma_{LV}^{+} = 48{,}5$ mJ.m^{-2} et $\gamma_{LV}^{-} = 11{,}8$ mJ.m^{-2}, ou encore de celles proposées par Lee (Lee, 1999) égales à $\gamma_{LV}^{+} = 34{,}2$ mJ.m^{-2} et $\gamma_{LV}^{-} = 19{,}0$ mJ.m^{-2}. De plus, l'étude du comportement de l'énergie de surface γ_{SV} et de ses composantes ne peut être réalisée avec l'approche de Van Oss pour des températures plus élevées que T_{amb}, étant donné qu'en règle générale, la variation des valeurs des composantes acide-base avec l'élévation de la température n'est pas établie.
En revanche, l'approche d'Owens-Wendt à deux composantes permet de caractériser les énergies de surface d'un substrat à différentes températures à partir d'une méthode spécifique utilisée dans les travaux de Schmitt et al. (Schmitt, et al., 1988) (présentée au paragraphe IV.3.3 du chapitre suivant).

L'approche polaire-dispersive (III.4.3.1) est donc retenue dans la caractérisation de la lame de verre qui sera entreprise dans le chapitre IV, et comparée aux résultats issus de la littérature sur la fibre de verre.

III.4.3.4 Incertitude liée aux liquides utilisés

Les liquides généralement utilisés pour la caractérisation des énergies de surfaces γ_{SV} par les approches acide-base et polaire-dispersives sont au nombre de deux, trois ou quatre (appelés respectivement diptyque, triptyque, quadriptyque) et doivent être choisis avec précaution.
En effet, leur nature ainsi que la quantité utilisée ont une influence non négligeable sur les valeurs mesurées à partir des approches à plusieurs composantes, comme cela a pu être constaté dans différents travaux (Della Volpe, et al., 2004) (Hejda, et al., 2010) (Bahramian, 2012). Chaque liquide doit répondre à des critères spécifiques selon la valeur de ses composantes γ_{LV}^{+}, γ_{LV}^{-}, $\gamma_{LV}^{\mathrm{LW}}$ ou γ_{LV}^{p} et γ_{LV}^{d}.
Pour une valorisation optimale des composantes de l'énergie de surface γ_{SV}, la mesure nécessite d'être faite avec des liquides qui possèdent chacun des contributions différentes au niveau des composantes polaire-dispersives ou acide-base-Lifshitz Van der Waals. L'aptitude d'un liquide à être utilisé dans la caractérisation d'un substrat va être évaluée en fonction des proportions des composantes dispersive γ_{LV}^{d} ou $\gamma_{LV}^{\mathrm{LW}}$ dans la tension de surface totale, soit la contribution des interactions de London parmi toutes les interactions survenant à l'interface du liquide. Nous introduisons ainsi le paramètre x_{LV}^{d}, défini comme le degré de dispersivité de surface, qui représente le rapport de la composante dispersive $\gamma_{\mathrm{LV}}^{\mathrm{d}}$ ($\cong \gamma_{LV}^{\mathrm{LW}}$) sur la tension de surface totale γ_{LV} du liquide à l'interface liquide/vapeur :

$$x_{LV}^{d} = \frac{\gamma_{LV}^{d}}{\gamma_{LV}} \qquad \textit{Eq. III-36}$$

Les valeurs de x_{LV}^{d} nécessitent d'être réparties équitablement entre le liquide le plus polaire et le plus dispersif, par exemple, dans le cas de l'approche d'Owens-Wendt.
Si une trop grande quantité de liquide à caractère dispersif fort ($x_{LV}^{d} \cong 1$) est utilisée dans la caractérisation du substrat, alors la composante dispersive de la tension de surface solide/vapeur de ce dernier sera plus valorisée que sa composante polaire, et inversement. Il en est de même dans le cas de l'approche acide-base où des proportions différentes des composantes acide γ_{LV}^{+}, base γ_{LV}^{-} et London-VdW γ_{LV}^{LW} dans la tension de surface totale, sont requises pour les différents liquides considérés pour l'étude.
Une autre méthode a été proposée par Della Volpe et Siboni (Della Volpe & Siboni, 1997) (Tran, et al., 2013) pour sélectionner et classer les triptyques de liquides utilisés dans la caractérisation des substrats lisses, à partir de la théorie acide-base. Cette dernière repose sur l'utilisation d'un outil mathématique défini comme le nombre de conditionnements « $cond(A)$ » qui est déterminé à partir de la forme matricielle de l'équation de Van Oss (Eq. III-35).

Il faut noter qu'une petite quantité de liquide utilisée pour la caractérisation augmente l'incertitude sur la valeur de γ_{SV} caractérisée. Une bonne répétabilité des mesures, ainsi qu'une quantité plus importante de liquide par rapport à l'utilisation d'un triptyque classique est donc envisagé, tout en garantissant une diversité au niveau de leur degré de dispersivité de surface x_{LV}^{d}.

III.4.4 Autres méthodes de caractérisation de γ_{SV}

Parmi les autres méthodes qui existent dans la littérature sur la caractérisation des tensions de surface à l'interface solide/vapeur des substrats lisses, nous pouvons retrouver la méthode de mesure par Chromatographie à Gaz Inverse (CGI) qui permet de déterminer la composante de la tension de surface liée aux interactions intermoléculaires de type Lifshitz-Van der Waals (γ_{SV}^{d}) (Schmitt, et al., 1988) (Thielmann & Butler, 2000).
Il existe la méthode de Zisman (Zisman, 1964) qui fut l'un des premiers à quantifier la mouillabilité d'une surface par la mesure de l'angle de contact sur une série de liquides modèles. Il a ainsi introduit la tension de surface critique γ_c correspondant à la tension de surface liquide/vapeur en-dessous de laquelle le mouillage est total et qui permet d'évaluer selon une méthode précise la tension de surface du substrat γ_{SV} (Teinturier, 2015). Cette méthode est cependant peu appliquée et nécessite d'être approfondie d'un point de vue théorique.
Il est possible d'effectuer la mesure de l'angle de contact de liquides à partir de la cinétique de la remontée d'un liquide dans un capillaire vertical (méthode de Washburn présentée brièvement dans le paragraphe III.3.1.3).
Enfin, une autre méthode utilisée dans la littérature permet de retrouver le γ_{SV} d'un substrat d'un polymère à partir de l'extrapolation des tensions de surface mesurées à l'état fondu à différentes températures. La droite décroissante $\gamma_{LV} = f(T)$ établie pour plusieurs températures $T > T_f$ est extrapolée jusqu'à des températures inférieures à celle de la fusion du polymère (à la température ambiante par exemple), pour déterminer la valeur de la tension de surface du polymère solide refroidi. Cette méthode a été mise en œuvre dans différents travaux, comme

ceux de Dettre et Johnson sur le PTFE (Dettre & Johnson, 1967) (Dettre & Johnson, 1969), ceux de Roe sur le PE (Roe, 1968), ou dans les travaux de Wu (Wu, 1982) et ceux de Van Ness (Ness & Van, 1992) sur le PEO.

III.5 Conclusions partielles

Ce chapitre a permis de présenter d'une part les grandeurs caractéristiques et l'origine des phénomènes associés au mouillage, d'autre part d'introduire et de discriminer les méthodes de mesure ainsi que les modèles utilisés dans la caractérisation des tensions de surface des polyamides 6,6 fondus et des substrats de verre en température.

Dans un premier temps, l'état de l'art sur les modèles de prédiction de la tension de surface liquide/vapeur met en évidence que les polymères possèdent un comportement différent des liquides « purs au voisinage de l'interface et font appel à des lois spécifiques.
Avant d'effectuer la caractérisation et la modélisation de γ_{LV} des différents PA 6,6 mis à disposition pour le projet, il convient d'établir un protocole de mesure et d'étudier les différents modèles présentés avec des liquides « modèles » (connus).
Les chapitres suivants vont donc s'appuyer sur la méthode de la goutte pendante avec le tensiomètre DSA100 pour mesurer la variation de la tension de surface liquide/vapeur des liquides et PA 6,6 en fonction de la température. Ensuite, les modèles de prédiction de γ_{LV}, qui feront l'objet d'une comparaison avec les mesures dans le chapitre suivant sur les liquides, sont ceux d'Eötvös et de Sugden/Macleod.

Dans un second temps, la discussion entreprise sur les différentes approches de caractérisation des énergies de surface solide/vapeur a permis de retenir l'approche polaire et dispersive d'Owens-Wendt pour effectuer la mesure de l'énergie de surface de la lame de verre. La démarche va être entreprise dans le chapitre suivant avec des substrats modèles et des substrats ensimés par dépôt de goutte de liquides modèles au DSA100. Il convient notamment de vérifier que le γ_{SV} de la lame de verre reste stable jusqu'aux températures d'utilisation du PA 6,6 en RTM, et reste proches des valeurs de la littérature obtenues sur une fibre de verre.

Une mesure de rugosité de surface est également à entreprendre sur la lame de verre, avant toute mesure, afin de déterminer si :

- ses valeurs sont comparables à celles mesurées par différents auteurs sur la fibre de verre ;
- cette dernière est lisse et si les lois de la statique présentées dans ce chapitre, peuvent être appliquées.

L'étude du mouillage du verre par les liquides et les polymères fondus va permettre :

- d'une part, de faciliter la compréhension des mécanismes d'impression lors de l'injection RTM ;
- et d'autre part de favoriser le contact entre le polymère et la fibre afin de « maximiser » leur adhésion.

Une bonne mouillabilité du verre par un polymère comme le PA 6,6 n'est pas une condition suffisante pour garantir une pièce composite avec de hautes propriétés mécaniques. Aussi faut-

il que des liaisons se forment entre les deux matériaux lors de l'étape de consolidation. Ce dernier aspect fait l'objet d'une discussion plus approfondie dans le chapitre VI.

Chapitre IV : Mesures expérimentales des énergies de surface en température

IV.1 Introduction

Ce chapitre se concentre sur la caractérisation des énergies interfaciales de plusieurs liquides et d'une lame de verre traitée et non traitée, pour différentes températures proches de celles de l'utilisation du polyamide 6,6.
Les travaux présentés ont pour objectifs :

- d'établir un protocole adapté à la mesure d'énergies de surface à hautes températures ;
- d'étudier le comportement des énergies de surface lors de l'augmentation en température pour des liquides et des surfaces ensimées ;
- de comprendre les mécanismes qui régissent le mouillage d'un solide par un liquide et les interactions prédominantes qui se déroulent à l'interface.

Ces trois axes vont pouvoir ainsi permettre de mieux appréhender l'étude et la modélisation de la mouillabilité du verre par le PA 6,6.

La bibliographie propose de nombreuses études expérimentales (Jasper, 1972) (Palmer, 1976) et des modélisations (Agrawal & Menon, 1989) (Baltussen, et al., 2014) de la variation de γ_{LV} de liquides « modèles » (commun et de structure simple) et de γ_{SV} de substrats lisses.
En ce qui concerne l'étude des énergies de surface de substrats lisses, bon nombre d'auteurs ont examiné l'influence de différents nettoyages et de traitements de surface sur γ_{SV} (Nardin & Ward, 1987) (Modaressi & Garnier, 2002) (Kan & Yuen, 2011) (Thomason, 2012).
Cependant, peu de références existent sur :

- l'étude de liquides pour des températures supérieures à 200°C ;
- l'influence de la température sur les composantes dispersives γ_{LV}^{d} (noté γ_{LV}^{LW} selon Van Oss) de la tension de surface.
- l'influence de la température sur la variation de l'énergie de surface de substrats tels que le verre et d'un traitement qui lui ai appliqué.

Afin de compléter ces points précis dans la littérature et pour mener à bien les objectifs fixés, le travail présenté est réparti en quatre parties majeures :

- la première porte sur la caractérisation de la tension de surface de six liquides modèles par la méthode de la goutte pendante (III.3.1.2) pour des températures proches de l'utilisation du PA 6,6. Une comparaison des résultats avec certains modèles issus de la littérature (III.3.2) est ensuite ajoutée à l'analyse ;
- la deuxième se focalise sur la mesure des angles de contact θ_e en effectuant le dépôt des six liquides sur les substrats lisses par la méthode de la goutte posée (III.4.1.2) ;
- la troisième repose sur l'étude du comportement des composantes γ_{LV}^{d} et γ_{LV}^{p} de la tension de surface des six liquides en température. Ces dernières sont calculées suivant une méthode issue de la littérature (Schmitt, et al., 1988) qui consiste à déposer chaque liquide sur un substrat de téflon ;
- la dernière consiste à caractériser les énergies de surface γ_{SV} d'une lame de verre simple et ensimée à différentes températures et en utilisant l'approche d'Owens-Wendt (III.4.3.1). Un parallèle avec la fibre de verre est discuté en fin de chapitre.

IV.2 Matériaux utilisés

IV.2.1 Liquides modèles

Les mesures des tensions de surface γ_{LV} à haute température portent sur six liquides : l'eau, le formamide, le glycérol, le carbonate d'éthylène, le diiodométhane et le benzoate de méthyle. Leurs références et quelques-unes de leurs caractéristiques physico-chimiques sont répertoriées dans le Tableau IV-1.

Liquides	**Fournisseur**	**N°CAS**	**Référence produit**	**Pureté [%]**	**Point de fusion [°C]**	**Point d'ébullition [°C]**
Eau	/			≅100	0	100,0
Formamide	Sigma Aldrich	75-12-7	F9037	≥ 99,5	2,0	210,0
Glycérol	Sigma Aldrich	56-81-5	G5516	≥ 99,0	18,6	290,0
Carbonate d'éthylène	VWR	96-49-1	15735-0C	≥ 99,0	36,0	243,0
Diiodométhane	VWR	75-11-6	25633.186	≥ 99,4	6,0	181,0
Benzoate de méthyle	VWR	93-58-3	14,6024	≥ 99,0	-12.0	199,6

Tableau IV-1 : Références et caractéristiques physico-chimiques des six liquides étudiés en température

Les mesures par goutte pendante vont partir de la température ambiante (T_{amb} ≅ 25°C) jusqu'à 240°C et ne sont effectuées que lorsque les produits du Tableau IV-1 sont dans leur état liquide.

IV.2.2 Substrats considérés

Les substrats considérés pour l'étude sont au nombre de trois, dont :

- un substrat de téflon (PTFE) qui permet de caractériser les composantes dispersives γ_{LV}^{d} et polaires γ_{LV}^{p} des liquides ;
- une lame de verre non traitée, nettoyée avec de l'eau, de l'éthanol et de l'acétone ;
- une lame de verre traitée (ou ensimée).

IV.2.2.1 Surfaces non ensimées

Les caractéristiques, ainsi que les références de la lame de verre et du PTFE, supposés lisses, sont répertoriées dans le Tableau IV-2.

Surface	Fournisseur	Référence produit	ρ_S [g.cm^{-3}]	Epaisseur [mm]	T_f [°C]
Lame de verre	Thermo Scientific	White glass ISO 8037/1	2,53	1,0	> 1200
PTFE	SS Plastic Industry Technology	SDDQ-31 ISO 9001	2,12	3,5	327

Tableau IV-2 : Références et propriétés physiques de la lame de verre et du substrat de PTFE utilisés

Etant donné que la caractérisation des liquides utilisés pour l'étude ne dépasse pas 240°C, l'énergie de surface γ_{SV} de ces deux substrats est évaluée pour des températures allant de T_{amb} jusqu'à 200°C en prenant l'hypothèse qu'elles ne subissent pas de variations physico-chimiques majeures (comme un changement d'état par exemple) dans cette gamme.

IV.2.2.2 Lame de verre ensimée

L'ensimage appliqué à la lame de verre est un traitement à base de polyamide dans lequel a été ajouté un agent de couplage de type silane.
Sa préparation s'effectue en deux étapes précises :

- la première est « l'activation » de la lame de verre qui est effectuée avec 1% en volume d'alkoxysilane APTES (fonctions amines) / GLYMO (fonctions epoxy) jouant le rôle d'agent de couplage.
- la seconde est une étape de « greffage » où les lames activées sont immergées dans une solution de dispersion aqueuse à base de copolyamide fournie par l'entreprise Michelman® qui va jouer le rôle de « film former ». Les lames sont ensuite rincées à l'eau pure et séchées à l'azote afin de faciliter la tenue des fonctions silanes sur les sites moléculaires présents à la surface du verre.

La composition de ce traitement est détaillée dans le Tableau IV-3

Nom industriel	Code	Compatibilité	Apparence	pH	pH recommandé	pH mesuré	Emulsifiant
Hydrosize PA846	PA	fibres courtes et longues, PA, PPS	Liquide blanc	10	7,5 - 10,7	10,3	Dispersion amine

Tableau IV-3 : Détails sur la composition du traitement réalisé sur la lame de verre

Comme pour les deux autres substrats, la lame de verre ensimée est étudiée pour des températures allant de T_{amb} jusqu'à 200°C. Ce traitement sert de témoin à celui à base de PU-PA appliqué sur la fibre de verre des UD HM 8135 et 8136/V3 présentés dans le chapitre II.

IV.3 Protocole de mesure

IV.3.1 Caractérisation de la tension de surface à l'interface liquide/vapeur

Les mesures en température sont effectuées sur les six liquides (Tableau IV-1) à l'aide du tensiomètre DSA100 (Figure III-1) et avec la méthode de la goutte pendante présentée dans le paragraphe III.3.1.2 du chapitre III. La chambre du tensiomètre subit un balayage constant d'azote (0,5 $L.min^{-1}$) et la seringue utilisée possède un diamètre d'environ 1,8 mm.
Les tensions de surface à l'interface liquide/vapeur sont mesurées sur une dizaine de gouttes aux températures de 25, 40, 60, 80, 120, 160, 180, 200 et 240°C et lorsque les produits sont dans leur état liquide.
Les valeurs de γ_{LV} ainsi caractérisées sont comparées avec la littérature puis avec les valeurs prédites par :

- le modèle d'Eötvös corrigé par Ramsay & Shield (Eq. III-17) et présenté au paragraphe III.3.2.2 du chapitre III (Ramsay, 1893). La constante d'Eötvös C_E est fixée à une valeur de 2.10^{-7} $J.K^{-1}.mol^{-2/3}$ en première analyse.
- le modèle de Macleod/Sugden (Sugden, 1924) présenté dans le paragraphe III.3.2.4 du chapitre III, avec l'approximation $n = 4$ (Weinaug & Katz, 1943) sur la puissance du rapport $[\frac{P_a}{M_{mol}}(\rho_L - \rho_V)]$ de l'Eq. III-21.

IV.3.2 Dépôts de gouttes et mesures d'angles de contact

IV.3.2.1 Hypothèses de départ : mesure de rugosité et nombres adimensionnels

Dans un premier temps, des observations à l'aide d'un microscope optique (MO) et à force atomique (AFM) sont réalisées sur la lame de verre et le substrat de téflon (la lame de verre ensimée n'est pas testée pour des raisons pratiques), dans le but de cartographier leur état de surface et de mesurer leurs rugosités. L'objectif est de s'assurer que ces deux solides sont lisses et que les équations de la statique comme l'approche d'Owens-Wendt couplée à celle de Young soient applicables (Eq. III-8, Eq. III-31).

Comme énoncé, les lames de verre sont nettoyées respectivement avec de l'eau, de l'éthanol et de l'acétone. Les substrats de téflon sont découpés en petits carrés de dimensions 20x20x5 mm^3 et sont enrobés et polis à la polisseuse automatique AbraPol-10 suivant une méthode issue du catalogue « Metalog Guide » de chez Struers®.

Dans un second temps, les nombres adimensionnels de Bond (Eq. III-3) et de Weber (Eq. III-4) sont calculés afin de vérifier que les gouttes de liquide déposées sur les substrats sont sphériques et ne sont pas déformées sous l'action des forces liées à la gravité F_g et à l'inertie du dépôt F_i qui doivent être négligeables face à celles dues à la tension de surface F_γ.

IV.3.2.2 Dépôt des liquides sur les substrats lisses

Les dépôts sur les substrats de verre, de verre ensimé et de téflon, sont effectués avec les six liquides du Tableau IV-1 dans la chambre en température du DSA100 (Figure III-1).
Les gouttes des liquides sont déposées avec la seringue en température dans la chambre du dispositif (Figure III-1) qui subit un balayage d'azote constant comme pour les mesures de $\gamma_{LV}(T)$. Dix gouttes sont déposées aux températures de 20, 40, 80, 120, 160, 200 et 240°C.
Les angles de contact θ (Figure I-7) sont ensuite relevés lorsque les gouttes ne s'étalent plus sur les substrats et demeurent dans un état d'équilibre avec la ligne triple (régime statique θ_e). Chaque goutte est photographiée avec la caméra du tensiomètre et les angles de contact sont calculés avec la méthode de la tangente à l'aide du logiciel DSA 1.92.1.1.

Il est à noter également que seuls les angles supérieurs à 10° sont retenus et la pression d'étalement π_e (Eq. III-7) est considérée comme négligeable.

Avant de pouvoir caractériser les énergies de surface γ_{SV} des substrats de verre traité et non traité, il est nécessaire de calculer les composantes polaires γ_{LV}^{p} et dispersives γ_{LV}^{d} de la tension de surface de chaque liquide pour utiliser l'équation d'Owens-Wendt (Eq. III-31).
Pour ce faire, une méthode spécifique développée à l'aide d'un substrat de PTFE est appliquée.

IV.3.3 Caractérisation des composantes de la tension de surface en température

IV.3.3.1 Démarche

Le protocole de mesure des composantes de la tension de surface se base sur celui utilisé dans les travaux de Schmitt et al. (Schmitt, et al., 1988).

La composante dispersive γ_{LV}^{d} ainsi que le degré de dispersivité de surface x_{LV}^{d} (Eq. III-36) sont caractérisés pour chaque liquide du Tableau IV-1 suivant deux étapes :

- la première consiste à caractériser l'énergie de surface γ_{SV} d'un substrat de téflon (PTFE) à l'aide du diiodométhane ;
- la seconde consiste à effectuer le dépôt de chaque liquide sur le téflon ainsi caractérisé et d'en déduire les composantes γ_{LV}^{d} de chaque liquide selon des relations et des hypothèses bien précises.

IV.3.3.2 Caractérisation du PTFE

La première étape sur le mouillage du téflon par le diiodométhane suppose que :

- le téflon soit lisse et totalement dispersif en surface ($x_{SV}^{d} = 1$ soit $\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^{d}$), comme dans différentes études sur ce type de substrat (Wu, 1982) (Arends, 1981) (Bialopiotrowicz, 1989), et qu'il le soit jusqu'à sa température de fusion de 320°C ;

- le diiodométhane soit totalement dispersif en surface ($x_{LV}^d = 1$ soit $\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d$) à toute température jusqu'à celle de son ébullition. Le caractère dispersif en surface de ce liquide a été recensé dans plusieurs travaux (Fowkes, 1964) (Ström, 1987) (Starostina, et al., 2014), et s'explique par le fait que sa molécule, de formule brute CH_2I_2, est parfaitement symétrique à toute température à l'état liquide. Ceci correspond à un moment dipolaire global proche de 0.

Comme $\gamma_{LV}^p = \gamma_{SV}^p = 0$, $\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d$ et $\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d$, l'Eq. III-31 est simplifiée et l'énergie de surface γ_{SV} du téflon est déterminée par :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV}^d \frac{(1 + cos\theta_e)^2}{4} \qquad \textit{Eq. IV-1}$$

où $\gamma_{LV}^d = \gamma_{LV}$ pour le diiodométhane qui est mesurée avec la méthode de la goutte pendante pour différentes températures, et θ_e est l'angle de contact à l'équilibre que fait le substrat de téflon mouillé par le diiodométhane.

IV.3.3.3 Evaluation des composantes des liquides

Une fois $\gamma_{SV} = f(T)$ établie pour le substrat de téflon, les cinq autres liquides du Tableau IV-1 sont déposés dessus, les angles de contact à l'équilibre θ_e sont mesurés et les composantes dispersives de la tension de surface γ_{LV}^d sont calculées à partir de l'Eq. III-31 simplifiée ($\gamma_{SV}^p = 0$ pour le téflon) :

$$\gamma_{LV}^d = {\gamma_{LV}}^2 \frac{(1 + cos\theta_e)^2}{4\gamma_{SV}} \qquad \textit{Eq. IV-2}$$

où γ_{LV} provient des mesures de goutte pendante réalisées dans la partie sur la caractérisation des liquides et γ_{SV} correspond à l'énergie de surface du téflon à la température T.

Les composantes γ_{LV}^d et x_{LV}^d sont alors déterminées dans toute la gamme de température considérée pour les dépôts (IV.3.2.2).

IV.3.1 Caractérisation de l'énergie de surface du verre traité et non traité

Les énergies de surface γ_{SV} de la lame de verre et de la lame de verre traitée sont enfin caractérisées avec l'approche d'Owens Wendt (Eq. III-31) pour les températures de 25, 40, 60, 80, 120, 140, 180 et 200°C. La température de 240°C n'est pas testée étant donné que seul le glycérol est à l'état liquide à cette température et que deux liquides minimums sont nécessaires pour calculer γ_{SV} à partir d'une approche à deux composantes comme celle d'Owens-Wendt suite au dépôt de goutte.

Il est à noter également que tous les liquides ne sont pas dans le même état physique dans toute cette gamme de température, aussi, la caractérisation de γ_{SV} doit prendre en compte la nature et le nombre de liquides utilisés à chaque plage de température.

IV.4 Résultats sur les liquides et le verre en température

IV.4.1 Résultats sur les liquides

IV.4.1.1 Caractérisation par la méthode de la goutte pendante

Les résultats des mesures de la tension de surface des six liquides du Tableau IV-1 par la méthode de la goutte pendante sont représentés sur la Figure IV-1.

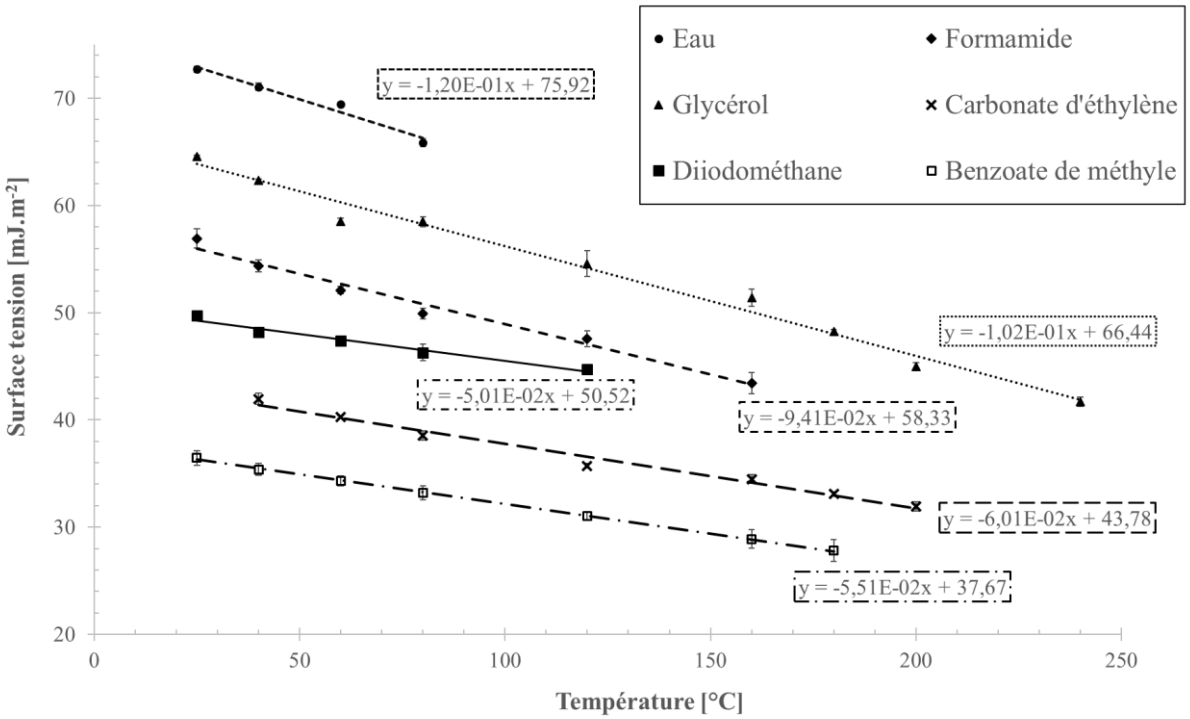


Figure IV-1 : Mesures des tensions de surface des six liquides pour différentes températures par la méthode de la goutte pendante

Suite à ces premiers résultats, nous pouvons constater différentes gammes de valeurs pour chaque liquide et à chaque température. Les résultats obtenus sur n'importe quel liquide ne se confondent pas avec un autre.

Ensuite nous pouvons observer que les tensions de surface subissent une décroissance en fonction la température dont les tendances sont linéaires pour les six liquides. Cette réduction de γ_{LV} peut s'expliquer du fait que l'augmentation de la température accroît la mobilité des liaisons présentes dans la structure chimique de chaque liquide. Cela a pour effet de diminuer la cohésion interatomique et intermoléculaire. Les interactions en surface sont alors atténuées, ce qui a pour effet de diminuer γ_{LV}.

Les tendances linéaires décroissantes des fonctions $\gamma_{LV} = f(T)$ observées peuvent également être expliquées par la thermodynamique comme pour le modèle d'Eötvös (III.3.2.2). L'entropie du système est associée à la pente a des droites obtenues pour chaque liquide :

$$\gamma_{LV} = -aT + b \qquad \textit{Eq. IV-3}$$

et l'enthalpie correspond à l'ordonnée à l'origine b.
En ce qui les pentes de chaque droite, nous pouvons remarquer sur la Figure IV-1 que plus les tensions de surface sont élevées, plus a est élevée et donc plus le système perd de l'énergie à l'interface.
Enfin, nous pouvons observer que les résultats obtenus par la méthode de la goutte pendante possèdent une faible incertitude et sont globalement répétables pour chaque liquide et à chaque température.

IV.4.1.2 Résultats comparés

Les mesures de tensions de surface par la méthode de la goutte pendante en température, notées $\gamma_{LV,exp}$, sont comparées dans le Tableau IV-4 pour chaque température avec des valeurs issues de la littérature ($\gamma_{LV,exp}$) et avec les valeurs modélisées ($\gamma_{LV,mod}$) suivant Eötvös (pour C_E =2.10^{-7} J.K^{-1}.mol$^{-2/3}$) et Sugden pour une puissance n=4.

Le tableau ci-dessous met en évidence certaines caractéristiques physico-chimiques des six liquides comme la masse molaire M_{mol}, la masse volumique ρ_L et les températures critiques T_c dont les données ont été récupérées par le fabricant ou dans le Handbook (Haynes, 2015-2016), (Grigoriev & Meilikhov, 1996) (Rathnam, 2009) (Lide, 2008). Certaines températures critiques ont été calculées avec les méthodes de Joback et Lydersen à partir du logiciel interactif en ligne Pirika.com (Lydersen, 1955).

Les parachors de chaque liquide, notés P_a, sont calculés à partir de leur formule chimique et du Tableau III-3 des contributions présentées dans le chapitre III.

Les valeurs de $\gamma_{LV,ref} = f(T)$ proviennent des travaux de Vargaftik et al. pour l'eau (Vargaftik, et al., 1983), de Jasper pour le formamide, le glycérol et le diiodométhane (Jasper, 1972), et de Rullison et al. de chez Kruss® pour le carbonate d'éthylène et le benzoate de méthyle (Rullison, 1999).

Liquides	M_{mol} [g.mol^{-1}]	Parachor [S.I.]	T_c [°C]	T [°C]	ρ_L [kg.cm^{-3}]	$\gamma_{LV,exp}$ [mJ.m^{-2}]	Bibliographie		Modèle d'Eötvös		Modèle de Sugden avec n=4	
							$\gamma_{LV,ref}$ [mJ.m^{-2}]	Ecart exp/ref [%]	$\gamma_{LV,mod}$ [mJ.m^{-2}]	Ecart exp/mod [%]	$\gamma_{LV,mod}$ [mJ.m^{-2}]	Ecart exp/mod [%]
Eau	18,0	54,2	374,2	25	1,00	71,20 ± 0,56	72,75	-2,13	99,83	-28,68	80,42	-9,54
				40	0,99	67,98 ± 0,31	69,60	-2,33	95,09	-28,51	78,50	-11,34
				60	0,98	64,41 ± 0,62	66,24	-2,76	88,75	-27,43	75,69	-12,49
				80	0,97	60,87 ± 0,39	62,67	-2,87	82,35	-26,08	72,24	-13,25
Formamide	45,0	111,8	263,6	25	1,15	56,93 ± 0,88	57,02	-0,16	40,30	41,25	65,82	-13,38
				40	1,12	54,38 ± 0,56	55,78	-2,50	37,20	46,18	60,70	-8,11
				60	1,10	52,10 ± 0,33	53,42	-2,47	33,32	56,35	55,89	-4,41
				80	1,08	49,92 ± 0,48	52,39	-4,71	29,53	69,04	51,36	2,00
				120	1,03	47,57 ± 0,75	49,03	-2,99	22,23	113,95	43,15	13,64
				160	0,99	43,43 ± 0,97	44,15	-1,64	15,30	183,74	35,96	22,79
Glycérol	92,0	211,2	452,8	25	1,26	64,58 ± 0,10	63,40	1,86	48,36	33,54	70,45	-10,00
				40	1,25	62,35 ± 0,62	62,50	-0,24	46,28	34,73	67,24	-7,06
				60	1,23	58,49 ± 0,30	61,30	-4,58	43,66	33,97	64,15	-4,45
				80	1,22	58,49 ± 0,45	60,09	-2,67	41,08	42,39	61,16	-1,75
				120	1,19	54,57 ± 1,20	57,69	-5,41	36,01	51,54	55,51	3,93
				160	1,16	51,40 ± 0,83	55,29	-7,03	31,09	65,35	50,25	10,02
				180	1,15	48,23 ± 0,18	54,08	-10,82	28,68	68,19	47,77	13,22
				200	1,13	44,97 ± 0,37	52,88	-14,96	26,30	70,98	45,38	16,53
				240	1,10	41,71 ± 0,43	50,48	-17,37	21,66	92,56	40,87	23,51
Carbonate d'éthylène	88,1	166,0	533,0	40	1,32	41,96 ± 0,53	42,16	-0,47	59,26	-29,19	38,43	9,71
				60	1,30	40,25 ± 0,12	40,79	-1,32	56,14	-28,30	35,73	14,14
				80	1,27	38,54 ± 0,41	39,42	-2,22	53,08	-27,39	33,18	18,78
				120	1,23	35,72 ± 0,19	36,67	-2,59	47,12	-24,19	28,50	28,69
				160	1,18	34,49 ± 0,42	33,93	1,66	41,38	-16,65	24,32	39,49
				180	1,15	33,10 ± 0,18	32,55	1,68	38,60	-14,24	22,42	45,23
				200	1,13	31,92 ± 0,43	31,18	2,37	35,87	-11,02	20,62	51,19
Diiodométhane	267,9	225,8	474,7	20	3,33	49,72 ± 0,35	50,80	-2,13	47,64	4,38	62,06	-18,14
				40	3,29	48,21 ± 0,11	49,96	-3,50	45,68	5,55	59,29	-15,74
				60	3,25	47,36 ± 0,06	48,83	-3,02	43,21	9,60	56,61	-13,74
				80	3,22	46,29 ± 0,77	47,71	-2,97	40,78	13,51	54,02	-11,69
				120	3,14	44,74 ± 0,26	45,46	-1,58	36,01	24,24	49,12	-7,46
Benzoate de méthyle	136,2	308,0	418,8	20	1,09	36,46 ± 0,68	37,20	-1,99	31,02	17,52	36,78	1,14
				40	1,08	35,38 ± 0,55	36,57	-3,26	29,58	19,61	34,98	4,56
				60	1,06	34,29 ± 0,48	35,73	-4,02	27,75	23,56	33,24	7,49
				80	1,05	33,21 ± 0,64	34,89	-4,81	25,96	27,94	31,57	10,51
				120	1,02	31,04 ± 0,37	33,21	-6,52	22,44	38,32	28,42	16,85
				160	0,99	28,87 ± 0,87	31,53	-8,42	19,03	51,71	25,51	23,59
				180	0,98	27,79 ± 1,02	30,69	-9,45	17,37	60,01	24,14	27,13

Tableau IV-4 : Comparaison des évolutions de la tension de surface liquide/vapeur de six liquides entre les mesures, les valeurs de la littérature et celles modélisées par trois approches différentes de 25 à 240°C

Suite à ces résultats, nous pouvons observer que les écarts entre $\gamma_{LV,exp}$ et $\gamma_{LV,ref}$ augmentent avec la température pour tous les liquides, comme par exemple pour le glycérol qui évolue de 1,18 mJ.m^{-2} à 25°C jusqu'à 8,5 mJ.m^{-2} à 240°C. Ceci peut provenir :

- des masses volumiques dont les valeurs peuvent être sous estimées ;
- des valeurs de la littérature ;
- de la régulation de la température au sein de la chambre du dispositif de mesure où des pertes par effet Joule peuvent être survenues.

En ce qui concerne les valeurs modélisées par le modèle d'Eötvös avec la constante $C_E = 2.10^{-7}$ J.K^{-1}.mol$^{-2/3}$ fixée pour tous les liquides, nous pouvons constater qu'elles sont, pour la plupart, éloignées des valeurs expérimentales. Les écarts $\gamma_{LV,exp}/\gamma_{LV,mod}$ constatés sont soit trop élevés (formamide, glycérol, diiodométhane et benzoate de méthyle), soit trop faibles (eau, carbonate d'éthylène). Chaque liquide semble donc posséder une constante C_E qui lui est propre et qui nécessite d'être étudiée.

Pour ce qui est du modèle de Sugden, les écarts $\gamma_{LV,exp}/\gamma_{LV,mod}$ sont plus faibles que pour le modèle d'Eötvös, et le modèle pour n=4 offre une meilleure corrélation. Cependant, les écarts constatés entre le modèle et la mesure sont encore non négligeables pour la plupart des liquides, et semblent augmenter avec l'élévation de la température. La puissance « n » nécessite d'être étudiée et réajustée pour chaque température à partir des mesures effectuées sur les six liquides.

IV.4.1.3 Etude de la constante d'Eötvös en température

En reprenant les résultats obtenus sur la Figure IV-1 et Tableau IV-4, les pentes a et les ordonnées à l'origine b, associées aux droites $\gamma_{LV} = f(T)$ pour chaque liquide (Eq. IV-1), sont combinées avec l'équation d'Eötvös (Eq. III-17) afin de recalculer les paramètres C_E et T_c pour chaque liquide. En combinant l'Eq. IV-1 et l'Eq. III-17, la pente a s'exprime en fonction de C_E par :

$$a = \left(\frac{M_{mol}}{\rho_L}\right)^{-2/3} C_E \qquad \textit{Eq. IV-4}$$

Ici, ρ_V de l'atmosphère autour de la goutte est considérée comme négligeable.
L'ordonnée à l'origine b est exprimée en fonction C_E et T_c par :

$$b = \left(\frac{M_{mol}}{\Delta\rho}\right)^{-2/3} C_E(T_c - 6) \qquad \textit{Eq. IV-5}$$

Le Tableau IV-5 compare les C_E et T_c calculés à partir des mesures (notés « exp ») (Figure IV-1) et des équations Eq. IV-4 et Eq. IV-5 aux valeurs prises comme hypothèses de départ $C_E = 2.10^{-7}$ J.K^{-1}.mol$^{-2/3}$ et T_C issues de la bibliographie (noté « théorique »).

	C_E (exp) [J.K^{-1}.mol$^{-2/3}$]	T_C (exp) [°C]	T_C (théorique) [°C]
Eau	8,32.10^{-8}	369,3	374,2
Formamide	1,13.10^{-7}	307,2	263,6
Glycérol	1,86.10^{-7}	410,2	452,8
Carbonate d'éthylène	1,04.10^{-7}	486,6	533,0
Diiodométhane	9,48.10^{-8}	644,3	474,7
Benzoate de Methyle	1,42.10^{-7}	418,1	418,8

Tableau IV-5 : Paramètres de l'équation d'Eötvös obtenus par les mesures par goutte pendante

Nous pouvons remarquer que les valeurs de C_E obtenues à partir des mesures se révèlent éloignées de la constante 2.10^{-7} J.K^{-1}.mol$^{-2/3}$ initiale. Les valeurs de cette nouvelle constante varient entre 8,32.10^{-8} et 1,86.10^{-7} soit un écart d'environ 2,5.10^{-8} entre chaque liquide. L'équation nécessite une meilleure définition du paramètre C_E pour pouvoir donner davantage de précision sur la prédiction de γ_{LV}.
En ce qui concerne les températures critiques, les T_C théoriques se révèlent relativement proches des T_C expérimentales pour l'eau et le benzoate de méthyle. La précision établie par Eötvös par rapport aux valeurs comparées avec la littérature diminue cependant dans le cas du glycérol et du carbonate d'éthylène pour s'éloigner de façon importante pour le diiodométhane.
Ces écarts sont probablement dus, encore une fois, à la constante C_E qui nécessite d'être précisée davantage.

IV.4.1.4 Ajustement du modèle de Sugden

La puissance « n » du modèle de Sugden est étudiée en fonction des valeurs $log(\gamma_{LV,\text{exp}})$ mesurées sur chaque liquide et à chaque température. Les courbes $log(\gamma_{LV,\text{exp}}) = f(log\left(\frac{P_a}{M_{mol}}(\rho_L - \rho_V)\right))$ sont tracées sur la Figure IV-2 et la pente de chaque droite obtenue (si c'est le cas) aux températures de 25 à 180°C, correspond à « n » selon l'Eq. III-21. Les températures de 200 et 240°C n'ont pas été étudiées étant donné que seulement un ou deux liquides ont été testés.

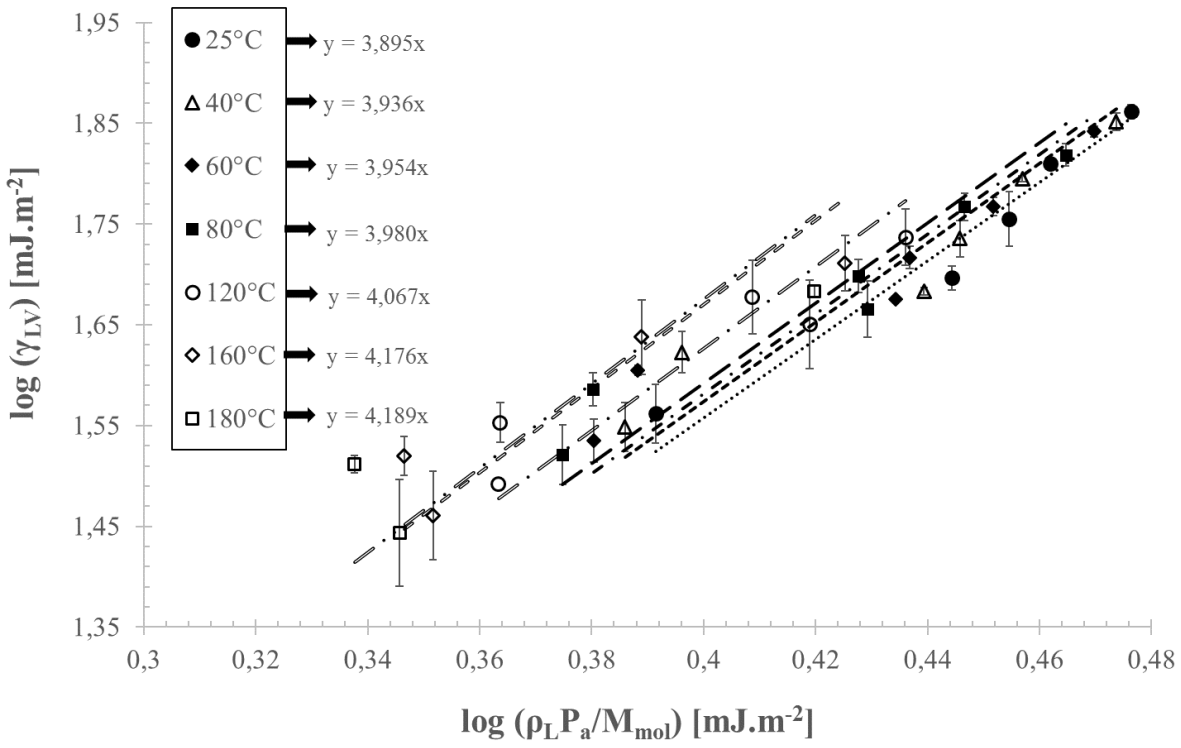


Figure IV-2 : Evolution des valeurs des tensions de surface liquide/vapeur mesurées sur les six liquides en fonction de certaines de leurs propriétés intrinsèques

Les courbes obtenues correspondent globalement à des droites, malgré une plus faible corrélation pour les températures de 120 et 160°C.
Les valeurs « n » de chaque pente sont alors tracées en fonction de la température sur la Figure IV-3.

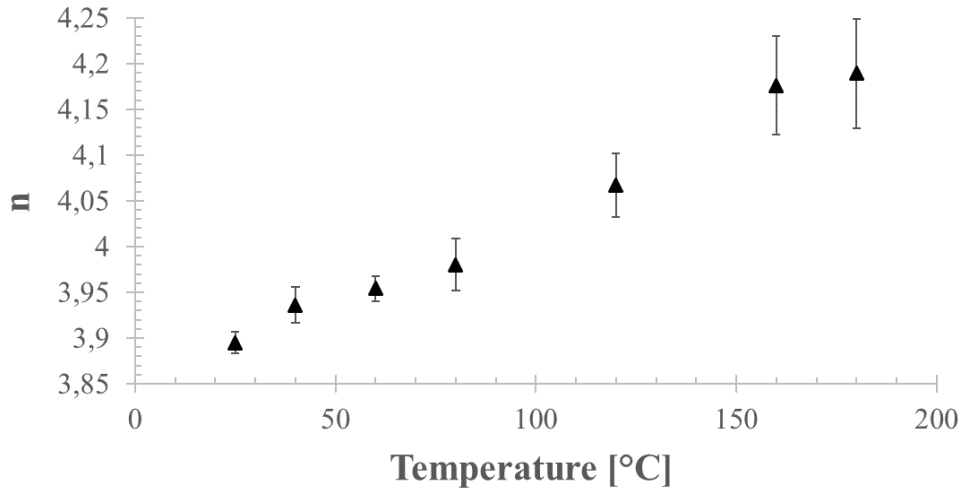


Figure IV-3 : Evolution de la valeur de n du modèle de Sugden en fonction de la température

Nous pouvons donc observer que la puissance « n » augmente avec l'élévation de la température d'une valeur de 3,9 à température ambiante à une valeur seuil de 4,2 entre 160 et

180°C. Cependant, comme pour le modèle d'Eötvös, davantage de mesures sur d'autres liquides sont nécessaires afin d'identifier plus précisément la puissance « n » du modèle de Sugden.

IV.4.2 Résultats sur la mesure des angles de contact

IV.4.2.1 Cartographie des surfaces et mesures de rugosité

Les micrographies 2D et 3D réalisées par microscopie optique (MO) et à force atomique (AFM) sur la lame de verre et sur le substrat de téflon (Tableau IV-2) sont reportées sur la Figure IV-4.
Les clichés AFM sont réalisés à l'aide d'un dispositif de marque Brüker® (modèle Innova) et ont été effectués en mode « contact » avec une pointe « TESPA ».

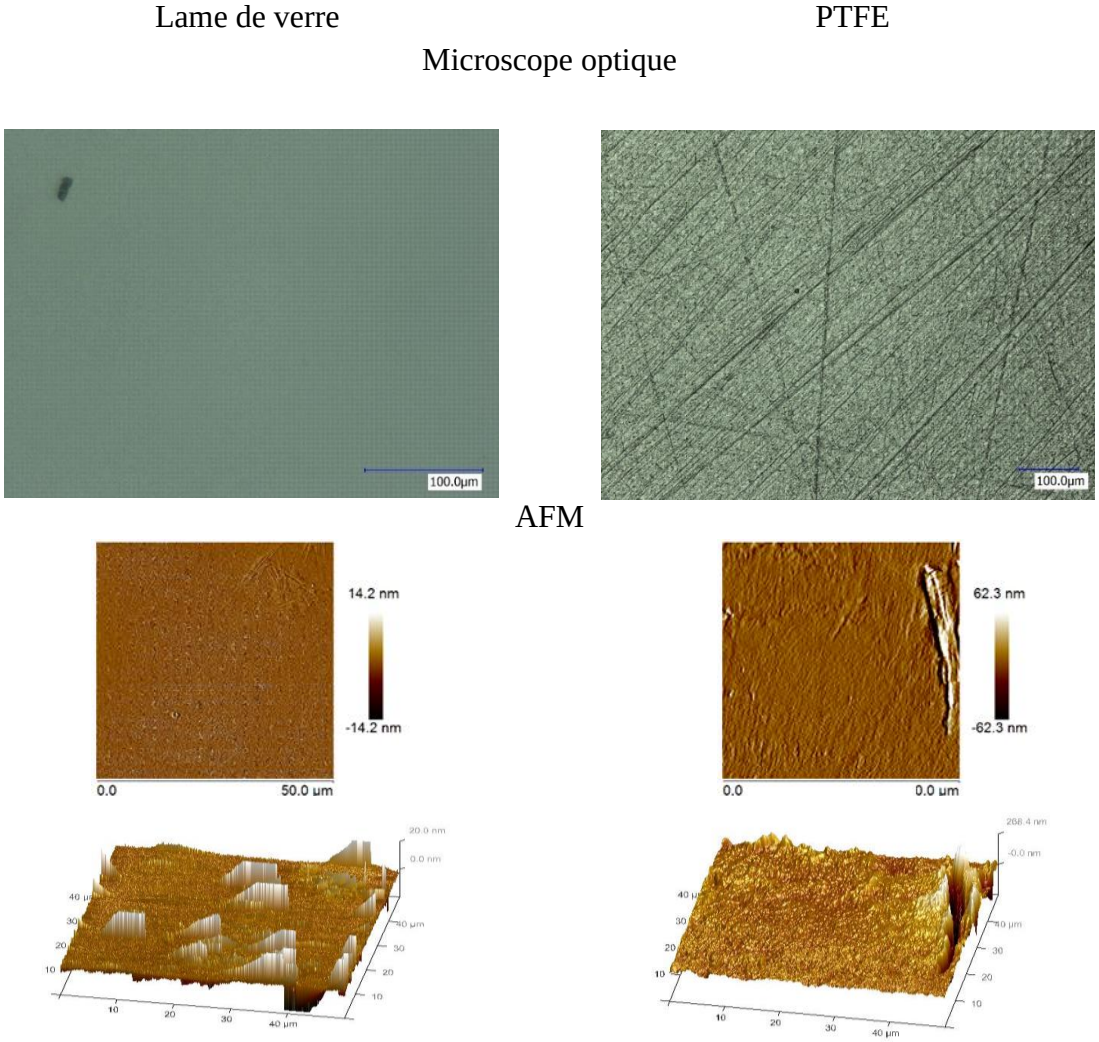


Figure IV-4 : Micrographies de la lame de verre (colonne de gauche) et du téflon (colonne de droite) réalisées au microscope optique et à l'AFM

Les micrographies de la lame de verre ne semblent pas indiquer la présence d'hétérogénéités en surface. En ce qui concerne les substrats de téflon nous pouvons observer que le polissage n'est pas parfait et que des rayures subsistent.

Le calcul des rugosités relatives est effectué à l'aide du logiciel de traitement d'images NanoScope Analysis et est moyenné à partir de trois observations AFM sur chaque substrat. Les résultats sont reportés dans le Tableau IV-6.

Rugosité	**Verre**	**PTFE**
R_q [nm]	1,6	42,7
R_a [nm]	0,8	21,0
R_{max} [nm]	93,3	819,0
r	1,00	1,00

Tableau IV-6 : Différents types de rugosité calculés pour chaque surface à partir des micrographies AFM

avec :
R_q : Rugosité moyenne sur les hauteurs [nm]
R_a : Moyenne arithmétique sur les surfaces des hauteurs [nm]
R_{max} : Distance maximale entre le point le plus bas et le plus haut [nm]
r : Rugosité moyenne selon Wenzel

Les topographies observées et les rugosités calculées mettent en évidence que la lame de verre ($R_a = 0{,}8$ nm) et le téflon ($R_a = 21$ nm) possèdent une rugosité de surface relativement faible, ce qui permet de les assimiler, tous deux, à des substrats lisses.
Les lois du mouillage statique développées dans le paragraphe III.4 du chapitre III, peuvent donc s'appliquer à la lame de verre et le PTFE.
Cependant, il faut noter que les rayures observées sur le téflon peuvent avoir une influence non négligeable sur les angles de contact mesurés, dont il faudra tenir compte lors de la caractérisation des énergies de surface.

IV.4.2.2 Calculs des nombres adimensionnels

Les nombres adimensionnels de Bond et de Weber relatifs aux dépôts de gouttes effectués sur les substrats lisses, sont calculés dans le Tableau IV-7.

Rayon de la goutte [mm]	Masse volumique du liquide [g.cm^{-3}]	Tension de surface [mJ.m^{-2}]	Vitesse d'étalement [mm.s^{-1}]	Bo	We
≅1-2,5	0,7-3,3	22-72	≅0,1–0,5	0,69–0,85	0,09-0,34

Tableau IV-7 : Conditions expérimentales et calcul des nombres de Bond et Weber dans le cas des mesures de gouttes posées sur les substrats lisses de l'étude

Les nombres de Bond et de Weber étant tous deux inférieurs à 1, nous pouvons considérer que l'action de la gravité des gouttes de liquides, ainsi que l'inertie de l'étalement sur les surfaces, sont négligeables devant les forces de tension superficielle agissant sur le système. Les gouttes déposées sont donc supposées sphériques et indéformables.

IV.4.2.3 Tableau bilan

Les valeurs des angles de contact à l'équilibre mesurées suite aux dépôts des six liquides sur le téflon et la lame de verre traitée et non traitée, sont présentées dans le Tableau IV-8 pour les températures allant de 25 à 240°C. Les noms des liquides sont remplacés par leurs initiales, avec E pour l'eau, F pour le formamide, D pour le diiodométhane, G pour le glycérol, B pour le benzoate de méthyle et EC pour l'éthylène carbonate.

Nous pouvons tout d'abord constater que les angles de contact les plus élevés ont été mesurés lors du dépôt des six liquides sur le PTFE, et les θ_e les plus faibles pour le dépôt sur la lame de verre ensimée.
En ce qui concerne les incertitudes sur les mesures d'angles, ces dernières sont plus ou moins élevées suivant les liquides et les substrats, et sont de valeurs inégales entre chaque température. La ou les raisons qui pourraient être à l'origine d'une augmentation de l'incertitude sur la mesure de l'angle sont :

- des hétérogénéités de surface engendrées par le nettoyage pour les lames de verre (poussières, résidus, impuretés...) ou par le polissage du téflon (rayures comme constatées sur le MO, substrat pas totalement « plan », etc...) ;
- la mesure de l'angle de contact qui peut subir des variations en raison de la position de la ligne de contact ou de la méthode utilisée par le logiciel (tangente, cercle, etc...) ;
- la sphéricité de la goutte qui peut être brisée en fonction de l'augmentation de la température et de l'absorption d'impuretés présentes en surface par la goutte.

Le substrat de téflon, connu pour avoir un caractère dispersif élevé en surface, attire plus facilement les poussières ou autres impuretés, ce qui rend la mesure de l'angle plus délicate. La lame de verre ensimée engendre également une forte incertitude sur l'angle compte tenu du fait que le traitement n'est pas réparti de façon homogène sur toute la surface de la lame et que ce dernier disparait en fonction du temps. En effet, tout traitement appliqué sur un substrat peut fortement perturber le mouillage et la mesure de l'angle de contact au fur et à mesure du temps écoulé depuis son application.

Une étude est réalisée dans l'annexe 2 sur l'influence du nettoyage et de la méthode de mesure sur l'angle de contact.

Liquide	**T [°C]**	$\boldsymbol{\theta_e}$ **[°]**		
		verre	**verre traité**	**téflon**
E	25	59,7±1,2	41,2±2,4	115,0±1,8
	40	54,5±1,8	38,4±4,8	110,6±1,7
	80	45,3±2,4	tot	101,3±1,8
F	25	58,2±0,5	32,3±0,8	92,2±1,4
	40	47,3±0,9	28,1±1,3	89,0±0,9
	80	42,5±1,8	21,4±1,2	85,2±1,5
	120	34,0±1,2	19,6±2,1	83,1±1,9
	160	16,2±2,1	tot	80,9±2,1
D	25	52,1±1,1	33,0±1,3	75,7±0,8
	40	51,0±0,7	31,6±0,7	75,5±0,7
	80	35,3±1,8	15,4±1,2	75,4±0,4
	120	tot	tot	74,9±0,9
G	25	49,2±0,4	38,1±0,8	97,3±1,7
	40	48,1±0,6	35,1±1,6	92,3±2,3
	80	46,6±0,9	33,6±1,9	87,9±0,9
	120	43,3±0,8	33,4±1,4	84,6±1,3
	160	38,1±1,1	31,6±2,6	82,3±0,7
	200	32,0±1,4	25,9±2,4	79,1±0,9
	240	24,1±1,2	15,6±4,2	77,0±1,6
B	25	28,9±1,4	tot	76,5±2,1
	40	24,2±1,7	tot	71,4±1,7
	80	15,6±2,0	tot	64,5±0,9
	120	tot	tot	61,2±1,1
CE	40	29,8±0,8	18,4±1,5	86,1±0,6
	80	24,9±0,9	16,7±1,2	82,5±0,5
	120	20,0±1,2	11,1±3,2	77,3±1,9
	160	18,2±1,5	tot	74,0±2,2
	200	11,7±2,6	tot	69,4±1,4

Tableau IV-8 : Angles de contact à l'équilibre relevés pour chaque dépôt sur chaque substrat en température

IV.4.3 Résultats sur les composantes en température

IV.4.3.1 Caractérisation de l'énergie de surface du téflon

Les valeurs des énergies de surface γ_{SV} du téflon, calculées à l'aide de l'Eq. IV-1, sont reportées avec les angles de contact θ_e diiodométhane/téflon sur la Figure IV-5 pour les températures de 25 à 120°C.

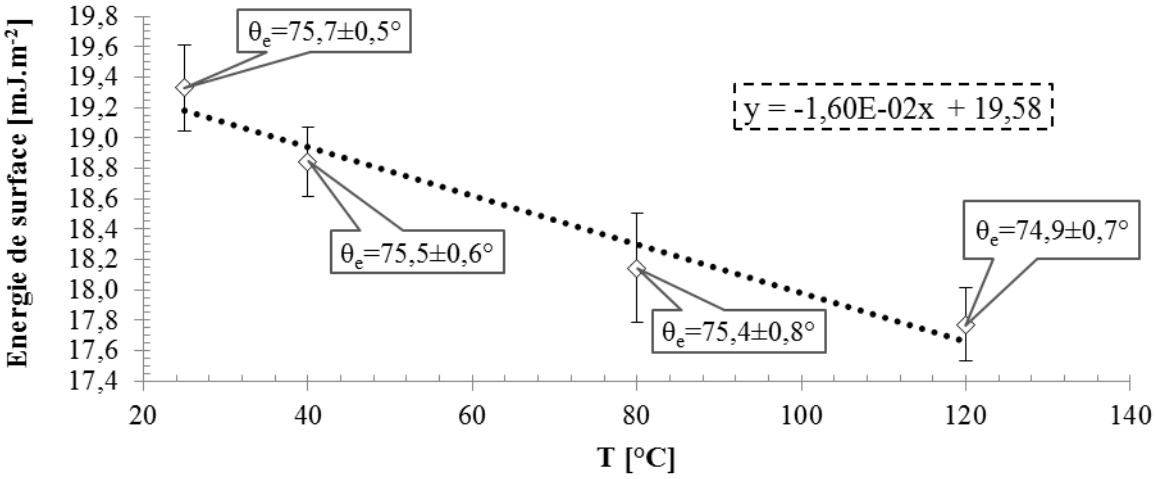


Figure IV-5 : Evolution de l'énergie de surface du téflon en fonction de la température

Compte tenu de l'incertitude sur la mesure des angles et des tensions de surface du diiodométhane (Figure IV-1), les valeurs obtenues semblent indiquer que l'énergie de surface du téflon diminue légèrement et de façon linéaire de 25 à 120°C.

La gamme de valeurs obtenue coïncide avec les valeurs de la littérature caractérisées par :

- un dépôt de goutte (goutte posée) où Owens-Wendt (Wendt, 1969), Omenyi (Omenyi, et al., 1981) et Grundke (Grundke & Augsburg, 2000) trouvent respectivement des énergies de surface de 19,1, 20,0 et 20,1 $\mathrm{mJ.m^{-2}}$pour le téflon à 20°C ;
- une extrapolation de la tension de surface du polymère fondu jusqu'à la température ambiante (III.4.4), avec les travaux de Dettre (Dettre & Johnson, 1969) qui ont mis en évidence une énergie de surface de 19,3 $\mathrm{mJ.m^{-2}}$.

L'équation de la droite obtenue :

$$\gamma_{SV} = 19{,}58 - 1{,}60.10^{-2}T \qquad \textit{Eq. IV-6}$$

peut être comparée à celle obtenue par Nardin et Schultz (Nardin & Schultz, 1990) qui caractérisent des substrats plans de PTFE en les trempant dans une solution de a-bromonaphtalène (complètement dispersif qui remplace le diiodométhane dans notre expérience). L'angle de contact est alors mesuré en effectuant une moyenne entre l'angle à l'avancée et l'angle au retrait, méthode abordée dans le paragraphe III.4.4.

Ils obtiennent ainsi la relation :

$$\gamma_{SV} = 23{,}56 - 8{,}51.10^{-2}T \qquad \textit{Eq. IV-7}$$

qui présente une pente environ cinq fois plus élevée et une ordonnée à l'origine plus grande que celles de nos résultats.

Cet écart entre ces deux résultats peut s'expliquer par une différence au niveau de :

- la masse moléculaire et de la densité entre notre substrat de téflon et celui utilisé dans les travaux de Nardin et Schultz. Dettre et Johnson (Dettre & Johnson, 1967) (Dettre & Johnson, 1969) ont pu démontrer qu'un écart de 50 $\mathrm{g.mol^{-1}}$ peut provoquer une

différence de 2,2 mJ.m^{-2} entre deux surfaces de PTFE caractérisées par la même méthode ;
- la géométrie du substrat et la méthode de caractérisation de l'énergie de surface ;
- un état de surface différent qui, pour le téflon, dépend fortement de la préparation (polissage et nettoyage) et de la conservation, comme abordé plus haut ;
- la nature du liquide utilisé pour la caractérisation ;
- la méthode utilisée pour effectuer le dépôt de goutte et la mesure de l'angle.

Ces résultats montrent donc que les mesures des énergies de surface du téflon sont difficilement reproductibles et dépendent de plusieurs facteurs qui nécessitent d'être renseignés.

IV.4.3.2 Composantes dispersives en température

L'évolution de la composante dispersive γ_{LV}^{d} et du degré de dispersivité de surface x_{LV}^{d} en fonction de la température est calculée pour les six liquides grâce à l'énergie de surface du téflon (Figure IV-5) et des angles de contact $\theta_{e,PTFE}$ des dépôts (Tableau IV-8) grâce à l'Eq. IV-2 et l'Eq. IV-4 (pour l'extrapolation de γ_{SV} aux températures de 140 et 240°C). Les résultats sont présentés sur la Figure IV-6 et la Figure IV-7.

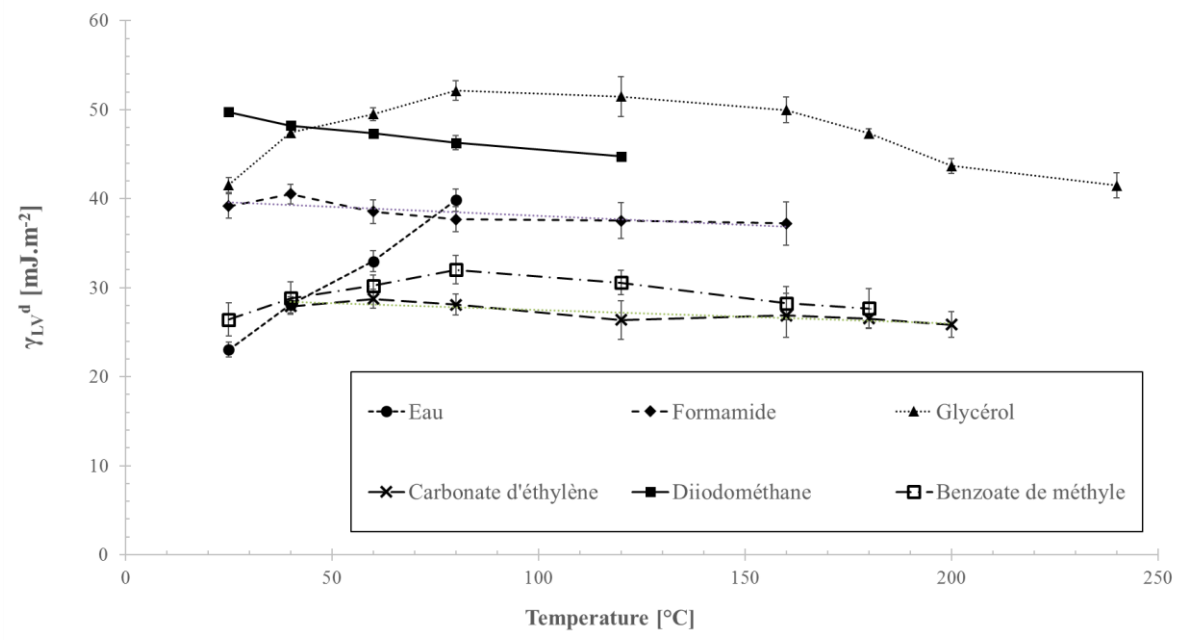


Figure IV-6 : Evolution de la composante dispersive de la tension de surface pour les six liquides en fonction de la température

Nous pouvons observer que la composante dispersive de la tension de surface γ_{LV}^{d} reste globalement constante avec l'augmentation de la température pour le formamide et carbonate d'éthylène. En revanche, le glycérol et le benzoate de méthyle présentent une « cloche » (augmentation et diminution pour converger vers la même valeur de départ), l'eau voit sa composante augmenter et celle du diiodométhane diminue légèrement.

Dans ce dernier cas, le diiodométhane étant considéré comme complètement dispersif à toute température $\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^{d}$, la réduction de sa composante dispersive résulte donc de la diminution globale de la tension de surface γ_{LV} avec l'augmentation de T.
L'augmentation de γ_{LV}^{d} observée pour le glycérol, le benzoate de méthyle et l'eau entre 25 et 80°C, peut être due :

- à une incertitude liée à la mesure de l'angle, de γ_{LV} et de γ_{SV} du téflon dans le calcul de γ_{LV}^{d} (polution de la surface, méthode de détermination de l'angle, pureté du liquide, etc.);
- une mauvaise interprétation de l'angle de contact pour l'eau, notamment de 60 à 80°C où l'évaporation du dépôt rentre en jeu.

Si ces deux hypothèses sont réfutées, l'augmentation de γ_{LV}^{d} signifierait que les interactions interfaciales liées à la composante dispersive (interactions de London pour Fowkes et interactions de Van der Waals pour Van-Oss) (III.4.3) subissent des variations en raison de l'élévation de la température. Dans ses travaux, Van-Oss considère que les interactions liées à la composante dispersive γ_{LV}^{d} (ou γ_{LV}^{LW} équivalente) sont invariantes pour tous les liquides, dont l'eau, avec l'augmentation de la température (Van Oss, 2006).

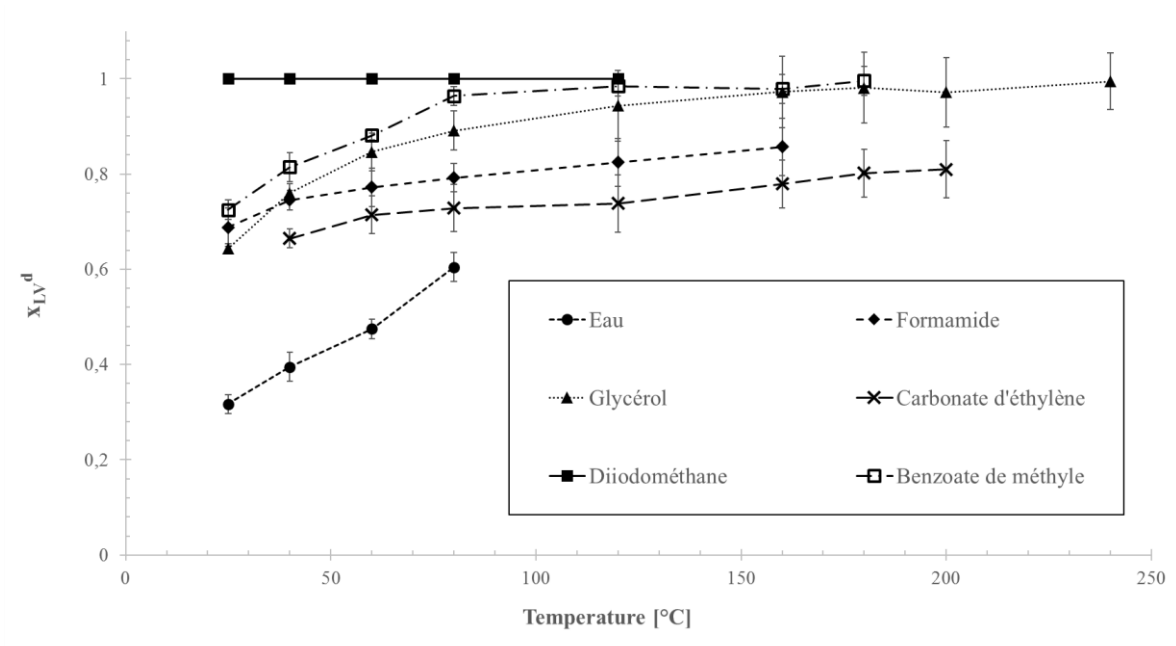


Figure IV-7 : Evolution du degré de dispersivité de surface pour les six liquides en fonction de la température

La variation de x_{LV}^{d} avec l'augmentation de la température montre que ce dernier augmente pour tous les liquides vers la valeur de 1, soit un état totalement dispersif.
A une certaine température, le glycérol et le benzoate de méthyle atteignent la valeur de x_{LV}^{d}. Cette température correspond à celle sur la courbe de $\gamma_{LV}^{d} = f(T)$ (Figure IV-6) où nous

pouvons constater une diminution de γ_{LV}^{d}. Ce phénomène correspond à la diminution de γ_{LV} avec l'augmentation de T, comme pour le diiodométhane lorsque $\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^{d}$.
Ces résultats peuvent être interprétés de deux manières :

- la première est que les interactions interfaciales varient avec l'augmentation de la température pour les six liquides, et que le postulat de Van-Oss est alors invalidé ;
- la seconde est que l'augmentation de γ_{LV}^{d} n'est pas en lien avec la variation des interactions interfaciales mais à une incertitude liée à la mesure ou aux hypothèses de départ. Par exemple, cette variation importante des composantes peut être due au fait que la pression d'étalement π_e ait été négligée en amont.

Afin de vérifier la variation des composantes dispersives avec la température, une mesure à deux liquides (deux phases dans un liquide) est à envisager.

IV.4.4 Energies de surface calculées sur la lame de verre et son ensimage

IV.4.4.1 Courbe bilan

Les énergies de surface γ_{SV} de la lame de verre traitée et non traitée sont calculées suite aux dépôts des six liquides et grâce à l'approche d'Owens-Wendt (Eq. III-31) et des résultats obtenus sur les tensions de surface (Figure IV-1), les composantes dispersives (Figure IV-6) et les angles de contact à l'équilibre (Tableau IV-8). Les γ_{SV} sont alors obtenues à l'aide de la méthode de la droite et les valeurs sont reportées pour chaque température sur la Figure IV-8.

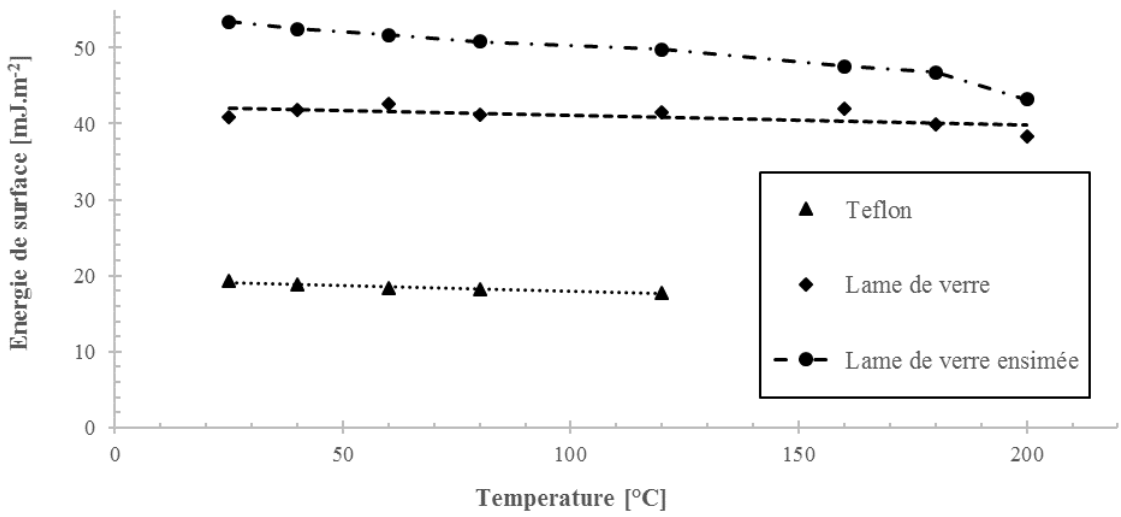


Figure IV-8 : Evolution de l'énergie de surface de la lame de verre ensimée (symboles ronds), non traitée (losanges) et le substrat de téflon (triangles) en fonction de la température

IV.4.4.2 Discussions sur les résultats

Les variations de $\gamma_{SV} = f(T)$ pour la lame de verre non traitée restent faibles et une tendance linéaire est observée. Les valeurs de γ_{SV} plus faibles observées pour les températures supérieures à 160°C peuvent être dues :

- aux incertitudes sur le calcul ;
- au fait que le nombre de liquides déposés est réduit et que leur caractère dispersif augmente (ce qui a pour effet de briser l'équilibre polaire-dispersif).

Pour la lame de verre ensimée, les valeurs de γ_{SV} sont plus élevées que pour la lame de verre non traitée de 25 à 120°C (en moyenne $\gamma_{SV} \cong 50$ mJ.m^{-2} pour la lame de verre traitée et $\gamma_{SV} \cong 41$ mJ.m^{-2} pour la lame de verre simple). Ces résultats, combinés à ceux sur les angles de contact (Tableau IV-8), montrent que la lame de verre ensimée favorise davantage le mouillage que la lame de verre non traitée. Une haute énergie de surface est donc à privilégier afin d'optimiser l'étalement.
En revanche, au-delà des températures de 120°C, son énergie de surface se voit diminuer jusqu'à 200°C pour atteindre des valeurs proches de celles de la lame de verre non traitée.
Ce substrat a également été porté à des températures de 240°C et une photo a été prise (Figure IV-9) recensant la différence entre une lame de verre traitée portée à 25°C (celle du haut sur le cliché) et une autre à 240°C (celle du bas).

Figure IV-9 : Illustration de deux lames de verre ensimées dont l'une a été portée à 25°C (celle du haut) et l'autre à 240°C (celle du bas)

Cette photo montre un changement de couleur entre la lame de verre ensimée portée à deux températures. Lorsque la température de 240°C est atteinte, une couleur noire remplace le blanc initial de l'ensimage, mettant en évidence l'apparition d'une dégradation.
Cette observation peut expliquer la chute de l'énergie de surface constatée sur la Figure IV-8, à savoir que l'augmentation de la température diminue la stabilité du traitement (probablement au niveau de l'agent de couplage) appliqué à la lame de verre et engendre une chute de ses propriétés, notamment au niveau du mouillage.

IV.4.4.3 Postulat sur les approches à plusieurs composantes

Les approches qui décomposent l'énergie de surface en plusieurs composantes comme celle d'Owens-Wendt permettent d'assimiler l'aptitude que possède un liquide à s'étaler sur un solide par la simple connaissance et maîtrise des interactions échangées à l'interface.
Lors de la décomposition en deux composantes, par exemple $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$, les équations reliant l'angle de contact avec les différentes composantes du liquide et du solide (Eq. III-31) (Eq. III-35), démontrent que le mouillage est favorisé lorsque que les interactions se déroulant à l'interface du liquide et du solide sont de même intensité (Rullison, 2011) (Nardin, 2011). En termes d'énergie de surface, ceci équivaut à ce que la proportion en composante dispersive γ^d soit équivalente chez le liquide et le solide. Par conséquent, plus les valeurs des degrés de dispersivité de surface x^d du liquide et du solide sont proches, plus le mouillage sera favorisé.

Ce postulat est vérifié par l'expérience :

- d'une part sur le substrat de téflon ($x_{SV}^d = 1$) à température ambiante, le diiodométhane ($x_{SV}^d = 1$) s'étale mieux ($\theta_e = 75{,}7°$) que l'eau ($x_{SV}^d \cong 0{,}3$) ($\theta_e = 115°$) ;
- d'autre part, la lame de verre non traitée (établie à $x_{SV}^d \cong 0{,}63$ suite à la caractérisation) voit son énergie de surface diminuer à 200°C lorsque celle-ci est caractérisée par des liquides en majorité dispersifs comme le glycérol ($x_{SV}^d \cong 1$ à 200°C).

Par conséquent, le mouillage sur la lame de verre sera favorisé si le degré de dispersivité de surface du liquide ou du polymère fondu se rapproche de $x_{SV}^d \cong 0{,}63$.

IV.4.4.4 Analogie entre la lame et la fibre de verre

Les équations d'état ainsi que les différentes approches présentées dans les paragraphes III.4.3 mettent en évidence, de par leurs expressions, que les mesures d'angle de contact statique effectuées sur la fibre peuvent être extrapolées sur un autre matériau pour une énergie de surface équivalente γ_{SV} et avec un même liquide ou un même polymère déposé γ_{LV}.
Par conséquent, les dépôts de liquides et de formulations de PA 6,6 sur une lame de verre peuvent être confondus avec ceux sur une fibre de verre. Cela est valable dans le cas où l'énergie de surface de la lame est comparable à celle sur la fibre, et que ces deux substrats possèdent une rugosité de surface suffisamment faible pour être considérée comme lisse (et donc pouvoir appliquer les lois de la statique).
Différents auteurs ont mesuré la rugosité d'une fibre de verre E non ensimée et ont obtenu une valeur de rugosité R_a (définie comme la moyenne arithmétique sur les surfaces des creux dans le matériau) entre 5 et 40 nm (Re, 2012) (Palanikumara, et al., 2006) (Fuentes, et al., 2015). Cette gamme de valeur reste relativement faible et permet à la fibre de verre, au même titre que la lame de verre de R_a = 0,8 nm (Tableau IV-6), d'être considérée comme un substrat lisse.
En ce qui concerne l'énergie de surface, Fuentes et al. (Fuentes, et al., 2015) ont caractérisé cette même fibre de verre E non traitée à partir d'une mesure d'angle par la méthode de Wilhelmy et d'une caractérisation de γ_{SV} avec l'approche acide-base de Van-Oss (détaillée par la suite). Ces auteurs ont obtenu une énergie de l'ordre de 40,5 mJ.m^{-2}. D'autres études sur la

caractérisation de la fibre de verre obtiennent des énergies de surface proches, entre 38 et 40 mJ.m^{-2} (Park & Jin, 2001) (Teinturier, 2015), à partir d'une mesure d'angle par remontée capillaire et un calcul de γ_{SV} avec la méthode d'Owens-Wendt. Cette gamme d'énergie de surface est du même ordre de grandeur que celle calculée pour la lame de verre (Figure IV-8) qui se situe entre 40 et 42 mJ.m^{-2}.
L'état de surface (rugosité + énergie de surface) de la fibre de verre étant confondu avec la lame de verre de l'étude, l'interface PA 6,6/fibre de verre peut donc être assimilée et extrapolée à l'interface PA 6,6/lame de verre en termes de mouillabilité.

IV.5 Conclusions partielles

Ce chapitre a tout d'abord permis d'établir un protocole adapté à plusieurs gammes de températures pour caractériser les tensions de surface γ_{LV} et les énergies de surface γ_{SV}, avec leurs composantes sur des liquides et des substrats lisses.

Ensuite, et dans un premier temps, la caractérisation des tensions de surface des liquides a permis de confronter des mesures effectuées par goutte pendante avec des valeurs de la littérature et des valeurs modélisées à partir des approches d'Eötvös et de Sugden. La comparaison des résultats a permis de déterminer que le modèle de Sugden faisant intervenir le parachor, s'accorde davantage avec les mesures à condition d'effectuer un ajustement sur une des composantes du modèle. Cependant, les équations d'Eötvös et de Sugden nécessitent d'être étudiées sur davantage de liquides, à différentes gammes de température, afin de pouvoir ajuster plus précisément certains de leurs paramètres et de proposer un nouveau modèle.

Ensuite, la mesure des angles de contact θ_e, des énergies de surface du téflon γ_{SV} et des composantes dispersives γ_{LV}^d de chacun des liquides, a pu mettre en évidence l'importance :

- de la préparation des substrats et de la nature des liquides déposés sur la mesure des angles ;
- des hypothèses de départ ainsi que des lois et approches utilisées sur la caractérisation de γ_{SV} et des composantes γ_{LV}^d.

Enfin, les résultats obtenus dans la dernière partie sur la caractérisation de γ_{SV} de la lame de verre et de son ensimage, a permis d'établir que :

- le traitement appliqué se dégrade progressivement avec la température, défavorisant ainsi sa mouillabilité par des liquides ou des polymères. Cette donnée est à prendre en compte du fait que les propriétés de l'ensimage appliqué aux fibres du projet (UD HM 8135 et 8136/V3) peuvent également se dégrader lors du processus de mise en œuvre par RTM ;
- l'étalement d'un liquide sur un substrat est favorisé lorsque leurs degrés de dispersivité de surface x_{LV}^d et x_{SV}^d sont équivalents ;
- la mouillabilité d'une lame de verre peut être assimilée à celle d'une fibre de verre compte tenu des similitudes présentes au niveau de leurs états de surface (rugosités et énergies de surface).

L'étude qui va suivre sur la mouillabilité du verre par différents PA 6,6 se base sur les acquis développés dans ce chapitre. Une modélisation de la tension de surface et du coefficient d'étalement est notamment mise en avant, avec un calcul des composantes, dans le but de comprendre et d'optimiser l'étalement du polyamide fondu sur la fibre.

Chapitre V : Modélisation de la mouillabilité du verre par différents PA 6,6

V.1 Introduction

Ce chapitre porte sur la mesure et la modélisation des tensions de surface liquide/vapeur de plusieurs polyamide 6,6 de viscosité et de formulations différentes, ainsi que sur leur étalement statique sur une lame de verre.
Bien qu'il existe de nombreuses études dans la littérature sur la caractérisation de la tension de surface de polymères en fonction de la température (Roe, 1968) (Wulf, et al., 1999) (Park, et al., 2006) (Wei, et al., 2010), les travaux sur l'influence de la masse moléculaire ou sur la formulation sont plus rares (Le Grand & Gaines, 1969) (Bhatia, et al., 1985) (Moreira, et al., 2003) (Talreja, et al., 2012).

L'étude entreprise tout au long de ce chapitre sur la modélisation de la mouillabilité du verre par les différents PA 6,6 à l'état fondu, se divisent en trois parties :

- La première est consacrée à la caractérisation par la méthode de la goutte pendante de la tension de surface γ_{LV} des PA 6,6 de différentes masses moléculaires, ainsi que sur des mélanges et des formulations destinées à réduire sa viscosité ;
- La deuxième partie se rapporte à la construction d'un modèle de prédiction de γ_{LV} adapté aux polymères pour toute température et toute masse moléculaire. Cette étude se base sur les modèles présentés dans les chapitres précédents (III.3.2, IV.4 et IV.3.1) et est menée à partir d'une étude statistique sur des résultats expérimentaux sur différents polymères issus de la littérature, ainsi que sur ceux obtenus sur les PA 6,6 de viscosités différentes ;
- La dernière partie du travail étudie le mouillage de la lame de verre par les différents PA 6,6 en régime statique à travers la mesure des angles de contact à l'équilibre θ_e. Un paragraphe est ensuite dédié à la caractérisation des composantes dispersives γ_{LV}^d de chaque formulation de PA 6,6, qui sont comparées à la composante correspondant à la lame de verre, calculées dans le chapitre précédent (IV.4.4).

Enfin, une modélisation du coefficient d'étalement S_{SL} (Eq. I-4) est entreprise à partir de tous les résultats obtenus sur les tensions de surface et les angles de contact.

V.2 Le Polyamide 6,6 et ses formulations

V.2.1 Généralités, avantages et inconvénients

Le polyamide fut inventé en 1927 par l'entreprise américaine DuPont, tandis que le PA 6,6, communément appelé « nylon », fut inventé en 1936 par Wallace Carothers. Il a principalement trouvé son application dans l'industrie textile avant d'être peu à peu adapté dans l'industrie automobile et les procédés d'injection (Ndiaye, 2001).
D'un point de vue chimique, le polyamide 6,6 est un homopolymère aliphatique issu de la réaction de polycondensation à chaud entre une diamine (l'hexaméthylène-diamine) et un diacide (l'acide adipique) avec émission d'eau (Figure V-1).

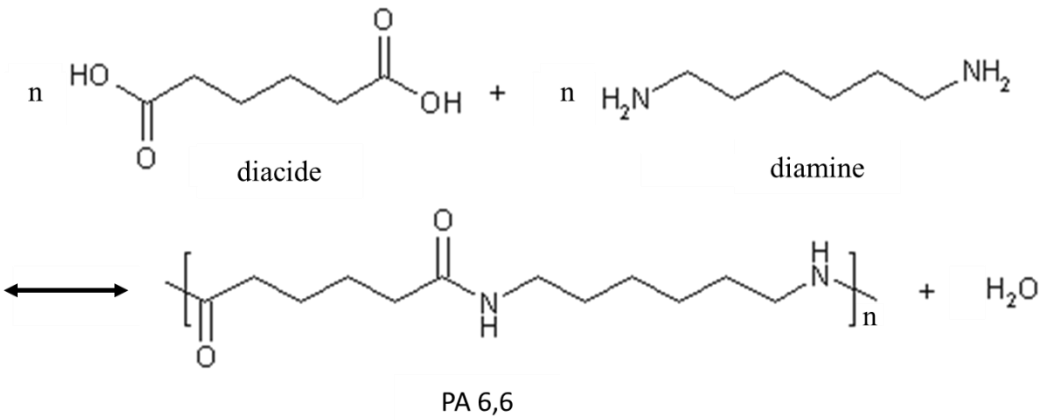


Figure V-1 : Réaction de synthèse du PA 6,6

Cette réaction est réversible et en présence d'eau le PA 6,6 peut être dissocié à nouveau en ses deux réactifs. En absence d'eau, il poursuit sa polymérisation.

Le PA 6,6 est un polymère semi-cristallin dont les principales températures de changement d'état ainsi que le taux de cristallinité (ou cristallinité), noté χ, sont des données générales fournies par Solvay®. Elles sont énumérées dans le *Tableau V-1*.

T_f [°C]	**T_g [°C] à RH=0**	**$T\chi$ [°C]***	**χ [%]***
$\cong 262$	$\cong 70$	$\cong 220 - 240$	$\cong 30 - 35$

Tableau V-1 : Températures des transitions d'état du PA 6,6 et taux de cristallinité pour un refroidissement lent (à l'air)

avec T_f [°C], température de fusion, T_g [°C] (pour un taux d'humidité relative nul RH=0), température de transition vitreuse indiquant le passage d'un état vitreux à un état caoutchouteux, $T\chi$ [°C] la température moyenne de cristallisation en-dessous de laquelle se forment les premiers sphérulites pour une vitesse de refroidissement donnée, et enfin et χ [%] le taux de cristallinité ou cristallinité associé.
* : Les valeurs de $T\chi$ et χ indiquées correspondent à un refroidissement lent tel qu'à l'air ambiant.

Le PA 6,6 est généralement associé à 30% en poids avec des fibres de verre courtes.
Parmi les avantages que présente le PA 6,6 au niveau de ses propriétés physico-chimiques, on notera sa faible densité, une bonne résistance au vieillissement thermique sur le long terme, une haute ténacité à toutes températures, une bonne résistance à l'abrasion, d'excellentes propriétés électriques ainsi qu'un bon rapport coût/performance.
En ce qui concerne ses inconvénients, ce polymère possède un caractère hydrophile relativement élevé, ce qui lui confère une forte tendance à la plastification (et donc une tendance à la perte de rigidité) dans les environnements humides. Comme la plupart des polymères, il est

également sensible aux UV ainsi qu'aux températures de plus de 40 à 50°C supérieures à son point de fusion.
L'utilisation du PA 6,6 nécessite donc de prendre plusieurs précautions comme de le sécher avant de le porter à sa température de fusion, ainsi que de le tenir à l'abri de l'humidité présente dans l'air. Une atmosphère inerte est à privilégier lors des différentes mesures afin de limiter toute interaction chimique extérieure pouvant modifier la structure du polymère.

V.2.2 Les PA 6,6 de différentes masses moléculaires

Comme présentée au paragraphe I.3.2, la première solution proposée par Solvay® pour réduire les temps d'injection consiste à réduire la masse moléculaire $\overline{M}_w$ du PA 6,6, ce qui a pour effet de diminuer sa viscosité.
Cinq PA 6,6 de différentes masses moléculaires sont considérées dont les caractéristiques sont énumérées dans le Tableau V-2.

Les masses moléculaires en nombre $\overline{M}_n$ [g.mol^{-1}], le degré de polymérisation en nombre $\overline{DP}_n$ (Eq. V-1), les viscosités dynamiques η [en Pa.s], et les ténacités K_{IC} [MPa.m$^{1/2}$] de chaque PA 6,6 ont été fournies par Solvay®. La viscosité de chaque PA 6,6 a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre à cylindre de type cône-plan pour des fréquences de 1 à 100 s^{-1} et des températures de 280 à 300°C (plateau newtonien). Les ténacités K_{IC} indiquées sont celles mesurées pour un taux d'humidité relative nul (RH=0) (comportement élastique fragile).
Les taux de cristallinité χ [%] ont été mesurés sur trois des cinq PA 6,6 à l'aide d'un dispositif PVT à des vitesses de refroidissement proches de 2°C.min^{-1}, dans les travaux de J. Faraj (Faraj, et al., 2015), partenaire du projet TAPAS.

Nom	**T_f [°C]**	**η à 280°C [Pa.s]**	**$\overline{M}_n$ [± 150 g.mol^{-1}]**	**$\overline{DP}_n$**	**χ [± 2 %]**	**K_{IC} [MPa.m$^{1/2}$]**
SHF51		7	5900	26,1	38	1
SHF71		30	7230	31,9	-	-
22FE1	≅ 262	65	8500	37,6	39	3,5
26AE1		400	20400	90,1	36	4
31AE1		≅ 2000	35700	157,9	-	-

Tableau V-2 : Quelques paramètres intrinsèques des cinq PA 6,6 de viscosités différentes considérés

Le degré de polydispersité est constant et environ égal à 2.
Le degré de polymérisation en nombre $\overline{DP}_n$ a pour expression :

$$\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0} \qquad \textit{Eq. V-1}$$

avec M_0 la masse moléculaire du monomère, ici égale à $226{,}3\ \mathrm{g.mol^{-1}}$.
Il est à noter que le PA 6,6 « SHF51 » possède la masse moléculaire la plus faible ($\overline{DP_n} = 26{,}1$) et est proche de la limite $\overline{DP_n} = 20$ en dessous de laquelle le matériau est considéré comme un oligomère. Les bouts de chaînes du SHF51 peuvent jouer un rôle sur le comportement aux interfaces de ce polymère. Pour de faibles $\overline{DP_n}$, les bouts de chaînes sont bloqués afin de rendre ces polymères non évolutifs.
Il semblerait que le degré de cristallinité du PA 6,6 diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire malgré les incertitudes de mesure. Cette variation peut être corrélée au fait qu'un polymère massif avec des chaînes longues et enchevêtrées, laisse peu de place pour permettre la croissance de sphérulites lors du refroidissement, ce qui a pour conséquence de diminuer le taux global de cristallinité. Le taux de cristallinité varie peu avec l'augmentation de la masse moléculaire. En revanche, la morphologie des sphérulites est fortement modifiée.

Les valeurs des viscosités dynamiques de ces PA 6,6 ont été mesurées par Solvay® avec un rhéomètre cône-plan et sont tracées en fonction de $\overline{M}_n$ sur la Figure V-2 pour les températures de 280, 290 et 300°C.

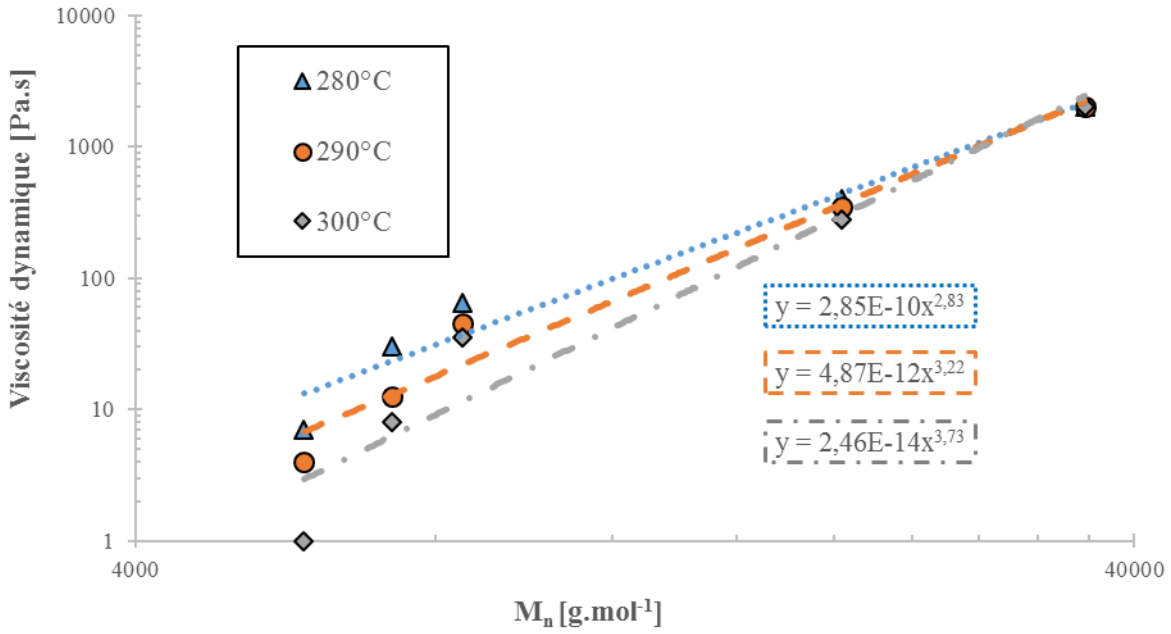


Figure V-2 : Evolution de la viscosité dynamique en fonction de la masse moléculaire pour le PA 6,6 à trois températures différentes (pour un taux de cisaillement à 10 s^{-1})

Nous pouvons remarquer que l'évolution des valeurs de η en fonction de $\overline{M}_n$ peut être assimilée à une loi puissance pour chaque température.

V.2.3 Mélange entre différentes formulations de polyamide 6,6

La deuxième formulation de polyamide 6,6 étudiée est obtenue par le mélange de deux polyamides de différentes masses moléculaires, le SHF51 (chaînes très courtes) et le 22FE1

(chaînes moyennement longues). Cette stratégie a pour objectif de trouver un compromis entre une viscosité réduite et une bonne ténacité ; le K_{IC} du SHF51 étant trop fragile. Le 22FE1 contribue à la bonne ténacité du mélange, tandis que le SHF51 sert de lubrifiant entre les chaînes polymère. Le Tableau V-3 énumère les caractéristiques de ce copolyamide, nommé DTR101, dont la viscosité dynamique η (indiquée à 280°C) ainsi que le taux de cristallinité χ ont été mesurés dans les mêmes conditions que les PA 6,6 non formulés.

Nom	**%SHF51**	**% 22FE1**	**η à 280°C [Pa.s]**	**χ [± 2 %]**
SHF51	100	0	7	38
22FE1	0	100	65	39
DTR101	35	65	20	40

Tableau V-3 : Composition du mélange DTR101

Nous pouvons remarquer que la viscosité du 22FE1 est réduite de 65 Pa.s à 20 Pa.s après le mélange avec 35% de SHF51. Les taux de cristallinité de ces deux PA 6,6 restent relativement proches du mélange DTR101 compte tenu de l'incertitude sur les valeurs mesurées.
En ce qui concerne les mesures de la viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement, il est à noter que le DTR101 semble présenter une limite d'enchevêtrement entre 1 et 10 s-1 pour une température de 300°C, ce qui n'est pas distingué distinctement aux températures inférieures et pour les autres PA 6,6.

V.2.4 Formulations au phénol formaldéhyde

La dernière modification apportée au PA 6,6 est une formulation au phénol formaldéhyde (PF). De noms commerciaux Rhénosin ou Novolac, ce produit joue le rôle de plastifiant à haute température (état liquide) et d'anti-plastifiant à basse température (état solide) qui limite la reprise en eau en bloquant les récepteurs dans la structure chimique du PA 6,6 (liaisons H-H). En plus de fluidifier ce polymère, cette formulation a pour rôle d'augmenter sa température de transition vitreuse, T_g, et d'augmenter son module de Young, E_Y.

Sa formule chimique est représentée sur la Figure V-3, et quelques-unes de ses caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau V-4 à partir des données issues des annexes techniques.

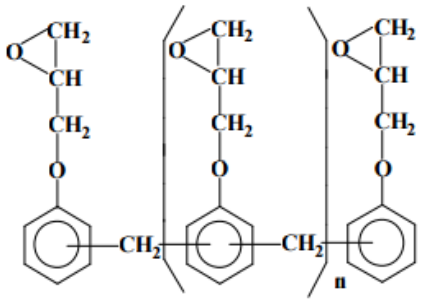


Figure V-3 : Formule chimique de la Rhénosin

Nom	Tf [°C]	M_0 [g.mol^{-1}]	ρ_L à 90°C [g.cm^{-3}]	η à 90°C [Pa.s]	γ_{LV} à 90°C [mJ.m^{-2}]
Rhenosin 145	102	336	1,26	Viscosité faible inférieure à celles des PA 6,6	28-34*

Tableau V-4 : Caractéristiques de la Rhénosin

Les formulations du PA 6,6 avec le phénol formaldéhyde (PF) considérées pour l'étude sont au nombre de trois, dont :

- deux sont des mélanges entre le 22FE1 (viscosité moyenne) et différentes proportions en PF (de noms XA3749/1 et XA1437)
- et une autre issue d'un mélange entre le SHF51 (super haute fluidité) et le 22FE1, comme effectué pour le DTR101, mais avec un ajout de phénol formaldéhyde (nommée DTR085).

Les proportions de chaque phase, ainsi que les viscosités dynamiques et les degrés de cristallinité sont répertoriés pour chaque PA 6,6 formulé dans le Tableau V-5, et sont comparés avec les caractéristiques du SHF51 et 22FE1.

Nom	%SHF51	% 22FE1	% PF	η à 280°C [Pa.s]	χ [%] [± 2 %]
SHF51	100	0	0	7	38
22FE1	0	100	0	65	39
XA3749/1	0	90	10	35	-
XA1437	0	80	20	20	28
DTR085	20	76	4	25	41

Tableau V-5 : Mélanges et formulations au phénol formaldéhyde (PF) effectuées sur les PA 6,6 SHF51 et 22FE1

Nous pouvons remarquer dans le cas des deux formulations faites sur le 22FE1 seul, que plus la proportion en PF augmente, plus le polymère est fluide à l'état fondu.
De plus, le taux de phénol formaldéhyde ajouté à la structure du 22FE1 influe fortement sur le taux de cristallinité, réduisant ce dernier de 39% à 28% après l'ajout d'une quantité de 20% de PF (XA1437). Cette perte au niveau de la cristallinité du 22FE1 peut être interprétée de deux façons :

- soit la formulation ne cristallise pas, ce qui, selon la loi des mélanges, engendre une diminution d'environ 8% de la cristallinité du 22FE1 (après l'ajout de 20% en PF) qui reste proche des 11% d'écart constaté sur les mesures ;
- soit le phénol formaldéhyde ralentit le processus de cristallisation lors du refroidissement et bloque les sites potentiels de croissance des sphérulites.

En ce qui concerne le DTR085, comme pour le DTR101, χ varie peu et conserve une valeur comparable à celle du SHF51 et 22FE1, ce qui semble indiquer que l'ajout de 4% en PF a relativement peu influé sur la cristallinité du mélange.

Bien que l'ajout de phénol formaldéhyde au sein de la structure chimique du PA 6,6 fluidifie ce dernier et améliore ses propriétés, le fournisseur a mis en évidence un taux de solubilité maximal du PF dans le PA 6,6 22FE1 d'environ 13%. Lorsque le taux de PF ajouté dépasse cette valeur, cette formulation n'est plus soluble dans le polymère et migre à l'interface polymère/vapeur.

V.3 Mesures de tension de surface en température

Parmi les polyamides caractérisés dans la littérature de structure proche du PA 6,6, la tension de surface du PA 12 a pu être étudiée à partir de mesures faites par une technique innovante nommée Selective Laser Melting dans les travaux de Wudy et al. (Wudy, et al., 2014).
Le PA 6,6 a déjà été étudié en termes d'énergie de surface à l'état fondu et pour une seule masse moléculaire ($\bar{M}_n \cong 20000\ g.mol^{-1}$) dans les travaux de Sauer et al. (Sauer & Dee, 2002) par le biais de simulations à partir des modèles présentés dans le paragraphe III.3.2.7.
Cependant, comme Sauer le souligne dans ses travaux, ce polymère, plus que les autres, nécessite des conditions particulières d'utilisation, comme abordé plus haut (V.2.1), compte tenu de son fort caractère hydrophile et de sa tendance à se dégrader à partir d'une certaine température au-dessus de son point de fusion et d'un certain temps de résidence à l'état fondu.

V.3.1 Protocole expérimental

V.3.1.1 Préparation de l'expérience

Les PA 6,6 étudiés se présentent sous forme de petits granulés de couleur blanche (pour les plus fluides) et jaune (pour les plus visqueux) ; ils sont séchés à l'étuve à 100°C sous vide pendant 24h avant chaque mesure.

V.3.1.2 Méthode de mesure des masses volumiques

Les masses volumiques des différents PA 6,6 ont été mesurées à l'aide du tensiomètre par dépôt de goutte sur du PTFE et suivant une méthode (ADSA) présentée dans les travaux de Wulf et al. (Wulf, et al., 1999). Cette dernière consiste à déposer un granulé, de masse $m(T_{amb})$ préalablement mesurée à l'aide d'une balance de précision (précision 10^{-4} g), sur un substrat de téflon et de le faire fondre à la température souhaitée. Ce dernier forme ainsi une goutte sphérique et la caméra du DSA100 capture le profil de la goutte posée sur le PTFE (*Figure V-4*).

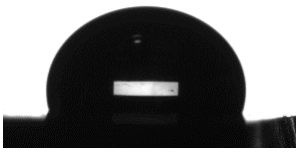


Figure V-4 *: Exemple de profil de goutte du PA 6,6 SHF51 fondu déposée sur une surface de PTFE à 280°C*

Le logiciel DSA 1.92.1.1 mesure ainsi le volume $V(T)$ de la goutte à partir du profil photographié. La masse volumique $\rho_L(T)$ est alors calculée selon :

$$\rho(T) = \frac{m(T_{amb})}{V(T)} \qquad \textit{Eq. V-2}$$

Trois granulés de chaque PA 6,6 sont déposés sur un substrat de PTFE aux températures de 265 à 300°C.
Le substrat de PTFE a été choisi pour cette mesure, étant donné que les angles de contact obtenus sont élevés et que le contour de chaque goutte ainsi que leur volume peuvent plus facilement être interprétés par le logiciel du tensiomètre.

V.3.1.3 Caractérisation des tensions de surface

Les mesures de tension de surface liquide/vapeur sont faites avec la méthode de la goutte pendante (Eq. III-15) (III.3.1.2) sur le tensiomètre DSA100 (Figure III-1). Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles mises en place dans le chapitre précédent sur les liquides (IV.3.1), à la différence que l'atmosphère inerte est garantie par un balayage d'argon (0,5 L.min^{-1}) à travers la chambre du dispositif au lieu de celui d'azote.
Les granulés de PA 6,6 sont introduits à travers la seringue métallique du dispositif dont le diamètre est ajusté entre 1,5 et 2 mm en fonction des viscosités.
Afin d'éviter toute dégradation éventuelle, les températures testées n'excèdent pas 300°C et les PA 6,6 sont maintenus à l'état fondu pendant une durée maximale de 20 minutes.
La caractérisation des tensions de surface est effectuée sur une dizaine de gouttes pendantes dans chaque cas aux températures de 280 et 290°C, et sur cinq à six gouttes à T=300°C.

V.3.2 Résultats des mesures des masses volumiques

Les résultats obtenus sur les mesures des masses volumiques par la méthode «ADSA», sont présentés pour les cinq PA 6,6 de viscosités différentes (Tableau V-2) sur la Figure V-5. Les résultats obtenus sur le mélange DTR101 et les trois formulations de PA 6,6 (Tableau V-5) sont représentés sur la Figure V-6.

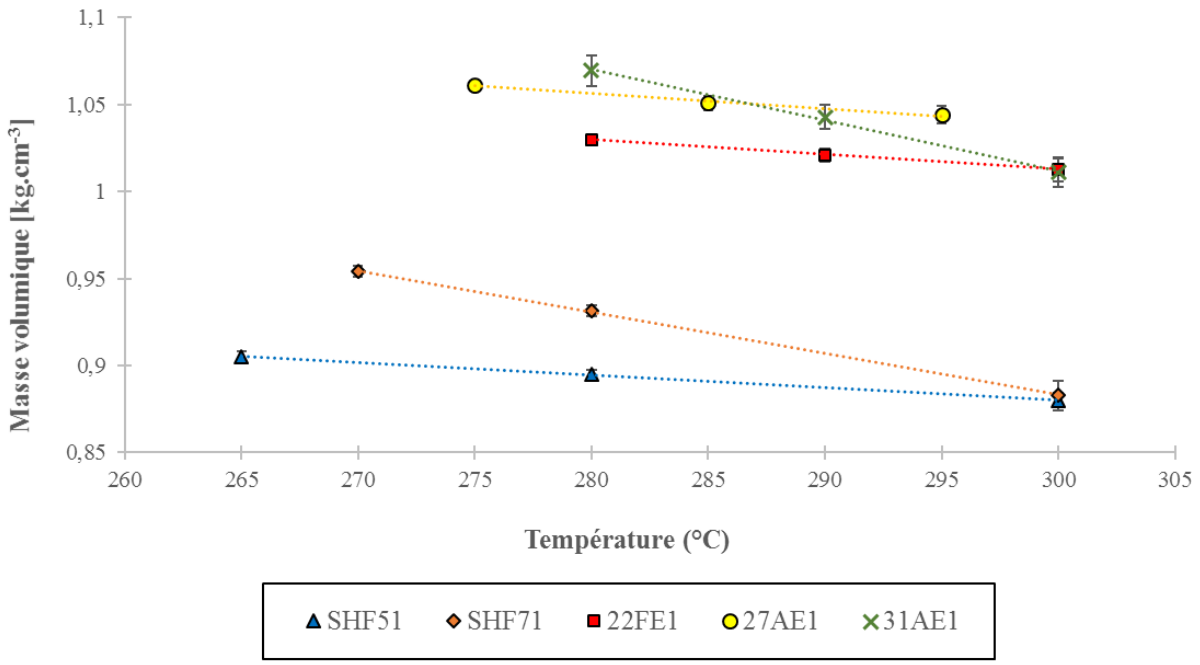


Figure V-5 : Evolution des masses volumiques des mélanges et des PA 6,6 non formulés en fonction de la température

Nous pouvons observer que la masse volumique de ces cinq PA 6,6 diminue linéairement avec l'augmentation de la température et qu'elle diminue également avec l'augmentation de la fluidité. Une exception est faite pour le 31AE1 dont la masse volumique diminue plus rapidement que le 27AE1 et 22FE1 avec l'augmentation de la température.
Cependant, les incertitudes de mesures peuvent être élevées compte tenu du fait que seules trois gouttes ont été testées par PA 6,6 et par température.

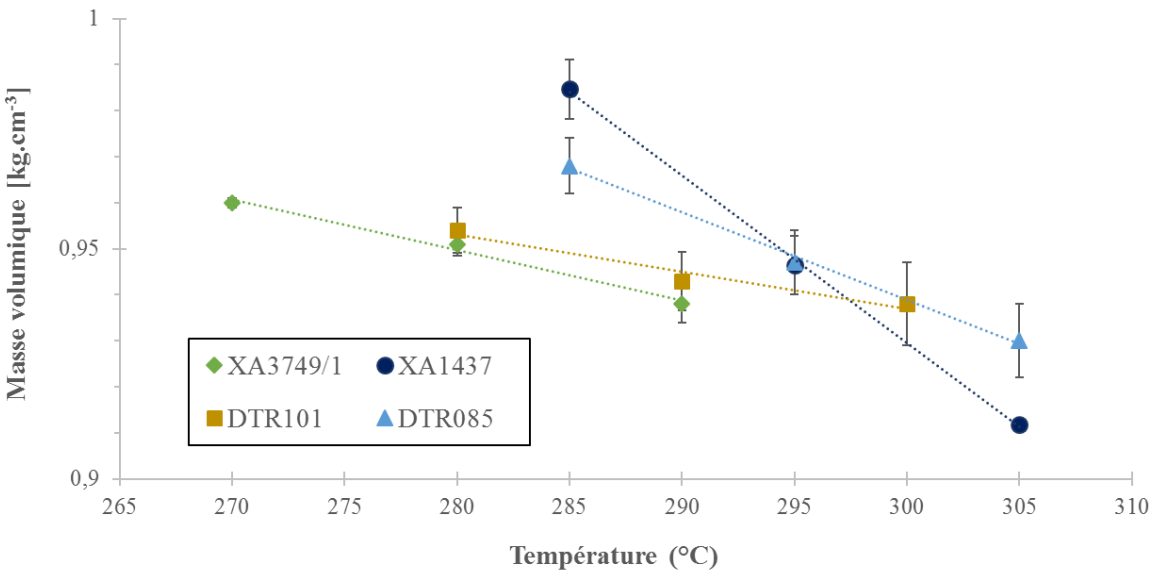


Figure V-6 : Evolution des masses volumiques des mélanges et des formulations de PA 6,6 en fonction de la température

En ce qui concerne le mélange DTR101, sa masse volumique se situe entre celles de ses constituants (SHF51 et 22FE1) (Figure V-5), et l'ajout du phénol formaldéhyde (PF) à sa composition chimique (DTR085) procure peu de changements de ρ_L.
Les résultats sur les deux formulations du 22FE1 que sont le XA3749/1 (22FE1+10% en PF) et XA1437 (22FE1+20% en PF) montrent que :

- une formulation à 10 ou 20% avec du phénol formaldéhyde, diminue la masse volumique ;
- le XA1437 voit sa masse volumique chuter de manière plus importante que le XA3749/1 avec l'augmentation de la température. Ceci peut s'expliquer du fait que le XA1437 possède une structure chimique et une interface plus hétérogènes que celle du XA3749/1, en raison du fait que l'ajout de 20% de PF donne un système diphasique contrairement à un ajout de 10% à la phase 22FE1.

La stabilité du produit peut donc varier plus fortement en température où l'incertitude sur la mesure de ρ_L peut-être plus importante pour le XA1437 dont la répartition en surface de la formulation est aléatoire et perturbe la mesure.
Une comparaison de ces mesures avec celles faites sur un dispositif PVT dans les travaux de thèse de J. Faraj (Faraj, et al., 2016), est présentée dans l'annexe n°3.

V.3.3 Résultats sur les PA 6,6 non formulés et le mélange

V.3.3.1 Profils de gouttes

La Figure V-7 présente trois exemples de gouttes pendantes photographiées à plusieurs températures et plusieurs temps après le début de l'expérience sur le PA 6,6 SHF51 avec la plus haute fluidité.

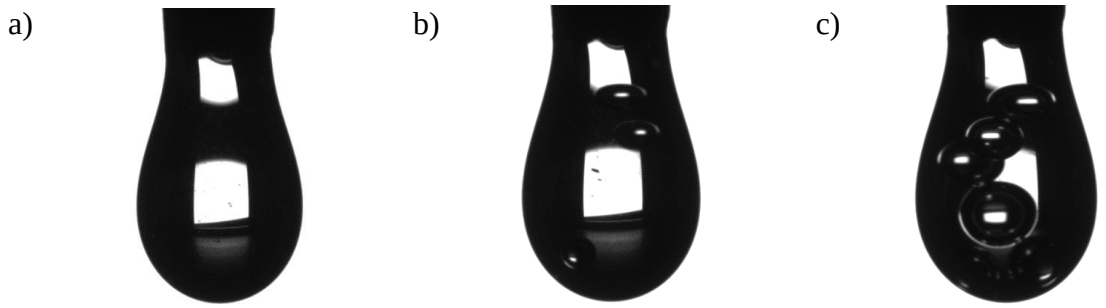


Figure V-7 : Profils des gouttes pendantes du SHF51 capturées avec la caméra du DSA100 pour a) T=280°C - t=10 min ; b) T=290°C - t=1 min ; c) T=300°C - t=20 min

Nous avons constaté lors de nos expériences qu'avec l'élévation de la température et du temps de résidence à l'état fondu, le PA 6,6 SHF51 emmagasine progressivement des « bulles » au sein du polymère fondu qui viennent perturber l'évaluation des tensions de surface.
L'origine de ces bulles peut résulter :

- d'une mauvaise isolation de la chambre en température du tensiomètre où de l'air a pu pénétrer et réagir progressivement avec le polymère à l'état fondu ;
- d'une continuité de réaction de polymérisation au sein du PA 6,6 qui peut rejeter de la vapeur d'eau suite à la polycondensation des deux monomères (Figure V-1).

Il est à noter que, conformément aux hypothèses faites sur la mesure, pour des temps supérieurs à 20 minutes à l'état fondu et pour des températures supérieures à 300°C, les cinq PA 6,6 de différentes masses moléculaires changent de couleur, passant d'une couleur jaune-orangée à une couleur caramel-marron. Cette évolution s'accompagne d'une déformation de la goutte qui rend l'estimation de la tension de surface plus difficile.

Les clichés des profils de goutte sur lesquels les tensions sont calculées, sont ceux pour lesquels pas ou très peu de bulles sont observées (Figure V-7 a) et b)).
Lorsque la quantité de bulles devient abondante au sein de la goutte de polymère comme sur le cliché c) de la Figure V-7, les profils de goutte ne sont pas retenus, de même que ceux pour lesquels le PA 6,6 a séjourné plus de 20 minutes à l'état fondu, afin de garantir des mesures les plus représentatives et les plus répétables possibles.

V.3.3.2 Caractérisation des PA 6,6 non formulés en température

La Figure V-8 représente l'évolution de la tension de surface liquide/vapeur γ_{LV} caractérisée pour chaque PA 6,6 aux températures de 280, 290 et 300°C.

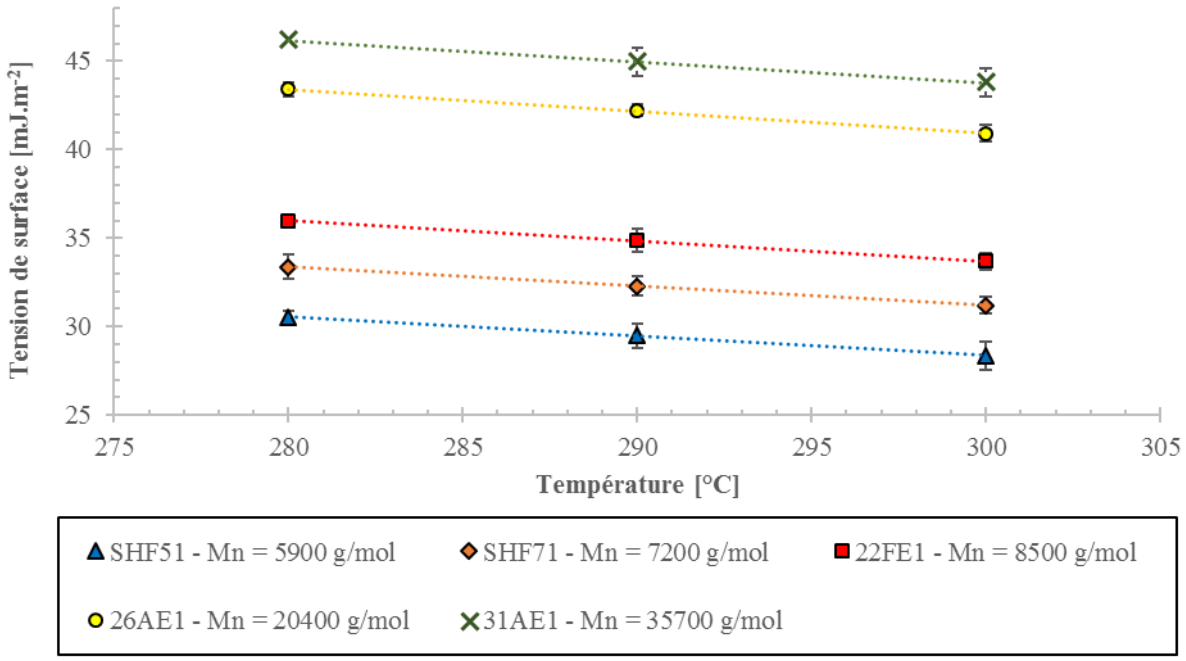


Figure V-8 : Evolution de la tension de surface des cinq PA 6,6 aux températures de 280, 290 et 300°C

Nous pouvons constater que la tension de surface liquide/vapeur diminue non seulement avec la température (entre 280 et 300°C) mais également avec la réduction des masses moléculaires (du 31AE1 au SHF51). Cette tendance correspond aux attentes, suite aux mesures de tensions de surface sur les liquides dans le chapitre précédent (paragraphe IV.4.1.1), où γ_{LV} varie proportionnellement à l'augmentation des masses moléculaires pour une même famille de polymères et diminue avec l'élévation de la température en raison d'une perte de cohésion au sein de la structure chimique.

V.3.3.3 Caractérisation du DTR101 et loi des mélanges

Les γ_{LV} des trois PA 6,6 formulés avec le phénol formaldéhyde (PF) (Tableau V-5) sont caractérisées aux températures de 280 et 290°C. La température de 300°C n'est pas testée car ces formulations se dégradent rapidement lorsqu'elles atteignent cette gamme de températures. Au cours de la mesure, très peu de bulles d'air ont pu être constatées sur les gouttes de polymère fondu en sortie de capillaire, ce qui est conforme au rôle d'anti-plastifiant que possède cette formulation à haute température.
La Figure V-9 représente les valeurs des tensions de surface liquide/vapeur du mélange DTR101 en fonction de ses proportions en SHF51 et 22FE1 aux températures de 280, 290 et 300°C. Les tensions de surface du DTR101 sont comparées à celles du 22FE1 et SHF51.

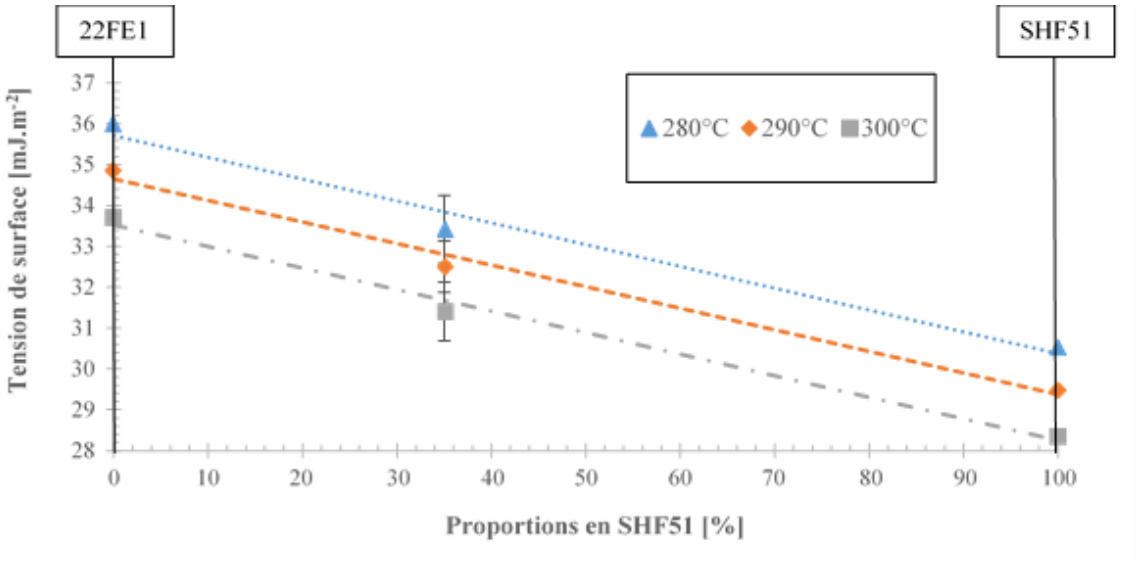


Figure V-9 : Comparaison entre les tensions de surface du SHF51, du 22FE1 et de leur mélange le DTR101, en fonction des proportions en SHF51 ajoutées dans la phase 22FE1

Nous pouvons constater, à partir de ses résultats, que la loi des mélanges est plutôt respectée dans cette gamme de valeurs de tension de surface.

V.3.3.4 Caractérisation des formulations du PA 6,6

Les valeurs des γ_{LV} caractérisées sur les trois formulations XA3749/1 (22FE1 + 10% PF), XA1437 (22FE1 + 20% PF) et DTR085 (76% SHF51, 20% 22FE1 et 4% de PF), sont comparées avec celles des PA 6,6 non formulés SHF51, 22FE1 et de leur mélange DTR101 dans le Tableau V-6 aux températures de 280 et 290°C.

Nom	%PF	T [°C]	η [Pa.s]	γ_{LV}[mJ.m^{-2}]
SHF51	-	280	7	30,52 ± 0,14
		290	4	29,48 ± 0,47
22FE1	-	280	65	35,99 ± 0,19
		290	45	34,85 ± 0,44
DTR101	-	280	20	33,41 ± 0,57
		290	15	32,50 ± 0,61
XA3749/1	10	280	35	43,34 ± 0,65
		290	25	41,91 ± 0,92
XA1437	20	280	20	28,28 ± 0,37
		290	15	27,19 ± 0,59
DTR085	4	280	25	33,19 ± 0,45
		290	20	31,87 ± 0,84

Tableau V-6 : Tensions de surface liquide/vapeur et viscosités du PA 6,6 et de ses formulations

Les résultats sur XA3749/1 montrent qu'un ajout de 10% en PF augmente la tension de surface du 22FE1 de 6-7 mJ.m^{-2} à 280 et 290°C.
Ce premier constat met en évidence que le phénol formaldéhyde augmente globalement l'énergie libre des différentes interactions (intermoléculaires, interatomiques, etc..) présentes en surface du PA 6,6.
Dans le cas du XA1437, la tension de surface du 22FE1 chute de 6-7 mJ.m^{-2}, suite à une formulation à 20% en PF. Cette inversion sur l'évolution des γ_{LV} s'explique par la limite de solubilité du phénol formaldéhyde (V.2.4) qui ne se dissout plus dans la phase 22FE1 pour des taux ajoutés supérieurs à 13%. Nous pouvons donc supposer que dans le cas du XA1437, avec un taux de formulation de 20%, le phénol formaldéhyde n'est plus soluble dans le 22FE1, et se localise en surface de la goutte. De plus, comme la tension de surface liquide/vapeur du XA1437 mesurée à 28,28 mJ.m^{-2} à 280°C est proche de la gamme 28-36 mJ.m^{-2} indiquée dans la fiche technique du phénol formaldéhyde à 90°C (Tableau V-4), nous pouvons donc supposer qu'une formulation de 20% génère une localisation importante de phénol formaldéhyde à l'interface qui est responsable de la plupart des interactions qui s'y déroulent.

En ce qui concerne le DTR085 issu du mélange entre le 22FE1 à 76%, le SHF51 à 20% et une formulation en PF de 4%, ses valeurs de γ_{LV} se situent entre celles du SHF51 et du 22FE1 et sont proches de celles du mélange DTR101 pour chaque température.
Nous pouvons donc estimer qu'une formulation à 4% en phénol formaldéhyde engendre peu de variations sur la tension de surface liquide/vapeur, contrairement à l'augmentation observée avec le XA3749/1 pour un ajout de 10% en PF.

V.4 Modèle de prédiction généralisé aux polymères

V.4.1 Démarche

Les mesures précédentes sur les tensions de surface liquide/vapeur des polyamides 6,6 non formulés sont désormais comparées à plusieurs résultats expérimentaux issus de la littérature sur toute une gamme de polymères (dont la plupart se retrouvent sur la Figure I-3).
Une modélisation empirique de γ_{LV} adaptée aux polymères est ensuite entreprise à partir de toutes les données récupérées, à l'image des travaux d'Escobedo et al. (Escobedo & Mansoori, 1996) sur la création d'un modèle de prédiction de γ_{LV} adapté aux liquides à partir d'une étude statistique sur plusieurs mesures expérimentales.

Comme discuté dans le chapitre III (III.3.2.5), les phénomènes survenant aux interfaces des polymères fondus ont un comportement différent de celui des liquides. Cette distinction se manifeste aussi bien au niveau de la forme de la goutte (de Gennes, 1985), que sur la cinétique de leur étalement sur des substrats (lisses ou poreux) (Starov, et al., 2007) (Silberzan & Léger, 1992) (Heine, et al., 2003) ou sur l'évolution de leur tension de surface γ_{LV}, qui ne peut être définie en fonction de températures critiques ou selon des lois en $\frac{1}{M_{mol}}$, compte tenu de la coopérativité des mouvements de chaînes.

La modélisation de γ_{LV} généralisée à toutes sortes de polymères se base tout d'abord sur un modèle qui en satisfait la majorité, celui de Le Grand et Gaines (Le Grand & Gaines, 1969).

Nous avions signalé dans les chapitres précédents que la tension de surface γ_{LV} varie en fonction de la température, de la masse moléculaire et de la « nature » du liquide ou polymère considéré. Dans l'optique de définir cette « nature » du composé par un paramètre représentatif simple à évaluer, l'étude se sert de celui introduit par Sugden (III.3.2.4) : le parachor P_a.
Ce dernier a pu être étudié dans la partie relative à la caractérisation des liquides (IV.4), et peut se définir par la simple connaissance de la formule chimique du composé considéré ainsi que des contributions de chacun de ses atomes et doubles liaisons reportées sur le Tableau III-3.
Cependant, dans le cas des polymères et dans notre étude, seuls les entités présentes sur la chaîne principale (monomère) sont considérées dans le calcul du parachor, que nous définissons comme parachor « unitaire », noté P_u.

La tension de surface γ_{LV} est donc étudiée en fonction de la masse moléculaire (en nombre) $\bar{M}_n$, de la température T et du parachor unitaire P_u à partir de plusieurs données expérimentales provenant de la littérature, ainsi que celles issues des mesures sur les différents PA 6,6 non formulés (Figure V-8). Il est à noter que les valeurs mesurées sur les mélanges et les formulations du PA 6,6 ne peuvent pas être exploitées dans la modélisation étant donné que leurs masses moléculaires ne peuvent pas être déterminées avec précision et que le modèle porte uniquement sur des polymères purs non formulés.
Tout d'abord, une étude sur la puissance « 2/3 » du modèle de Le Grand et Gaines (Eq. III-22) est entreprise, puis les paramètres K_e et γ_∞ sont évalués en fonction de T et P_u pour chaque polymère.

V.4.2 Polymères considérés

Les polymères considérés pour l'étude sont répertoriés dans le Tableau V-7 avec leur source, leur masse moléculaire (en nombre), leur formule brute (avec le nombre de double liaison noté entre crochets) et leur parachor unitaire calculés à partir du Tableau III-3. Le parachor unitaire P_u est exprimé en $m^3.g^{-1}.(J.m^{-2})^{1/4}$ et est reporté en unité S.I.

Nom	Formule brute [double liaisons]	P_u [S.I]	$\bar{M}_n$ [g.mol^{-1}]	Gamme de T [°C]	Source
Alcanes	$-(CH_2)_n-$	39,0	58 → 366	-55 → 300	Queimeda et al.
Perfluoroalcanes	$-(CF_2)_n-$	56,2	338 → 488	300 → 400	Hernandez & Dominguez
PE	$-(C_2H_4)_n-$	78,0	91800	85 → 150	Demarquette et al.
PP	$-(C_3H_6)_n-$	117,0	70400	140 → 240	Somé et al.
PDMS	$-(SiC_2H_6O)_n-$	157,2	720→32000	15 → 50	Bhatia et al.
P-2VP	$-(C_6H_9ON)_n-$ [1]	238,4	20000	185 → 230	Sauer et al.
PS	$-(C_8H_8)_n-$ [3]	244,8	502→60000	100 → 150	Moreira et al.
PET	$-(C_8H_8O_4)_n-$ [5]	371,2	20000	250 → 320	Sauer et al.
PBT	$-(C_{12}H_{12}O_4)_n-$ [5]	458,8	20000	220 → 250	Sauer et al.
PA 6,6	$-(C_{12}H_{22}O_2N_2)_n-$ [2]	545,2	5900 → 35700	280 → 300	-
PEKK	$-(C_{20}H_{12}O_3)_n-$ [11]	616,4	50000	298 → 345	Sauer et al.

Tableau V-7 : Caractéristiques du PA 6,6 et de plusieurs polymères issus de la littérature

avec PE, pour polyéthylène, PP pour polypropylène, PDMS pour polydiméthylsiloxane, P-2VP pour polyvinylpyrrolidone, PS pour polystyrène, PET pour polytéréphtalate d'éthylène, PBT pour polytéréphtalate de butylène, PEKK pour poly (ether-ketone-ketone) et EP pour polyepoxyde de type RTM6.

Les alcanes et les perfluoroalcanes sont considérés pour l'étude en raison de leur masse moléculaire variable.

Ces données sur les tensions de surface mesurées par les méthodes de goutte pendante, lame de Wilhelmy ou remontée capillaire selon les auteurs, se divisent en deux catégories :

- Les polymères pour lesquels les tensions de surface ont été mesurées à la fois en température et pour plusieurs masses moléculaires, comme c'est le cas des alcanes (Queimada, et al., 2001), perfluoroalcanes (Hernandez & Dominguez, 2014), PDMS (Bhatia, et al., 1985), PS (Moreira & Demarquette, 2001) et PA 6,6 dans ce présent travail.
- Les polymères pour lesquels les tensions de surface ont été caractérisées en fonction de la température pour une seule masse moléculaire : PE (Demarquette, et al., 2000), P-2VP, PET, PBT, PEKK (Sauer & Dee, 2002) et PP (Somé, et al., 2015).

L'évolution des tensions de surface en fonction de la température est représentée pour chaque polymère du Tableau V-7 sur la Figure V-10.

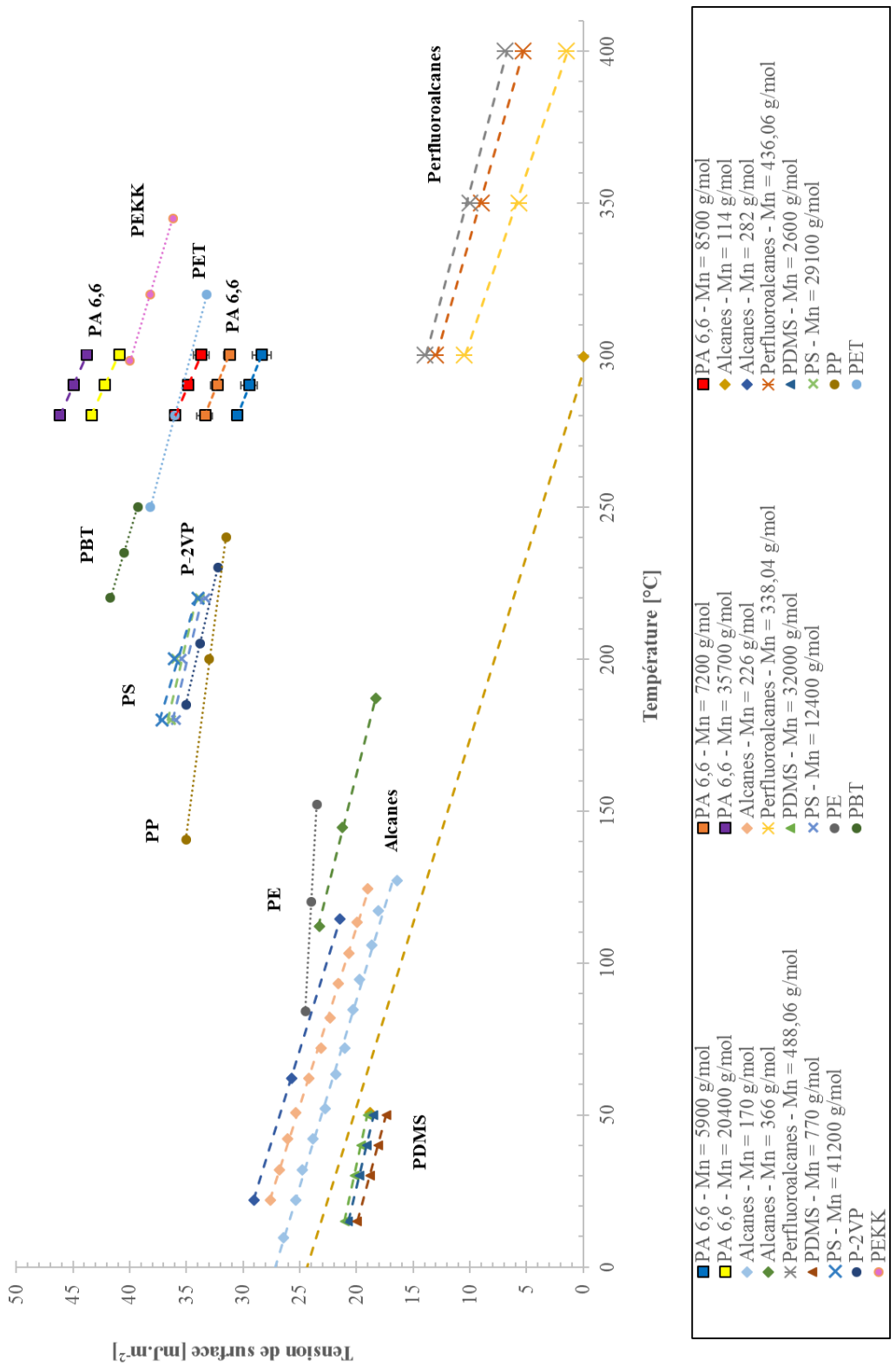


Figure V-10 : Comparaison des évolutions de la tension de surface liquide/vapeur en température entre les valeurs mesurées sur les PA6,6 (symboles carrés) et celles issues de la littérature sur les alcanes (losanges), perfluoroalcanes (étoiles), PDMS (triangles), PS (croix) et les autres polymères avec une seule masse moléculaire : PE, P-2VP, PBT, PET, PEKK (ronds).

V.4.1 Détermination des différents paramètres du modèle de Le Grand et Gaines

V.4.1.1 Condition sur la puissance de $\bar{M}_n$

Les travaux de Moreira et Demarquette sur l'évolution de la tension de surface liquide/vapeur du polystyrène (PS) pour différentes masses moléculaires (Moreira, et al., 2003) ont mis en évidence des interprétations différentes de la puissance de $\bar{M}_n$ dans le modèle de Le Grand et Gaines (Eq. III-22).
Cette dernière, noté z (Eq. V-3) s'adapte mieux à leurs résultats expérimentaux pour $z = 1/2$ ou $z = 1$ par rapport au $z = 2/3$ initial établi par Le Grand et Gaines sur les alcanes, les perfluoroalcanes, le PDMS et le PE (Le Grand & Gaines, 1969).

$$\gamma_{LV} = \gamma_\infty - \frac{K_e}{\bar{M}_n{}^z} \qquad \textit{Eq. V-3}$$

L'étude du paramètre K_e est menée à partir des mesures de tension de surface faites sur plusieurs masses moléculaires, à savoir les alcanes, les perfluoroalcanes, les huiles silicones PDMS, le PS et le PA 6,6.
Les trois premiers ayant montré une meilleure corrélation avec la puissance $z = 2/3$ dans les travaux de Le Grand et Gaines, il convient d'étudier « z » dans le cas du PA 6,6 afin de faire un choix sur une valeur qui servira pour la suite du raisonnement.

Les valeurs des γ_{LV} mesurées sur les cinq PA 6,6 non formulés (Figure V-8) sont donc étudiées en fonction de $\frac{1}{\bar{M}_n{}^z}$ (Eq. V-3) pour les puissances $z = 2/3$, $z = 1/2$ et $z = 1$.
Les coefficients de corrélation des droites $\gamma_{LV} = f(\frac{1}{\bar{M}_n{}^z})$ obtenues pour chaque valeur de z, sont reportés dans le Tableau V-8 pour les températures de 280, 290 et 300°C.

Polymère	**Température [°C]**	**Coefficient de corrélation r²**		
		$\boldsymbol{z = 2/3}$	$\boldsymbol{z = 1/2}$	$\boldsymbol{z = 1}$
PA 6,6	280	0,98	0,95	0,91
	290	0,99	0,96	0,95
	300	0,99	0,96	0,93

Tableau V-8 : Corrélation entre les mesures et le modèle de Le Grand et Gaines pour trois valeurs de « z » différentes et pour trois températures dans le cas du PA 6,6.

Nous pouvons donc constater que la puissance $z = 2/3$ sur la fonction $\gamma_{LV} = f(\frac{1}{\bar{M}_n{}^z})$ tracée dans le cas du PA 6,6 présente une meilleure corrélation avec les mesures pour chaque température, par rapport aux autres valeurs $z = 1/2$ et $z = 1$.
Bien que les valeurs de γ_{LV} de la littérature sur le PS correspondent davantage avec le modèle de Le Grand pour $z = 1/2$ ($r^2 \cong 0{,}98$) et $z = 1$ ($r^2 \cong 0{,}98$) que pour $z = 2/3$ ($r^2 \cong 0{,}96$), en

moyenne sur les températures étudiées, les trois valeurs de r^2 sont relativement proches et peuvent être toutes les trois considérées comme représentatives de la mesure (Moreira, et al., 2003)
Dans la suite des travaux, nous imposons donc la condition $z = 2/3$ sur la valeur de la puissance attribuée à $\bar{M}_n$ dans l'équation de Le Grand et Gaines, étant donné qu'elle satisfait aux cinq polymères cités précédemment.

V.4.1.2 Identification des paramètres de l'équation

Les valeurs de $\gamma_{LV} = f(\frac{1}{\bar{M}_n{}^{2/3}})$ sont tracées pour les alcanes, les perfluoroalcanes, le PDMS, le PS et le PA 6,6 sur la Figure V-11.

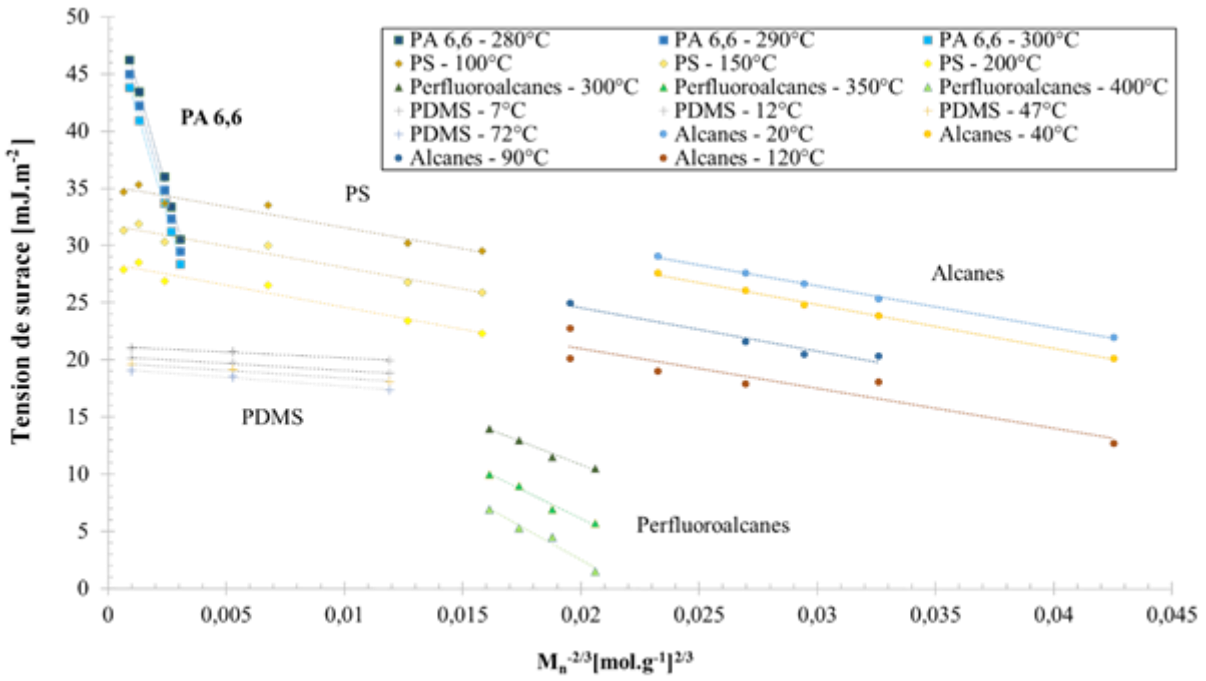


Figure V-11 : Evolution des tensions de surfaces mesurées et issues de la littérature en fonction du rapport $\frac{1}{\bar{M}_n{}^{2/3}}$ pour les différents composés

Les pentes et ordonnées à l'origine des droites obtenues permettent de déterminer ainsi les valeurs des paramètres K_e (pente) et γ_∞ (ordonnée à l'origine) pour chaque composé et à chaque température selon Eq. III-22.
K_e et γ_∞ étant indépendants de la masse moléculaire, nous voulons chercher s'il existe une relation entre leur valeur, P_u et T.

En ce qui concerne l'identification de K_e, seules les données expérimentales sur les polymères de différentes masses moléculaires peuvent définir ce paramètre à partir de la pente de chaque droite.

Une fois ce dernier défini, le paramètre γ_∞ est identifié à partir de la tendance établie sur K_e et des γ_{LV} de tous les polymères présentés dans le Tableau V-7 suivant le modèle de Le Grand et Gaines.

V.4.1.3 Identification de K_e

Les valeurs de K_e pour les alcanes, perfluoroalcanes, PDMS, PS et PA 6,6 sont relevées à partir des pentes des droites $\gamma_{LV} = f(\frac{1}{\bar{M}_n^{\frac{2}{3}}})$ tracées sur la Figure V-11. Ces dernières sont ensuite comparées en fonction de la gamme de températures étudiée et du parachor de chaque composé. K_e s'exprime en J.m^{-2} (g.mol^{-1})$^{2/3}$ et est reporté en unité S.I. sur les figures suivantes.

a) Etude en fonction de la température

Les valeurs de K_e en fonction de la température sont reportées sur la Figure V-12 pour chaque composé étudié.

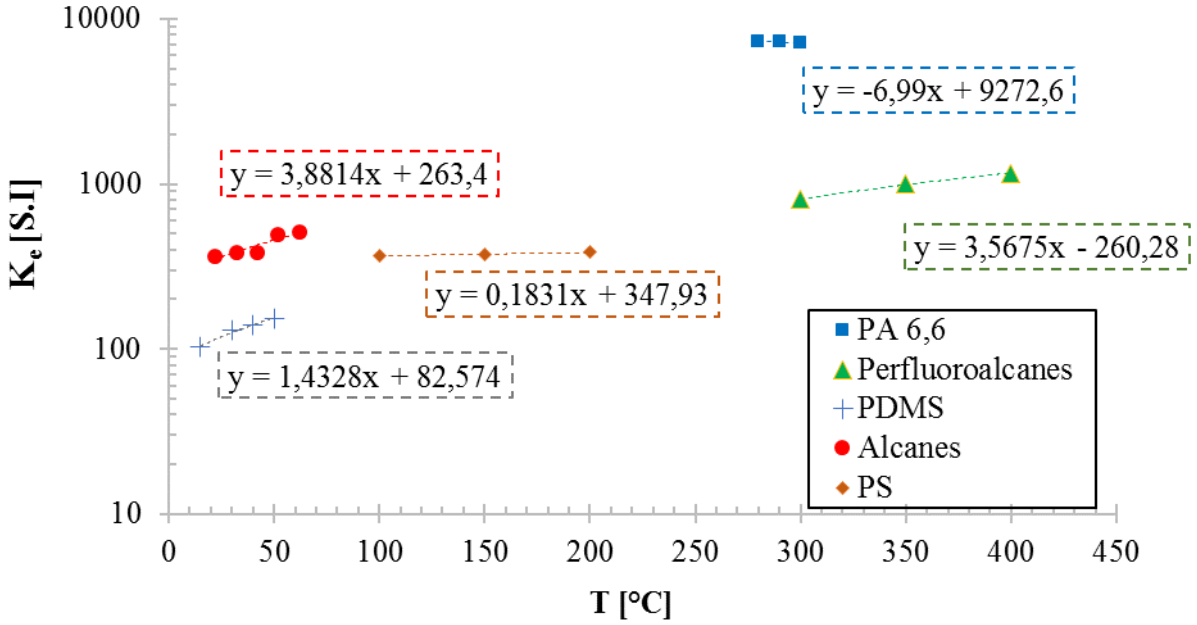


Figure V-12 : Variation de K_e en fonction de la température pour chaque composé étudié

Nous pouvons observer que K_e évolue linéairement avec la température pour les quatre composés issus de la littérature et le PA 6,6.
Nous pouvons donc exprimer K_e en fonction de T suivant la relation :

$$K_e = A\,T + B \qquad \textit{Eq. V-4}$$

Avec A et B, paramètres qui restent à définir.

b) Etude en fonction du parachor

Les paramètres A et B, définis dans l'Eq. V-4 dont les valeurs pour chaque composé sont relevées à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des droites tracées sur la Figure V-13, sont donc indépendants des gammes de masses moléculaires et de températures étudiées. Ces dernières sont maintenant considérées en fonction des parachors unitaires P_u des alcanes, des perfluoroalcanes, du PS, du PDMS et du PA 6,6 (Tableau V-7). Les évolutions $A = f(P_u)$ et $B = f(P_u)$ sont représentées sur la Figure V-13.

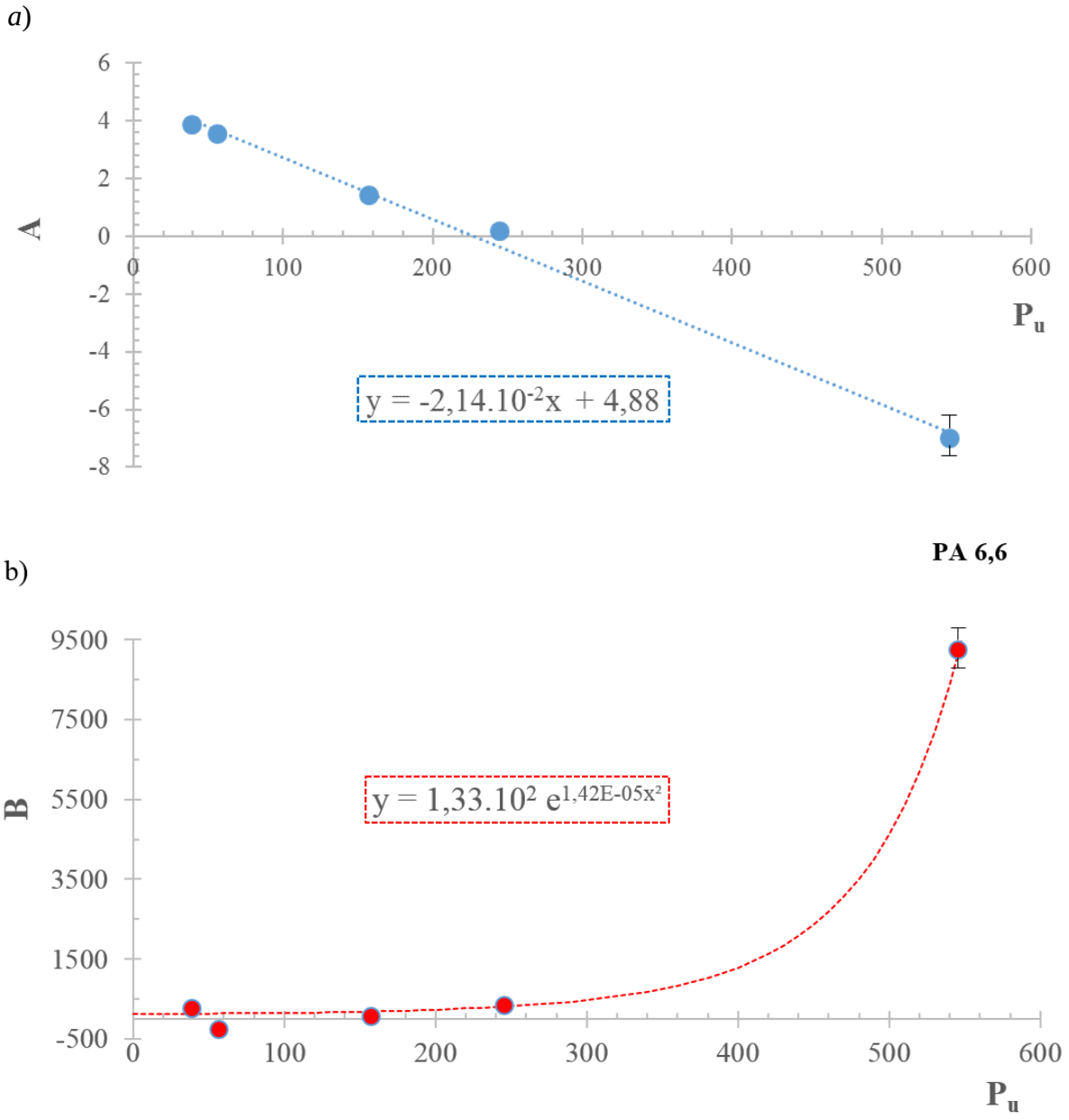


Figure V-13 : Evolution des paramètres A (a) et B (b) en fonction du parachor unitaire de chaque composé

Nous pouvons observer sur ces résultats que l'évolution de $A = f(P_u)$ est linéaire et se corrèle relativement bien avec les valeurs de chacun des cinq composés. En ce qui concerne l'évolution de $B = f(P_u)$, la valeur pour le PA 6,6 est bien plus élevée (B=9272,6) que les quatre autres polymères (B=263,4 à 347,9) ce qui signifierait que ce polymère possède un comportement à l'interface spécifique par rapport aux alcanes, perfluoroalcanes, PDMS et PS. La meilleure tendance exponentielle est donc tracée pour la fonction $B = f(P_u)$.
Les expressions de A, B et K_e en fonction du parachor se traduisent par :

$$A = -2{,}14.10^{-2}P_u + 4{,}88$$
$$B = 1{,}13.10^2\ e^{1{,}42.10^{-5}{P_u}^2} \qquad \textit{Eq. V-5}$$

Pour la suite des travaux, nous introduisons la constante τ définie comme égale à $1{,}42.10^{-5}$ $(J.m^{-2})^{1/2}.g^{8/3}.mol^{-2/3}.m^{-6}$.
Les équations Eq. V-4 et Eq. V-5 conduisent alors à l'expression de K_e en fonction du parachor et de la température :

$$K_e = (-2{,}14.10^{-2}P_u + 4{,}88)T + 1{,}13.10^2 e^{\tau {P_u}^2} \qquad \textit{Eq. V-6}$$

Cette équation $K_e = f(\mathrm{P_u}, T)$ contient donc une partie linéaire et une partie exponentielle

V.4.1.4 Variation de γ_∞ en température et parachor

Dans un premier temps, comme pour le paramètre K_e, la tension de surface liquide/vapeur pour une masse moléculaire infinie γ_∞ [en $mJ.m^{-2}$] est exprimée en fonction de la température pour les cinq composés (alcanes, perfluoroalcanes, PDMS, PS et PA 6,6) et dans un second temps, en fonction du parachor unitaire de tous les polymères de la littérature présentés au Tableau V-7.

a) Etude en fonction de la température

Les ordonnées à l'origine des droites $\gamma_{LV} = f(\frac{1}{\bar{M}_n{}^{2/3}})$ tracées pour les alcanes, les perfluoroalcanes, le PDMS, le PS et le PA 6,6 à différentes températures sur la Figure V-11, conduisent aux valeurs de γ_∞ propres à chaque composé et chaque domaine de température.
L'évolution $\gamma_\infty = f(T)$ est tracée pour chaque cas sur la Figure V-14.

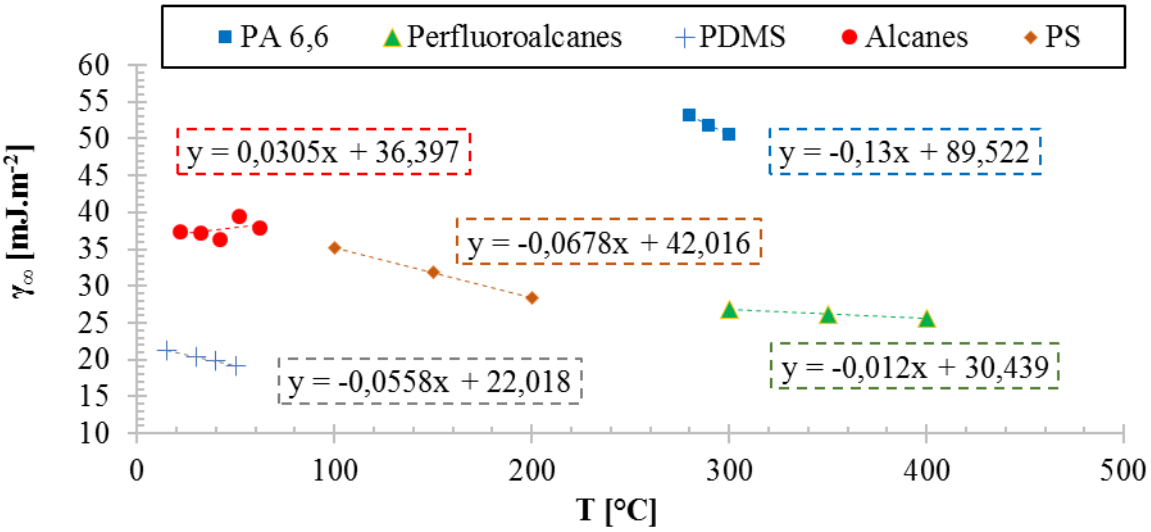


Figure V-14 : Variation de γ_∞ en fonction de la température pour chaque polymère

Comme pour K_e, nous pouvons remarquer que la tendance générale de $\gamma_\infty = f(T)$ est linéaire, malgré une corrélation plus faible dans le cas des alcanes (symboles ronds).
Nous pouvons donc définir γ_∞ en fonction de la température selon :

$$\gamma_\infty = C\,T + D \qquad \textit{Eq. V-7}$$

Avec C et D propres à chaque composé et qui restent à définir.

b) Etude en fonction du parachor

Le modèle de Le Grand sur γ_{LV} (Eq. III-22) couplé avec les expressions établies de K_e (Eq. V-6) et γ_∞ (Eq. V-7) permettent d'exprimer les paramètres C et D suivant :

$$C\,T + D = -\left(\gamma_{LV} + \frac{(-2{,}14.10^{-2}P_u + 4{,}88)T + 1{,}13.10^{2}e^{\tau P_u{}^{2}}}{\bar{M}_n{}^{2/3}}\right) \qquad \textit{Eq. V-8}$$

Les valeurs de CT+D sont calculées pour chaque polymère du Tableau V-7 en fonction de son parachor unitaire P_u, de sa masse moléculaire $\bar{M}_n$ et de sa tension de surface mesurées ou issues de la littérature γ_{LV} à chaque T.
Les résultats obtenus sont ensuite exprimés en fonction de la température et le couple de paramètres C et D est déterminé à partir des pentes et des ordonnées à l'origine pour chaque composé.

Les valeurs de C et D sont ensuite exprimées en fonction de P_u sur les Figure V-15 et Figure V-16.

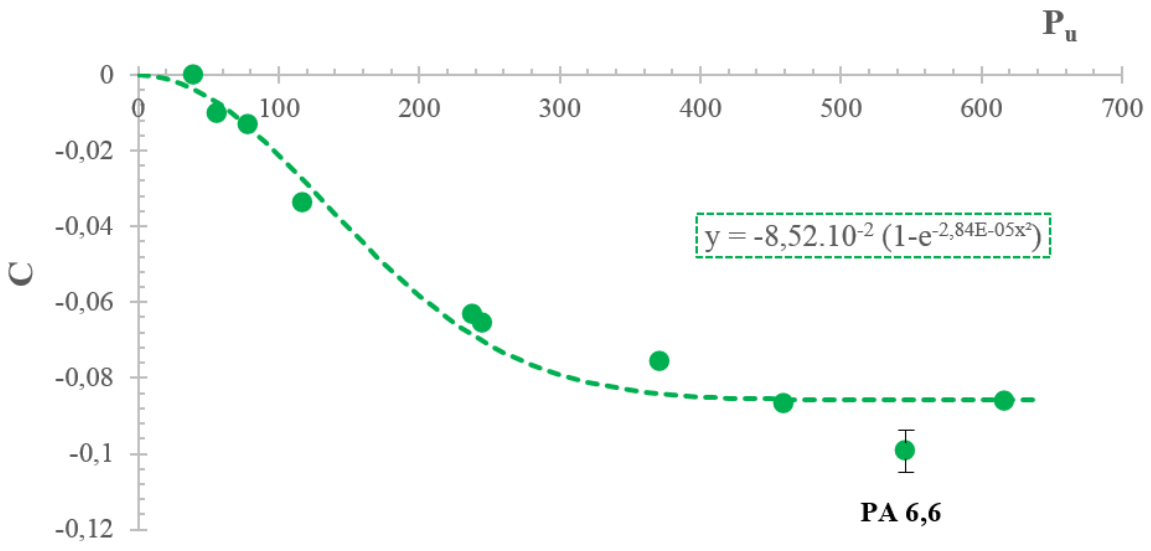


Figure V-15 : Evolution du paramètre C en fonction du parachor unitaire de chaque polymère

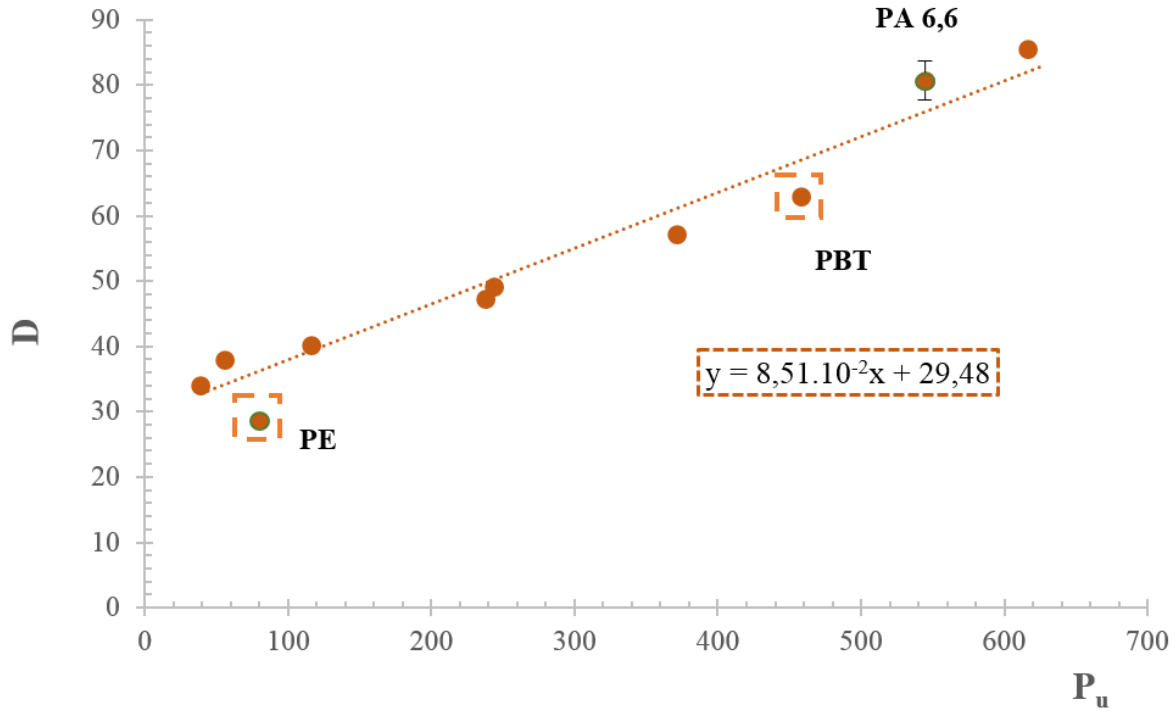


Figure V-16 : Evolution du paramètre D en fonction du parachor unitaire de chaque polymère

Suite à ces résultats, nous pouvons distinguer une tendance de ces deux paramètres C et D en fonction de l'évolution du parachor unitaire de chaque polymère.

Les valeurs $C = f(P_u)$ évoluent avec une tendance qui peut être traduite par une fonction de type (1-exp(bx²)) bien que le PA 6,6 (avec $P_u = 545{,}2$) soit situé légèrement en dehors de cette tendance avec une valeur de C plus basse que celle des autres polymères.
Les valeurs $D = f(P_u)$, suivent une tendance linéaire de laquelle s'écartent le PE et le PBT, situés légèrement en dessous de la droite de tendance.
Ainsi, C et D sont traduits en fonction de P_u) par :

$$C = -8{,}52.10^{-2}(1 - e^{-2{,}84.10^{-5}{P_u}^2})$$
$$D = 8{,}51.10^{-2}\, P_u + 29{,}48 \qquad \textit{Eq. V-9}$$

La variable $8{,}5.10^{-2}$ est commune aux paramètres C et D, aussi nous introduisons une constante $C_p = 8{,}5.10^{-2}$ $(J.m^{-2})^{3/4}.g.m^{-3}$ pour la suite des travaux.
γ_∞ (Eq. V-7) s'exprime donc en fonction de C et D de l'Eq. V-9 comme suit :

$$\gamma_\infty = C_p\left(P_u + \left(e^{-2\tau{P_u}^2} - 1\right)T + 346{,}01\right) \qquad \textit{Eq. V-10}$$

V.4.2 Modèle empirique

Dans un premier temps, une dépendance linéaire des paramètres K_e et γ_∞, en fonction de la température, a pu être mise en évidence à partir de l'équation de Le Grand et Gaines qui peut être réécrite :

$$\gamma_{LV} = C\,T + D - \frac{AT + B}{{\bar{M}_n}^{2/3}} \qquad \textit{Eq. V-11}$$

Ensuite, les paramètres A, B, C et D propres à chaque polymère, sont liés à leur parachor unitaire P_u à travers un couplage entre des évolutions linéaires et exponentielles.
Le modèle empirique sur la tension de surface γ_{LV} peut ainsi être exprimé à partir des équations précédentes (Eq. V-6, Eq. V-10 et Eq. V-11) par :

$$\gamma_{LV} = C_p[\underbrace{\left(1 + \frac{T}{4{\bar{M}_n}^{2/3}}\right)P_u}_{(1)} + \underbrace{\left(Te^{-3\tau{P_u}^2} - \frac{1326{,}3}{{\bar{M}_n}^{2/3}}\right)e^{\tau{P_u}^2}}_{(2)} - \underbrace{\left(\frac{{\bar{M}_n}^{2/3} - 57{,}3}{{\bar{M}_n}^{2/3}}\right)T + 346}_{(3)}] \qquad \textit{Eq. V-12}$$

L'expression de $\gamma_{LV}(T, \bar{M}_n, P_u)$ comprend trois termes :

- (1) Un terme linéaire en fonction de P_u
- (2) Un terme exponentiel fonction de $e^{\tau{P_u}^2}{P^2}_u$
- (3) Une partie fonction uniquement de la température et de la masse moléculaire

V.4.3 Comparaison entre les mesures et le modèle

Le modèle de prédiction de γ_{LV} ainsi construit peut-être comparé aux valeurs expérimentales γ_{LV} mesurées sur les PA 6,6 et les polymères issus de la littérature.
Le Tableau V-9 met en évidence cette comparaison entre plusieurs valeurs calculées à partir du modèle, noté $\gamma_{LV,mod}$, et les valeurs expérimentales, notée $\gamma_{LV,exp}$, sur les polymères du Tableau V-7. Dans la partie haute sont répertoriées les caractéristiques ainsi que les valeurs des tensions de surface et de l'écart entre les mesures et le modèle. La partie basse représente les valeurs de $\gamma_{LV,exp}$ et $\gamma_{LV,mod}$ sous forme de diagramme pour tous les polymères considérés.

Composé	**P_u [$S.I.$]**	**$\bar{M}_n$ [g.mol^{-1}]**	**T [°C]**	**$\gamma_{LV,exp}$ [mJ.m^{-2}]**	**$\gamma_{LV,mod}$ [mJ.m^{-2}]**	**Ecarts exp/mod [%]**
Alcane - $C_{20}H_{42}$	39,0	282	60	25,71	23,76	7,6
Perfluoroheptane	56,2	388,05	350	6,90	4,76	31,1
PE	78,0	91800	120	24,00	34,24	-42,7
PP	117,0	70400	200	33,00	33,58	-1,8
PDMS	157,2	2600	40	19,12	19,82	-3,7
P2VP	238,4	20000	205	33,79	35,43	-4,9
PS	244,8	29100	200	33,98	36,13	-6,3
PET	371,2	20000	235	40,50	41,14	-1,6
PBT	458,8	20000	280	36,00	42,99	-19,4
PA 6,6 - SHF51	545,2	5900	290	29,5±0,5	29,33	0,5
PA 6,6 - 22FE1	545,2	8500	290	34,5±0,4	34,06	1,3
PA 6,6 - 31AE1	545,2	35700	290	44,96	44,63	0,7
PEKK	616,4	50000	320	38,20	35,04	8,3

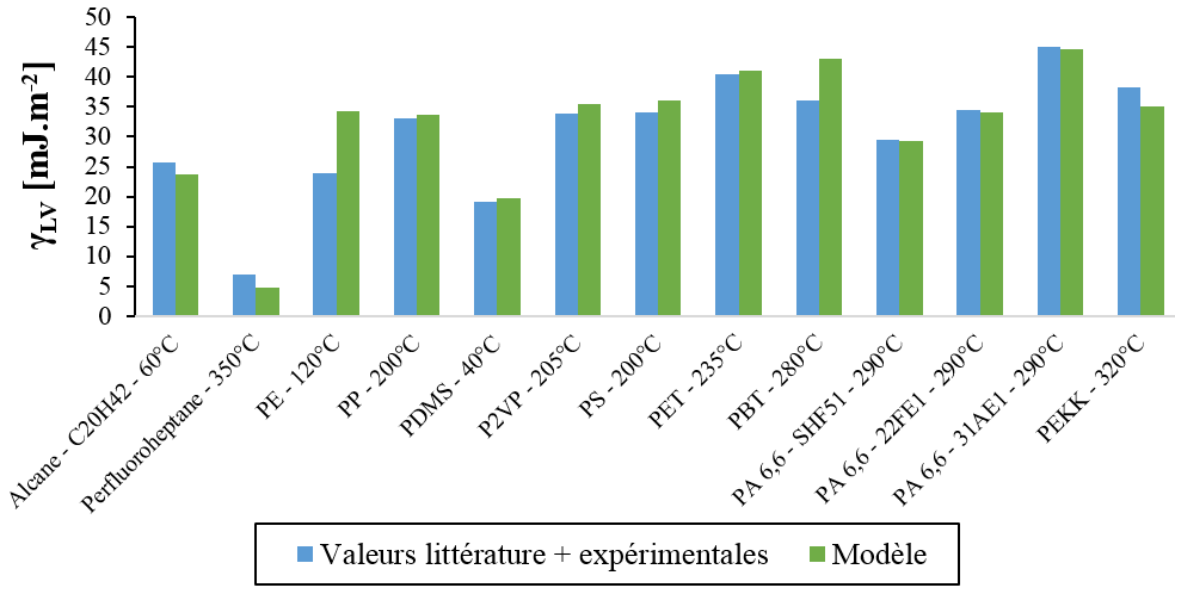


Tableau V-9 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées de la tension de surface liquide/vapeur pour les polymères étudiés

Les écarts observés entre les mesures et les modélisations de γ_{LV} peuvent se répartir en trois catégories :

- la première concerne les polymères ayant les meilleures corrélations entre $\gamma_{LV,exp}/\gamma_{LV,mod}$ (écarts inférieurs à 7 %) qui est constaté pour le PP, PDMS, PS, P-2VP et PA 6,6 la deuxième correspond à des corrélations légèrement moins bonnes avec des écarts « intermédiaires » (compris entre 7 et 15%) où l'on retrouve les alcanes (écart exp/mod de 7,6%) et le PEKK (écart exp/mod de 8,3%). Cependant dans ces deux cas, la différence entre $\gamma_{LV,exp}$ et $\gamma_{LV,mod}$ n'est que de 2 à 3 mJ.m^{-2}, ce qui reste acceptable ;
- la dernière concerne les corrélations les plus faibles (écart exp/mod supérieur à 15%) qui sont constatées pour les perfluoroalcanes (écart exp/mod de 31,1%), le PE (écart exp/mod de 42,7%) et le PBT (écart exp/mod de 19,4). En ce qui concerne les perfluoroalcanes, compte tenu de leur tension de surface faible de l'ordre de 5 mJ.m^{-2}, l'écart entre les mesures et la modélisation ne représente que de 2,14 mJ.m^{-2}. Pour le PE et le PBT, les différences entre exp/mod sont de plus de 10 mJ.m^{-2} ce qui n'est pas surprenant compte tenu du fait que ces deux polymères sortent de la tendance linéaire établie sur le paramètre D (Figure V-16).

Les différences entre le modèle et les mesures peuvent être expliquées au niveau :
- du modèle sur les tendances établies sur K_e et γ_∞ en fonction du parachor et de la température où des lois d'évolution plus élaborées pourraient donner de meilleures corrélations entre $\gamma_{LV,exp}$ et $\gamma_{LV,mod}$;
- du parachor unitaire qui ne prend en compte que la structure du monomère et ignore les bouts de chaînes qui peuvent avoir une influence non négligeable sur la tension de surface liquide/vapeur pour les faibles masses moléculaires. L'erreur sur ce paramètre peut également provenir des contributions de chaque atomes et liaisons établis au Tableau III-3 qui peut différer légèrement suivant les auteurs (III.3.2.4) ;
- de la masse moléculaire ou de la température de chaque polymère qui peuvent comporter des erreurs sur leurs estimations précises ;
- des mesures de la tension de surface qui peuvent être dues à « l'utilisateur », à la présence d'impuretés que peut contenir le polymère ou qui peuvent provenir des méthodes de caractérisation car une divergence peut être constatée entre des mesures par goutte pendante, remontée capillaire ou lame de Wilhelmy, par exemple.

D'une manière générale, ce modèle permet de donner une bonne approximation des valeurs de γ_{LV} des polymères dans les gammes de températures, masses moléculaires et parachors unitaires étudiées, et les erreurs constatées sur la plupart des polymères peuvent être considérées comme acceptables pour la suite de l'étude.

V.5 Etalement statique du PA 6,6 sur le verre

V.5.1 Méthodologie et hypothèses de départ

La dernière partie du travail sur la caractérisation de l'interface solide/ PA 6,6 et ses formulations porte sur l'étude de la mouillabilité sur une lame de verre ayant subi un nettoyage « classique » à l'eau, au méthanol ou à l'acétone.
Dans un premier temps, toutes les formulations de PA 6,6 présentées dans la première partie du chapitre au paragraphe V.2 sont déposées à l'état fondu sur un substrat de verre et les angles de contact à l'équilibre θ_e sont mesurés.
Enfin, le coefficient d'étalement S_{SL} est discuté à travers une modélisation adaptée uniquement au PA 6,6 sur la base des résultats obtenus et à l'aide du modèle établi sur la tension de surface γ_{LV} dans la partie précédente.
La méthode de la goutte posée (III.4.1.2, IV.3.3) dans un tensiomètre DSA100 a été utilisée. Comme pour la goutte pendante, la chambre en température du dispositif subit un balayage constant d'argon et la mesure est effectuée aux températures de 280, 290 et 300°C.
Cinq gouttes de chaque formulation de PA 6,6 sont déposées sur la lame de verre (dont la référence, ainsi que l'énergie de surface sont présentées aux paragraphes IV.2.2 et IV.4.2) pour chaque température. Les angles de contact sont mesurés en régime statique après stabilisation de la goutte, pendant un temps variable, en fonction de la viscosité du PA 6,6 (environ 2 min pour le PA 6,6 le plus fluide et plus de 10 min pour le plus visqueux). Une étude est présentée dans l'annexe n°4 sur l'étalement du polymère en fonction du temps (régime dynamique) sur le verre simple ou le verre ensimé.
Une fois l'équilibre atteint, le profil de la goutte est photographié à l'aide d'une caméra CCD, et l'angle de contact θ_e est calculé selon la méthode de la tangente sur le logiciel DSA 1.92.1.1. Les nombres de Weber et de Bond relatifs à cette mesure sont calculés et répertoriés dans le Tableau V-10.

Rayon de la goutte [mm]	**Masse volumique à 280°C [g.cm^{-3}]**	**Tension de surface [mJ.m^{-2}]**	**q [mm.s^{-1}]**	**Bo**	**We**
≅0,8-1,5	0,90 - 1,07	30,5-46,2	≅1,0.10^{-3}–0,05	0,19–0,65	4,76.10^{-4}-0,43

Tableau V-10 : Conditions expérimentales et calcul des nombres de Bond et Weber dans le cas du dépôt du PA 6,6 sur la lame de verre

Etant donné que les nombres de Bond et de Weber sont inférieurs à 1, la gravité ainsi que l'inertie dues à l'étalement des gouttes de polymère sont négligées devant les forces de tension de surface, et les dépôts peuvent être considérés comme sphériques et indéformables.

V.5.2 Résultats

V.5.2.1 Tableau bilan

Les résultats sur les mesures d'angle en régime statique θ_e sur le verre sont reportés dans le Tableau V-11 pour les cinq polyamides non formulés (Tableau V-2), le mélange DTR101 (Tableau V-3) et les trois PA 6,6 formulés (Tableau V-5).

Nom	***Composition***	**T [°C]**	$\boldsymbol{\eta}$ **[Pa.s]**	$\boldsymbol{\gamma_{LV}}$ **[mJ.m^{-2}]**	$\boldsymbol{\theta_e}$**sur verre [°]**
SHF51	$\bar{M}_n$=5900 g.mol^{-1}	280	7	30,5 ± 0,1	38,3 ± 0,6
		290	4	29,5 ± 0,5	37,9 ± 1,1
		300	1	28,4 ± 0,5	36,1 ± 0,8
SHF71	$\bar{M}_n$=7230 g.mol^{-1}	280	30	33,4 ± 0,7	44,2 ± 1,3
		290	12,5	32,3 ± 0,6	42,6 ± 0,7
		300	8	31,2 ± 0,5	42,1 ± 1,2
22FE1	$\bar{M}_n$=8500 g.mol^{-1}	280	65	36,0 ± 0,2	57,4 ± 1,2
		290	45	34,9 ± 0,4	54,5 ± 1,5
		300	35	29,5 ± 0,5	49,5 ± 0,9
27AE1	$\bar{M}_n$=20400 g.mol^{-1}	280	400	43,4 ± 0,4	83,2 ± 1,7
		290	350	42,2 ± 0,3	81,3 ± 1,4
		300	300	40,9 ± 0,5	80,4 ± 1,8
31AE1	$\bar{M}_n$=35700 g.mol^{-1}	280	2000	46,2 ± 0,8	115,7 ± 3,4
		290	2000	43,8 ± 0,4	113,2 ± 6,5
		300	/	45,0 ± 1,1	110,7 ± 4,6
DTR101	35% SHF51 65% 22FE1	280	20	33,4 ± 0,6	46,9 ± 1,6
		290	15	32,5 ± 0,6	44,5 ± 1,0
		300	10	31,4 ± 0,5	40,0 ± 1,9
DTR085	20% SHF51 76%22FE1 4% PF	280	25	33,2 ± 0,6	70,7 ± 3,5
		290	20	31,9 ± 0,6	69,3 ± 2,6
XA3749/1	90% 22FE1 10% PF	280	35	43,3 ± 0,7	112,3 ± 4,2
		290	25	41,9 ± 0,7	113,0 ± 3,3
XA1437	80% 22FE1 20% PF	280	20	28,3 ± 0,4	60,8 ± 1,7
		290	15	32,5 ± 0,6	55,7 ± 2,1

Tableau V-11 : Résultats sur les angles de contact statique suite au dépôt de gouttes polymères sur le verre

V.5.2.2 Discussions sur les PA 6,6 non formulés et leur mélange

Nous pouvons tout d'abord remarquer à partir des résultats donnés dans le Tableau V-11 que les angles de contact statique de tous les PA 6,6 diminuent avec l'élévation de la température.

Ceci peut s'expliquer par un mouvement de reptation des chaînes facilité par la température car chacun de ses segments est soumis à un moindre potentiel de friction. L'étalement sur l'interface entre le polymère fondu et le verre vers un état d'équilibre thermodynamique.

Ensuite, l'angle de contact à l'équilibre des différents PA 6,6 déposés sur la lame de verre augmente avec la masse moléculaire et la viscosité dynamique, il varie de 38,3° pour le SHF51 ($\eta = 7\ Pa.s$) à 115,7° pour le 31AE1 ($\eta = 700\ Pa.s$) à 280°C. Cette variation de l'angle, constatée dans de nombreux travaux sur l'étalement des liquides et des polymères (de Gennes, 1985) (Léger L., 1988) (De Coninck, et al., 1995) est contrôlée principalement par deux forces :

- la force de friction due à la viscosité F_η, qui fait qu'un polymère fluide va s'étaler et trouver un état d'équilibre plus rapidement qu'un polymère visqueux en raison d'une plus grande mobilité au niveau de ses chaînes ;
- la force de tension de surface, contrôlée par la longueur des chaînes (à travers la taille des segments à la surface, nombre de terminaisons, gradient de densité, etc.).

Enfin, nous pouvons observer sur ces résultats que le mélange DTR101 possède une valeur de θ_e située entre celles du SHF51 et du 22FE1, soit les deux PA 6,6 qui le constituent. La loi des mélanges semble donc aussi bien s'appliquer aux tensions de surface qu'aux angles de contact à l'équilibre dans ce cas précis.

V.5.2.3 Discussions sur les PA 6,6 formulés avec le phénol formaldéhyde

En ce qui concerne les trois formulations du PA 6,6, nous pouvons remarquer que dans le cas du XA3749/1, lorsque le 22FE1 est formulé avec 10% de phénol formaldéhyde, l'angle de contact à l'équilibre augmente de 57,4° jusqu'à 112,3° à 280°C et de 54,5° jusqu'à 113,0° à 290°C. Cette formulation, miscible avec ce PA 6,6 (%PF < 13%), semble détériorer sa mouillabilité sur le verre et rend le polymère hydrophobe.
Dans le cas du XA1437, il avait été signalé dans la première partie du chapitre (V.2.4) que ce polymère est diphasique (%PF > 13%) et que le phénol formaldéhyde majoritairement localisé en surface, pilote l'interface de ce polymère, laissant peu de place aux interactions engendrées par le 22FE1. Par conséquent l'angle de contact statique formé lors du dépôt du XA1437 ne peut pas être comparé avec celui du 22FE1 sur le verre.
Enfin, les angles de contact statiques θ_e du système verre/DTR085 sont supérieurs de 13 à 30° à ceux des systèmes verre/SHF51, 22FE1 ou DTR101.
Bien que le phénol formaldéhyde soit miscible dans le PA 6,6 et que sa présence réduise la viscosité du 22FE1, cette formulation induit également un caractère hydrophobe qui croît quand la teneur de PF augmente.

Dans le cas de tous les PA 6,6, il est possible que les mesures d'angles de contact puissent avoir été perturbées :

- par la présence d'impuretés sur la lame de verre ;
- par une répétabilité des résultats qui n'est pas parfaite compte tenu du fait que seules six gouttes de chaque PA 6,6 ont été déposées par température ;

- parce qu'il est possible que les mesures aient été faites hors équilibre, compte tenu de la viscosité importante des différents PA 6,6 et essentiellement pour le 27AE1 et le 31AE1. Dans ces conditions, un état d'équilibre est difficile à obtenir à moins d'attendre des temps très longs mais qui engendreraient, en contrepartie, intervenir le processus de détérioration du polymère qui s'accélère en fonction du temps de résidence à l'état fondu (développé plus en détail dans le paragraphe VI.4.1 du chapitre VI).

V.5.3 Estimation des composantes de la tension de surface

V.5.3.1 Résultats

Les composantes dispersives γ_{LV}^{d} (ou γ_{LV}^{LW}) et degrés de dispersivité de surface x_{LV}^{d} sont caractérisés en déposant chacun des polymères de l'étude sur une surface de téflon suivant la méthode utilisée dans le chapitre IV (IV.3.3). Les mesures ont été faites à la température de 280°C.

La valeur de l'énergie de surface γ_{SV} du téflon est considérée à 19,32 mJ.m^{-2}. Les résultats de mesure de l'angle de contact statique sur le téflon, ainsi que les valeurs γ_{LV}^{d} et x_{LV}^{d} calculées respectivement à partir de l'Eq. IV-2 et l'Eq. III-36 pour 280°C, sont présentés dans le Tableau V-12.

Nom	***Composition***	$\boldsymbol{\theta_e}$ sur téflon [°]	$\boldsymbol{\gamma_{LV}^{d}}$ [mJ.m^{-2}]	$\boldsymbol{x_{LV}^{d}}$
SHF51	$\bar{M}_n$=5900 g.mol^{-1}	97,7 ± 1,6	11,63 ± 0,56	0,38 ± 0,01
SHF71	$\bar{M}_n$=7230 g.mol^{-1}	100,8 ± 4,1	12,26 ± 1,41	0,37 ± 0,02
22FE1	$\bar{M}_n$=8500 g.mol^{-1}	104,1 ± 3,2	12,34 ± 0,89	0,34 ± 0,02
27AE1	$\bar{M}_n$=20400 g.mol^{-1}	107,7 ± 1,7	15,20 ± 0,71	0,35 ± 0,02
31AE1	$\bar{M}_n$=35700 g.mol^{-1}	112,1 ± 1,9	13,83 ± 0,61	0,30 ± 0,01
XA3749/1	90% 22FE1 10% PF	83,1 ± 4,2	39,25 ± 1,43	**0,90 ± 0,05**
XA1437	80% 22FE1 20% PF	135,9 ± 4,0	1,06 ± 1,31	**0,04 ± 0,04**
DTR101	35% SHF51 65% 22FE1	104,2 ± 2,6	10,59 ± 0,77	0,32 ± 0,03
DTR085	20% SHF51 76%22FE1 4% PF	112,0 ± 2,5	7,14 ± 1,10	0,22 ± 0,04

Tableau V-12 : Angle de contact sur le téflon et composantes dispersives de la tension de surface des polymères pour T= 280°C

V.5.3.2 Discussions sur les PA 6,6 non formulés

Les résultats obtenus sur γ_{LV}^{d} et x_{LV}^{d} démontrent que plus la masse moléculaire augmente, plus le degré de dispersivité de surface x_{LV}^{d} diminue. Les interactions de London comprises dans la composante dispersive sont donc atténuées avec le rallongement des chaînes au profit des interactions de Keesom-Debye. La discussion engagée autour des approches à plusieurs composantes (IV.4.4.3) résulte du fait que plus les proportions en interactions de London sont proches entre le substrat et le liquide, plus le mouillage est favorisé.
Lorsque les valeurs de x_{LV}^{d} sont comparées aux valeurs de $x_{SV}^{d} = 0{,}63$ (à température ambiante) obtenue pour la lame de verre dans le chapitre précédent (IV.4.4), nous pouvons remarquer que plus la masse moléculaire $\overline{M}_n$ du PA 6,6 augmente, plus ses valeurs de x_{LV}^{d} diminuent et s'éloignent de x_{SV}^{d}.
Les résultats obtenus sur la caractérisation des substrats en température dans le chapitre précédent (IV.4.4) ont permis d'établir que plus les degrés de dispersivité de surface du solide et du liquide sont proches, plus leur mouillage est favorisé. Nous retrouvons donc cette tendance sur les dépôts des PA 6,6 non formulés, où les valeurs θ_e diminuent et l'étalement est favorisé pour des masses moléculaires faibles (Tableau V-12).

V.5.3.3 Discussions sur les formulations et les mélanges

Les deux formulations du 22FE1, XA3749/1 et XA1437, présentent des comportements bien différents au voisinage de l'interface avec la lame de verre : XA3749/1 (22FE1 +10% PF) a un caractère dispersif très important ($x_{LV}^{d} = 0{,}90$) contrairement au XA1437 (22FE1 +20% PF) qui n'en manifeste pas ou très peu ($x_{LV}^{d} = 0{,}03$). A faible teneur massique (<13%) le phénol formaldéhyde est miscible au 22FE1 et cela participe à l'augmentation des interactions de London, à l'interface avec la lame de verre. Par contre, au-delà de ce taux, les interactions en surface changent de nature. Afin de vérifier ces hypothèses, il serait judicieux d'effectuer cette même caractérisation sur le phénol formaldéhyde seul et de le comparer aux résultats obtenus avec les PA 6,6 formulés.
Cependant ces deux valeurs sont relativement éloignées de celles du 22FE1, ce qui laisse à penser qu'une erreur a pu survenir sur l'interprétation de x_{LV}^{d} qui peut provenir :

- des impuretés présentes en surface du téflon et d'une grande incertitude sur la mesure des angles θ_e ;
- du fait que les produits formulés ne peuvent pas être utilisés dans des lois de caractérisation de γ_{LV}^{d} et x_{LV}^{d}, et essentiellement la formulation n'est pas miscible et les produits sont diphasiques (ce qui va à l'encontre de la loi de Young utilisée, par exemple).

Pour ce qui est du mélange DTR101, la valeur de x_{LV}^{d} ($x_{LV}^{d} = 0{,}25 \pm 0{,}03$) est du même ordre de grandeur que celles obtenues sur SHF51 ($x_{LV}^{d} = 0{,}30 \pm 0{,}01$) et 22FE1 ($x_{LV}^{d} = 0{,}27 \pm 0{,}02$) compte tenu des incertitudes. En revanche pour le DTR085, x_{LV}^{d} est plus faible avec une valeur de 0,17 qui peut s'expliquer par la proportion en 22FE1 (76%) plus importante que celle du

DTR101 (65%) et par le caractère dispersif plus faible pour les PA 6,6 de hautes masses moléculaires. La formulation à 4% en phénol formaldéhyde a pu éventuellement jouer un rôle sur cette diminution de x_{LV}^{d} si nous considérons que ce produit a pu migrer à l'interface.

V.5.4 Modélisation de l'étalement du PA 6,6 sur le verre

Cette partie traite de la modélisation de la mouillabilité du verre non traité par le PA 6,6 à travers le coefficient d'étalement S_{SL} (Eq. I-5). Ce dernier est estimé à partir des angles de contact statique en température (Tableau V-11), et du modèle empirique développé sur la tension de surface γ_{LV} (Eq. V-12).

Etant donné que la mesure de l'angle de contact est fortement dépendante de l'état de surface du substrat (rugosité, nettoyage, traitements, etc.) (Chaua, et al., 2009), de la méthode de mesure (goutte posée, remontée capillaire, méthode de la tangente, circle fitting, ou d'autres méthodes présentées dans l'annexe n°2) ainsi que des conditions expérimentales (atmosphère, hygrométrie, température...) (Bou Zeid & Brutin, 2013), les valeurs de θ_e sont difficilement comparables avec les données de la bibliographie. La modélisation de l'angle θ_e est entreprise ici pour le PA 6,6 en fonction de la masse moléculaire $\overline{M}_n$ et de la température.

V.5.4.1 Modèle empirique sur l'angle de contact statique

La modélisation de $\theta_e = f(T, \overline{M}_n)$ est abordée à partir de la relation de Young (Eq. III-8) dans le mouillage statique des substrats lisses. $cos\,\theta_e$ est exprimée par :

$$cos\,\theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \qquad \textit{Eq. V-13}$$

Avec
γ_{SV} l'énergie de surface vapeur/la lame de verre qui est supposée constante et prise égale à $\gamma_{SV} = 40{,}8$ mJ.m^{-2} (IV.4.2) sur toute la gamme de températures explorée ;
γ_{SL} l'énergie interfaciale liquide/solide [mJ.m^{-2}] dont les variations en fonction de $\overline{M}_n$ et T sont étudiées ;
γ_{LV} la tension de surface liquide/vapeur modélisée en fonction de $\overline{M}_n$, T et du parachor unitaire P_u [mJ.m^{-2}].

Les valeurs expérimentales de γ_{SL} sont calculées à l'aide de l'Eq. V-13 à partir des mesures de γ_{LV} pour chaque PA 6,6 non formulé (Figure V-8), des angles de contact sur lame de verre (Tableau V-11), ainsi que de la valeur γ_{SV} = 40,8 mJ.m^{-2} associée à la lame de verre.

Les valeurs γ_{SL} sont reportées sur la Figure V-17 en fonction de la masse moléculaire pour les cinq PA 6,6 aux températures de 280, 290 et 300°C

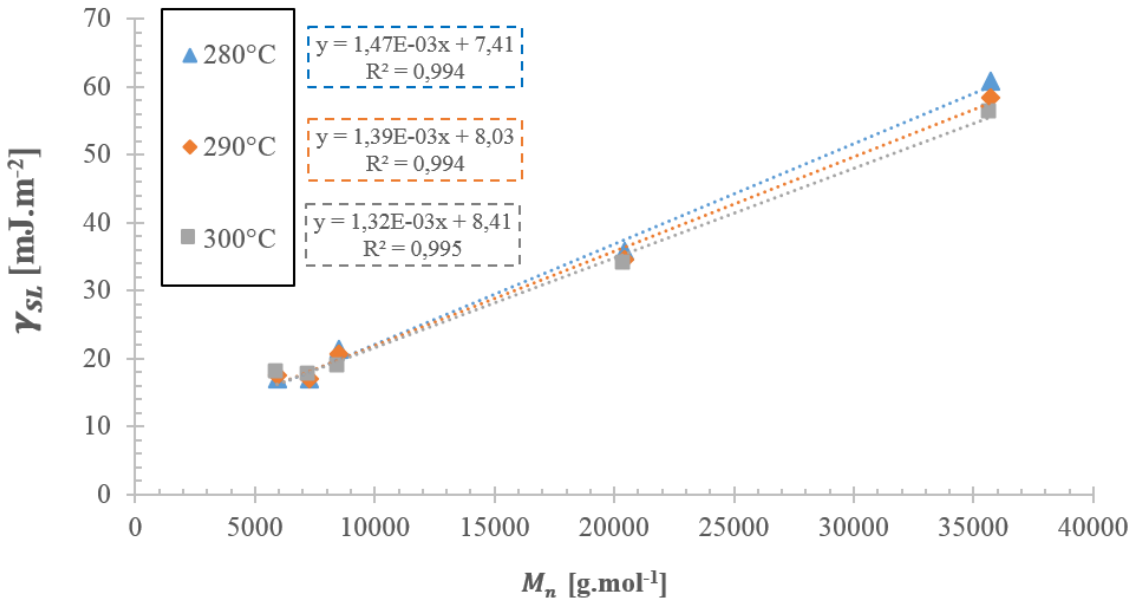


Figure V-17 : Influence de la masse molaire sur l'énergie interfaciale liquide/solide à 280, 290 et 300°C

Nous remarquons que l'énergie interfaciale de la lame de verre mouillée par les PA 6,6 évolue linéairement en fonction de la masse moléculaire.
γ_{SL} peut donc s'exprimer par :

$$\gamma_{SL} = a\,\overline{M}_n + b \qquad \textit{Eq. V-14}$$

avec a et b, deux paramètres dépendants de la température.

Les évolutions $a = f(T)$ et $b = f(T)$ sont ensuite tracées sur la Figure V-18.

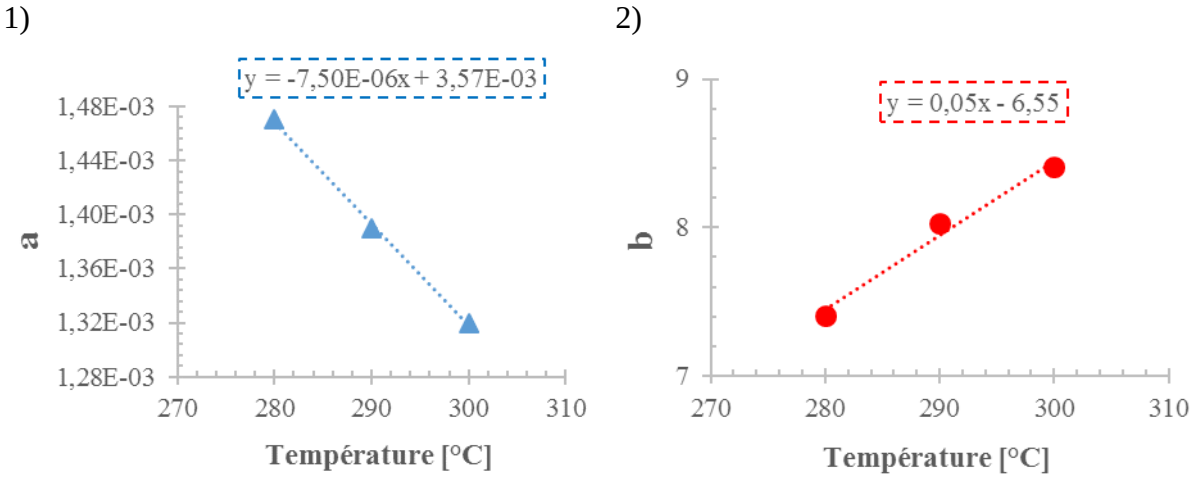


Figure V-18 : Evolution des paramètres a (1) et b (2) en fonction de la température

Bien que les mesures n'aient été faites que pour trois températures dans un domaine restreint, a et de b semblent présenter une évolution linéaire en fonction de la température.
γ_{SL} s'exprime à l'aide de l'Eq. V-14 et en remplaçant $a(T)$ et de $b(T)$ par leurs expressions (Figure V-18) :

$$\gamma_{SL} = (\,3{,}57 - 7{,}50\,T)10^{-3}\bar{M}_n + 0{,}05\,T - 6{,}55 \qquad \textit{Eq. V-15}$$

cette expression définit l'énergie interfaciale entre le PA 6,6 et le verre pour des températures comprises entre 280 et 300°C et pour $\bar{M}_n$ compris entre 5900 et 35700 g.mol^{-1}.

L'Eq. V-13 couplée avec l'Eq. V-15 permet d'exprimer $\cos\theta_e$ par :

$$\cos\theta_{e,mod} = \frac{\gamma_{SV} - (\,3{,}57 - 7{,}50\,T)10^{-3}\bar{M}_n + 0{,}05\,T - 6{,}55}{\gamma_{LV,mod}(P_u, T, \bar{M}_n)} \qquad \textit{Eq. V-16}$$

où $\gamma_{LV,mod}(P_u, T, \bar{M}_n)$ [mJ.m^{-2}] est l'expression établie précédemment (V.4.2), qui dépend du parachor unitaire du PA 6,6, de la température et de la masse moléculaire.

V.5.4.2 Modèle empirique du coefficient d'étalement

A partir des modélisations des tensions de surface liquide/vapeur $\gamma_{LV,mod}(P_u, T, \bar{M}_n)$ (Eq. V-12) des différentes formulations de PA 6,6 et des angles de contact statique $\cos\theta_{e,mod}(T, \bar{M}_n, \gamma_{SV})$ (Eq. V-16) relatifs au mouillage du PA 6,6 sur le verre, nous pouvons établir l'expression du coefficient d'étalement $S_{SL,mod}$ (Eq. I-5) pour le PA 6,6 sur le verre en fonction de $T, \bar{M}_n$ et γ_{SV} du verre :

$$S_{SL,mod} = \gamma_{SV} - (\,3{,}57 - 7{,}50\,T)10^{-3}\bar{M}_n + 0{,}05\,T - 6{,}55 - \gamma_{LV,mod}(P_u, T, \bar{M}_n) \qquad \textit{Eq. V-17}$$

Les valeurs du coefficient d'étalement calculées à partir de cette expression sont représentées en fonction de la masse moléculaire du PA 6,6 et comparées aux valeurs expérimentales sur la Figure V-19 pour la température de 300°C, en prévision des essais RTM. Nous avons pris γ_{SV} = 40,8 mJ.m^{-2} pour la lame de verre et le parachor unitaire P_u = 545,2 S.I. pour le PA 6,6. Les coefficients d'étalement expérimentaux des formulations DTR101 et DTR085 sont comparés en faisant l'approximation que leurs masses moléculaires suivent la loi des mélanges ($\bar{M}_{n,DTR101}$ = 7590 g.mol^{-1} et $\bar{M}_{n,DTR085}$ =7980 g.mol^{-1}). Les valeurs expérimentales des formulations du 22FE1 XA3749/1 (22FE1 + 10%PF) et XA1437 (22FE1 + 20%PF) sont également représentées en prenant l'approximation que leurs masses moléculaires soient équivalentes à celle du 22FE1 ($\bar{M}_n$ =8500 g.mol^{-1}).

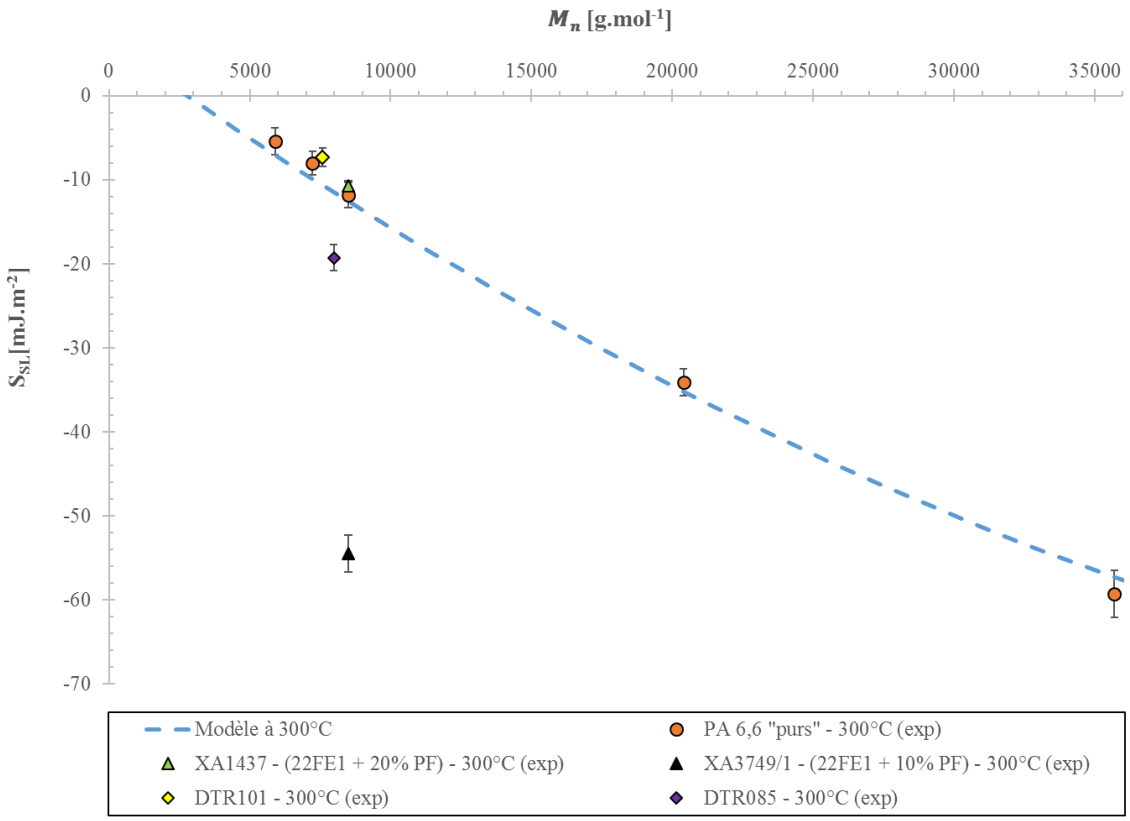


Figure V-19 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et modélisées du coefficient d'étalement à 300°C

Nous pouvons remarquer que les valeurs du coefficient d'étalement modélisées $S_{SL,mod}$ sont en bon accord avec les valeurs expérimentales pour les PA 6,6 non formulés sur toute la gamme de $\overline{M}_n$ de 5900 à 35700 g.mol^{-1} à la température de 300°C. Comme pour l'angle de contact, plus la masse moléculaire augmente, plus le coefficient est négatif et donc plus le mouillage du verre non traité par le PA 6,6 est défavorisé. Le système SHF51/verre incorporant le polymère le plus fluide présente la meilleure mouillabilité ($S_{SL} = -5{,}44$ mJ.m^{-2}) et celui dont la mouillabilité est la plus faible ($S_{SL} = -59{,}28$) mJ.m^{-2}.est le 31AE1/verre qui incorpore le polymère le plus visqueux.

Le coefficient d'étalement du mélange XA3749/1 (22FE1 + 10% PF) est le deuxième plus faible ($S_{SL} = -54{,}48$ mJ.m^{-2}). Le coefficient d'étalement du XA1437 (22FE1 + 20% PF) se situe au niveau des valeurs expérimentales et des prévisions par le modèle sur les PA 6,6 non formulés. Et ce, malgré la quantité importante de PF ajouté. Sa compatibilité avec le verre ($S_{SL} = -10{,}66$ mJ.m-2) est comparable à celle du 22FE1 ($S_{SL} = -11{,}81$ mJ.m^{-2}). Cependant, comme le XA1437 est diphasique, cette comparaison est seulement formelle.
En ce qui concerne les mélanges DTR, le DTR101 possède le deuxième coefficient d'étalement sur le verre le plus intéressant à 300°C (S_{SL} = -7,35 mJ.m^{-2}) après celui du SHF51 (S_{SL} = -5,44 mJ.m^{-2}), tandis que le DTR085 présente une mouillabilité plus faible (S_{SL} = -19,28 mJ.m^{-2}) en raison de la proportion plus importante de 22FE1 et sa teneur en phénol formaldéhyde (4%).

Les résultats sur la modélisation du coefficient d'étalement $S_{SL,mod}$ mettent en évidence que pour atteindre l'objectif de mouillage total $S_{SL} = 0$, trois solutions peuvent être envisagées :

- la première consisterait à réduire davantage la longueur des chaînes moléculaires du PA 6,6 jusqu'à une valeur de $\overline{M}_n \cong 2765$ g.mol^{-1} prédite par le modèle, qui correspond à un degré de polymérisation $\overline{DP_n} \cong 12{,}22$. Cette solution est pour l'instant difficilement envisageable étant donné qu'un polyamide d'un tel degré de polymérisation serait considéré comme un oligomère ($\overline{DP_n} < 20$) dont les bouts de chaînes influeraient fortement sur l'interface ;
- la deuxième solution serait d'augmenter l'énergie de surface de la lame de verre (γ_{SV} = 40,8 mJ.m^{-2}) de 5 à 12 mJ.m^{-2}., par exemple à partir d'un traitement de surface. Il est à noter que le verre silanisé PA caractérisé dans le chapitre IV (Figure IV-9) aurait pu améliorer le mouillage si son énergie de surface de l'ordre de γ_{SV} = 51,5 mJ.m^{-2} avait pu être conservée au-delà de 280°C, température pratiquée dans nos essais RTM à des températures supérieures à 280°C ;
- la dernière solution possible serait de formuler le PA 6,6 avec un produit qui permettrait, par exemple, de favoriser les interactions de London au détriment des autres à l'interface, de manière à augmenter son x_{LV}^d pour rapprocher ses valeurs de celle de la lame de verre ($x_{LV}^d = 0{,}63$) (IV.4.4.3). La mouillabilité du verre par ce PA 6,6 nouvellement formulé serait ainsi optimisée.

V.6 Conclusions partielles

Tout d'abord, ce chapitre a permis d'adapter un protocole, établi initialement pour des liquides, à des formulations à base PA 6,6 pour la mesure des tensions de surface et des angles de contact en température.

Les résultats obtenus dans la première partie sur la caractérisation de la tension de surface γ_{LV} en fonction de la température ont permis dans un premier temps de vérifier que :

- γ_{LV} du PA 6,6 augmente avec la masse moléculaire $\overline{M}_n$, comme pour la plupart des polymères de la littérature ;
- la loi des mélanges s'applique dans le cas du DTR101 ;
- l'ajout du phénol formaldéhyde présente un taux limite au-delà duquel le PA 6,6 formulé est diphasique et ses propriétés interfaciales avec la lame de verre sont grandement modifiées.

L'étude de polymères de la bibliographie par les modélisations de la tension de surface γ_{LV} fait apparaître deux types de comportements majeurs pour K_e et γ_∞ de la relation de Le Grand & Gaines, à savoir pour ces paramètres :

- une dépendance linéaire avec l'augmentation de la température ;
- une relation de proportionnalité avec les parachors unitaires pour la plupart des polymères testés ;

Un modèle empirique a été proposé dans un second temps, qui permet de donner une bonne approximation des valeurs des tensions de surface des polymères à l'état fondu, à partir de trois paramètres simples à interpréter : la température, la masse moléculaire et le parachor calculé pour chaque monomère.
Ce modèle nécessite d'être affiné d'un point de vue théorique et doit être testé sur d'autres polymères dans des gammes de masses moléculaires, température et parachors différentes. Cependant il convient de faire très attention aux valeurs prédites par ce paramétrage avec le parachor « unitaire » étant donné que dans la plupart des cas (essentiellement dans le cas de polymères avec des chaînes courtes), la chaîne principale (ou le motif monomère) est peu représentative de l'ensemble de la structure du polymère ni de l'influence qu'elle peut avoir sur la tension de surface

Enfin, les résultats obtenus en dernière partie sur la mesure des angles de contact, des coefficients d'étalement et des composantes dispersives ont permis d'établir que la mouillabilité du verre par le PA 6,6 peut être optimisée en :

- réduisant les masses moléculaires ;
- augmentant le caractère dispersif x_{LV}^{d} (donc les interactions de London) à l'interface par une nouvelle formulation, afin de rapprocher x_{LV}^{d} de la valeur x_{SV}^{d} du verre (il est cependant nécessaire de veiller à ce que l'additif n'élève pas de trop x_{LV}^{d} du polymère jusqu'à le rendre hydrophobe, comme cela a été observé dans le cas du phénol formaldéhyde) ;

L'étalement peut également être amélioré en modifiant la physico-chimie de la surface du verre en utilisant un traitement de surface sur le verre de manière à augmenter son énergie de surface et rapprocher son degré de dispersivité de surface x_{SV}^{d} de celui du PA 6,6.

D'une manière générale, ce chapitre a également pu rappeler l'importance des hypothèses de départ formulées dans la caractérisation des tensions de surface, des angles de contact θ_e et des composantes γ_{SV}^{d}, et que les lois de la statique utilisées nécessitent des précautions.

Chapitre VI : Matériaux composites élaborés par RTM-TP

VI.1 Introduction

Les chapitres précédents ont permis de sélectionner la préforme la plus perméable (UD 8136/V3) et les polymères les plus intéressants en termes de fluidité et de mouillabilité sur le verre (θ_e et S_{SL} les plus faibles) (SHF51 et DTR101) pour la mise en œuvre par RTM.

Ce dernier chapitre se focalise donc sur l'élaboration de plaques composites en PA 6,6 renforcées par des fibres longues de verre par le dispositif RTM-TP fourni par le projet TAPAS.

La première partie du chapitre présente les premiers résultats obtenus sur les plaques en TP avec :

- une description de l'outil RTM-TP ;
- une discussion sur les conditions optimales de fonctionnement du dispositif ;
- une étude du profil des pressions obtenues sur un exemple de plaque ;
- une analyse sur les conditions de saturation de la préforme.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la santé matière du composite PA 6,6/fibre de verre à travers une analyse de la microstructure des plaques élaborées.
Une discussion est notamment abordée sur :

- l'optimisation de l'outil RTM TP labo développé dans le cadre du Projet Tapas, notamment la présence d'air occlus et la mise en place d'évents ;
- la déformabilité du tissu, en comparant la répartition de l'espace poral d'une plaque injectée avec du PA 6,6 avec celle d'une autre injectée avec une résine thermodurcissable de type RTM6 qui a été présentée dans le chapitre II (Figure II-9).

La troisième partie présente quelques résultats sur des essais mécaniques qui ont été effectuées sur des composites PA 6,6/fibre de verre élaborés par un procédé de thermocompression. Des essais de tractions longitudinales et transversales sont discutés quant à l'influence du renfort, de la matrice et de l'interface sur les modules de Young, des contraintes et des déformations à la rupture.
Enfin, la corrélation entre mouillage, adhésion et adhérence est discutée en fin de chapitre à partir de tous les résultats obtenus.

VI.2 Plaques élaborées en RTM-TP

VI.2.1 Matériaux utilisés

Les caractéristiques des matrices et des renforts utilisés sont exposées dans le Tableau VI-1.
Les polyamides utilisés pour l'injection sont au nombre de trois :

- les deux PA 6,6 SHF51 et DTR101 étudiés dans le chapitre précédent qui possèdent les rapports viscosité/coefficients d'étalement les plus intéressants ;

- un PA 6 mécaniquement moins intéressant mais relativement fluide et stable aux températures d'utilisation de 300°C.

Ce dernier polymère a été formulé avec un pigment, un stabilisant thermique, un anti-adhérent et un agent de démoulage. Il est utilisé notamment pour purger la machine après chaque essai, de par sa propriété anti-adhérente et son agent de démoulage, et servira de référence dans la suite du chapitre pour alimenter la discussion sur le lien entre mouillabilité, adhésion et adhérence (VI.6.3).

La préforme utilisée pour les essais est l'UD HM 8136/V3 le plus perméable.

a)

Matrice	**Forme à T_{amb}**	**T_f [°C]**	**$T_{utilisation}$ [°C]**	**Viscosité dynamique à 300°C [Pa.s]**	**Tension de surface à 300°C [mJ.m^{-2}]**
PA 6,6 – SHF51	Granulés blancs	264	300	1	28,4
Mélange – DTR101	Granulés jaunes	264		12	31,4
PA 6 – XS1480	Granulés noirs	220		15	18,3

b)

Tissu	**Arrangement**	**Masse surfacique [g.m^{-2}]**	**Perméabilité à $V_f \cong 50\%$ [x10^{-11} m^2]**	**Ensimage**	**Poudrage**
8136/V3	Unidirectionnel (UD)	594,3	26,7	PU / base copo-PA	-

Tableau VI-1 : Matrices (a) et renfort (b) utilisés pour l'élaboration par RTM-TP

VI.2.2 Dispositif RTM-TP et protocole

Le dispositif RTM-TP développé dans le cadre de l'ANR TAPAS et utilisé dans ces travaux de thèse, est composé de trois parties principales (Figure VI-1) :

- un système d'extrudeuse et de pot de transfert (températures maximales de 400°C et pressions inférieures à 20 bars) ;
- une unité d'injection ;
- un moule instrumenté (températures maximales à 400°C).

Figure VI-1 : Photographies de l'extrudeuse, du pot de transfert (a), de l'unité d'injection (b) et du moule (c)

VI.2.2.1 Le système d'extrusion

L'extrudeuse du dispositif et ses différentes parties sont schématisées sur la Figure VI-2.

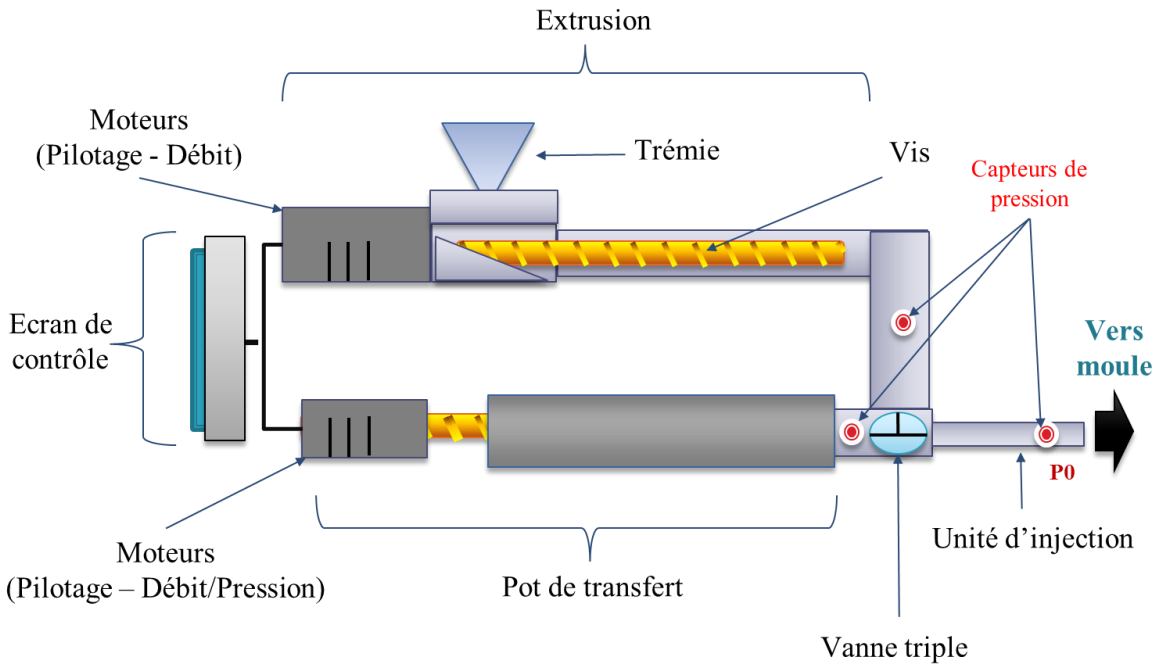


Figure VI-2 : Schéma de la partie « injection » composée de l'extrudeuse, du pot de transfert et de l'unité d'injection vus de coté

Le pot de transfert (600 cm^3) piloté en déplacement via asservissement permet l'injection du polymère fondu dans le moule.
La gamme de pression va de 1 bar à 10 bars (15 bars au maximum), avec un débit ajustable entre 10 $cm^3.min^{-1}$ et 150 $cm^3.min^{-1}$. L'ensemble d'injection est piloté par un automate, et une centrale de mesure (PC tactile) permet de suivre les différentes étapes de l'injection, ainsi que de faire l'acquisition de divers paramètres (P, Q, T) liés à l'instrumentation du moule (16 voies de mesures).

Les pressions au cours du temps sont mesurées à partir de trois capteurs : un en sortie d'extrudeuse, un à l'entrée du pot de transfert et un sur l'unité d'injection qui joint l'extrudeuse et le moule comme représenté sur la Figure VI-2.

VI.2.2.2 Le moule TAPAS

Le moule est composé d'une partie inférieure et d'une partie supérieure en acier inoxydable.
La chauffe est établie par 36 cartouches chauffantes, et des thermocouples sont placés à quatre endroits : deux sur la partie inférieure du moule et deux sur la partie supérieure.
Quatre capteurs de pression ainsi que deux thermocouples supplémentaires (rajoutés par rapport aux quatre de base) sont positionnés à différents endroits du moule comme schématisé sur la Figure VI-3.

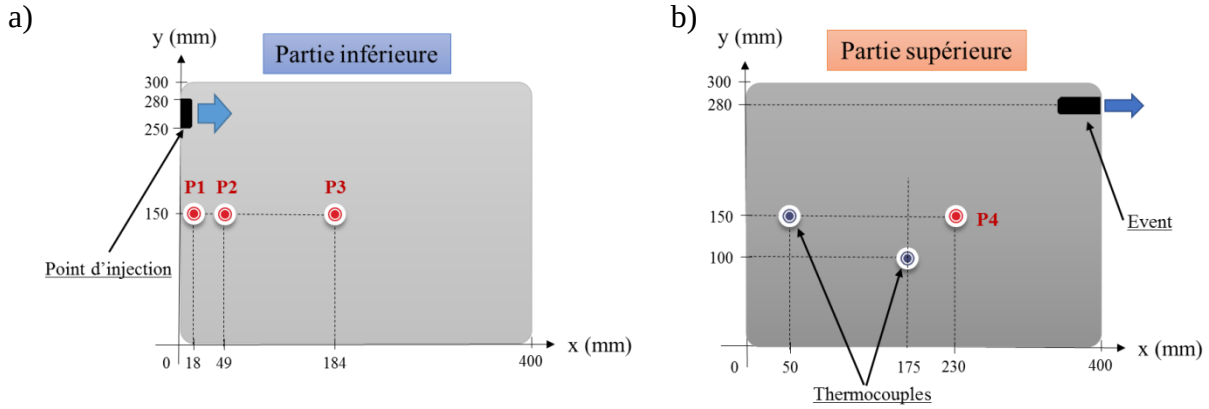


Figure VI-3 : Schémas de la partie inférieure (a) et supérieure (b) du moule

L'outillage labo développé (Techni-Modul Engineering®) est capable d'atteindre une vitesse de chauffe de l'ordre de 25°C.min^{-1} alors que les dispositifs RTM conventionnels (utilisant des résines thermodurcissables) travaillent à des vitesses de l'ordre de 3°C.min^{-1}. La température maximale de 400°C a également nécessité une phase de développement et de mise au point, principalement dans le but de permettre une régulation thermique cohérente (et donc une homogénéité de la surface moulante en palier satisfaisante). Habituellement, les moules travaillent à des températures maximales de l'ordre de 200°C.
Le moule présente une cavité de dimension 300x400 mm², épaisseur de 3 et 5 mm. Il est dimensionné afin de pouvoir travailler jusqu'à 400°C, sous une pression maximale à 20 bars.

La Figure VI-4 représente le profil thermique du moule tel que mesuré à la réception de l'outil. Pour une montée en température de 14°C/min à 400°C, un temps de stabilisation de 30 min environ est nécessaire pour avoir une bonne homogénéité thermique.

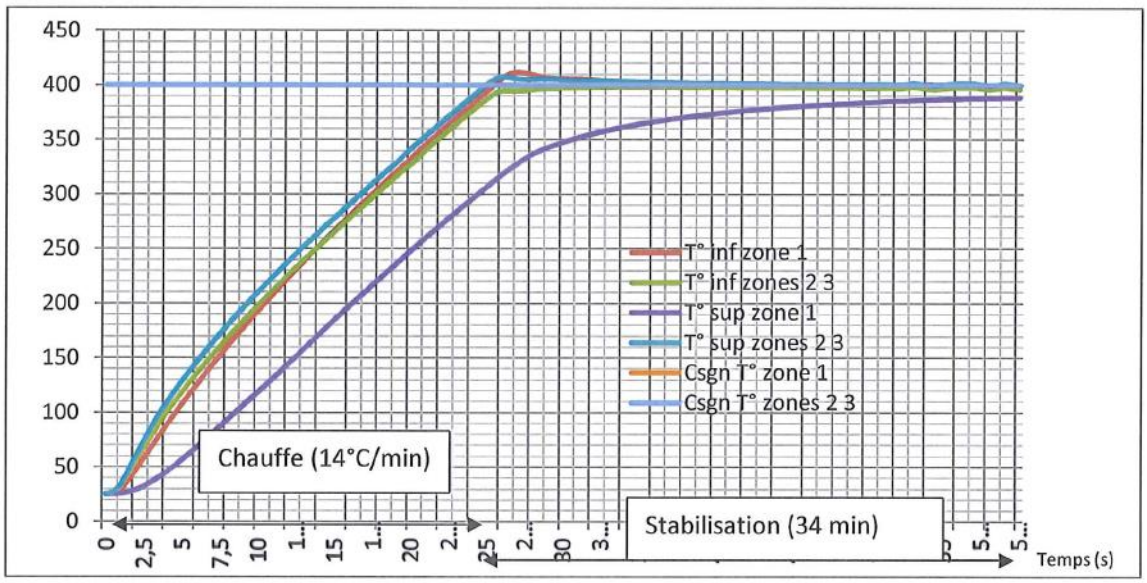


Figure VI-4 : Profil thermique du moule Tapas lors d'une montée à 400°C avec un maintien du palier

L'unité d'injection est pilotée par un automate relié à un PC tactile : contrôle du process et acquisition des diverses données (vitesse moteur, températures, pressions, …) ainsi que de données externes en provenance du moule (capteurs).

VI.2.2.3 Protocole expérimental

Avant le début des essais avec le PA 6,6, le système est purgé une première fois avec le PA 6 XS1480.
Les granulés de polyamide sont séchés sous vide au préalable pendant 24h à 100°C et sont introduits dans la trémie de l'extrudeuse.
Le polymère est chauffé à des températures supérieures à sa température de fusion (entre 280 et 305°C) et est entrainé à un débit contrôlé compris entre 40 et 80 $cm^3.min^{-1}$ vers le pot de transfert.
Le système « extrudeuse-pot de transfert-unité d'injection » est purgé au moins une fois avec le PA 6,6 avant d'enclencher la phase d'injection dans le moule.
Le PA 6,6 doit rester à l'état fondu pendant un temps réduit. Avant l'injection dans le moule, la vanne triple est donc tournée vers la purge pour :

- nettoyer la vis du pot de transfert ;
- relâcher la pression accumulée pour ne pas créer une surpression à l'entrée du moule et ne pas provoquer une déformation de la préforme.

Des couches de démoulant de type Cirex Si 042 (Sicomin®) sont appliquées sur les surfaces moulantes, et la préforme fibreuse (6 à 7 plis de 400x300 mm²) est déposée sur toute la surface « creuse » de la partie inférieure. Un mastic en silicone est placé sur les deux longueurs (gauche et droite) de la préforme afin de la maintenir dans le moule et de limiter les écoulements préférentiels lors de l'injection du PA 6,6 fondu.

Le moule est ensuite refermé et les parties inférieures et supérieures sont maintenues sous pression par une douzaine de vis réparties sur les deux longueurs (gauche et droite) du dispositif. L'épaisseur de l'entrefer est fixée à 3 mm.
Le système est chauffé jusqu'à des températures entre 280 et 310°C suivant les essais, qui sont maintenues constantes durant toute la phase d'infiltration.
Suite à cette étape, Le PA 6,6 fondu est ensuite injecté vers le moule à l'aide d'un piston à débit imposé (entre 3 et 150 $cm^3.min^{-1}$) et un dispositif de contrôle permet de réguler la température dans plusieurs zones de l'appareillage. Des modifications sont à apporter à l'outil d'injection, mais n'ont pu être réalisées en raison du délai lié au projet Tapas.

Lorsque le polymère fondu sort du moule, la chauffe et l'injection sont arrêtées et le système est refroidi sous air. La plaque est ensuite démoulée six heures plus tard lorsque la température du moule est descendue en dessous de 50-60°C.

VI.2.3 Plaques obtenues et conditions limites

Des premières plaques (400x300x3 mm^3) relativement correctes ont été obtenues avec le dispositif RTM-TP en injection longitudinale avec les polymères DTR101 et SHF51 et le renfort UD 8136/V3.

La liste des plaques réalisées est présentée dans l'annexe n°5.

Les conditions optimales de mise en œuvre d'une plaque qui ont été obtenues sont : un temps d'injection d'environ 30 minutes avec un débit imposé de 5 $cm^3.min^{-1}$ (3 à 5 bars maximum sur la pression au niveau de l'unité d'injection) et une température régulée (extrudeuse + moule) à 300-305°C.

Cependant, ce procédé possède des conditions limites au niveau des paramètres extrinsèques réglables et des viscosités des PA 6,6 utilisés. Ces dernières sont mises en évidence à partir de certaines plaques réalisées avec le même renfort (UD 8136/V3, 7 plis pour 54% de taux volumique de fibres environ), dont les photographies sont exposées sur la Figure VI-5.
Chaque nombre capillaire a été déterminé selon l'expression (Eq. I-6) et à partir des tensions de surface établies dans le chapitre V (V.3.3).

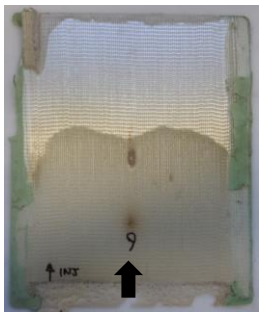
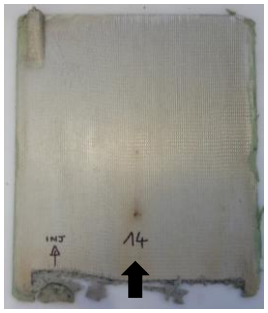
Plaque A	Plaque B	Plaque C	Plaque D
			
DTR101 – η= 10 Pa.s Q_{inj}= 10 $cm^3.min^{-1}$ P0= 7 bars T_{moule}= 305°C Ca= $1,3.10^{-2}$	DTR101 – η= 10 Pa.s Q_{inj}= 5 $cm^3.min^{-1}$ P0= 3 bars T_{moule}= 305°C Ca= $4,5.10^{-2}$	SHF51 – η= 1 Pa.s Q_{inj}= 5 $cm^3.min^{-1}$ P0= 2 bars T_{moule}= 305°C Ca= $7,3.10^{-3}$	SHF51 – η= 1 Pa.s Q_{inj}= 5 $cm^3.min^{-1}$ P0= 2,5 bars T_{moule}= 315°C Ca= $4,5.10^{-2}$

Figure VI-5 : Photographies de quatre plaques obtenues

Ces plaques, nommées de A à D, révèlent des conditions limites sur les débits imposées (et pressions), la température et les viscosités des polymères fondus.

Dans un premier temps, la plaque A a pu démontrer qu'un débit d'injection Q_{inj} de 10 $cm^3.min^{-1}$, engendre une pression à l'entrée du moule de 7 bars qui s'avère trop élevée pour permettre au polymère DTR101 de parcourir entièrement la préforme. En effet, un tel débit et une telle pression engendrent des directions préférentielles empruntées par le polymère fondu et font même fuir ce dernier de l'unité d'injection lorsqu'environ la moitié de la préforme est imprégnée. Cet essai montre donc qu'il existe un débit imposé maximum à ne pas dépasser lié à la déformation du renfort fibreux (il semblerait que le produit « $Q \times \eta$ » soit un paramètre critique).

Dans un deuxième temps, les plaques B et C montrent que la viscosité du polymère influe non seulement sur la pression d'entrée mais également sur la distance parcourue par le polymère à travers la préforme. Dans le cas de la plaque C, le SHF51 ($\eta = 1\ Pa.s$ à 300°C) imprègne complètement la préforme de 400x300 mm², tandis que dans la plaque B, nous pouvons observer que le DTR101 ($\eta = 10\ Pa.s$ à 300°C) n'a progressé que de 80% le long du moule. Comme dans le cas de la plaque A, la viscosité du DTR101 est telle qu'elle engendre une pression trop importante dans l'enceinte du moule pour que le polymère puisse continuer à circuler dans la préforme et atteindre la sortie du moule. Il n'est pas possible de diminuer davantage le débit dans le cas du DTR101, le piston d'injection n'étant pas régulé pour descendre en dessous de 4-5 $cm^3.min^{-1}$. Les plaques B et C montrent donc que la viscosité influe sur l'état d'imprégnation et que 400x300 mm² reste une distance trop longue à parcourir pour un polymère de $\eta = 10\ Pa.s$ dans les conditions minimales d'utilisation.

Enfin, la plaque D montre que la température régulée dans le moule et dans l'extrudeuse possède une valeur maximale à ne pas dépasser. En effet, le fait de vouloir augmenter la température pour fluidifier davantage le polymère à partir de 300°C, est à considérer avec précautions. Régler une température de 315°C engendre, comme observé sur la photo de la plaque D, un changement de couleur du PA 6,6 révélateur d'un possible début de dégradation.

De plus, les sizing usuels utilisés avec les roving verre ne sont plus efficaces au-delà de 275°C (perte de réactivité des agents de couplage), voire se dégradent. La température de 300°-305°C ne doit donc pas être dépassée avec les matières utilisées.

VI.3 Pression et saturation

VI.3.1 Mesure de la pression totale

Pour discuter des phénomènes de saturation, une plaque réalisée avec du DTR101 à 300°C et avec un débit imposé de 5 $cm^3.min^{-1}$ (nommée plaque α), est prise comme témoin. Cette plaque a imprégné la préforme UD 8136/V3 (7 plis – V_f=54%) à 80-90 % et n'a pas pu totalement finir sa progression pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le paragraphe précédent pour la plaque B.

Les évolutions temporelles des pressions (ΔP) enregistrées pendant l'injection de la plaque α par les capteurs P0, P1, P2, P3 et P4 (Figure VI-2 et Figure VI-3), sont représentées sur la Figure VI-6 avec une incertitude de 0,1 bar sur chaque valeur.
Le temps t=0 min correspond au début de l'acquisition.

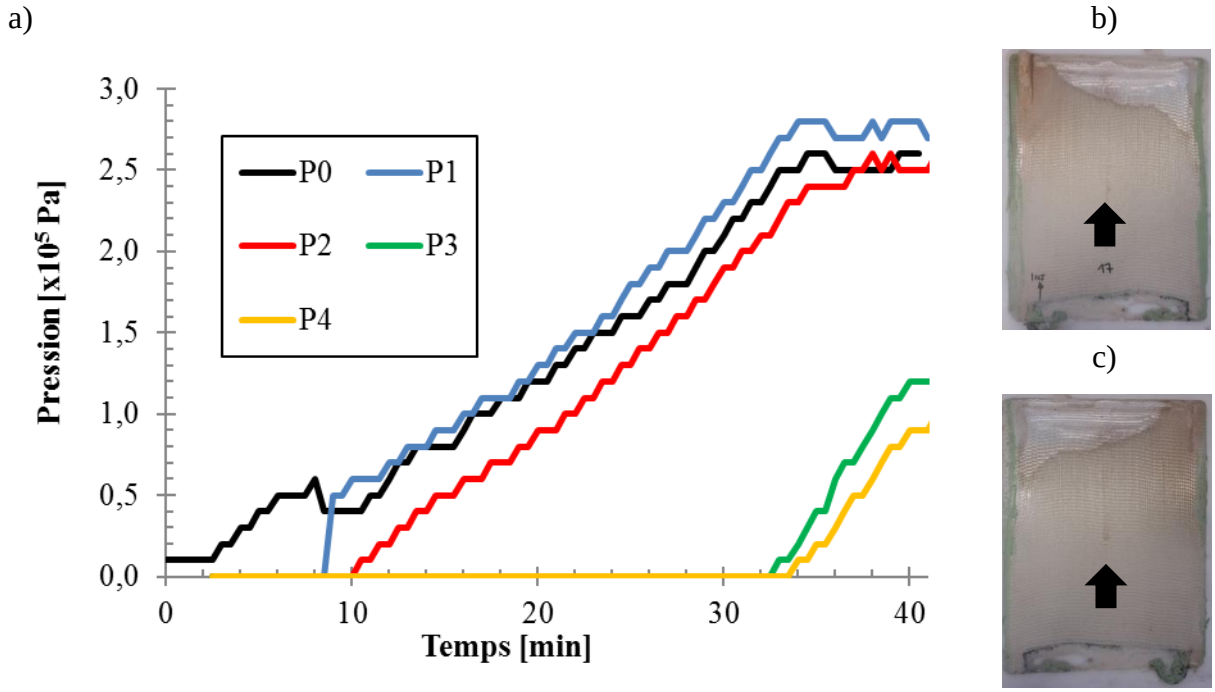


Figure VI-6 : Evolution des pressions enregistrées lors de l'injection de la plaque α (a) et photographies du recto (b) et du verso (c) de la plaque consolidée

Le capteur P0 situé sur l'unité d'injection et celui P1 placé dans l'enceinte rectangulaire juste avant la préforme, ont enregistré des pressions à peu près similaires à partir du moment où le polyamide fondu pénètre dans le moule et passe au niveau de P1.

Le polymère traverse la préforme et sort du moule 33 min après le début de l'injection soit une vitesse d'imprégnation de 12 mm.min^{-1}, et les pressions P0, P1 et P2 se stabilisent. Cependant la préforme n'est pas totalement imprégnée, comme observé sur les photographies de la plaque (Figure VI-6).

VI.3.2 Influence de la pression capillaire

VI.3.2.1 Calcul des pressions capillaires

La variation de la pression capillaire ΔP_c (Eq. I-1) calculée en fonction du Ca dans le cas de l'imprégnation du DTR101 et du SHF51 dans la préforme UD 8136/V3 (pour un taux volumique de fibres à 54%), est calculée à partir de l'équation développée dans le chapitre I (I.4.4) (Eq. I-12) qui est rappelée :

$$\Delta P_c = -S_f \gamma_{LV} [cos(\theta_e) - 6\Gamma Ca^{2/3}] \qquad \textit{Eq. VI-1}$$

Les angles de contact statiques θ_e relevés sont ceux caractérisés lors des dépôts des différents PA 6,6 sur la lame de verre dans le chapitre V (Tableau V-11) et qui peuvent s'extrapoler à la fibre de verre conformément à l'hypothèse émise dans le chapitre IV (IV.4.4.4).
Les tensions de surface de chaque PA 6,6 considéré sont celles caractérisées dans le paragraphe V.3.3.2.
La surface spécifique de fibres à l'intérieur d'une mèche S_f est calculée selon son expression (Eq. I-9) dans le cas du 8136/V3, pour un rayon de fibre moyen $\overline{r_f} = 9{,}05.10^{-6}\ m$ (Tableau II-2) et pour un taux volumique de fibre $V_f = 0{,}54$ qui correspond à $A_A(P_\mu) = 0{,}29$ (Figure II-9). Enfin, le rapport entre les longueurs capillaire/moléculaire Γ égal à $\ln(\frac{\kappa^{-1}}{X_{min}})$ est calculé pour chaque polymère en fonction de sa longueur capillaire (Eq. I-11) et de sa longueur moléculaire X_{min} prise égale à 5.10^{-10} m (Derjaguin, et al., 1987) (Kavehpour & MohammadKarim, 2014).

Chaque grandeur est reportée dans le Tableau VI-2 dans le cas de l'injection de préformes UD 8136/V3 et du mouillage du verre à 300°C par le DTR101 et le SHF51.

Matrice	S_f **[m^{-1}]**	**η [Pa.s]**	Γ	γ_{LV} **[mJ.m^{-2}]**	θ_e **sur le verre [°]**	$cos(\theta_e)$
SHF51	$5{,}42.10^{-5}$	1	11,6	28,35	36,1	0,81
DTR101		10	11,7	31,41	40,0	0,77

Tableau VI-2 : Paramètres intervenant dans le calcul de la pression capillaire à 300°C et pour $V_f = 0{,}54$

Les variations $\Delta P_c = f(Ca)$ sont tracées sur la Figure VI-7 pour le SHF51 et DTR101 à partir des valeurs du Tableau VI-2 et de l'Eq. VI-1.

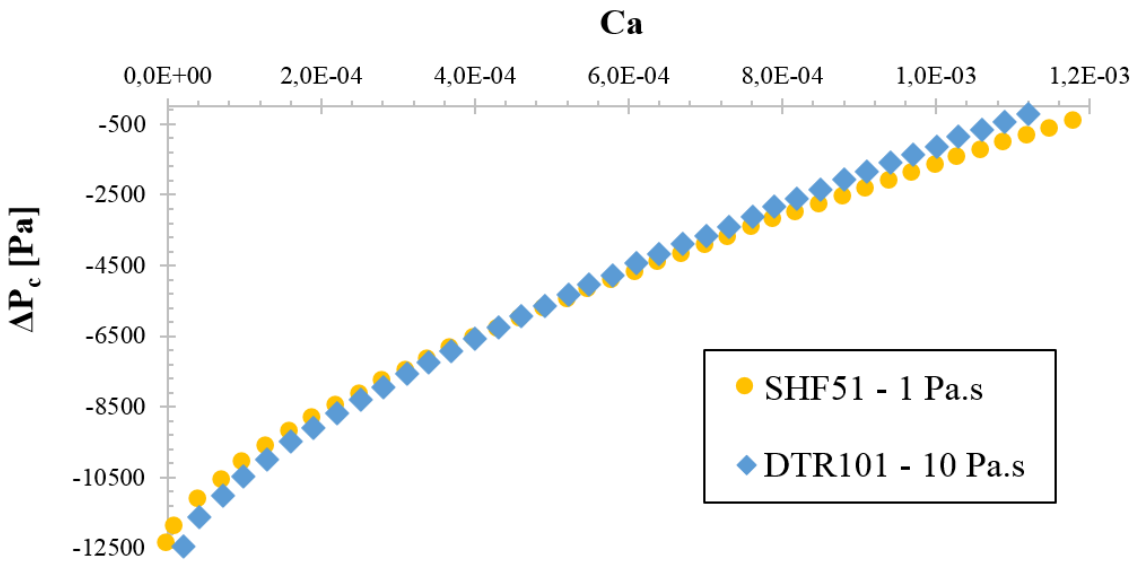


Figure VI-7 : Profils des pressions capillaires calculées en fonction du nombre capillaire pour les polymères SHF51 et DTR101 avec l'UD 8136/V3 à V_f=54% et T=300°C

Nous pouvons observer que les pressions capillaires augmentent de façon croissante avec le nombre capillaire. Nous pouvons également observer que le modèle appliqué aux plaques injectées avec du SHF51 produit les valeurs les plus élevées jusqu'à un certain nombre capillaire à partir duquel la tendance est inversée et ce sont les plaques en DTR101 qui possèdent les plus hauts ΔP_c lors de leur injection.

Les nombres capillaires calculés pour les plaques élaborées en RTM varient entre $7{,}3.10^{-3}$ et $4{,}5.10^{-2}$ (Figure VI-5) pour des vitesses d'écoulement q de 5 $cm^3.min^{-1}$. La Figure VI-7 indique que la pression capillaire est quasi-nulle et semble ne pas intervenir dans les conditions des essais réalisés en RTM-TP avec les deux PA 6,6. Il faudrait des débits d'injection plus faibles pour que ΔP_c ait, selon le modèle, une quelconque influence lors de l'injection.

Cependant, lorsque l'injection est arrêtée, le débit et le Ca sont nuls, et la pression capillaire atteint alors une valeur maximale. Les micropores continuent donc à s'imprégner lors de la phase de consolidation de la pièce en fin de procédé tant que le cycle de refroidissement n'affecte pas la structure du polymère. Ce point peut être particulièrement important des étapes d'imprégnation :

- arrêt de l'injection ;
- maintien à haute température ;
- démarrage du cycle de refroidissement.

VI.3.2.2 Nombre capillaire optimal et pression capillaire pour le PA 6,6

Nous pouvons observer que le nombre capillaire optimal Ca_{opt} (6,9.10^{-3}) établi comme valeur étalon dans le chapitre I (I.4.3.3) est plus élevé que le domaine d'existence de ΔP_c (Figure VI-7) dans les conditions d'injection du DTR101 et du SHF51, en conditions injection longitudinale (in-plane).
Ceci semble indiquer que le modèle utilisé sur l'expression de la pression capillaire (Eq. VI-1) qui a été établi à partir de travaux sur des résines fluides (thermodurcissables, huile silicone, etc.) (Guéroult, 2012) n'est pas adapté aux polymères visqueux comme le PA 6,6.
Etant donné que les nombres capillaires Ca obtenus sur chaque plaque (Figure VI-5) demeurent relativement élevés, la question est de savoir si les mécanismes d'imprégnation des microvides par capillarité sont extrapolables à toutes les viscosités et s'il n'existe pas une limite.

Le meilleur moyen de vérifier cela serait de déterminer expérimentalement (Guéroult, 2012) la pression capillaire de résines plus visqueuses comme des huiles silicones avec des viscosités proches de celles des PA 6,6 testés. Un autre moyen serait de réaliser des plaques avec une résine ou un polymère visqueux, d'évaluer le taux de microvides (par CND par exemple) et de l'exprimer pour plusieurs nombres capillaires.

Partant de ce principe, nous considérerons que la valeur de ΔP_c est donc nulle pour l'injection de la plaque α afin d'évaluer le temps d'injection réel.

VI.3.3 Temps d'injection

VI.3.3.1 Estimation des temps d'injection à partir des courbes en pression

Le début de l'injection (t_0), à savoir le moment où le polymère fondu commence à imprégner la préforme, est déterminé selon une méthode utilisée dans les travaux de thèse de Sébastien Guéroult (Guéroult, 2012) sur le profil des pressions (Figure VI-6).

$\Delta P = f(\Delta t)$ s'exprime par la relation présentée au paragraphe I.3.1 (Eq. I-1) rappelée :

$$\Delta P = \frac{Q^2 \eta}{A^2 K_{SAT}\left(1 - V_f\right)} \Delta t \qquad \textit{Eq. VI-2}$$

Etant donné que la pression capillaire ΔP_c est négligée, $\Delta P = P_{inj} - P_g$.
Le capteur P0, situé sur l'unité d'injection juste avant l'entrée du moule, est assimilé à la pression d'injection P_{inj} (la pression atmosphérique P_g étant intégrée dans l'étalonnage des capteurs).
La pente du domaine linéaire correspondant aux pressions enregistrées par P0 (Figure VI-6) au cours du temps, est tracée sur la
Figure VI-8.

L'Eq. VI-2 sur l'évolution de $\Delta P = f(t)$ permet ainsi de déduire le temps t=0 min correspondant au début de l'imprégnation de la préforme par le polymère fondu.

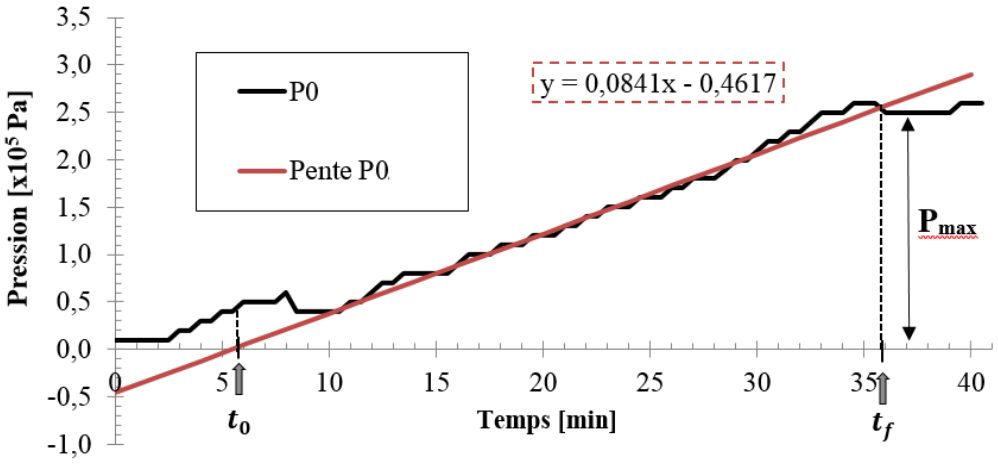


Figure VI-8 : Evolution de la pression enregistrée par le capteur P0 lors de l'injection de la plaque α

L'intersection entre la pente et l'axe des abscisses (pour y = P = 0) correspond au temps t_0 pour lequel l'imprégnation débute, qui est égal à $t_0 = 5{,}5$ min après le début de l'acquisition pour la plaque α.

t_f représente le temps à partir duquel le PA 6,6 fondu sort du moule et où la pression enregistrée atteint un palier (à P_{max} = 2,5 bars). t_f est calculé à partir de l'équation de la pente de la partie linéaire de la courbe de pression pour y = P = 2,5 bars (
Figure VI-8), et est égal à $t_f = 35{,}2$ min.

Le temps d'injection, noté t_{inj}, correspond au temps entre le début de l'imprégnation de la préforme et la sortie du polymère par l'évent. Ce dernier est calculé en soustrayant t_f à t_0 ce qui permet d'obtenir $t_{inj} = 29{,}7$ min pour 400 mm imprégné pour cette plaque, et qui correspond à un débit d'injection de 13,5 mm.min^{-1}. Ce résultat est intéressant dans le cas d'une injection transversale 'out of plane' (préforme épaisseur 3 à 5 mm) qui correspondrait donc à des temps de cycle inférieurs à 1 minute.

VI.3.3.2 Comparaison avec la théorie

Le temps d'injection théorique nécessaire pour infiltrer complètement la préforme est estimé à partir de l'Eq. I-2 introduite dans le chapitre I :

$$t_{inj} = \frac{V\left(1 - V_f\right)}{Q} \qquad \textit{Eq. VI-3}$$

avec :

V : Volume de la préforme à injecter [en m^3]

V_f : Taux volumique de fibres

Q : débit d'injection [$m^3.min^{-1}$]

La pente $\frac{\Delta P}{\Delta t}$ telle que définie par Darcy (Darcy, 1856) peut être déterminée en calculant le rapport $\frac{Q^2\eta}{A^2K_{SAT}(1-V_f)}$ dans les conditions d'injection de la plaque α.

Les temps d'injection et les pentes obtenues lors de l'acquisition des pressions pour la plaque α (
Figure VI-8) sont comparés aux valeurs théoriques dans le Tableau VI-3.

Q [$cm^3.min^{-1}$]	**A [m^2]**	**η [Pa.s]**	**K_{SAT} [m^2]**	**V_f**	**V [m^3]**
5,0	$9{,}0.10^{-4}$	10,0	$21{,}53.10^{-11}$	0,54	$3{,}6.10^{-4}$

t_{inj} (min)		**$\frac{\Delta P}{\Delta t}$ ($Pa.s^{-1}$)**	
mesurée	**théorique**	**mesurée**	**théorique**
29,7	33,1	$8{,}4.10^2$	$8{,}7.10^2$

Tableau VI-3 : Comparaison entre les temps d'injection et les pentes mesurés avec leurs valeurs théoriques calculées dans les conditions de la plaque α

Nous pouvons observer un écart d'environ 11,4 % entre le temps d'injection obtenu sur le profil des pressions ($t_{inj,réel} = 29{,}7$ min) et le temps d'injection théorique ($t_{inj,théo} = 33{,}1$ min). Cette différence peut s'expliquer de trois façons :

- tout d'abord par le fait que la plaque n'est pas totalement imprégnée par le DTR101 (Figure VI-6 (b) (c)). Le polymère a emprunté un chemin préférentiel et est sorti du moule avant d'avoir rempli complètement la préforme. La pression maximale d'utilisation de 2,5 bars ayant été atteinte pour ce type de matrice, l'injection a été arrêtée afin d'éviter que le polymère ne fuit. Ce point peut être résolu par une modification/amélioration de l'outil RTM TP utilisé ;
- la deuxième explication possible est que l'espace poral de la préforme n'est pas complètement saturé par la matrice lors de l'injection et que des zones sèches se soient créées dans les micropores et les macropores ;
- la dernière est que les conditions d'injections arrivent aux limites de la théorie de Darcy et des hypothèses faites, ce qui crée un décalage entre les valeurs théoriques et la réalité.

La pente $\frac{\Delta P}{\Delta t}$ obtenue lors de l'injection ($\frac{\Delta P}{\Delta t} = 8{,}4.10^2$) et celle calculée à partir de l'Eq. VI-2 pour la plaque α ($\frac{\Delta P}{\Delta t} = 8{,}7.10^2$), se révèlent être relativement proches, ce qui démontre une bonne corrélation entre l'injection RTM-TP de cette plaque avec la théorie de Darcy.

Cependant, comme énoncé, la théorie de Darcy possède des limites et peut être remise en question notamment sur ses hypothèses de départ. En effet, cette dernière suppose que la préforme est homogène et indéformable sur toute la longueur imprégnée.
Plus loin dans la suite du chapitre, un paragraphe est consacré à l'étude de la déformabilité de l'UD HM 8136/V3.

VI.3.4 Taux de remplissage de la préforme

Les pressions théoriques sont calculées pour chaque capteur P0, P1, P2, P3 et P4 à l'aide de la loi de Darcy (Eq. I-1) pour une préforme complètement saturée par la résine, et sont reportées sur la Figure VI-9 en fonction du taux de remplissage de la préforme $\tau_{injecté}$, qui lui, est estimé à partir de l'Eq. VI-3 selon :

$$\tau_{injecté} = \frac{Q}{V\,(1 - V_f)}\,t_{inj} \qquad \textit{Eq. VI-4}$$

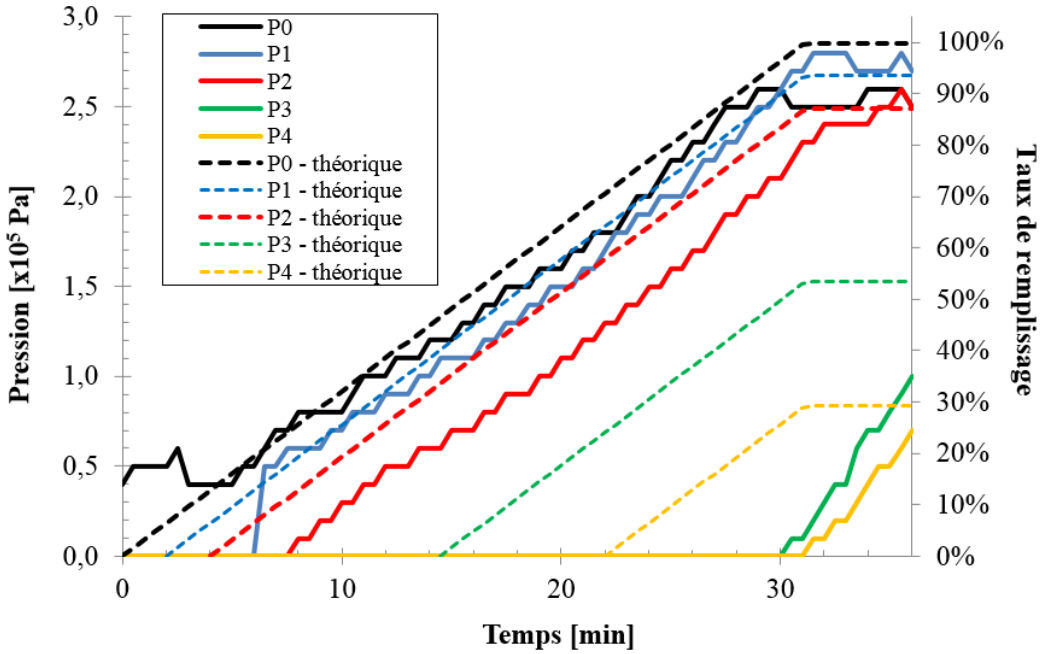


Figure VI-9 : Pression et remplissage théoriques comparés avec l'acquisition de chaque capteur de pression lors de l'injection de la plaque α

La pression enregistrée par le capteur P0 est légèrement plus faible que la pression théorique calculée. Ceci peut s'expliquer par l'incertitude de mesure sur les capteurs ainsi que par les

fuites de polymère fondu qui se sont produites au niveau de l'unité d'injection à P=2,5 bars et qui ont eu pour conséquence une réduction de la pression. Il est à rappeler que le raccord entre l'extrudeuse et le moule supporte mal la pression, étant donné que les trois composants principaux du RTM-TP (VI.2.2) ont été fabriqués indépendamment les uns des autres.

En ce qui concerne le capteur P1, ce dernier a détecté la matrice fondue légèrement plus tard que prévu. Un écoulement préférentiel du polymère a donc eu lieu en début d'injection. Le reste des pressions enregistrées par P1 tout au long de l'injection correspond aux valeurs attendues.
Les pressions enregistrées sur les capteurs P2, P3 et P4 pendant l'injection sont plus faibles et apparaissent plus tardivement que les valeurs théoriques. Ceci s'explique tout d'abord par la présence de fuites au niveau de l'unité d'injection et sont essentiellement dues au fait que le polymère fondu suit des chemins préférentiels. Depuis les premiers instants où le DTR101 a pénétré la préforme, le front de polymère fondu n'est pas régulier et le centre de la préforme est imprégné plus tardivement.
Une dernière observation peut être faite sur les valeurs des pressions des capteurs P3 et P4 distants de 55 mm (de long) l'un de l'autre et localisés respectivement sur les parties inférieure et supérieure du moule : les pressions enregistrées par P3 et P4 évoluent quasi-simultanément, ce qui signifie que le polymère imprègne plus rapidement les plis du dessus de la préforme que ceux du dessous.

L'avancée du front de DTR101 dans la préforme UD 8136/V3 n'est pas totalement homogène sur toute la longueur de la préforme et suit des chemins préférentiels. Ces derniers peuvent être engendrés en fonction du positionnement de la préforme, de la géométrie du moule et des pressions locales trop importantes compte tenu des fortes viscosités des thermoplastiques injectés.

VI.3.5 Saturation de la préforme

Afin d'évaluer le temps écoulé avant la saturation complète par la matrice fondue, les pressions obtenues sur les cinq capteurs sont tracées en fonction de leur position x sur le moule (Figure VI-3). Comme observé sur la Figure VI-6, ce n'est qu'à partir de 30-31 minutes après le début de l'imprégnation que les cinq capteurs de pression émettent une réponse. C'est également à partir de ce temps que les valeurs de P0 sont perturbées par des fuites au niveau de l'entrée.

Les évolutions P=f(x) sont reportées sur la Figure VI-10 pour les pressions mesurées par les capteurs P1, P2, P3 et P4 et aux temps t= 31, 32, 33, 34, 35 et 36 minutes.

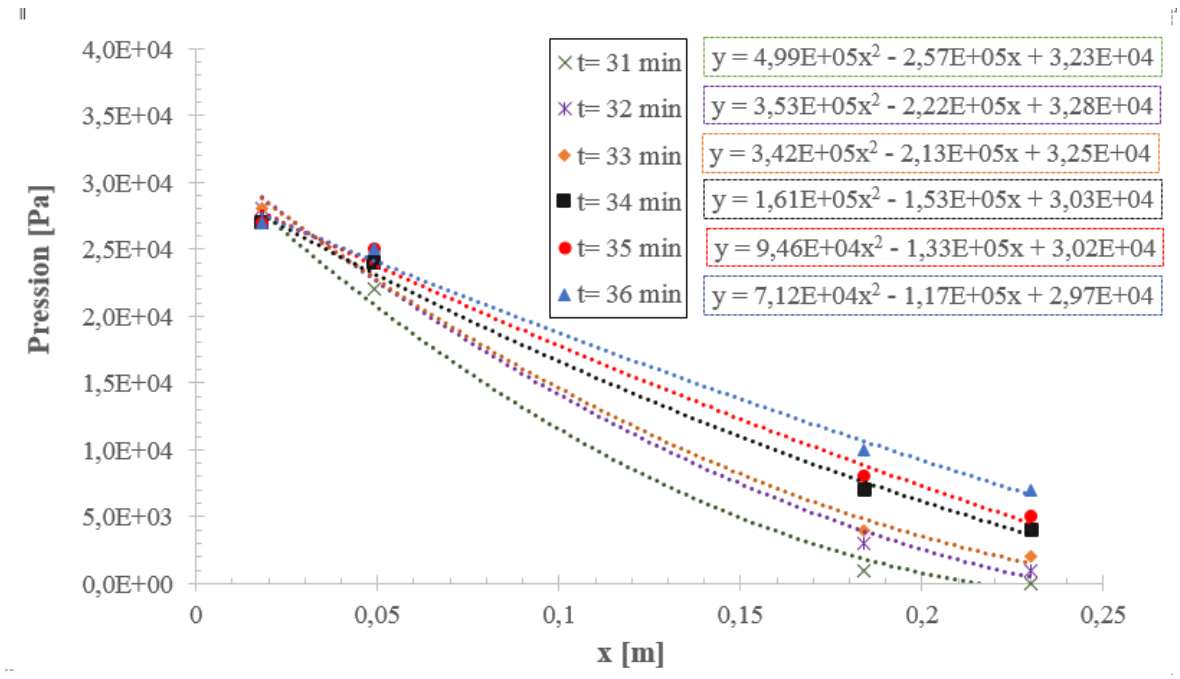


Figure VI-10 : Evolution de la pression en fonction de la position des capteurs dans le moule à différents temps d'injection

Les résultats obtenus permettent de modéliser $\mathrm{P(x,t)}$ selon une méthode présentée dans les travaux de thèse de S.Guéroult (Guéroult, 2012) :

$$P(x,t) = a(t)x^2 - b(t)x + c(t) \qquad \textit{Eq. VI-5}$$

avec a, b et c, trois paramètres fonctions de t.
Le temps pour lequel la préforme est complètement saturée (ou en grande partie) par la matrice correspond à celui pour lequel la pression varie linéairement en fonction de x (régime de Darcy), soit pour $a = 0$.

La variation $a(x) = f(t)$ est représentée sur la Figure VI-11.

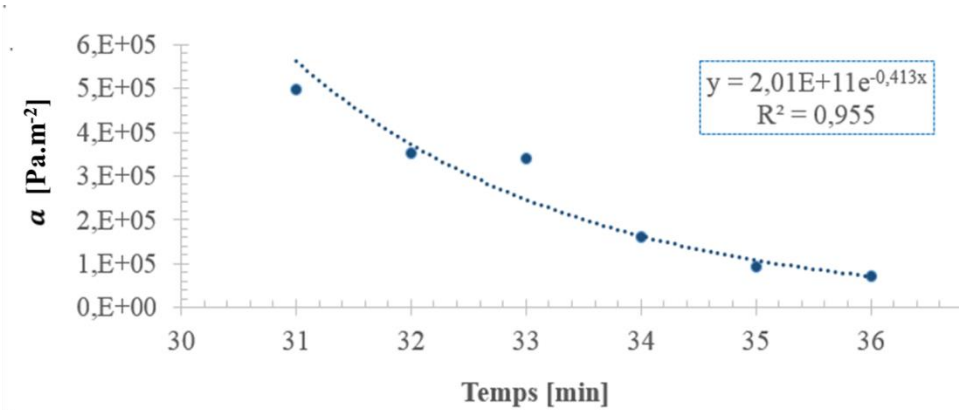


Figure VI-11 : Evolution du paramètre a en fonction du temps d'injection

$a(\mathrm{t})$ a pour expression dans les travaux de Guéroult :

$$a(t) = \alpha e^{-\beta t} \qquad \textit{Eq. VI-6}$$

avec α et β, deux constantes respectivement égales aux valeurs $2{,}01.10^{11}$ Pa.m^{-2} et 0,41 min^{-1} pour des temps exprimés en minutes dans le cas de l'injection de la plaque. Pour des temps exprimés en secondes, β vaut $6{,}88.10^{-3}$ s^{-1}.

S.Guéroult met en évidence que, lorsque $\alpha = 0$, l'injection est menée à un débit proche du nombre capillaire optimal, reflétant ainsi un taux de macro et microvides minimum à l'intérieur de la plaque consolidée. Plus l'expérience s'éloigne du nombre capillaire optimal, plus les paramètres α et β augmentent.
Cependant, afin de modéliser avec plus de précisions l'écoulement, une étude plus approfondie de l'évolution des profils temporels de pression $P(x,t)$ est à effectuer avec :

- des débits d'injection différents ;
- davantage de capteurs répartis sur toute la longueur des parties supérieure et inférieure du moule ;
- des polymères de viscosités différents afin d'étendre et de valider le modèle.

VI.3.6 Nombre capillaire et vitesse d'écoulement optimaux en injection longitudinale

L'analyse du nombre capillaire optimal pour les différents PA 6,6 permet de définir quels débits employer pour favoriser la saturation des micropores et macropores de la préforme par la résine lors de l'injection. Dans le cas des PA 6,6 SHF51 et DTR101 à 300°C et pour un Ca_{opt} fixé à $6{,}9.10^{-3}$ (I.4.3.3) les vitesses d'écoulement optimales q_{opt} sont calculées à partir des rapports $\frac{\gamma_{LV}\,\mathrm{Ca}_{opt}}{\eta}$ (Eq. I-6) dont les valeurs η et γ_{LV} ont été caractérisées dans le chapitre V (Tableau V-5 et Figure V-9).

L'évolution des q_{opt} [mm.s^{-1}] en fonction de la température est représentée sur la Figure VI-12 pour le DTR101 et ses deux phases : le SHF51 et le 22FE1.

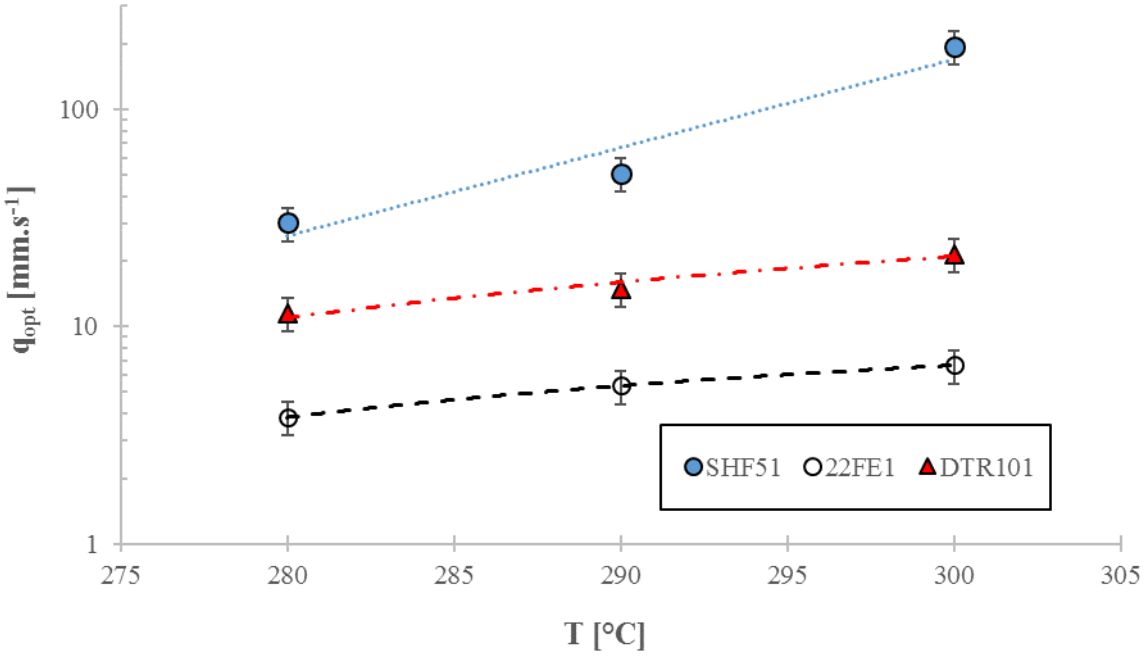


Figure VI-12 : Vitesses d'écoulement optimales à 280, 290 et 300°C pour deux PA 6,6 et leur mélange

Nous pouvons observer que les q_{opt} les plus élevés sont constatés chez le PA 6,6 le plus fluide (SHF51) et les valeurs les plus faibles chez le PA 6,6 le plus visqueux (22FE1). Ce constat est conforme aux attentes étant donné que les différences entre les viscosités de ces deux PA 6,6 sont environ dix fois supérieures aux différences entre leurs tensions de surface.
L'évolution de la vitesse d'écoulement du DTR101 se situe entre celle du SHF51 et 22FE1 conformément aux attentes.

A 300°C dans le cadre de la réalisation des plaques effectuées en RTM-TP, le SHF51 et le DTR101 ont des valeurs de q_{opt} respectives de 195,6 mm.s^{-1} et 21,7 mm.s^{-1}.
Dans le cas du RTM-TP avec une section de moule A =300x3 mm², ces valeurs de q_{opt} correspondent à des débits volumiques Q_{opt} de 2,9 cm^3.min^{-1} pour l'injection du SHF51 et 0,3 cm^3.min^{-1} pour celle du DTR101 à 300°C. Ces derniers débits sont à imposer lors de l'injection afin de limiter au maximum les macro et microvides dans le renfort, selon les hypothèses émises.

A titre de comparaison, la plaque α a été injectée avec du DTR101 à 300°C à un débit imposé de 5 cm^3.min^{-1}, ce qui représente une vitesse d'injection environ 15 fois plus élevée que la valeur de Q_{opt} à imposer à ce polymère.
Par conséquent, la préforme UD 8136/V3 n'a, en théorie, pas été complètement saturée par le DTR101, et une formation de microvides a été favorisée lors de l'infiltration.
Le dispositif n'étant pas en mesure de descendre en dessous de Q = 4 cm^3.min^{-1}, les débits optimaux calculés restent théoriques et nécessitent d'être vérifiés, en perspectives, sur un procédé adapté afin de valider les prédictions pour les hautes gammes de viscosité.

VI.4 Santé-matière des matériaux composites élaborés

VI.4.1 Etat physique de la matrice

Le paragraphe précèdent indique que pour une saturation optimale de la préforme, des débits d'injection plus faibles que 5 $cm^3.min^{-1}$ doivent être imposés aux SHF51 et DTR101.
Cependant, un autre facteur qui doit être pris en compte lors de la phase d'infiltration est la stabilité du PA 6,6 au cours du temps.

VI.4.1.1 Protocole

Afin de discuter de cet aspect, des observations micrographiques sont comparées pour des composites ayant subi des temps de cycle (temps total de mise en chauffe du procédé) différents. L'objectif est de mettre en évidence les répercussions que peut avoir l'état de la matrice sur la microstructure, en fonction du temps de résidence à l'état fondu (temps de résidence).

Pour cela, trois composites thermoplastiques à matrice DTR101 mis en œuvre à partir de trois procédés d'injection différents, sont étudiés à travers des observations au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage (MEB).

Dans un premier temps, la plaque α (Figure VI-6) est comparée à une autre plus petite de dimensions 20x100x2 mm^3 mise en œuvre avec le même procédé RTM-TP au LTN-Polytech' Nantes en collaboration avec les travaux de thèse de J.Faraj (Faraj, et al., 2015) dans le cadre du projet TAPAS. Les deux plaques sont renforcées avec l'UD 8136/V3 à un V_f équivalent de 53% environ, et sont consolidées avec le mélange DTR101 qui est resté 1h30 à l'état fondu (purge, remplissage du piston et injection), pour la plaque la plus grande, contre un temps d'environ 10 minutes pour celle de plus petites dimensions.

VI.4.1.2 Microstructure des plaques réalisées en RTM-TP

La Figure VI-13 présente des images de la plaque B (Figure VI-5), imprégnée à 80% par le procédé RTM-TP du LOMC, réalisées à différentes échelles.

Les images de microscopie optique sont des vues du dessus d'une portion de la plaque, située au centre à environ 160 mm du bord droit. Les micrographies MEB sont prises à partir de coupes effectuées perpendiculairement aux mèches principales, qui sont enrobées et polies à la polisseuse automatique Struers® selon une méthode adaptée aux composites thermoplastiques (Metalog Guide).

Sur les images, les cercles jaunes indiquent la présence de microfissures et les cercles rouges de macrovides.

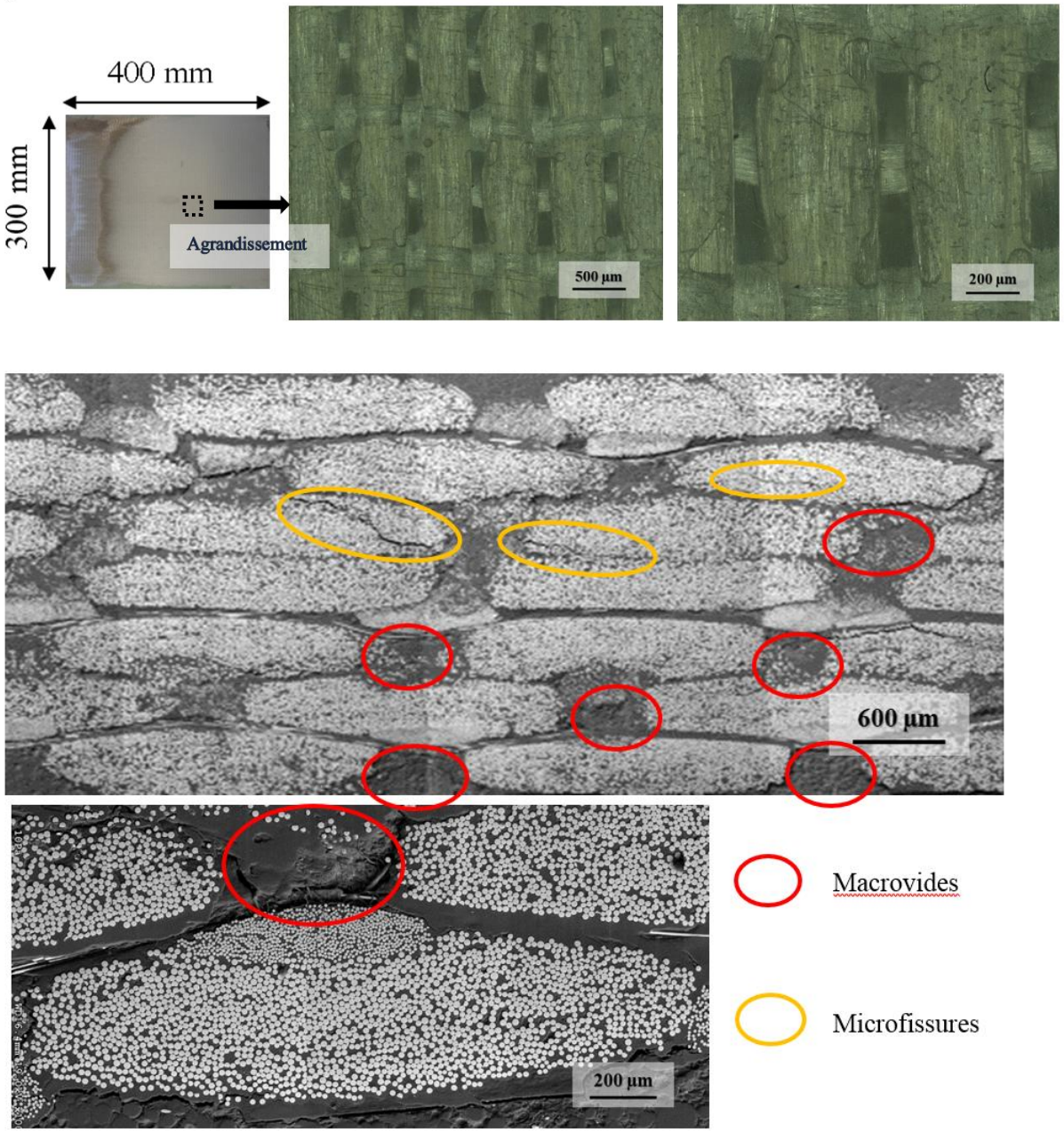


Figure VI-13 : Images liées à la plaque mise en œuvre avec le RTM-TP du LOMC

Ces images montrent que les macropores des plis supérieurs et inférieurs de la préforme n'ont pas été imprégnés. Les images MEB révèlent des microfissures au niveau des mèches et de nombreux macrovides présents dans tout l'échantillon.

La Figure VI-14 donne les images de la plaque mise en œuvre par le RTM-TP au LTN à différentes échelles. Les cercles verts représentent les endroits où les thermocouples ont été positionnés dans la préforme.

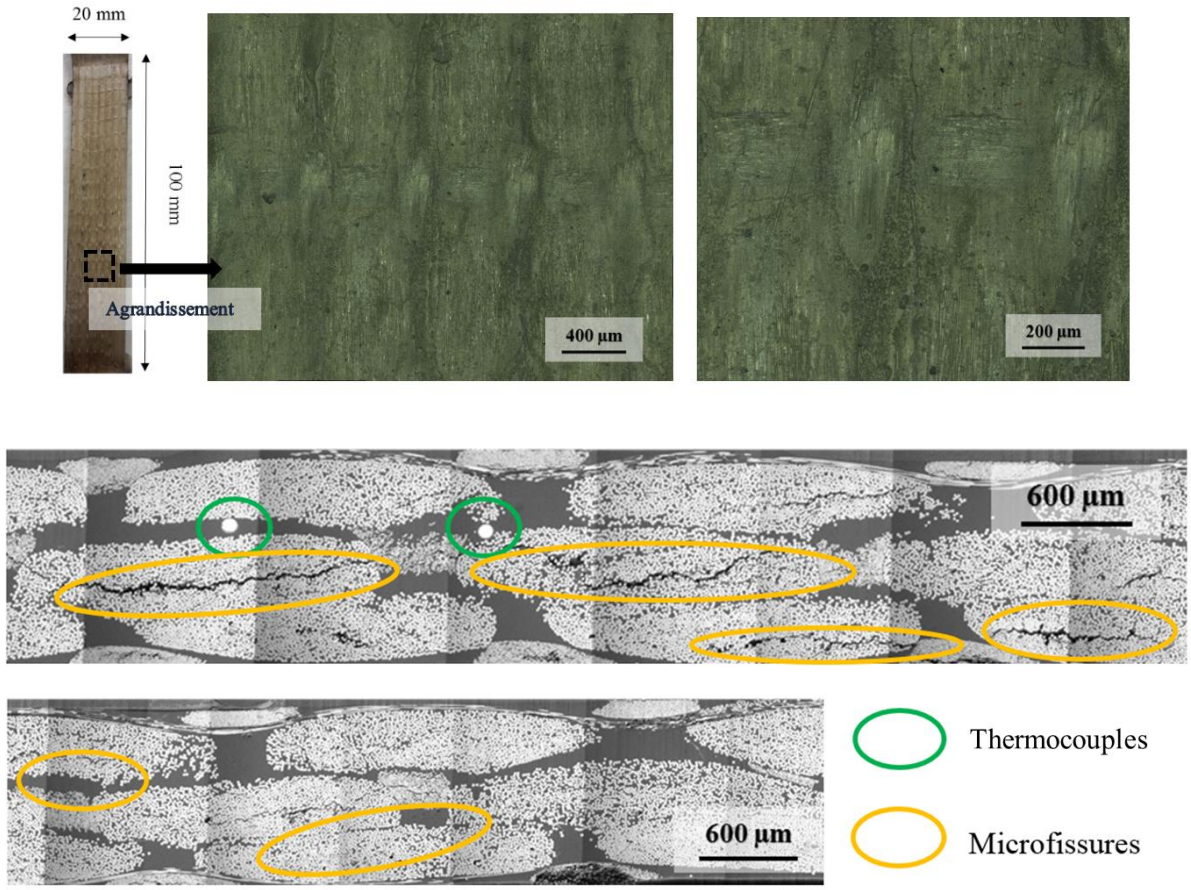


Figure VI-14 : Images de la plaque effectuée avec le RTM-TP du LTN

Contrairement à la plaque B faite avec le RTM-TP du LOMC, les plis supérieur et inférieur de cette plaque réalisée par l'unité RTM du LTN, sont complètement imprégnées par le DTR101. Aucun macrovide n'est constaté dans l'épaisseur de l'échantillon sur les images MEB.
Ces observations mettent en évidence que le PA 6,6 engendre de plus en plus de bulles au fur et à mesure que son temps de résidence à l'état fondu augmente.
Les vides générés à l'intérieur du composite et observés dans la plaque α peuvent être dûs au fait que le DTR101 passe plus de 90 min à 300°C.
La deuxième plaque présente moins de vides et cela signifierait qu'un temps de 10 min à 300°C pour ce mélange de PA 6,6 n'aggrave pas l'état d'imprégnation. Cependant, les micrographies faites au microscope optique indiquent que la matrice n'a pas une couleur homogène et plusieurs zones de couleur noire sont présentes.

Les microfissures constatées sur les deux plaques à travers les mèches sur les images MEB peuvent avoir été engendrées :

- par la découpe au jet d'eau des échantillons dans la plaque avant enrobage ;
- par le polissage ;
- par le retrait et par une rupture de l'interface fibre/matrice (due à un traitement de surface détérioré par exemple).

VI.4.1.3 Microstructure d'une plaque réalisée en thermocompression

Afin d'argumenter davantage sur la santé matière des plaques en DTR101/UD 8136/V3, des micrographies MEB sont effectuées sur des échantillons de composite obtenus par thermocompression chez Solvay® dont les conditions et les propriétés mécaniques sont étudiées dans la suite du chapitre (VI.4).
La Figure VI-15 présente donc des images MEB d'une plaque renforcée avec l'UD 8136/V3 et consolidée avec le DTR101 pour un taux volumique de fibres de 53% environ.

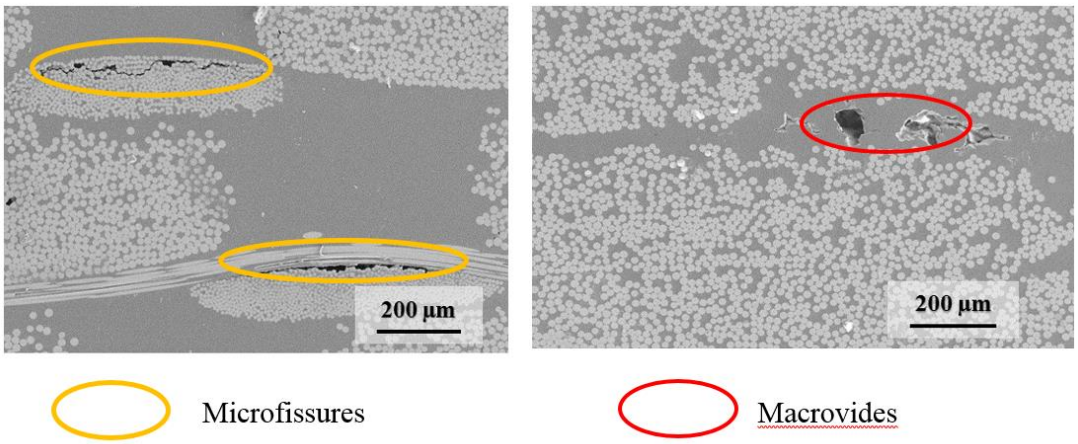


Figure VI-15 : Images MEB de coupes d'une plaque mise en œuvre par thermocompression

Comme il est observé sur les microstructures des deux plaques précédentes (Figure VI-13 et Figure VI-14), des microfissures apparaissent sur les échantillons obtenus par thermocompression et cela renforce la possibilité d'une rupture de l'interface entre la matrice DTR101 et la fibre de verre. La fibre du 8136/V3 possède un ensimage à base de PU-PA qui se dégrade lorsque qu'il est porté à des températures de 300°C lors du processus d'injection. L'effet de couplage disparait.

Nous pouvons également constater la présence de légers macrovides, ce qui peut être dû aux bulles générées par le polymère ou plus probablement par l'air occlus dans l'unité d'injection (extrudeuse, pot de transfert).

VI.4.2 Déformabilité du tissu lors de l'injection

Un autre phénomène constaté lors de l'élaboration en RTM-TP correspond à la déformation de la préforme fibreuse UD, à iso taux de fibres (soit un entrefer fixe au niveau de la cavité moulante), en fonction de la nature et de la viscosité de la résine.

VI.4.2.1 Microstructure des composites élaborés en RTM et RTM-TP

Afin de mettre en évidence cette déformation, les microstructures de deux plaques obtenues en RTM sont comparées dont :

- l'une a été injectée avec une résine thermodurcissable RTM6 (η =0,03 Pa.s à T_u=160°C) dont les résultats ont été présentés dans le chapitre II (II.3.1) ;
- l'autre avec un polymère thermoplastique, le DTR101 (η =10 Pa.s à T_u = 300°C).

La microstructure de la plaque B (imprégnée à 80%) (Figure VI-5), renforcée avec l'UD 8136/V3 à V_f=54,2 % et injectée avec le DTR101, est étudiée dans trois zones différentes (Figure VI-16).
La première (coupe A) est située à 15 mm du début de la préforme, la deuxième (coupe B) à 169 mm et la dernière (coupe C) à 303 mm. Les trois coupes sont effectuées au centre de la largeur de la plaque.

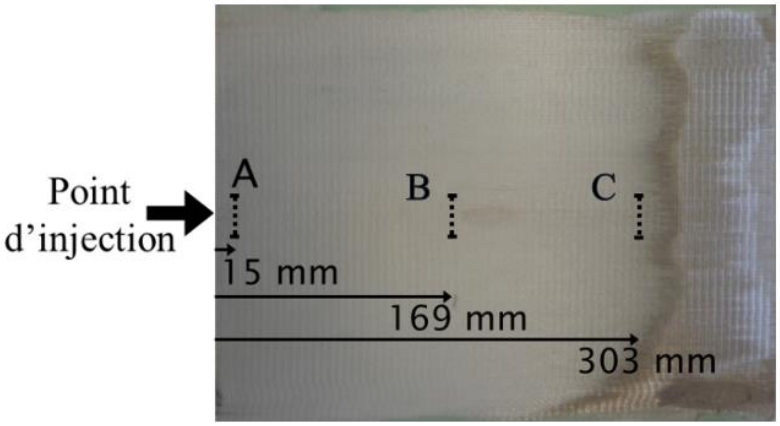


Figure VI-16 : Position des coupes A, B et C sur la plaque DTR101/UD 8136/V3

Les coupes A, B et C sont ensuite enrobées et polies à la polisseuse automatique Struers®, puis observées par MEB dans la direction de l'écoulement (chaîne).

Les images obtenues sont assemblées de manière à reconstituer toute la largeur de la coupe (environ 30 mm).
La Figure VI-17 compare les images des coupes A, B, C à une coupe de composite RTM6/UD 8136/V3 pour V_f=55,4 % et découpée au milieu de la plaque à 170 mm du point d'injection.

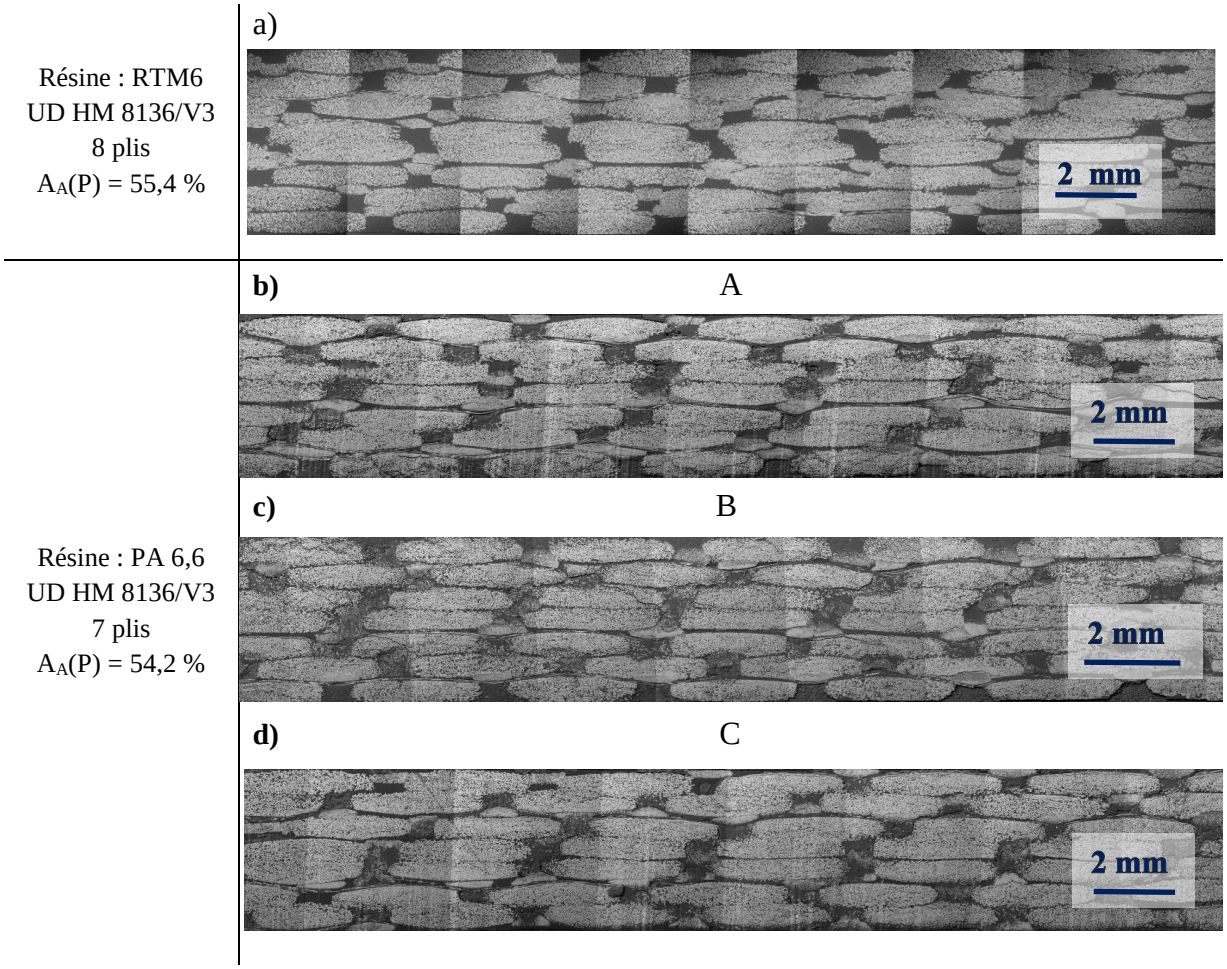


Figure VI-17 : Images des coupes de composites élaborés en RTM (a) et RTM-TP (b, c, d)

A première vue, les différences au niveau de la répartition de l'espace ou de la compaction des mèches entre ces quatre micrographies sont difficilement distinguables à l'œil nu sans passer par une analyse quantitative.

VI.4.2.2 Estimation des porosités intra et inter-torons

La répartition de l'espace poral de chaque coupe A, B, C est calculée avec le logiciel Aphélion et comparée avec deux coupes RTM6/UD 8136/V3 (Figure II-9) pour un $A_A(P)$ quasi-équivalent de 45%.
Les taux de macropores $A_A(P_M)$ et de micropores $A_A(P_\mu)$ obtenus sont répertoriés dans le Tableau VI-4.

Procédé	Composite	Echantillon n°	$A_A(P)$	$A_A(P_M)$	$A_A(P_\mu)$
RTM-TP	UD 8136/V3 DTR101	A	0,459	0,29	0,24
		B		0,24	0,29
		C		0,24	0,29
RTM	UD 8136/V3 RTM6	1	0,446	0,18	0,32
		2		0,15	0,35

Tableau VI-4 : Répartition de l'espace poral des coupes des plaques élaborées en RTM-TP et en RTM

Les coupes A, B et C du composite consolidé avec la matrice DTR101 possèdent environ 1,5 fois plus de macropores ($A_A(P_M) \cong 0{,}25 \pm 0{,}03$) que les coupes du composite élaboré avec la résine RTM6 ($A_A(P_M) \cong 0{,}17 \pm 0{,}02$).
L'injection RTM avec le DTR101 engendre donc une compaction des mèches plus importante que celle avec la résine RTM6. La forte viscosité de la matrice thermoplastique, comparée à celle de la résine thermodurcissable, peut-être à l'origine de la déformation du réseau fibreux.
De plus $A_A(P_M)$ semble diminuer au fur et à mesure de la progression du DTR101 à travers la préforme UD 8136/V3, allant de 0,29 (coupe A) à 15 mm du point d'injection, jusqu'à des valeurs de 0,24 (coupe B) et 0,24 (coupe C) à 303 mm du point d'injection.
L'étude sur le nombre capillaire optimal (I.4.3.2 et VI.3.6) montre que le débit d'injection utilisé lors des essais RTM-TP est élevé et favorise l'imprégnation à l'extérieur des mèches dans les macropores.
Partant de ce constat, la réduction de $A_A(P_M)$ en fonction de la progression du polymère le long de la plaque peut s'expliquer de deux façons :

- la première est que la quantité de polymère imprégné est plus importante en début de plaque (coupe A) qu'au milieu ou en fin (coupes B et C), ce qui aurait engendré une augmentation locale de la compaction des mèches là où la matière est plus abondante. Le DTR101 étant plus dense que la RTM6, la déformation du polymère thermoplastique est donc plus importante ;
- la seconde explication est liée à la pression exercée par le DTR101 (en raison de sa forte viscosité) sur la préforme, qui est plus importante au début de la préforme (coupe A) qu'au milieu ou en fin (coupes B et C). Une force plus importante s'exerce sur les mèches à proximité du point d'injection qui a eu pour effet d'accentuer leur déformation et la compression du réseau fibreux, et qui s'atténue au fur et à mesure que le front de polymère progresse dans la préforme.

Il est peu probable que la déformation observée soit la cause d'une différence entre les débits imposés à la RTM6 et le DTR101 lors du processus d'injection, étant donné que les essais en RTM-TD ont été effectués à Q_{inj} = 150 $cm^3.m^{-1}$ et ceux en RTM-TP avec un débit trente fois moins important de 5 $cm^3.m^{-1}$. Ce qui renforce le fait que la viscosité, la densité ou tout simplement la nature du polymère DTR101 a influé sur le réseau fibreux de l'UD HM 8136/V3.

VI.4.2.3 Conséquences sur la perméabilité

a) Perméabilité calculée par le modèle KC2E

Les valeurs de $A_A(P_M)$ obtenues avec le thermoplastique DTR101 injecté dans le tissu UD 8136/V3 (Tableau VI-4) induisent des répartitions différentes de l'espace poral lors de l'injection, ce qui a pour effet de modifier ainsi les estimations des perméabilités saturées faites à partir du modèle KC2E. Ainsi, la perméabilité saturée censée être intrinsèque au tissu peut prendre des valeurs variables selon la nature et la viscosité du fluide considéré pour l'imprégnation. Le Tableau VI-5 expose les valeurs des perméabilités géométriques $K_{géo}$ calculées à partir du modèle double échelle KC2E pour les coupes de composites consolidés avec le DTR101 et la résine RTM6. Les valeurs de libres parcours moyen $L(P_M)$ sont déterminées, comme pour $A_A(P_M)$, à partir d'une analyse des images MEB avec le logiciel Aphélion (II.4.5).

Composite	Echantillon	$A_A(P)$	$A_A(P_M)$	$A_A(P_\mu)$	$L(P_M)$ [µm]	$K_{géo}$ [m²]
DTR101 - UD 8136/V3	A	0,46	0,29	0,24	134,30	$3{,}21.10^{-10}$
	B		0,24	0,29	123,17	$1{,}82.10^{-10}$
	C		0,24	0,29	129,57	$2{,}06.10^{-10}$
RTM6 - UD 8136/V3	1	0,45	0,18	0,32	167,28	$2{,}07.10^{-10}$
	2		0,15	0,35	160,05	$1{,}32.10^{-10}$

Tableau VI-5 : Estimation des perméabilités géométriques des plaques élaborées en RTM-TP et en RTM

Nous pouvons constater que la perméabilité des coupes B et C de la plaque composite TP sont légèrement supérieures à celles des coupes 1 et 2 de la plaque composite TD, sauf pour la coupe A qui possède un $K_{géo}$ environ une fois et demi plus important que les autres. En revanche, les libres parcours moyens macro observés sur les coupes des composites TP sont plus faibles que ceux des coupes des composites TD.

b) Influence de la matrice sur la compaction et $K_{géo}$

Afin de mettre en évidence l'effet de la compaction des mèches sur l'estimation de la perméabilité de la préforme en comparant les composites injectés avec du DTR101 et ceux avec de la RTM6, la Figure VI-18 trace l'évolution de K_{Geo} en fonction de « 1-$A_A(P_\mu)$ » en effectuant une extension de la Figure II-13 étudiée au chapitre II (II.4.6.1), extrapolée pour $A_A(P) = 0{,}50$.

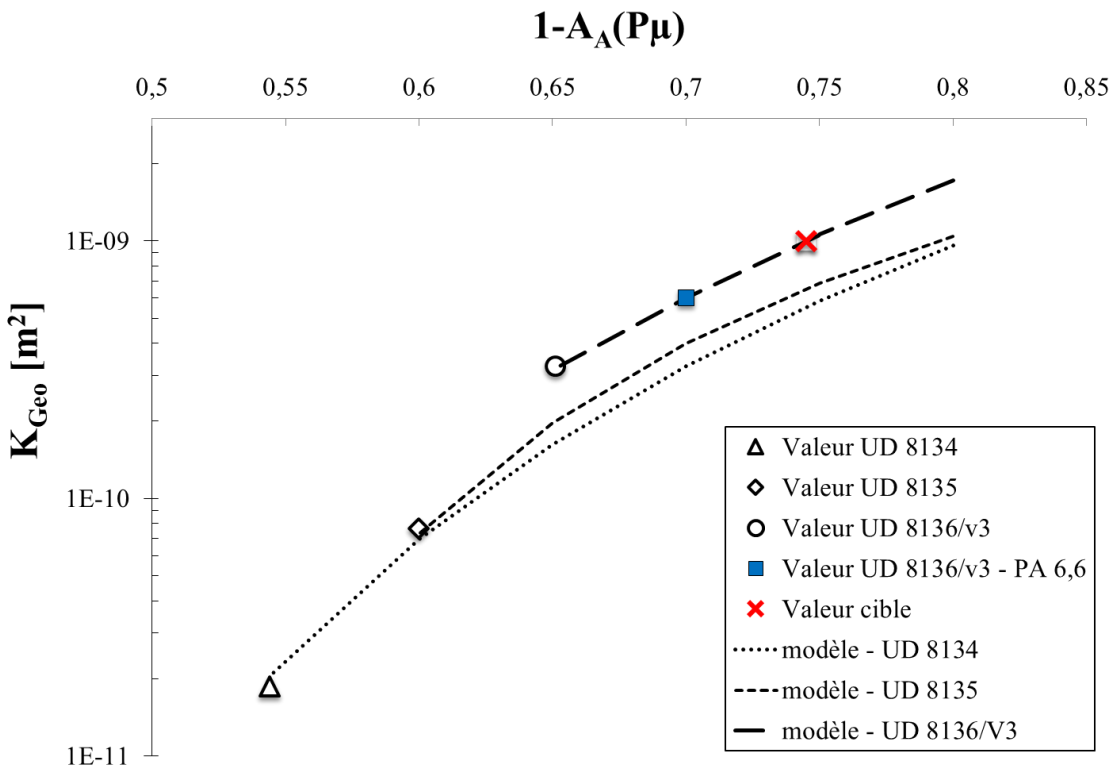


Figure VI-18 : Influence du taux de micropores sur la perméabilité pour les trois UD HM imprégnées avec de la RTM6 et l'UD 8136/V3 avec le DTR101 à $A_A(P) = 0{,}50$

Nous pouvons voir qu'avec une imprégnation de l'UD 8136/V3 par le mélange de PA 6,6 DTR101, la compaction des mèches est 7,5 % plus importante (1-$A_A(P_\mu)$ = 0,7) que les coupes injectées avec la RTM6 (1-$A_A(P_\mu)$ = 0,65) pour $A_A(P) = 0{,}50$.
De plus, au regard des perméabilités caractérisées en fonction « de 1-$A_A(P_\mu)$ », nous pouvons observer que le K_{Geo} caractérisé avec la coupe de composite consolidé avec le DTR101 est plus proche de la valeur de perméabilité cible à 10^{-9} m² (facteur 1,7) que K_{Geo} calculée à partir de la coupe consolidée avec la RTM6 (facteur 2,7).

c) Explications et extensions possibles

Les différences constatées entre les perméabilités viennent du fait que le modèle KC2E prend en compte les hypothèses de Darcy et ne s'applique que dans le cas d'une préforme homogène et indéformable sur toute la longueur imprégnée.
Le modèle KC2E ne s'applique donc pas, dans ce cas, aux plaques injectées avec du PA 6,6, et doit subir une extension afin d'intégrer les aspects sur la déformabilité de la préforme ou sur la rhéologie du liquide ou le polymère d'imprégnation.

Parmi les travaux ayant abordé cette problématique, il y a, par exemple, ceux de Bréard et al. (Bréard, et al., 2003) qui ont travaillé d'une part sur l'expression d'un modèle d'écoulement prenant en compte le comportement rhéologique du fluide à partir de l'équation de Terzaghi (Terzaghi, 1943) et d'autre part sur la compression et la relaxation de la préforme à travers

l'utilisation des paramètres de Kelvin-Voigt (Salençon, 1983) (Lemaitre & Chaboche, 1988), en considérant une approche à deux échelles de pores.
Une étude plus approfondie de cette déformation pourrait être également corrélée aux travaux réalisés au GeM / Ecole Centrale de Nantes dans les thèses d'A. Babeau (Babeau, 2015) et d'H. Aimé (Aimé, 2015) ou, par exemple, ceux de Delfosse, Dransfeld et al. (Delfosse, et al., 2012).

VI.5 Propriétés mécaniques

Des essais mécaniques sont réalisés sur des composites en PA 6,6 renforcés par des UD de verre et élaborés par thermocompression.
Cette partie, réalisée en collaboration avec le CRISMAT / CNRT Matériaux dans le cadre de l'ANR TAPAS et du postdoctorat de Ramezani-Dana (Ramezani-Dana, et al., 2016) présente des résultats obtenus sur des essais en traction longitudinale et transversale. L'objectif de cette étude est de comparer l'influence du renfort, du taux volumique de fibres et du mouillage de la fibre par le polymère, sur :

- le module de Young E (en GPa) ;
- la résistance à la traction, σ_{max} (en GPa) et ;
- l'allongement à la rupture, ε_{max} (en %).

VI.5.1 Matériaux

Le Tableau VI-6 présente les trois formulations de PA 6,6 utilisées lors de l'élaboration des plaques par thermocompression. Les données sur les masses moléculaires et les viscosités dynamiques sont issues du Tableau V-5 et celles sur la cristallinité à partir des mesures effectuées par J. Faraj (Faraj, et al., 2015) pour un refroidissement lent (à l'air par exemple).

Notation	**Nom**	***Composition***	**η à 280°C [Pa.s]**	**Cristallinité χ [%] (+/- 2%)**
P1	22FE1	$\bar{M}_n$=8500 g.mol^{-1}	65	39
P2	DTR101	35% SHF51 65% 22FE1	20	40
P3	DTR085	20% SHF51 76% 22FE1 4% PF	25	41

Tableau VI-6 : PA 6,6 utilisés pour les plaques en thermocompression

Un des objectifs étant de mettre en évidence l'influence de l'évolution de l'architecture (ajouts de spacers et de fils de trame) sur les propriétés mécaniques, deux générations de renforts sont comparées et présentées dans le Tableau VI-7. L'un est une variante de l'UD HM 8134 sans spacers et sans enduction sur les fils de trame (appelé UD 90/10 et noté F1) ; l'autre est l'UD 8136/V3, dernière génération des tissus UD HM étudiés (noté F2).

Notation	Nom de la Préforme	Masse surfacique M_s [g.m^{-2}]	Roving [tex]		
			Mèche principale	Spacer	Fil de trame
F1	UD 90/10	514	1200	/	70
F2	UD 8136/V3	595	1200	136	70 (doublé)

Tableau VI-7 : Notations et caractéristiques des UD HM utilisés dans la mise en œuvre par thermocompression

VI.5.1.1 Protocole

Les plaques sont élaborées avec un moule d'une épaisseur de 3 mm par un procédé de thermocompression. Les préformes fibreuses, résultant d'un empilement de 6 à 8 plis de dimensions 500 x 210 mm², ont été positionnées dans le moule chauffé jusqu'à une température de 280-290°C. Le refroidissement est contrôlé par un système de circuit d'eau qui permet de diminuer la température à une vitesse de 10°C.min^{-1} jusqu'à la température ambiante.
La pièce est ensuite démoulée et des éprouvettes rectangulaires de dimensions 250x25x3 mm^3 sont découpées. L'influence de l'orientation des fibres sur les propriétés mécaniques est évaluée par les découpes faites dans la direction parallèle (0°) et perpendiculaire (90°) aux mèches.
Les plaques sur lesquelles les essais mécaniques ont été réalisés, sont répertoriées dans le Tableau VI-8.

Nom	F1/P2	F2/P1	F2/P2	F2/P3
V_f [%]	52,86	43,04 / 50,98 /52,61	43,21 / 49,08 / 53,64	40,51 ; 48,85 ; 55,25

Tableau VI-8 : Détails des plaques considérées pour l'étude

Trois éprouvettes sont prélevées par plaque, par orientation et par combinaison de matrices (P1, P2 et P3) et de préformes (F1 et F2).
Un seul taux volumique de fibres est considéré pour la plaque renforcée avec l'UD 90/10 (F1/P2) et trois pour celles renforcées avec l'UD 8136/V3 et les trois matrices P1, P2, P3. Les V_f de chaque échantillon sont évaluées suivant la méthode de calcination de la matrice à partir de l'hypothèse que peu de vides se sont formés lors de la mise en œuvre des différentes plaques.
Les essais de traction sont menés avec une vitesse traverse de 1 mm.min^{-1}, à un taux d'humidité relative de 50% et une température de 23°C.

VI.5.2 Essais de traction longitudinale

VI.5.2.1 Résultats

Les résultats concernant les essais de traction longitudinale (0°) sont présentés sur la Figure VI-19 et le Tableau VI-9.
Le graphique A (Figure VI-19) présente les courbes de traction des échantillons de la plaque F1/P2, le B F2/P1, le C F2/P2 et le D F2/P3 pour des taux volumiques de fibres de 53 à 55%.

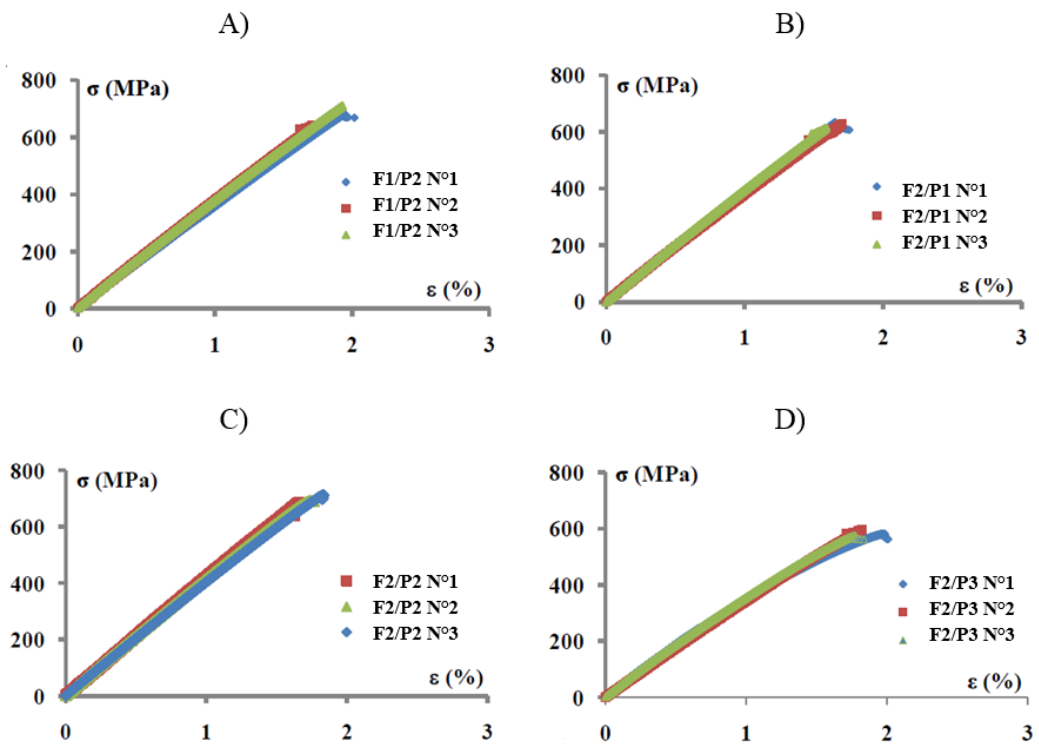


Figure VI-19 : Courbes de traction longitudinales des différentes éprouvettes considérées

Ces courbes adoptent toutes un comportement quasi-élastique linéaire jusqu'à la rupture. Les résultats obtenus sur chaque éprouvette (Tableau VI-9) présentent une bonne répétabilité.

Nom	V_f [%]	E_L [GPa]	σ_{max} [MPa]	ε_{max} [%]
F1/P2 N°1	52,86	36,3	671,0	1,91
F1/P2 N°2		38,6	636,9	1,71
F1/P2 N°3		39,0	726,7	1,89
Moyenne		38,0 ± 1,4	678,2 ± 45,3	1,84 ± 0,11
F2/P1 N°1	52,61	43,3	603,2	1,55
F2/P1 N°2		40,2	627,5	1,61
F2/P1 N°3		42,5	626,1	1,52
Moyenne		42,0 ± 1,6	618,9 ± 13,6	1,56 ± 0,05
F2/P2 N°1	53,64	41,9	685,0	1,69
F2/P2 N°2		44,0	694,3	1,76
F2/P2 N°3		42,8	712,7	1,82
Moyenne		42,9 ± 1,0	697,4 ± 14,1	1,75 ± 0,07
F2/P3 N°1	55,25	39,8	559,4	1,89
F2/P3 N°2		35,3	589,5	1,79
F2/P3 N°3		39,7	560,4	1,69
Moyenne		38,3 ± 2,6	569,8 ± 17,1	1,79 ± 0,11

Tableau VI-9 : Résultats issus des différentes éprouvettes testées

VI.5.2.2 Discussion

a) Sur l'influence du renfort

L'influence du tissu peut être analysée en comparant les résultats des essais de traction longitudinale obtenus sur les éprouvettes F1/P2 et F2/P2 pour des taux volumiques de fibres proches et mis en œuvre avec la même matrice DTR101. Le module de Young E_L est globalement plus élevé pour le composite renforcé avec l'UD 8136/V3 (E_L=42,9 ± 1,0 GPa) que pour l'UD 90/10 sans spacer (E_L=38,0 ± 1,4 GPa). Ceci peut s'expliquer par le spacer présent sur le 8136/V3 qui maintient davantage la structure et en augmente ainsi la résistance mécanique. La résistance à la traction σ_{max} et l'allongement à la rupture ε_{max} ne subissent pas de grandes variations entre les deux UD et peuvent être considérés comme quasi-identiques, compte tenu des incertitudes sur la mesure.

b) Sur l'influence de la matrice et de l'interface

L'influence de la matrice sur les essais mécaniques est étudiée en comparant les résultats obtenus sur les éprouvettes F2/P1, F2/P2 et F2/P3 renforcées avec un même tissu (UD 8136/V3). Les composites consolidés avec les matrices 22FE1 et DTR101 possèdent des modules de Young à peu près similaires, compte tenu des incertitudes ($E_{L,22FE1}$= 42,0 ± 1,6 GPa et $E_{L,DTR101}$= 42,9 ± 1,0 GPa), tandis que la résistance à la rupture par traction du DTR101 (σ_{max}=697,4 ± 14,1 GPa) est plus élevée que pour le 22FE1 (σ_{max}=618,9 ± 13,6 GPa). Cet écart peut s'expliquer par le polymère DTR101 plus fluide, ce qui facilite son imprégnation dans la préforme en engendrant peu de zones sèches, comparé au 22FE1. Il est à ajouter que le DTR101 procure une interface fibre/matrice (θ_e = 46,9 ± 1,6° à 280°C) plus favorable que le 22FE1 (θ_e = 57,4 ± 1,2°C) d'un point de vue de l'étalement (Eq. I-4) et du travail d'adhésion (Eq. III-9), ce qui peut traduire un meilleur état d'imprégnation dans les micropores, une meilleure cohésion fibre/matrice et un matériau plus rigide avec la matrice DTR101.

Les comportements mécaniques incorporant le mélange DTR085 (plaque F2/P3) formulé avec 4% de phénol formaldéhyde conduisent à des modules de Young et des contraintes à la rupture maximale moins élevés que pour les deux autres matrices (E_L=38,3 ± 2,6 GPa, σ_{max}=569,8 ± 17,1 GPa). Bien que cette formulation soit censée augmenter le module de Young (V.2.4), l'étude menée dans le chapitre V (V.5.2) a mis en évidence qu'elle détériore l'interface verre/PA 6,6. La très faible mouillabilité du DTR085 (θ_e =70,7 ± 3,5°) comparée à celle du 22FE1 et du DTR101 induit une mauvaise imprégnation des mèches et une piètre adhésion sur la fibre de verre. Il en résulte en une plus faible résistance mécanique.

En ce qui concerne l'allongement à la rupture, ε_{max}, les composites incorporant les mélanges DTR101 et DTR085 présentent des valeurs relativement proches (ε_{max}= 1,75 ± 0,07 % et ε_{max}= 1,79 ± 0,11 %, respectivement), tandis que les matériaux avec le 22FE1 sont nettement moins déformables (1,56 ± 0,05%).

Ces différences de comportement peuvent être dues aux viscosités différentes : le 22FE1 est deux à trois fois plus visqueux que le DTR101 et DTR085 et peut conduire à une imprégnation difficile avec génération de microvides et détérioration à l'allongement à la rupture.

VI.5.2.3 Loi des mélanges en traction longitudinale

Les modules de Young E_L obtenus pour les différents taux volumiques de fibres V_f sont comparés à la loi des mélanges :

$$E_L = E_L V_f + E_m(1 - V_f) \qquad \textit{Eq. VI-7}$$

où E_m et E_f sont les modules de Young respectifs de la matrice PA 6,6 et de la fibre de verre, dont les valeurs sont E_m = 3,8 GPa et E_f = 73,0 GPa selon les données de la littérature (Herakovich, 1998).

La Figure VI-20 présente l'évolution du module E_L en fonction de V_f pour chacun des quatre composites F1/P2, F2/P1, F2/P2 et F2/P3, ainsi que la droite correspond à la loi des mélanges.

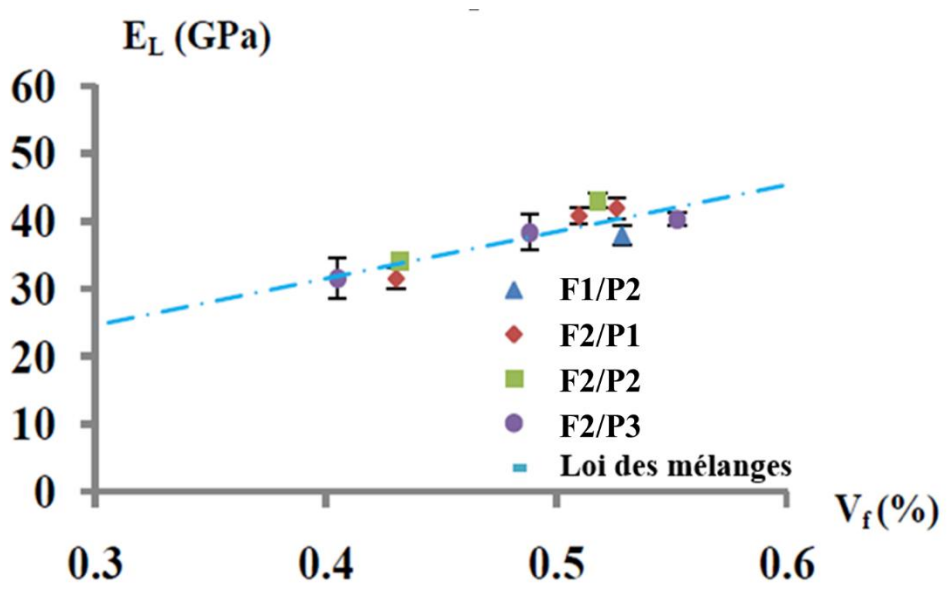


Figure VI-20 : Module de Young en traction longitudinale (E_L) en fonction du taux volumique de fibres (V_f)

Les valeurs expérimentales sont en bonne cohérence avec les valeurs prédites par la loi des mélanges, ce qui signifie que les fibres sont bien alignées et parallèles à l'axe de traction. Aucune désorientation majeure n'a donc été induite par la mise en œuvre par le procédé de thermocompression.

VI.5.3 Essais de traction transversale

VI.5.3.1 Domaines des courbes de traction transversale

Les courbes de comportement en traction transverse sur trois éprouvettes du composite F2/P2 avec V_f = 53,6% sont représentées sur la Figure VI-21, à titre d'exemples.

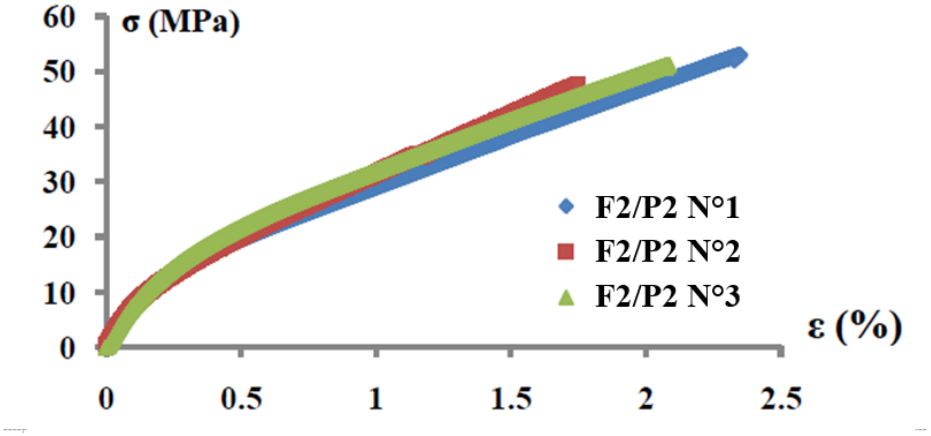


Figure VI-21 : Courbes de traction transverse sur différentes éprouvettes de la plaque composite F2/P2

Les résultats obtenus sur les trois éprouvettes sont répétables et les valeurs des contraintes ultimes sont environ dix fois plus faibles que celles obtenues par traction longitudinale sur le même composite F2/P2 avec le même V_f.

La corrélation de ces courbes de traction transverse avec les observations microscopiques (Ramezani-Dana, et al., 2016) permet de distinguer trois domaines distincts de comportement (Figure VI-21) :

- entre 0 et 0,08 % d'allongement ε manifeste un comportement élastique linéaire qui traduit dans l'ordre : un déchaussement des spacers, une rupture de l'interface fibre/matrice et éventuellement une rupture de la matrice seule ;
- au-delà de ε > 0,08 % : les fils de trame sont de plus en plus étirés et se rompent.

Dans un premier temps, nous pouvons observer que dans le domaine linéaire (0 < ε < 0,08 %), la contrainte σ mesurée est extrêmement faible (entre 10 et 20 MPa) ce qui signifie que l'interface fibre/matrice est médiocre, avec ou sans prendre en compte les autres phénomènes se déroulant dans cette gamme d'allongement ε.
L'interface est cohésive et non adhésive et pourrait être la conséquence d'une dégradation de l'ensimage appliqué à la fibre qui se serait dégradée au cours du procédé (comme observé à l'échelle du laboratoire avec l'ensimage étudié dans le chapitre IV au paragraphe IV.4.4.2) et aurait détérioré le mouillage et l'adhésion du polymère fondu.

VI.5.3.2 Résultats et discussion

Tous les résultats sur les essais mécaniques menés par traction transverse (Tableau VI-8) sont répertoriés dans le Tableau VI-10.

Nom	V_f [%]	E_T [GPa]	σ_{max} [MPa]	ε_{max} [%]
F1/P2 N°1	52,86	6,6	24,3	0,48
F1/P2 N°2		9,6	25,2	0,31
F1/P2 N°3		7,0	15,4	0,23
Moyenne		7,8 ± 1,7	21,6 ± 5,4	0,34 ± 0,13
F2/P1 N°1	52,61	6,8	45,9	2,51
F2/P1 N°2		7,8	44,9	2,37
F2/P1 N°3		6,2	43,0	2,18
Moyenne		6,9 ± 0,8	44,6 ± 1,5	2,31 ± 0,17
F2/P2 N°1	53,64	7,6	52,8	2,33
F2/P2 N°2		8,1	47,2	1,73
F2/P2 N°3		8,4	51,1	2,06
Moyenne		8,0 ± 0,4	50,4 ± 2,9	2,04 ± 0,30
F2/P3 N°1	55,25	7,2	44,3	2,06
F2/P3 N°2		6,9	42,6	2,11
F2/P3 N°3		8,0	45,6	1,95
Moyenne		7,4 ± 0,6	44,2 ± 1,5	2,04 ± 0,08

Tableau VI-10 : Résultats des essais de traction transverse

Comme dans le cas de la traction longitudinale, la première génération d'UD avec le tissu F1 présente des propriétés (σ_{max} et ε_{max}) bien plus faibles que celles avec le tissu F2 ($\sigma_{max,\ F1/P2}$ = 21,6 ± 5,4 GPa contre $\sigma_{max,F2/P2}$ =50,4 ± 2,9 GPa et $\varepsilon_{max,\ F1/P2}$ =0,34 ± 0,13 % contre $\varepsilon_{max,\ F2/P2}$ =2,04 ± 0,30 %). Ceci peut s'expliquer par la présence du spacer (ondulant sur les fils de trame) qui permet de maintenir et renforcer la structure et aussi par le nombre deux fois plus élevé de fils de trame dans l'UD 8136/V3.

Le module de Young moyen semble à peu près constant pour les deux UD sur les essais de traction transverse, avec E_T=7,8 ± 1,7 GPa pour l'UD 90/10 et E_T=8,0 ± 0,4 GPa pour le 8136/V3 avec deux fois plus de fils transverses.
Les essais de traction transverse mettent également en évidence que le composite F2/P2 (consolidé avec la matrice DTR101) a une résistance à la rupture σ_{max} plus élevée que les composites F2/P1 et F2/P3 (consolidés avec 22FE1 et DTR085, respectivement). Ceci est certainement corrélé avec son meilleur étalement sur la fibre de verre.

VI.5.3.3 Loi des mélanges en traction transverse

La loi des mélanges appliquée au module de Young en traction transverse E_T donne :

$$\frac{E_T}{E_m} = \frac{1}{1 + (\frac{E_m}{E_f} - 1)V_f} \qquad \textit{Eq. VI-8}$$

Les valeurs du module normalisé $\frac{E_T}{E_m}$, avec E_m module de Young de la matrice seule ($E_m = 3{,}8$ GPa selon (Herakovich, 1998) sont comparées à celles calculées par la loi des mélanges pour différents taux V_f pour des rapports $\frac{E_f}{E_m}$ de 5, 10 et 100 (Figure VI-22).

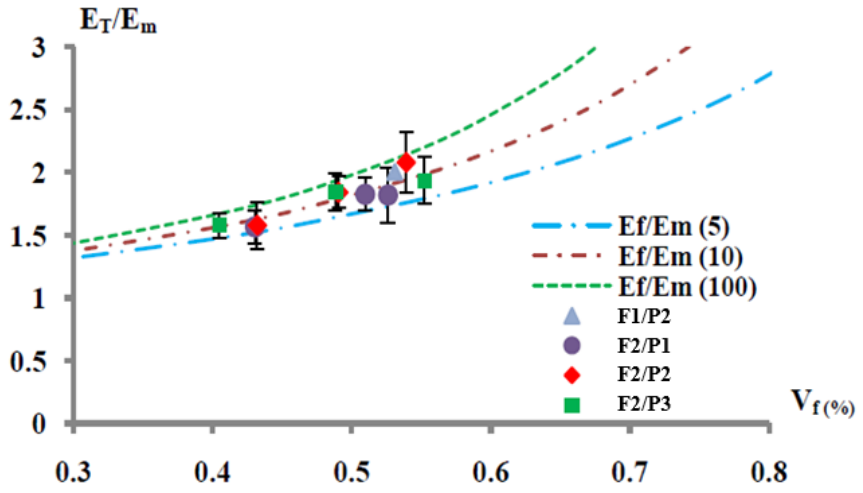


Figure VI-22 : Module de Young normalisé $\frac{E_f}{E_m}$ à partir des valeurs expérimentales et de la loi des mélanges

Sachant que le rapport $\frac{E_f}{E_m}$ estimé d'après les propriétés des constituants est proche de 20, la tendance dessinée par les positions des points expérimentaux relativement aux courbes théoriques ne permet pas de définir une valeur de $\frac{E_f}{E_m}$ commune aux trois composites de l'étude sur toute la plage du taux de fibres.

VI.5.3.4 Conclusions sur les essais effectués

Les conclusions apportées à ces essais mécaniques sont que :

- les plaques composites imprégnées avec du DTR101 possèdent des propriétés mécaniques similaires à celle imprégnée avec le 22FE1. Ce mélange de PA 6,6 semble donc avoir hérité des attributs du polymère possédant la plus haute ténacité ;
- le tissu HM est meilleur que le 90/10, par conséquent l'ajout d'un spacer épais de 136 tex et la multiplication par deux des fils de trame permettent de maintenir davantage la structure et de renforcer sa robustesse ;
- le mouillage sur le verre influe sur les résultats des essais mécaniques, à savoir que le composite imprégné avec le DTR085, peu mouillant, possède des propriétés mécaniques bien plus faibles que le DTR101, mouillant sur le verre. La possible

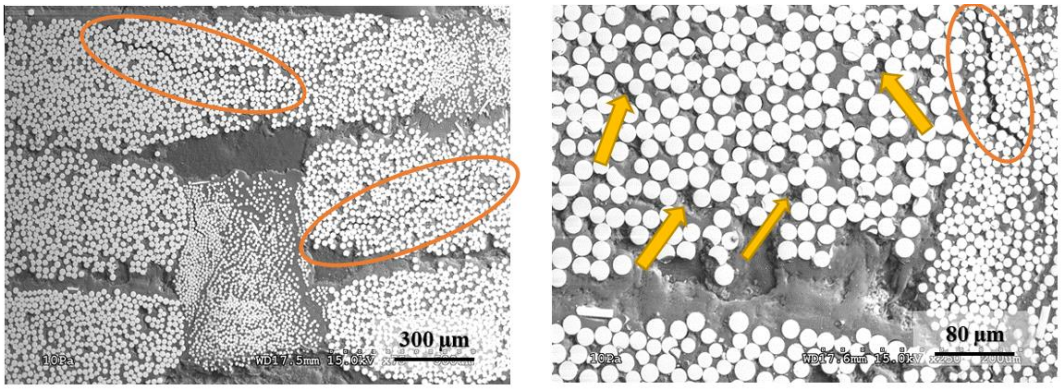
dégradation de l'ensimage et les faibles résultats obtenus sur la contrainte en traction transverse, montre également que les résultats des essais effectués dépendent fortement de la qualité de l'interface.

VI.6 Réflexion sur une corrélation entre l'interface et l'adhérence

VI.6.1 Comparaison entre l'injection au PA 6 et au PA 6,6

Des micrographies sont faites au MEB sur des coupes issues des plaques composites élaborées par RTM-TP, afin d'analyser leur état d'imprégnation.
La Figure VI-23 compare les clichés de deux plaques renforcées avec l'UD 8136/V3 (avec 7 plis correspondant à un V_f=54%) consolidées à 300°C avec du PA 6 XS1480 et du DTR101 (Tableau VI-1) de viscosités dynamiques équivalentes.
Les angles de contact à l'équilibre sur le verre ou sur la lame de verre ensimée avec le traitement silane-PA dégradé, calculés à partir de dépôts de cinq gouttes à 300°C, sont reportés sur la Figure VI-23. Les résultats de mouillage de l'ensimage dégradé, étudié dans le chapitre IV (IV.4.4), sont ici comparés avec celui de la fibre à base de PU-PA qui a probablement du subir une dégradation (au même titre que le fil de trame) compte tenu du changement de couleur du renfort observé après avoir été porté à 300°C.

PA 6 XS1480	$\boldsymbol{\theta_e}$ sur verre = **120,2 ± 4,7°**	$\boldsymbol{\theta_e}$ sur verre ensimé > **120°**



PA 6,6 DTR101	$\boldsymbol{\theta_e}$ sur verre = **40,0 ± 1,9°**	$\boldsymbol{\theta_e}$ sur verre ensimé PA = **77,3 ± 1,1°**

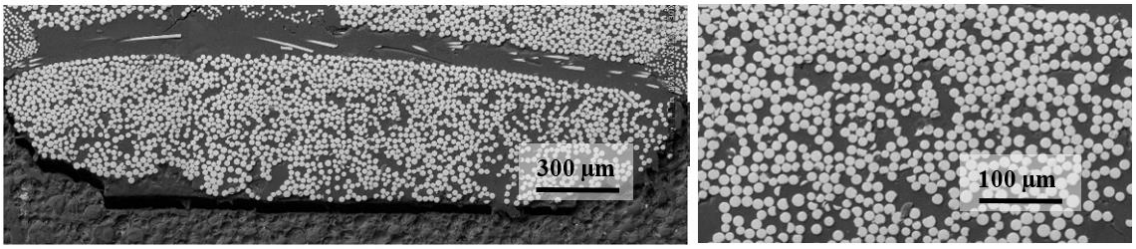


Figure VI-23 : Micrographies MEB et angles de contact sur le verre des coupes des plaques injectées avec le PA 6 XS1480 et avec le mélange DTR101

Ces images montrent la présence de microfissures (cercles orange) et de microvides (flèches jaunes) dans la microstructure du composite consolidé avec la matrice PA 6 XS1480. En revanche, de tels défauts ne sont pas constatés sur les microstructures du composite consolidé avec le DTR101. L'étalement étant corrélé à l'adhésion, un mauvais mouillage de la fibre par le polymère (θ_e trop élevé) diminue les surfaces de contact entre le liquide et le solide, pouvant favoriser ainsi la formation de zones sèches dans les micropores.

La formation de microvides dans la plaque composite PA6/UD 8136/V3 est due à une mauvaise interface entre la fibre de verre ensimé et le PA 6 XS1480. Elle a pu être détériorée par :

- une mauvaise imprégnation des micropores lors du processus d'infiltration, qui serait due à un nombre capillaire trop élevé (Figure I-10) ;
- l'effet de la formulation du PA 6 et de la présence du capro-lactane ($T_f \cong 80°C$) residuel qui dissout la fibre ;
- l'ensimage de la fibre qui a pu s'être dégradé avec l'utilisation des températures de mise en œuvre de l'ordre de 300°C.

Cependant, comme relativement peu de microvides se sont formés chez le composite à matrice DTR101, mis en forme dans des mêmes conditions que le PA 6 (viscosité et Ca quasi-identiques), il est donc fort probable que la mauvaise qualité de l'interface et de l'étalement du PA 6 sur le verre soit due à la formulation du PA 6 et à la dégradation de l'ensimage de la fibre de verre.
Il est donc nécessaire de trouver des additifs (sizings ou formulations) aux polymères et à la fibre de verre qui puissent être stables dans la gamme de températures élevées employée dans le RTM-TP.

VI.6.2 Adhésion fibre/matrice sur les plaques RTM

Les essais mécaniques et les observations MEB faites sur les composites élaborées par RTM ou thermocompression suggèrent l'existence de corrélation entre l'étalement, l'imprégnation et les propriétés mécaniques. En effet, sur le court terme comme sur le long terme, une bonne qualité d'interface permet une bonne tenue en fatigue et au vieillissement.

Une bonne mouillabilité est nécessaire mais n'est pas une condition suffisante pour garantir de bonnes propriétés finales dans le composite, il faut aussi que soient créées des liaisons nombreuses et « complémentaires » entre le polymère et la fibre de verre. Aussi, l'interface fibre/matrice nécessite d'être défini à travers les concepts d'adhésion et d'adhérence.
La Figure VI-24 (Lamure, 2013) décrit les interactions aux interfaces qui interviennent dans quelques-unes des théories de l'adhésion introduites dans le chapitre I (Tableau III-1).

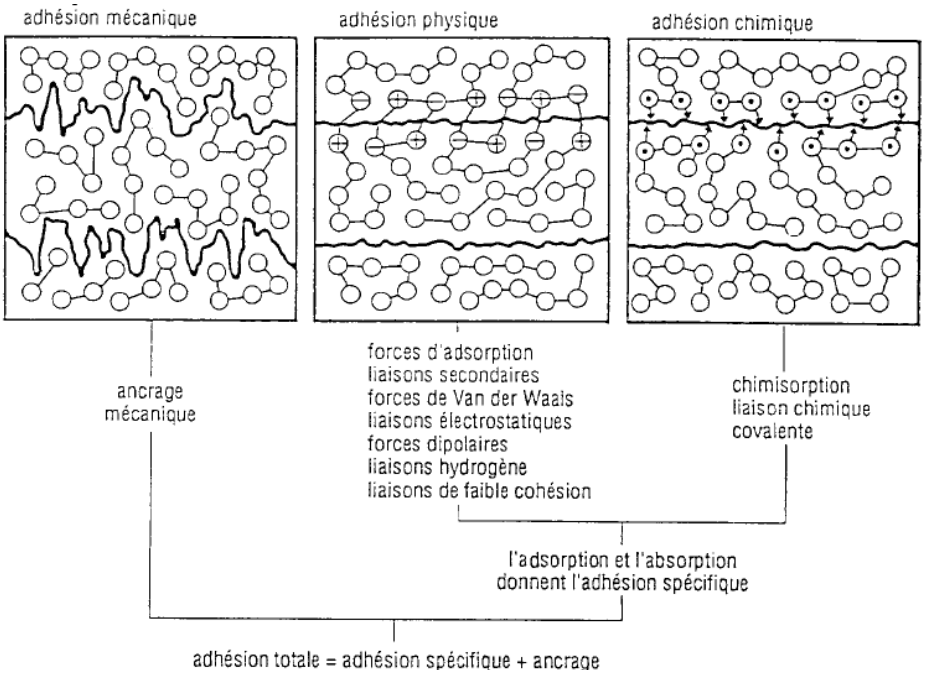


Figure VI-24 : Description des trois grands mécanismes d'adhésion (Lamure, 2013)

Le mécanisme d'adhésion par ancrage mécanique se manifeste quand la surface solide en contact avec le polymère fondu comporte des singularités importantes (rugosités).
Etant donné que la fibre de verre est considérée comme lisse en raison de sa faible rugosité (R_a= 42 nm) (Fuentes, et al., 2015), l'adhésion par ancrage mécanique reste limitée. L'adhésion chimique est faible également puisque le PA 6,6 n'est pas absorbé par le verre et les fonctions chimiques présentes à l'interface de la fibre (silanols Si-OH pour l'ensimage) ne permettent pas la formation de liaisons chimiques.
En ce qui concerne l'imprégnation des thermoplastiques, la matrice s'adsorbe sur la fibre de manière physique où seules les interactions intermoléculaires, électrostatiques, dipolaires, hydrogènes, ainsi que de faible cohésion, sont prépondérantes à l'interface fibre/matrice (Tableau III-2). La description de l'interface idéale par l'adhésion s'inscrit donc dans le cadre d'une adhésion physique.

VI.6.3 Corrélation entre mouillage/adhésion/adhérence et perspectives

Le mouillage, l'adhésion et l'adhérence sont tous les trois liés à la « qualité » de l'interface entre un liquide et un solide (polymère/fibre traitée dans notre cas). Bien que ces trois concepts fassent intervenir des mécanismes qui peuvent être différents, un bon mouillage (θ_e proche de 0 pour un étalement complet) permet d'optimiser le contact, créant davantage d'interfaces et de sites potentiels pour faciliter les échanges physico-chimiques entre les surfaces du liquide et du solide. Par exemple dans notre cas d'adhésion physique, un mouillage optimal permet de favoriser les échanges entre les interactions intermoléculaires, électrostatiques, acide-base etc. (Figure VI-24) des matériaux mis en contact, et permet la création de liaisons robustes entre les deux.

Les chapitres III, IV et V ont permis de mettre en évidence que le mouillage est optimisé lorsque la proportion en interactions dispersives est similaire aux interfaces du liquide et du solide (x_{LV}^{d} et x_{SV}^{d} proches). Pour définir et favoriser l'adhésion entre deux matériaux, nous pouvons donc envisager d'effectuer le même type d'étude que celle réalisée sur l'étalement tout au long du manuscrit, à travers :

- une analyse sur les composantes de la tension de surface, à partir de liquides, polymères et substrats de natures différentes ;
- une corrélation avec des états de collage et des essais mécaniques.

Les tests en rupture nous permettraient également de faire le lien avec le concept d'adhérence. Nous pourrions imaginer, par exemple, que la composante acide du polymère doit être proche de celle de la composante basique de la fibre, ou que les charges électrostatiques « + » de l'un doivent être égales aux charges « - » de l'autre pour renforcer les liens et augmenter l'adhésion. Dans tous les cas, une complémentarité entre les échanges existe et nécessite une étude approfondie pour être identifiée dans le but de faciliter la compréhension des mécanismes.

Parmi les autres perspectives, des tests d'adhésion peuvent être envisagés en traction transverse afin de mettre en évidence la rupture de l'interface fibre/matrice. Cependant ce test n'est valable que pour des préformes unidirectionnels « pures », dans notre cas de quasi-UD. La présence du fil de trame ne permet pas d'interpréter facilement la réponse en traction de l'interface. Des contraintes résiduelles au sein du composite pourraient également venir perturber l'information. Pour résoudre ces problèmes, il pourrait être intéressant d'effectuer des essais assistés par des enregistrements d'émission acoustique afin de pouvoir discriminer les domaines correspondant à la rupture de l'interface fibre/matrice. Sa signature énergétique pourrait ainsi être comparée avec les résultats obtenus sur le mouillage, sur les composantes propres aux interactions du liquide d'imprégnation et du solide, ou tout simplement avec le travail d'adhésion tel que défini par Dupré (Eq. III-9) (Dupré, 1869).

D'autres études ont été entreprises dans les travaux de Warnet sur des simulations numériques corrélées à des états de collage sur des pièces composites (Warnet, 2000), ou encore sur un possible lien entre l'interface et les propriétés mécaniques via la transcristallinité dans les travaux de Beehag (Beehag & Ye, 1997).
Les travaux entrepris par J. Faraj dans le cadre de TAPAS portent également sur le lien entre le confinement des composites obtenus par RTM-TP et l'interface, ainsi que sur l'état microstructural de la matrice en fonction du confinement en intra et inter-toron.

VI.7 Conclusions partielles

Le travail entrepris dans ce chapitre a permis tout d'abord de développer et maîtriser la mise en œuvre de matériaux composites à matrice thermoplastique à travers un protocole adapté sur un outil RTM-TP mis au point dans le cadre de l'ANR TAPAS.

Ensuite, l'étude de l'écoulement du PA 6,6 fondu dans une préforme fibreuse a pu mettre en évidence des conditions limites d'utilisation en termes de température et de débit d'injection :

- de trop faibles températures ne rendent pas le polymère suffisamment fluide pour faciliter son imprégnation dans la préforme, et de trop fortes températures peut accélérer le processus de dégradation de l'ensimage de la fibre et du PA 6,6 ;
- un trop fort débit d'injection limite la progression du PA 6,6 à travers la préforme et peut provoquer une déformation du réseau fibreux ou favoriser des fuites aux endroits du procédé les plus sollicités (dans notre cas, il s'agit du raccord entre le moule et l'extrudeuse).

L'analyse des profils de pression a permis de mettre en évidence que la préforme n'est pas complètement saturée par le PA 6,6 sur les plaques mise en œuvre, et que des temps d'injection plus longs sont à considérer afin de limiter les zones sèches.
L'étude effectuée sur le nombre capillaire optimal et la pression capillaire a pu démontrer que :

- l'injection du PA 6,6 dans la gamme de débit utilisée ne favorise pas l'intervention d'une pression capillaire dans les micropores ;
- les débits d'injection employés sont trop élevés et favorisent la formation de microvides dans la préforme ;

Cependant, l'analyse des microstructures des plaques élaborées avec le PA 6,6 et son mélange par différents procédés ne met pas en évidence la présence de microvides, ce qui laisse supposer que les modèles utilisés sur le Ca et ΔP_c, établis sur des résines fluides et validés sur des thermodurcissables, ne s'appliquent pas dans le cas de polymères visqueux comme les thermoplastiques. Afin de vérifier cette hypothèse, une analyse quantitative précise des porosités est à envisager sur les plaques élaborées (par CND par exemple).

L'étude des microstructures des plaques a également pu mettre en évidence que le temps de résidence du PA 6,6 à l'état fondu ne doit pas être trop élevé afin de limiter la formation de macrovides. Le polyamide étant un polymère très hydrophile, son séchage sous vide avant utilisation et l'isolation du dispositif (le pot de transfert dans notre cas) sont impérativement des paramètres à prendre en compte.

L'analyse d'image effectuée sur les coupes des plaques composites consolidées en RTM avec une résine thermodurcissable dans le chapitre II et celles effectuées sur des composites injectés avec du PA 6,6 a permis de mettre en évidence que :

- la viscosité et la nature du polymère influe sur la déformation de la préforme et la compaction des mèches, le PA 6,6 TP élargit davantage les conduits inter-torons (macropores) par rapport à la RTM6 TD ;
- le modèle KC2E ainsi que les lois d'écoulements de Darcy ne sont plus applicables avec ce type de préforme et nécessitent d'être étendus afin de prendre en compte les aspects de déformabilité et de rhéologie du liquide d'imprégnation.

En ce qui concerne les essais mécaniques, les résultats obtenus par traction longitudinale et transverse sur différents composites UD élaborés par thermocompression, révèlent que :

- le dernier tissu HM (8136/V3) est plus robuste qu'un simple UD ;
- le mélange DTR101 combine à la fois une bonne fluidité et une bonne ténacité ;
- la qualité de l'interface possède un fort impact sur la tenue mécanique et qu'un travail est à effectuer sur la stabilité de l'ensimage de la fibre, la formulation du polymère, ainsi qu'améliorer la compréhension de l'interface et de la corrélation entre adhésion, mouillage et adhérence.

D'une manière générale, les plaques obtenues ont pu montrer que l'état d'imprégnation est relativement correct sur de grandes dimensions (400x300 mm²) avec des temps d'injection d'environ 30 minutes pour des débits de 13 $mm.min^{-1}$.
Mais que, pour remplir les objectifs sur les cadences de production imposées de 1 à 10 minutes, le PA 6,6 n'est pas adapté à l'outil RTM-TP utilisé et que, pour remplir le cahier des charges, il peut être envisagé, soit d'injecter :

- sur des dimensions plus faibles ;
- suivant l'épaisseur (3 mm) plutôt que sur la longueur, ce qui réduirait de façon importante les temps d'injection (comme le montre le rapport L^2/K sur l'Eq. I-1) et pourrait garantir un meilleur contrôle de la saturation.

Dans ce dernier cas, l'utilisation d'un outil de type C-RTM avec une injection sur l'épaisseur, des pressions plus importantes et en plusieurs points, pourraient s'avérer une solution intéressante dans l'élaboration d'un composite avec des thermoplastiques à base de PA 6,6 de haute fluidité.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux entrepris tout au long de cette thèse représentent une contribution à la problématique de l'élaboration par un procédé « Liquid Composite Molding » de matériaux composites avec un renfort continu en fibres de verre et à matrice thermoplastique polyamide 6,6.
Ils constituent l'un des tout premiers travaux effectués à partir de polymères de haute fluidité (HF) mis en forme par voie non réactive avec la technologie RTM.
Des protocoles et des modèles de prédiction ont été utilisés et développés pour la caractérisation des différents paramètres liés à la problématique de la faisabilité d'un composite TP HF. Ces derniers s'effectuent à travers la maîtrise d'un outil RTM-TP en injection longitudinale développé dans le cadre du projet Tapas, mais également de cadences d'injection et d'un contrôle de l'imprégnation, afin de garantir une santé-matière et des propriétés mécaniques optimisées sur les plaques mises en œuvre.

Dans un premier temps, les gammes de viscosités imposées par l'utilisation des thermoplastiques, impliquent de s'intéresser à la réduction des temps d'injection par l'optimisation de la perméabilité K des renforts.
La microstructure et la perméabilité de plusieurs variantes de tissus unidirectionnels de verre ont pu être évaluées à partir d'outils expérimentaux et analytiques basés sur un raisonnement répartissant les pores sur deux échelles.
L'évolution de l'architecture de ces UD tissés à travers l'augmentation de la quantité de fils de trame et de la taille des spacers, a permis, au fur et à mesure, d'élargir les macrocanaux, de comprimer davantage les mèches et d'augmenter la perméabilité de plus d'une décade.
Une valeur maximale de $K_{x,exp} = 32.10^{-11}$ m² pour V_f= 50% a pu être atteinte, qui n'est plus qu'à un facteur 3 (contre 15 initialement) de l'objectif établi à 100.10^{-11} m².
L'évolution de l'architecture de ces UD renforce également les propriétés mécaniques des pièces composites élaborées. Cependant, la dernière génération d'UD 8136/V3 semble avoir atteint une compaction de mèches proche du maximum possible. Continuer à faire évoluer l'architecture pour augmenter davantage la perméabilité pourrait avoir pour conséquence de limiter les écoulements à l'intérieur des mèches (dans les micropores). Il en résulterait une réduction de la santé matière et des propriétés mécaniques de la pièce injectée.

Dans un deuxième temps, l'optimisation de la santé-matière et des propriétés mécaniques de la pièce mise en œuvre a conduit à s'intéresser à l'étude de l'interface créée entre la fibre et le polymère au cours de l'imprégnation.
Deux paramètres témoins ont été choisis pour discuter de la mouillabilité de la fibre de verre par le PA 6,6 et de l'éventuelle formation de vides lors de l'imprégnation en RTM. Il s'agit du coefficient d'étalement S_{SL} entre un solide S et un liquide L et du nombre capillaire Ca.
Ceux-ci sont évalués en caractérisant deux grandeurs essentielles à la compréhension des phénomènes se déroulant à l'interface : la tension de surface à l'interface liquide/vapeur γ_{LV} et l'angle de contact à l'équilibre θ_e formé lors de l'étalement d'un liquide sur un solide.
Un chapitre complet a été consacré à la présentation des notions fondamentales associées à l'étude de l'interface et aux méthodes et modèles qui existent pour caractériser et prédire l'énergie de surface d'un solide et d'un liquide en température.

Ensuite, une caractérisation de γ_{LV} et γ_{SV} de plusieurs liquides et d'un substrat de verre ensimé a pu être entreprise, et a permis d'établir un protocole adapté en température pour caractériser la mouillabilité du verre par le PA 6,6.
Ces travaux ont également permis de mettre en évidence les limites des modèles populaires de prédiction des énergies de surface, de discuter plus précisément des interactions interfaciales qui permettent de favoriser l'étalement d'un liquide ou polymère sur un substrat lisse. Ils ont permis aussi d'effectuer des mesures de rugosité et d'énergie de surface sur le verre, d'extrapoler certains comportements qui se déroulent à l'échelle de la fibre et à celle d'une lame de verre étudiée en laboratoire. Enfin, nous avons pu, dans ce chapitre, recenser les différences observées, en termes de mouillabilité entre deux substrats de verre traités ou préparés différemment. L'étude a notamment pu mettre en évidence la fragilité de certains ensimages appliqués au verre face à une montée en température de plus de 200°C, ainsi que les conséquences non négligeables que cela peut avoir sur l'interface liquide/solide.

Ensuite, la caractérisation de la tension de surface de plusieurs PA 6,6 de différentes masses moléculaires à l'état fondu a pu être réalisée à plusieurs températures. Les résultats obtenus, couplés à ceux de la littérature sur différents produits, ont permis d'établir un modèle de prédiction de γ_{LV} qui se généralise à plusieurs polymères avec une corrélation plutôt intéressante.
Ce modèle, basé sur l'équation de Le Grand et Gaines, permet d'estimer la tension de surface à partir de trois paramètres : la température, la masse moléculaire et le parachor relatif à la nature et à l'arrangement atomique de la chaîne principale du polymère considéré.
L'étude du mouillage du verre par les différentes masses moléculaires et les différentes formulations de PA 6,6 mises à disposition, a permis d'effectuer la modélisation du coefficient d'étalement et de mettre en évidence différents aspects. Tout d'abord, plus le polymère est fluide, plus l'étalement est favorisé. La formulation au phénol formaldéhyde, bien qu'avantageuse en ce qui concerne la stabilité du polymère et l'augmentation des propriétés mécaniques, détériore l'interface entre le PA 6,6 et le verre. Le PA 6,6 nécessite d'être formulé de manière à augmenter les interactions dispersives (de type London, Van der Waals) qui se déroulent à l'interface, afin de faciliter son affinité avec le verre ainsi que son étalement.
Enfin, les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis de considérer le PA 6,6 SHF51 (le plus fluide) et le mélange DTR101 entre le SHF51 et le 22FE1 (de moyenne viscosité), comme les plus intéressants en matière de fluidité et de mouillabilité.

Le travail effectué sur les phénomènes aux interfaces a notamment pu mettre en évidence qu'il faut prêter une attention particulière aux hypothèses de départ et aux équations utilisées, qui peuvent être aux limites de validité dans la caractérisation et l'interprétation de la mouillabilité du verre par le PA 6,6 à haute température.

Enfin, la dernière partie du travail entrepris dans la thèse s'est porté sur l'élaboration de composites TP avec la préforme la plus perméable (UD 8136/V3) et les deux PA 6,6 fluides (SHF51 et DTR101) par voie RTM non réactive.

Des plaques totalement imprégnées de dimensions 400x300 mm², ont été obtenues avec des temps d'injection de 1000 à 30 minutes environ, ce qui correspond à des vitesses d'imprégnation de 13 mm.min^{-1} et ce pour un polymère de viscosité vers 15 Pa.s.
Les essais réalisés ont également pu mettre en évidence des conditions limites, et fenêtre de processabilité au niveau de la régulation :

- de la température :
  - une valeur trop basse ne fluidifie pas suffisamment le polymère pour lui faire traverser toute la longueur de la préforme sans trop élever la pression ;
  - une valeur trop élevée peut engendrer une dégradation de l'ensimage de la fibre de verre et du polymère qui aurait pour conséquence de détériorer l'interface ;
- du débit :
  - des valeurs trop élevées limitent la progression du polymère à travers la préforme et favorisent la création de microvides ;
  - des valeurs trop faibles diminuent les cadences d'injection, augmentent le temps de résidence du PA 6,6 à l'état fondu et peuvent favoriser la formation de macrovides.

Un soin doit être apporté pour éviter l'incorporation d'air dans l'outil, que ce soit au niveau de l'extrudeuse ou bien du pot de transfert.
L'étude effectuée sur le profil des pressions, le nombre capillaire Ca et la pression capillaire ΔP_c des plaques obtenues, montre qu'un temps d'injection plus long et des débits plus faibles sont nécessaires pour que le PA 6,6 sature complètement la préforme sans favoriser la formation de vides dans la pièce.
L'étude des microstructures et des propriétés mécaniques des plaques consolidées ont pu mettre en évidence qu'il existe un lien entre le mouillage, l'adhésion et l'adhérence au sein du composite et que l'injection d'un thermoplastique comme le PA 6,6 entraine une déformation du réseau fibreux plus importante que celle obtenue avec l'emploi de résines thermodurcissables telles que la RTM6.

Ce dernier résultat démontre à nouveau que les hypothèses de départ, qui supposent une préforme indéformable dans l'évaluation de la perméabilité, arrivent, elles aussi, aux limites de validité pour l'injection de ce type de préforme UD HM par le PA 6,6.

Au niveau des perspectives, l'étude des tissus HM révèle qu'un travail est à effectuer sur la recherche de traitements appliqués à la fibre de verre qui soient stables aux températures d'injection de thermoplastiques tel le PA 6,6. Il est également nécessaire d'étendre les modèles d'écoulement, comme le modèle analytique KC2E, qui nécessitent la prise en compte des aspects liés à la déformabilité de la préforme. Une meilleure définition des paramètres liés au modèle KC2E comme C_0, $\overline{\mathrm{L(P_M)}} = f(A_A(\mathrm{P_M}))$ et $A_A(P_M)/A_A(P_\mu) = f(A_A(P))$ est aussi souhaitée.
En ce qui concerne les tissus HM, un travail est à effectuer afin de renforcer leur drapabilité ou bien d'utiliser des préformes de type NCF.

L'étude de la mouillabilité du verre par le PA 6,6 et des phénomènes qui se déroulent aux interfaces en température a permis de donner des perspectives sur :

- la précision d'un modèle adapté en température à travers la prise en considération des interactions échangées à l'interface liquide/solide ;
- le lien entre mouillage, adhésion et adhérence qui peut être étudié à travers des tests d'adhésion sur des UD « purs », par exemple, et sur une possible corrélation avec le travail d'adhésion W_{SL}, les angles de contact, les composantes de la tension de surface ou autre ;
- une éventuelle formulation du PA 6,6 pour lui attribuer une plus grande stabilité à très haute température et augmenter ses interactions de London pour un meilleur étalement sur le verre.

Enfin, parmi les améliorations à apporter au procédé RTM-TP non réactif, une régulation de débits et de pressions plus faibles nécessite d'être implémentée, ainsi que l'emploi de davantage de capteurs de pression et de flux pour une meilleure appréhension de l'aspect de saturation. De plus, d'autres plaques injectées avec plusieurs viscosités de TP, couplées à des analyses de porosités par CND sont à envisager dans le but de vérifier ou d'étendre les modèles sur la définition de la pression capillaire et la corrélation entre le nombre capillaire et la présence de vides à l'intérieur des plaques élaborées.

L'étude entreprise tout au long de cette thèse a pu mettre en évidence que les cadences d'injection ont pu être grandement améliorées depuis le début du projet (réduction des temps d'injection de 1000 à 30 minutes environ).
Toutefois qu'il est difficilement possible de les optimiser davantage avec l'outil RTM-TP HF en injection longitudinale dans ces conditions, avec une maîtrise de la santé matière.

Une des solutions les plus prometteuses à envisager comme alternative à l'outil utilisé et développé, est l'utilisation d'un procédé de type C-RTM.
En effet, l'utilisation d'un PA 6,6 de haute fluidité permettrait d'effectuer une injection sur l'épaisseur de la préforme (e= 3 mm) plutôt que sur sa longueur (L= 400 mm) (Eq. I-1), et pourrait se faire en plusieurs points d'entrée voire sur toute la surface ce qui permet de réduire le problème de déformation de la préforme.
Ceci aurait pour conséquence de fortement diminuer les temps d'injection et permettrait d'avoir un meilleur contrôle sur la saturation et la santé matière de la pièce.

Annexes

ANNEXE 1 – INFLUENCE DE L'EMPILEMENT ET DU NOMBRE DE PLIS SUR LA PERMEABILITE MESUREE

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence du nombre de plis et de leur empilement sur les valeurs de perméabilité K_{SAT} caractérisées sur les UD. L'objectif est de mettre en évidence l'origine d'une partie de l'incertitude constatée sur les mesures effectuées dans le paragraphe II.2.2 du chapitre II.

Bibliographie

Bertrand Laine (Laine, 2008), sur la base des travaux de Hoe et al. (Hoes K., 2004), a étudié ces aspects à travers des simulations numériques. Ses résultats sont illustrés sur la Figure 1, où la variation de la perméabilité saturée est exprimée en fonction du nombre de plis (de 1 à 10), ainsi que sur leur empilement à iso-taux volumique de fibres sur une préforme bidirectionnelle en carbone. Le « nesting » correspond à une imbrication des mèches de plis contigus (mini schéma associé à la courbe bleue sur la Figure 1) limitant ainsi l'écoulement du fluide dans les macropores. L'autre type d'empilement pris en compte, lorsqu'il n'y a pas de « nesting », est celui pour lequel les mèches des plis inférieurs et supérieurs sont superposées les unes sur les autres (schéma du haut associé à la courbe orange).

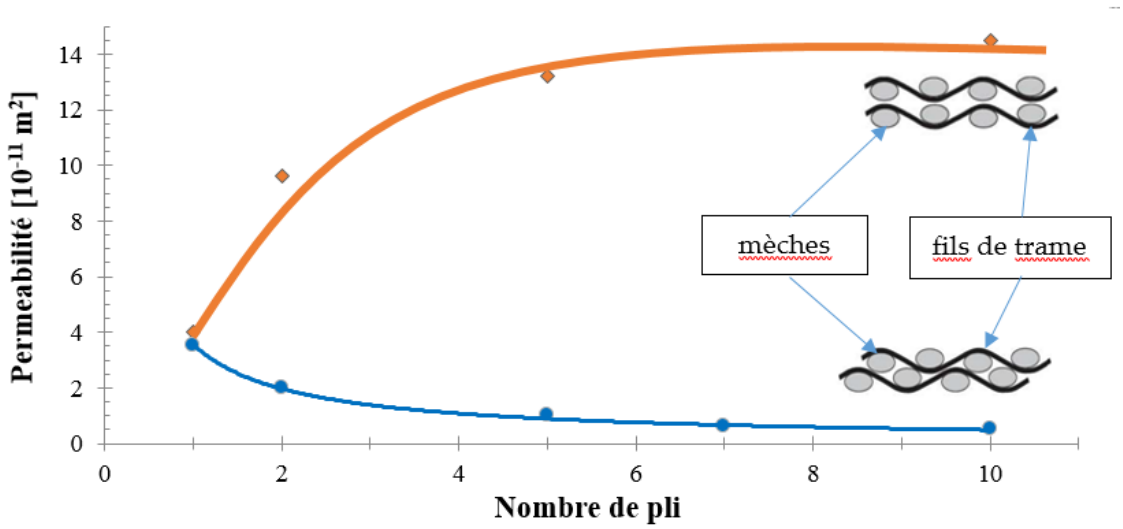


Figure 1 : Influence du nombre de plis sur les valeurs de la perméabilité pour deux types d'empilement différents à iso-taux de fibres

L'empilement des plis d'une préforme possède une influence sur la valeur de la perméabilité avec des variations pour la préforme à 10 plis allant de 14.10^{-11} m² à moins de $0,25.10^{-11}$ m². La perméabilité varie également avec la quantité de plis jusqu'à atteindre un certain palier pour un nombre supérieur à 7 quel que soit l'empilement.

Résultats expérimentaux

Les valeurs expérimentales obtenues sur le banc de perméabilité du LOMC avec le tissu UD HM 8135 montrent également des variations en fonction du nombre de plis. Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles exposées dans le chapitre II (Figure II-3II.2.2) pour trois épaisseurs de banc : 2,8 ; 3,6 et 4,8 mm et pour 7, 9 et 12 plis à iso-taux volumique de fibres (53% environ). Les plis ont été précautionneusement disposés de manière à ce que chaque mèche des plis supérieurs soit superposée entre celles des plis inférieurs (« nesting »). Les valeurs des perméabilités K_{SAT} obtenues en fonction du nombre de plis sont représentées sur la Figure 2.

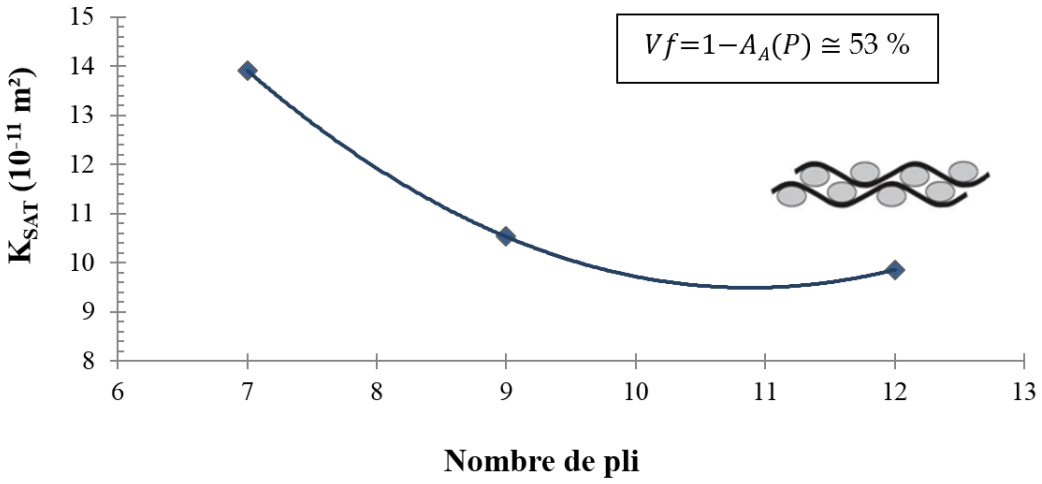


Figure 2 : Perméabilité saturée en fonction du nombre de plis, pour un empilement de type « nesting » et à iso-taux de fibres

En ce qui concerne ce type d'empilement, les résultats obtenus mettent en évidence la même évolution que celle observée sur les résultats numériques de la Figure 1. Il vient que, pour avoir des résultats indépendants du nombre de plis dans l'estimation de la perméabilité de ce type de tissu, une quantité de plis supérieure à 10 est nécessaire.

ANNEXE 2 – INFLUENCE DU NETTOYAGE DU VERRE ET INCERTITUDE SUR LA MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT

Ce travail a été effectué en collaboration avec les thèses en cours de Jean-Baptiste Charpentier du LOMC à l'université du havre et de Yann Gabet du laboratoire IMP à l'INSA de Lyon.

A) Influence du nettoyage des lames sur les angles de contact et les énergies de surface

L'influence du nettoyage de la lame de verre sur les valeurs d'angles de contact statiques et les énergies de surface, est étudiée à travers trois préparations différentes appliquées sur une lame de verre classique (référence dans le Figure IV-2) :

- nettoyage « classique » avec, dans l'ordre, de l'eau, de l'éthanol et de l'acétone ;
- nettoyage « piranha » avec un mélange 3-1 d'acide sulfurique pur à 98% et de peroxyde d'hydrogène (à 50% pur) dans lequel les lames de verre sont trempées pendant 3-4 h et laissées reposer pendant 1 à 2h afin que la lame devienne moins réactive et se stabilise ;
- nettoyage par calcination de la lame pendant 1h30 à 450°C suivi d'une trempe dans une solution d'acide chlorhydrique (à 10% pur) pendant 3h, puis mis au repos pendant 1-2h.

Les angles de contact de l'eau, du diiodométhane et de l'éthylène glycol sur les différentes lames de verre (supposés lisses) sont mesurés sur le tensiomètre DSA100 et calculés à partir de la méthode de la tangente avec le logiciel DSA 1.92.1.1. Les valeurs de γ_{SV} ainsi que x_{SV}^{d} sont calculées suivant l'approche polaire et dispersive d'Owens-Wendt à partir des dépôts effectués suivant le triptyque de liquides. Le Tableau 1 présente les θ_e mesurés ainsi que les γ_{SV} et les degrés de dispersivité de surface x_{SV}^{d}.

Type de nettoyage	$\boldsymbol{\theta_e}$ (°)			**Approche d'Owens-Wendt**	
	eau	**éthylène-glycol**	**diiodométhane**	$\boldsymbol{\gamma_{SV}}$ **[mJ.m^{-2}]**	$\boldsymbol{x_{SV}^{d}}$
Classique	59,7 ± 0,5	54,2 ± 0,8	52,1 ± 1,1	40,78 ± 0,52	0,69
Piranha	29,2 ± 3,2	45,5 ± 1,1	36,9 ± 0,9	51,23 ± 0,68	0,59
Calcination + HCl	35,8 ± 2,5	47,2 ± 1,4	39,9 ± 1,6	50.41 ± 0,73	0,61

Tableau 1 : Angles de contact et énergies de surface calculées sur des lames de verre ayant subi différents traitements

Les surfaces de verre nettoyés « piranha » et par calcination + HCl possèdent des γ_{SV} et x_{SV}^{d} proches. En revanche, les angles mesurés suite au dépôt du triplet de liquide (eau, éthylène-glycol et diiodométhane) sur la lame de verre nettoyée avec un traitement « classique », sont plus élevés et l'énergie de surface calculée est beaucoup plus faible que pour les deux autres lames.

Cet écart peut provenir du fait que la lame de verre ayant subi un nettoyage « classique » possède encore quelques impuretés ou hétérogénéités physico-chimiques en surface qui limitent l'étalement et engendrent des angles de contact plus élevés.

Les angles plus faibles obtenus sur les lames de verre ayant subi un nettoyage piranha et une calcination et un dépôt de HCl, peut alors s'expliquer de deux façons :

- d'une part, il existe encore potentiellement des impuretés qui peuvent être présentes sur les lames et qui sont mieux éliminées par les traitements ces deux traitements,
- ensuite, il y a l'activation de la surface de la lame (groupe silanols) avec éventuellement des charges de surface restantes après la mesure. En d'autres mots, si les traitements « pianha » et « calcination+HCl » augmentent l'énergie de surface, cela peut-être aussi du à la génération de groupes anioniques « Si-O^-» en surface dans le cas où la surface n'ai pas eu le temps de se rééquilibrer avec l'humidité ambiante avant la mesure.

B) Influence de la méthode de calcul de l'angle et de la position de la ligne de contact

L'angle de contact statique θ_e est très impacté par la méthode utilisée avec le DSA 100.
Pour quantifier cela, les angles de contact statiques d'une lame de verre (nettoyage classique) et d'un substrat d'alumine lisse mouillés par de l'eau distillée sont calculés en variant :

- la position de la ligne de contact suivant trois positions (Figure 3). La ligne rouge représente la position « 0 » correcte, à savoir que la ligne de contact réelle est tracée en fonction du reflet de la goutte dans la surface mouillée. Les lignes verte et bleue représentent respectivement les positions +1 et -1 ;
- Les lignes verte et bleue représentent respectivement les positions +1 et -1 par rapport à cette ligne rouge à « 0 ».

Figure 3 : Trois lignes de contact différentes pour le calcul de l'angle d'un profil de goutte capturé avec la caméra du DSA100

- la méthode dans le logiciel du tensiomètre, référencée de 1 à 5 dans le Tableau 2.

Numéro réf	Méthode de mesure d'angles
1	Tangent-Method 1
2	Tangent-Method 2
3	H/W-Method
4	Circle Fitting
5	Sessile drop Fitting

Tableau 2 : Cinq méthodes de calcul différentes du logiciel DSA 1.92.1.1 pour l'angle de contact

La Figure 4 donne les angles de contact statiques calculés suivant les cinq méthodes et les trois lignes de contact pour les dépôts d'eau sur lame de verre (graphique du haut) et d'alumine (graphique du bas).

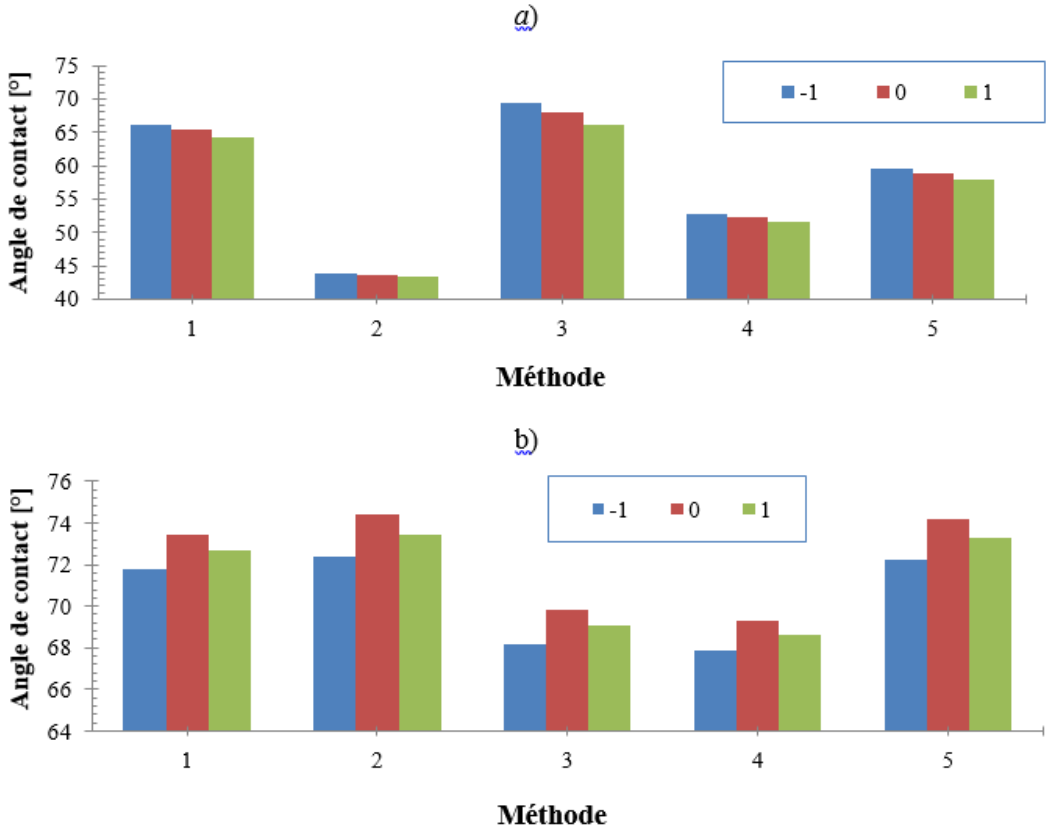


Figure 4 : Influence de la méthode et de la position de la ligne de contact dans l'estimation de l'angle de contact eau-verre (a) et eau-alumine (b)

La variation des valeurs des angles calculés à partir des cinq méthodes est relativement importante, pouvant aller de 43,3° pour la méthode n°2 à 69,3° pour la méthode n°3 dans le mouillage de la lame de verre par l'eau. La position de la ligne de contact a en revanche un faible impact sur la lame de verre et l'alumine (environ 3° d'écart maximum entre deux lignes de contact).

ANNEXE 3 – COMPARAISON ENTRE LES METHODES DE MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE DU PA 6,6

Cette partie est consacrée à une comparaison entre deux méthodes de mesures de la masse volumique du PA 6,6 pour plusieurs températures.
Ces travaux ont été effectués en collaboration avec la thèse de Jalal Faraj du laboratoire LTN de Polytech' Nantes.

Méthode de la goutte posée (ADSA)

Comparaison des valeurs avec celles mesurées par le dispositif PVT

Les mesures sur l'évolution de la masse volumique de certains PA 6,6 présentées dans le chapitre V au paragraphe V.3.2) sont comparées avec celles extraites des travaux de thèse de Jalal Faraj (Faraj, et al., 2016). Les valeurs mesurées par Jalal sont extrapolées à la pression atmosphérique P = 1 bar de mesures à plusieurs pressions à l'aide d'un dispositif PVT.

Les courbes $\rho_L = f(T)$ obtenues par les deux méthodes sont comparées sur une plage de température allant de 255 à 300°C pour le PA 6,6 SHF51, le mélange DTR101 et la formulation XA1437 (22FE1 +20% PF) sur la Figure 5.

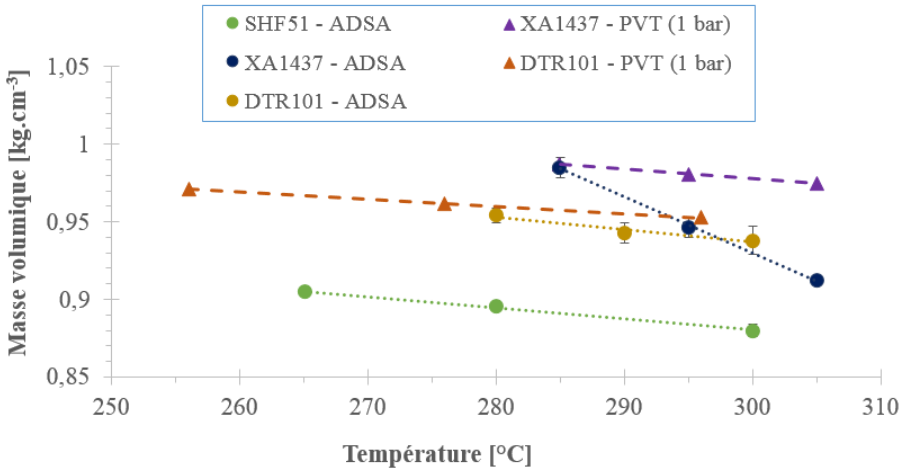


Figure 5 : Comparaison des mesures de masses volumiques des PA6,6 en température par goutte posée (ADSA) et PVT

Observations et conclusions

Les masses volumiques mesurées par goutte posée (ADSA) et PVT possèdent des valeurs et une tendance en température proches pour le DTR101. Pour le XA1437, les valeurs mesurées à 285°C sont semblables pour les deux méthodes mais chutent plus rapidement avec l'augmentation de la température pour la méthode de l'ADSA. Ceci peut être dû à :

- une erreur de mesure ou à un état de surface hétérogène du téflon utilisé pour le calcul qui pourrait conduire à une déformation du dépôt de ce polymère formulé ;

- pour des températures supérieures à 280°C, le XA1437 commencerait à se dégrader ou à engendrer des bulles provoquant une erreur sur l'estimation du volume ;
- une erreur engendrée par des temps de résidence à l'état fondu différents entre les deux méthodes employées.

Wulf et al. (Wulf, et al., 1999), travaillant sur une comparaison entre ces deux méthodes de mesure de la masse volumique en température sur le PS et le PE, ont constaté que les valeurs caractérisées en PVT sont légèrement supérieures à celles mesurées par goutte posée, ce qui correspond à la même tendance que les résultats obtenus sur le PA 6,6.

ANNEXE 4 – MOUILLAGE DYNAMIQUE DU PA 6,6 ET DE SES FORMULATIONS SUR UNE LAME DE VERRE CLASSIQUE ET AVEC UN ENSIMAGE PA

Ce travail porte sur l'étude de l'étalement des différents PA 6,6 de masses moléculaires différentes (Tableau V-2), mélangés (Tableau V-3) et formulés (Tableau V-5) étudiés dans le chapitre IV, de leurs dépôts jusqu'à leurs états d'équilibre sur des substrats de verre.

Les différents polymères sont déposés sur une lame de verre (Tableau IV-2) nettoyée à l'eau, à l'éthanol et à l'acétone, et une autre lame de verre ensimée avec le traitement silane-PA (IV.2.2). Les mesures d'angles de contact en régime dynamique θ_d sont effectuées avec la méthode de la tangente sur le tensiomètre DSA100 et à l'aide de la seringue en température du dispositif.

Résultats sur la cinétique de l'étalement sur le verre

La Figure 6 représente l'évolution $\theta_d = f(t)$ pour les PA 6,6 non formulés SHF51, 22FE1 et 31AE1 et le mélange DTR101 (35% SHF51 et 65% de 22FE1) déposés sur les deux lames à 280°C.

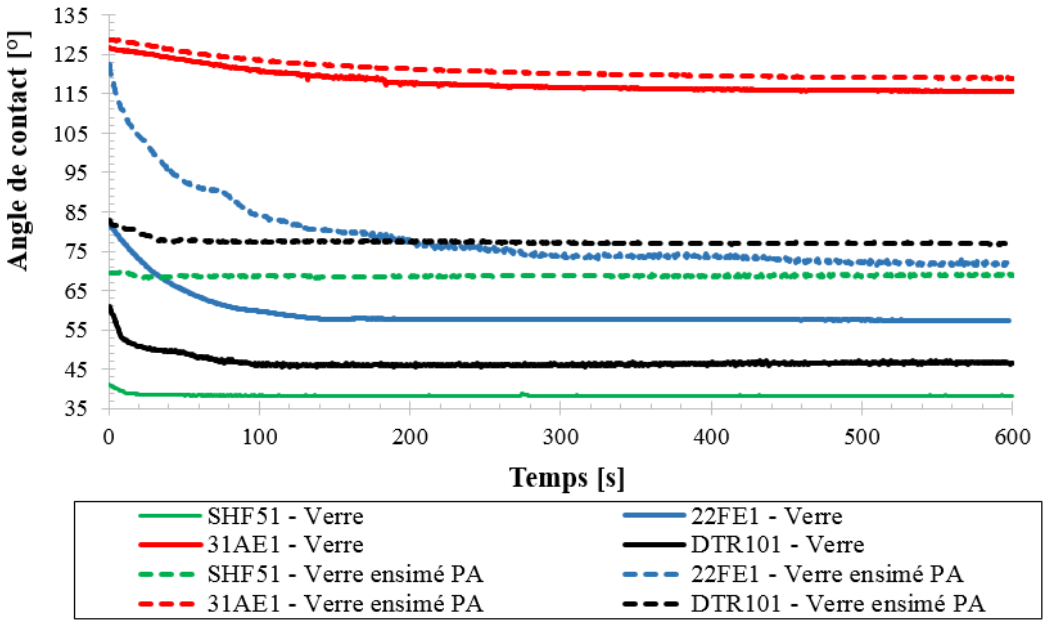


Figure 6 : Evolution de l'angle de contact en fonction du temps des PA 6,6 non formulés et du mélange DTR101 sur le verre nettoyé et le verre ensimé PA

La Figure 7 représente l'évolution des angles de contact apparents en fonction du temps des PA 6,6 formulés XA1437 (22FE1 + 20% de PF), du DTR085 et du 22FE1 déposés sur la lame de verre et sur la lame de verre ensimée.

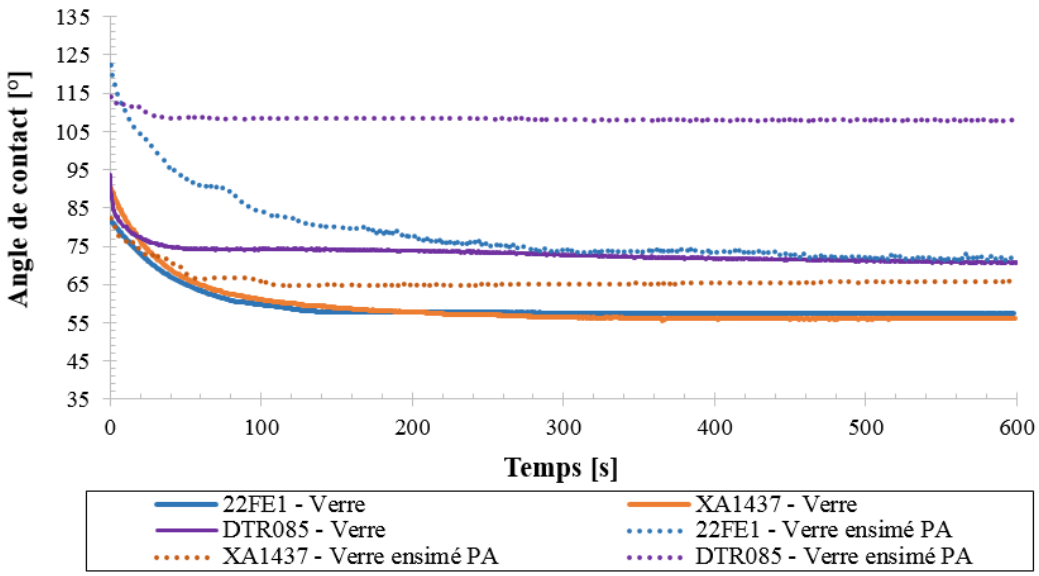


Figure 7 : Evolution de l'angle de contact en fonction pour les dépôts des PA 6,6 formulés sur le verre nettoyé et le verre ensimé PA

Temps de stabilisation sur la lame de verre

Les temps pour lesquels les angles de contact des dépôts sur le verre se stabilisent et entrent dans un état statique sont étudiés par comparaison entre valeurs réelles $t_{équ,réel}$ obtenues pour chaque PA 6,6 (relevé quelques minutes après que l'angle se soit stabilisé et ne subit pas de variations de plus d'2%) et celles calculées $t_{équ,théo}$ à partir de la théorie de Léger (Léger, et al., 1988) :

$$\tau_L = \frac{R_{équ}\eta}{\gamma_{LV}\cos\theta_{équ}} \qquad \textit{Eq. 1}$$

$$t_{équ,théo} = 4\tau_L$$

avec :
τ_L : temps caractéristique de l'équation de Léger
$R_{équ}$: rayon de la goutte lorsque cette dernière est à l'équilibre [m]
η : viscosité dynamique du polymère [Pa.s]
γ_{LV} : tension de surface à l'interface liquide/vapeur [mJ.m^{-2}]
θ_e : angle de contact à l'équilibre [°]

Les caractéristiques des six PA 6,6 testés ainsi que les temps théoriques et réels pour lesquels la goutte ne s'étale plus sont répertoriés dans le Tableau 3 pour une température T=280°C. Dans un premier temps, l'estimation des temps concerne les dépôts sur la lame de verre non traitée.

Nom	η [Pa.s]	θ_e[°]	$R_{équ}$ [mm]	$t_{équ,réel}$ [s]	$t_{équ,théo}$ [s]
SHF51	7	38,3 ± 1,2	4,4 ± 0,5	≅20	5,14
22FE1	65	57,4 ± 0,9	4,0 ± 0,4	≅140	53,64
31AE1	700	115,7 ± 2,7	2,9 ± 0,2	≅500	>500,00
DTR101	20	46,2 ± 4,8	4,3 ± 0,5	≅90	14,88
XA1437	20	55,9 ± 1,1	4,3 ± 0,6	≅200	24,93
DTR085	25	70,7 ± 0,6	1,7 ± 0,1	≅500	16,00

Tableau 3 : Caractéristiques des PA 6,6 et temps de stabilisation suite à leur dépôt sur une lame de verre à 280°C

Cinétique d'étalement

Dans la littérature, deux approches de la cinétique d'étalement existent :

- une cinétique « hydrodynamique » localisée à l'échelle macroscopique (Hoffman, 1975) (Voinov, 1976) (Tanner, 1979) (de Gennes, 1985),
- une cinétique « moléculaire » à l'échelle microscopique (Glasstone, 1941) (Frenkel, 1946) (Dodge, 1988) (de Ruijter, 1997) (de Ruijter, 1999).

Ces deux approches décrivent une loi de comportement où, dans le cas d'un liquide totalement mouillant, l'angle de contact θ_d s'exprime en fonction du temps t selon :

$$\theta_d = At^{-\alpha} \qquad \textit{Eq. 2}$$

où A est une constante et α un paramètre qui prend la valeur de 3/10 pour la cinétique hydrodynamique et 3/7 pour la cinétique moléculaire.
Etant donné que le PA 6,6 et ses formulations sont partiellement mouillants sur les lames de verre classique et ensimée, l'expression suivante de θ_d est proposée, qui s'accorde mieux avec les mesures que l'Eq. 2 :

$$\theta_d = Be^{-\frac{t}{\tau}} + \theta_e \qquad \textit{Eq. 3}$$

avec B une constante et τ défini comme le temps caractéristique qui est comparé pour chaque PA 6,6, chaque angles de contact à l'équilibre en régime statique θ_e et pour un étalement entre un substrat de verre et un substrat de verre ensimé-PA [°].

Le Tableau 4 donne les valeurs de τ corrélées avec les évolutions des angles de contact de chaque PA 6,6 selon l'Eq. 2 et l'Eq. 3.

Nom	η [Pa.s]	θ_e sur verre [°]	θ_e sur verre ensimé [°]	τ (verre)	τ (verre ensimé)
SHF51	7	38,3 ± 1,2	68,5 ± 1,6	7,9	10,6
22FE1	65	57,4 ± 0,9	71,6 ± 1,4	71,4	166,7
31AE1	700	115,7 ± 2,7	119,1 ± 2,2	125,0	125,0
DTR101	20	46,2 ± 4,8	77,3 ± 1,1	12,3	31,3
XA1437	20	55,9 ± 1,1	65,8 ± 1,4	83,3	20,8
DTR085	25	70,7 ± 0,6	70,7 ± 0,6	250,0	500,0

Tableau 4 : Paramètres liés aux étalements des PA 6,6 déposés sur verre et verre ensimé à 280°C

Observations et conclusions

Les Figure 6 et Figure 7 montrent que les angles de contact obtenus sur lame de verre ensimé sont tous plus élevés que ceux obtenus sur verre « simple ». Ceci s'explique par les résultats obtenus au chapitre III sur la qui démontrent que cet ensimage se dégrade pour des températures supérieures à 240°C. Les mesures à 280°C rendent l'état de surface de cette lame de verre ensimée fortement hétérogène et défavorisent ainsi l'étalement de tous les PA6,6 testés.

Les résultats obtenus sur la comparaison entre les temps de stabilisation théoriques et réels (Tableau 3) des six PA 6,6 sur la lame de verre montrent que les temps calculés à partir de la l'Eq. 1 sont tous beaucoup plus faibles que les temps réels (entre 4 et 8 fois environ).
Cet écart peut potentiellement venir :

- de la théorie qui ne serait plus valide dans les gammes de viscosité des PA 6,6 testés ;
- d'une mauvaise estimation du régime statique et des angles de contact à l'équilibre qui auraient certainement mérité une mesure sur des temps plus long afin de permettre aux dépôts de s'étaler davantage et de voir si l'angle de contact subit une réelle variation.

Cependant il est à rappeler que le temps de chaque essai est limité à savoir que le PA 6,6 évolue progressivement lorsqu'il est porté à l'état fondu.

En comparant les valeurs des paramètres τ de la loi cinétique en exponentielle (Eq. 3), conformément aux attentes, les valeurs de τ sont plus élevées et la cinétique est plus lente pour chaque variante de PA 6,6 déposée sur la lame ensimée que sur la lame de verre classique. Le PA 6,6 a plus de mal à s'étaler sur un substrat présentant une hétérogénéité de surface due à la dégradation.
Les valeurs sur lame de verre classique montrent que la cinétique d'étalement est plus lente lorsque la viscosité augmente chez les PA 6,6 non formulés. Pour le mélange DTR101, la vitesse d'étalement est située entre celles de ses deux constituants (SHF51 et 22FE1) avec des valeurs

plus proches de celles du 22FE1, en conformité vis-à-vis de la loi des mélanges. Enfin, le XA1437 possède une cinétique proche de celle du 22FE1 mais son taux de phénol formaldéhyde supérieur à 20% engendre un système diphasique qui ne nous permet pas de comparer ces résultats. Le DTR085, quant à lui, possède le τ le plus élevé, ce qui s'explique du fait que l'additif diminue les propriétés du PA 6,6 en mouillage, rendant le polymère hydrophobe en surface.

ANNEXE 5 – FICHE DE SUIVI DES PLAQUES ELABOREES AVEC DU PA 6,6 PAR RTM-TP

Le Tableau 5 énumère les conditions dans lesquelles les plaques sont élaborées avec les différents polyamides et préformes présentées dans le chapitre VI (Tableau VI-1).

La mention « D » signifie que le polymère a été dégazé (séché sous vide) et « ND » non dégazé avant son introduction dans la trémie.
L'acquisition des pressions au cours de l'injection a été faite sur la plaque numéro 17 à partir des capteurs positionnés à différents endroits dans le moule et sur l'unité d'injection.
Le premier joint en silicone CAF 8 est noté « Joint 1 » et le second A800 3G est noté « Joint 2 » sur le tableau suivant.

L'élaboration des différentes plaques met en évidence l'importance de la préparation du renfort et de la matrice.
La préforme doit être découpée aux dimensions exactes du moule et maintenue par un mastic en silicone (Joint 2) afin d'éviter toute déformation éventuelle lors de l'injection.

Le premier joint utilisé (Joint 1) ne répondait pas correctement aux températures de 300°C.

Le séchage du PA 6,6 avant son utilisation est une étape importante lors de la préparation. Un PA 6,6 « non dégazé » engendre davantage de bulles et crée une surpression lors de l'injection qui peut provoquer un déplacement de la préforme dans le moule.

La combinaison entre le PA 6,6 SHF51 le plus fluide et le renfort UD 8136/V3 (à V_f=0,54 pour 7 plis) le plus perméable a permis lors de l'injection n°14, d'obtenir la plaque la mieux imprégnée parmi les 18 mises en oeuvre dans ces travaux de thèse.

Les plaques n°17 et n°18 (notées avec une astérisque * dans le Tableau 5) sont celles dont les pressions en fonction de la position du front, ont pu être mesurées par les capteurs présents dans l'unité d'injection et le moule.

N°	Polyamide	Tissu	Nbre de plis	V_f	Jointage - Dégazage	T_{moule} [°C]	Débit initial (final) [$cm^3.min^{-1}$]	Ca	% injecté	notes
1	SHF51	8135	7	0,49	Joint 1 - D	280	40	0,2	10	Non imprégné Points froid
2	PA 6	8136/V3	6	0,46	Joint 1 - D	280	40	1,6	15	Sortie de fibres
3	PA 6	8136/V3	8	0,62	Joint 1 - D	280	25	1,4	50	Fuites entrée - Déformation
4	DTR101	Injectex	10	0,49	Joint 1 - D	280	10	$2,1.10^{-1}$	20	Fuites entrée/bords
5	DTR101	Injectex	8	0,40	Joint 1 - D	280	5	$8,8.10^{-2}$	20	Fuites sur bords
6	SHF51	Injectex	8	0,40	Joint 1 - D	280	5	$2,4.10^{-2}$	20	Fuites sur bords
7	DTR101	8136/V3	6	0,46	Joint 1 - ND	300	5	$5,6.10^{-2}$	-	Sortie de fibres
8	DTR101	8136/V3	7	0,54	Joint 2 - D	305	5	$6,5.10^{-2}$	50	-
9	DTR101	8136/V3	6	0,54	Joint 2 - D	305	5	$4,5.10^{-2}$	50	-
10	DTR101	8136/V3	7	0,54	Joint 2 - ND	305	10	$1,3.10^{-1}$	30	Fuites - Déformation
11	DTR101	8136/V3	7	0,54	Joint 2 - D	307	5 (3)	$5,2.10^{-2}$	80	-
12	DTR101	8136/V3	7	0,54	Joint 2 - D	305	5	$6,5.10^{-2}$	50	-
13	DTR101	8136/V3	6	0,46	Joint 2 - D	307	5 (3)	$4,5.10^{-2}$	80	Sortie de fibres
14	SHF51	8136/V3	7	0,54	Joint 2 - ND	305-310	5	$7,3.10^{-3}$	98	-
15	DTR101	8136/V3	7	0,54	Joint 2 - D	317	5 (3)	$4,2.10^{-2}$	85	Couleur caramel
16	DTR101	8136/V3	6	0,46	Joint 2 - D	305	5	$4,5.10^{-2}$	90	-
17*	DTR101	8136/V3	7	0,54	Joint 2 - D	305	5	$6,5.10^{-2}$	90	-
18*	DTR101	8136/V3	7	0,54	Joint 2 - D	305	4	$5,2.10^{-2}$	80	-

Tableau 5 : Liste des plaques élaborées par RTM-TP HF

Références bibliographiques

Adamson, A. W., 1976. *Physical Chemistry of Surfaces.* 3rd éd. s.l.:John Wiley.

Agrawal, D. & Menon, V., 1989. Surface tension, evaporation and Eotvos law for liquid metals. *Journal of Physics: Condensed Matter,* 1(26).

Aimé, H., 2015. *Etude expérimentale et modélisation de la déformation de préformes fibreuses au cours de l'injection RTM haute pression.* Université Nantes Angers Le Mans éd. Nantes: Thèse de doctorat.

Arbter, R. et al., 2011. Experimental determination of the permeability of textiles: A benchmark exercice. *Composites: Part A,* Volume 42, pp. 1157-1168.

Arends, H. B. a. J., 1981. *J. Coll. Interface Sci.,* 81(75).

Arnaud, S., 2013. *Thèse de doctorat: Contribution à la compréhension de la formation de défauts d'élaboration par RTM d'un composite stratifié Carbone/Epoxy – Influences sur le comportement hygrothermique et abattement des propriétés thermomécaniques.* Caen: CNRT Materiaux.

Asthana, R. & Sobczak, N., 2000. Wettability, Spreading, and Interfacial Phenomena in High-Temperature Coatings. *The Minerals, Metals & Materials Society*.

Atkins, P. W., 1996. *Physical Chemistry.* 5th éd. s.l.:Freeman.

Aufray, M., 2009. *Fascicule: Adhésion et Adhérence des Matériaux,* s.l.: s.n.

Babeau, A., 2015. *Modélisation de la pultrusion de composites thermoplastiques et propriétés induit.* Institut de recherche en Génie Civil et Mécanique éd. Nantes: École Centrale Nantes.

Bahramian, A., 2012. *Surface free energy - theory and.* Stockholm: s.n.

Baltussen, M., Kuipers, J. & Deen, N., 2014. A critical comparison of surface tension models for the volume of fluid method. *Chemical Engineering Science,* Volume 109, p. 65–74.

Baran, I., Tutum, C. C., Hattel, J. H. & Akkerman, R., 2015. Pultrusion of a vertical axis wind turbine blade part-I: 3D thermo-chemical process simulation. *International Journal of Material Forming,* Volume 8, pp. 379-389.

Bashforth, F. & Adams, J. C., 1883. An Attempt to Test the Theories of Capillary Action. *Cambridge Univ. Pres.*

Bear, J. & Bachmat, Y., 1990. Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media. *Kluwer Academic Publishers.*

Bear, J. & Sorek, S., 1990. Evolution of governing mass and momentum balance equations following an abrupt pressure impact in a porous medium. *Transport in Porous Media,* Volume 5, pp. 169-185.

Beehag, A. & Ye, L., 1997. Fibre/matrix adhesion in thermoplastic composites: is transcrystallinity a key?. *Proceedings of ICCM–11, Gold Coast, Australia*.

Ben Abdelwahed, M. A., 2011. *Mécanismes d'imprégnation en milieux fibreux : modélisation et application à la mise en oeuvre des matériaux composites à fibres longues,* Le Havre: Université du Havre: LOMC.

Benali, M., Hemati, M. & Gerbaud, V., 2009. Wet granulation in high shear mixer : Effect of physicochemical properties on the growth kinetics. *Powder technology,* 5 February.

Bendure, R. L., 1971. Dynamic surface tension determination with the maximum bubble pressure method. *Journal of Colloid and Interface Science,* 35(2), pp. 238-248.

Berg, J. C., 2010. *An introduction to Interfaces & Colloids - The Bridge to Nanoscience.* Washington, USA: World Scientific Publishing Co.

Bersee, H. & van Rijswijk, K., 2007. Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites – An overview. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing,* 38(3), pp. 666-681.

Berthelot, D., 1898. *Compte rendu d'audience.* s.l., s.n., pp. 1703, 857.

Bhatia, Q. S. et al., 1985. The Measurement of Polymer Surface Tension by Drop Image Processing: Application to PDMS and Comparison with Theory. *J.Col.Inter.Sci.,* 2(106), pp. 353-359.

Bialopiotrowicz, B. J. a. T., 1989. *J. Coll. Interface Sci,* 189(127).

Bizet, L., 2004. *Analyse d'un renfort à fibres pour materiaux composites. Microstructure et permeabilité.,* Le Havre: Thèse de l'Université du havre.

Blas, F. J., Martínez-Ruiz, F. J., Moreno-Ventas Bravo, A. I. & MacDowell, L. G., 2012. Universal scaling behaviour of surface tension of molecular chains. *J. Chem. Phys.,* Volume 137.

Bonn, D., 2009. Wetting and spreading. *Rev.Mod.Phy.,* Volume 81, pp. 739-805.

Bou Zeid, W. & Brutin, D., 2013. Influence of relative humidity on spreading, pattern formation and adhesion of a drying drop of whole blood. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* Volume 430, pp. 1-7.

Bourgeois, R., Chauvel, H. & Kessler, J., 2001. Mémotech Génie des matériaux. *Paris, Casteilla,* p. 528.

Bouteau, M., 2007. *Propriétés de mouillage de surfaces chimiquement hétérogènes.* Cergy Pontoise: Ecole doctorale sciences et Ingénierie.

Bréard, J., 1997. *Matériaux composites à matrice polymère: modélisation numérique de la phase de remplissage du procédé RTM et détermination expérimentale de la perméabilité d'un renfort fibreux,* Le Havre: Thèse de l'Université du Havre.

Bréard, J., Henzel, Y., Trochu, F. & Gauvin, R., 2003. Reinforcement, Analysis of Dynamic Flows Through Porous Media. Part II: Deformation of a Double-Scale Fibrous. *Polymer Composites,* Juin, pp. 409-421.

Bréard, J. & Saouab, A., 2005. Numerical simulation of liquid composite molding processes. *Revue européenne des éléments finis,* pp. 841-865.

Brinkman, H., 1947. A Calculation of the Viscous Force Exerted by a Flowing Fluid on a Dense Swarm of Particles. *Journal of Applied Scientific Research,,* Volume A1, pp. 27-34.

Cahn, J. W. & Hilliard, J. E., 1958. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *J.Chem.Phys,* Volume 28, p. 258.

Cantero, G., Arbelaiz, A., Llano-Ponte, R. & Mondragon, I., 2003. Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites. *Composites Science and Technology,* 63(9), p. 1247–1254.

Carman, P. C., 1956. *Flow of gases through porous media,* London: s.n.

Cazaux, G. et al., 2015. *Permeability enhancement with different glass fiber quasi-UD structure arrangements for RTM-TP Process.* Copenhagen. Denmark, ICCM 20.

Cazaux, G. et al., 2014. *Design of a quasi-unidirectional fabric suitable for rtm method with a high fluidity thermoplastic : longitudinal permeability and microstructure.* Enschede - The Netherlands, FCPM 12.

Chaua, T., Bruckarda, W., Koha, P. & Nguyen, A., 2009. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. *Advances in Colloid and Interface Science,* 150(2), pp. 106-115.

Chinesta, F., Ammar, A., Leygue, A. & Keunings, R., 2011. An overview of the proper generalized decomposition with applications in computational rheology. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics,* 166(11), p. 578–592.

Constantinou, L. & Gani, R., 1994. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *AIChE J.,* 40(10), p. 1697–1710.

Darcy, H., 1856. *Les fontaines publiques de la Ville de Dijon. Libraire des Corps Imperiaux des Ponts et Chausses et des Mines,* Paris: s.n.

de Gennes, P., 1984. *C. R. Acad. Sc. Ser. II,* p. 111.

de Gennes, P.-G., Brochard-Wyart, F. & Quéré, D., 2002. *Gouttes, bulles, perles et ondes.* coll. « Echelles » éd. s.l.:Belin.

de Gennes, P. G., 1985. Wetting: statics and dynamics. *Rev.Mod.Phys.*, Volume 3, pp. 827-863.

de Ruijter, 1999. Droplet spreading: partial wetting regime revisited. *Langmuir, 15,* pp. 2209-2216.

de Ruijter, 1997. Contact angle relaxation during the spreading of partially wetting drops. *Langmuir, 13,* pp. 7293-7298.

Dee, G. & Sauer, B., 1995. *Polymer,* Volume 36, p. 1675.

Dee, G. & Sauer, B., 1998. *Advances in Physics,* Volume 47, p. 161.

Delfosse, D., De Cesaris, A., Dransfeld, C. & Rytka, C., 2012. Implantable System With Elastic Components. *US Patent App,* Volume 14, pp. 358-626.

Della Volpe, C., Maniglio, D., Brugnara, M. & Siboni, S., 2004. *J. Colloid Interface Sci.*, p. 434.

Della Volpe, C. & Siboni, S., 1997. Some reflections on acid–base solid surface free energy theories. *Journal of Colloid and Interface Science,* 195(1), pp. 121-136.

Demarquette, N., da Silva, F., Brandi, S. & Gouvea, D., 2000. *Polym. Eng. Sci.*

Demirel, T. B. V. E., 1956. Communications de la Faculté des Scienses de l'Université d'Ankara. *Tome VII éd. Ankara Série B Chimie.*

Derjaguin, B., Churaev, N. & Muller, V., 1987. Surface Forces. *Consultant Bureau,* Volume New York.

Dessenberger, C. L. & Tucker, R. B., 1994. Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing, chapter "Governing equations for flow and heat transfer in stationary fiber beds. *Elsevier Science Publishers.*

Dettre, R. & Johnson, R. J., 1967. *J. Coll. Interface Sci.,* Volume 31, p. 568.

Dettre, R. & Johnson, R. J., 1969. *J. Coll. Interface Sci.,* Volume 31, p. 568.

Dodge, F., 1988. The spreading of liquid droplets on solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science,* pp. 121-155.

Duchemin, L., Lister, J. R. & Lange, U., 2005. Static shapes of levitated viscous drops. *J. Fluid Mech.,* Volume 533, pp. 161-170.

Dupré, A., 1869. *Théorie mécanique de la chaleur.* Paris: Gauthier-Villars.

Eötvös, L., 1886. *L.Ann.Physik.,* Issue 27, p. 448.

Fanchi, J. R., 1990. Calculation of Parachors for Compositional Simulation: An Update. *Society of Petroleum Engineers,* 5(3).

Faraj, J., Bailleul, J.-L., Delaunay, D. & Boyard, N., 2016. *Analyse thermocinétique de la cristallisation en milieu confiné d'un composite à base d'une résine thermoplastique (Polyamide 6,6),* Nantes: LTN - Polytech Nantes.

Faraj, J., Bailleul, J.-L., Delaunay, D. & Boyard, N., 2016. *Analyse thermocinétique de la cristallisation en milieu confiné d'un composite à base d'une résine thermoplastique (polyamide 6-6),* Nantes: LTN - Polytech Nantes.

Faraj, J. et al., 2015. Crystallization kinetics of new low viscosity polyamides 66 for thermoplastic composites processing. *Thermochimica Acta,* Issue 624.

Favaloro, M., 2013. A Comparison of the Environmental Attributes of Thermoplastic vs. Thermoset Composites. *Celanese - Engineered Materials.*

Fery, L., 2013. L'industrie des composites en France. *Industrie & Technologies.*

Flory, P., Orwool, R. & Vrij, A., 1964. *J. Am. Chem. Soc.,* Volume 86, p. 3507.

Fowkes, F. M., 1964. *Eng. Chem.* 56(40).

Fowkes, F. M., 1964. *Adv. Chem.,* Volume 43, p. 99.

Frenkel, J., 1946. Kinetic Theory of Liquids. *Oxford: Oxford University Press.*

Fuentes, C. et al., 2015. Mechanical behaviour and practical adhesion at a bamboo composite interface: Physical adhesion and mechanical interlocking. *Composites Science and Technology,* Volume 109, pp. 40-47.

Gebart, B., 1992. Permeability of Unidirectional Reinforcements for RTM. *Journal of Composite Materials*, 33(26), p. 1100.

Gharagheizi, F., Eslamimanesh, A., Mohammadi, A. H. & Richon, D., 2011. Determination of Parachor of Various Compounds Using an Artificial Neural Network−Group Contribution Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* March.50(9).

Girifalco, L. & Good, R., 1957. *J. Phys. Chem,* Volume 61, p. 904.

Glasstone, S. K. L. e. H. E., 1941. TheTheory of Rate Processes. *New York: McGraw-Hill.*

Good, R. J. & Girifalco, L. A., 1960. *J. Phys. Chem.,* Volume 64, p. 561.

Good, R. J. & Girifalco, L. A., 1964. *Adv. Chem.,* Volume 43, p. 74.

Good, R. & Neumann, A., 1979. *Surface and Colloid Science*, Volume 2.

Gosselin, S. B. & Robitaille, F., 2015. *Characterisation of resin flow and void formation in RFI.* Copenhagen, 20th International Conference on Composite Materials.

Griffin, P. et al., 1995. The effect of reinforcement architecture on the long-range flow in fibrous reinforcements. *Composites Manufacturing,* Volume 6, p. 221–235.

Grigoriev, I. & Meilikhov, E., 1996. *Handbook of Physical Quantities.* Anglais - 0849328616 éd. s.l.:CRC Press.

Grundke, K. & Augsburg, A., 2000. *J. Adhsn. Sci. Tech.,* Volume 14, p. 765.

Guéroult, S., 2012. *Analyse expérimentale de la saturation des milieux fibreux à double échelle de pores : application à la mise en oeuvre des matériaux composites par procédé RTM,* Le Havre: Université du Havre.

Guéroult, S., 2012. *Analyse expérimentale de la saturation des milieux fibreux à double échelle de pores : application à la mise en oeuvre des matériaux composites par procédé RTM,* Le Havre: Université du Havre.

Guggenheim, E., 1945. The Principle of Corresponding States. *J. Chem. Phys.,* 13(7), pp. 253-261.

Guilleminot, J., Soize, C., Kondo, D. & Binetruy, C., 2009. *Probabilistic modeling of the elasticity tensor random field at the mesoscale of reinforced composites. IACM International Association on Computational Mechanics.* Columbus, Ohio, United States, 10th U. S. National Congress on Computational Mechanics.

Hála, E., Pick, J., Fried, V. & Vilim, O., 1967. *Vapour–Liquid Equilibrium.* 2nd English Edition éd. Headington Hill Hall, Oxford: Pergamon Press Ltd.

Hall, C. W., 2000. Laws and Models: Science, Engineering and Technology. *Boca Raton, CRC Press,* p. 524.

Hamdan, M., Kamel, M. & Siyyam, H., 2014. A Permeability Function for Brinkman's Equation. *Proceedings of the 11th WSEAS Int. Conf. on Mathematical methods, computational techniques and intelligent systems,* pp. 198-205.

Hansen, C. M. & Skaarup, K., 1967. *J. Paint Technol,* Issue 39, p. 551.

Hansen, F. K., 2004. *The Measurement of Surface Energy of Polymers by Means of Contact Angles of Liquids on Solid Surfaces,* s.l.: University of Oslo.

Harlacher, E. A. & Braun, W. G., 1970. A Four-Parameter Extension of the Theorem of Corresponding. *Process Design and Development,* Volume 9, pp. 479-483.

Haynes, W. M., 2015-2016. *96th EditionCRC Handbook of Chemistry and Physics.* s.l.:s.n.

Heine, D. R., Grest, G. S. & Webb, E. B., 2003. Spreading dynamics of polymer nanodroplets. *Phys.Rev.E.*, Issue 68, pp. 1-10.

Hejda, F., Sola, P. & Kousal, R. J., 2010. Surface Free Energy Determination by Contact Angle Measurements – A Comparison of Various Approaches. *WDS'10 Proceedings of Contributed Papers,* Issue 3, pp. 25-30.

Herakovich, C. T., 1998. Mechanics of fibrous composites. *Wiley.*

Hernandez, D. A. & Dominguez, H., 2014. Structure of perfluoroalkane fluids at the liquid-vapor interface: a molecular dynamics study. *Revista Mexicana de Fisica,* 60(331-335).

Hobin, T. P., 1972. Surface Tension in Relation to Cohesive Energy with Particular Reference to Hydrocarbon Polymers. *The Journal of Adhesion,* 3(3), pp. 237-247.

Hoes K., D. D. S. H. P. R. L. S., 2004. Study of nesting induced scatter of permeability values in layered reinforcement fabrics. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing,* 12(35), pp. 1407-1418.

Hoes, K. et al., 2004. Study of nesting induced scatter of permeability values in layered reinforcement fabrics. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing,* 12(35), pp. 1407-1418.

Hoffman, R., 1975. *J. Colloid Interf. Sci*, p. 228.

Hoffman, R., 1975. A study of the advancing interface : I. Interface shape in liquid-gas systems. *Journal of Colloid and Interface Science,* Volume 50, pp. 228-241.

Hu, H. & Joseph, D., 1994. Evolution of a Liquid Drop in a spinning Drop Tensiometer. *J. Colloid Interface Sci.*, 162(2), p. 331–339.

Hwang, W. & Advani, S., 2010. Numerical simulations of Stokes-Brinkman equations for permeability prediction of dual scale fibrous porous media. *Physics of Fluids,* 22(11).

Jasper, J. J., 1972. The surface tension of pure liquid Compounds. *J.Phys.Chem.Ref.Data,* 1(4), pp. 841-1009.

Joback, K. & Reid, R., 1987. Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. *Chem. Eng. Commun.*, Volume 57, p. 233–243.

Joud, J. & Barthés-Labrouss, M., 2015. *Physico-chimie des surfaces et acido-basicité.* Collection Science des matériaux dirigée éd. Grenoble: ISTE Editions.

Jurin, J., 1718. An account of some experiments shown before the Royal Society; with an enquiry An account of some experiments shown before the Royal Society; with an enquiry. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, Volume 30, p. 739–747.

Kan, C. W. & Yuen, C. W. M., 2011. Effect of atmospheric pressure plasma treatment on wettability and dryability of synthetic textile fibres. *Sur.Coat.Tech.*, pp. 1-4.

Kavehpour, P. & MohammadKarim, A., 2014. Laws of spreading: why Tanner, Hoffman, Voinov, Cox and de Gennes were wrong, generally speaking. *67th Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics,* 59(20).

Kawanishi, T., Seimiya, T. & Sasaki, T., 1969. Some remarks on surface tension measurements by the Wilhelmy method using a tilted or a roughened plate. *AUSTRALIAN JOURNAL OF CHEMISTRY*, Volume 22, pp. 2247-2248.

Kayser, W. V., 1976. Temperature dependence of the surface tension of water in contact with its saturated vapor. *Journal of Colloid and Interface Science,* 56(3), p. 622–627.

Kwok, D. & Neumann, A., 1999. *Adv Colloid Interface Sci,* 167(81).

Labat, L., 2001. *Thèse de doctorat: Etude des défauts de type vide pour la maitrise du procédé RTM.* Le Havre: Université du Havre.

Laine, B., 2008. *Influence des déformations d'un renfort fibreux sur sa perméabilité: modélisations et expériences,* Paris: ONERA.

Lamure, A., 2013. *Adhesion et adherence des materiaux - Mécanismes d'adhésion.* s.l.:INP ENSIACET.

Le Grand, D. G. & Gaines, G., 1969. *J.Col.Inter.Sci.*, Issue 31, p. 162.

Lebel-Lavacry, A., 2012. *Thèse de doctorat: Modélisation et simulation de la saturation en milieux fibreux a double échelle de pores pour la mise en oeuvre de matériaux composites par procédé RTM.* s.l.:Université du Havre.

Lebel-Lavacry, A. et al., 2012. Modeling and Simulation of Void Formation During the Resin Transfer Molding Process. *Advanced Composite Materials and Processing,* 3(ESDA2012-82722), pp. 83-91.

Leclerc, J. & Ruiz, E., 2008. Porosity reduction using optimized flow velocity in Resin Transfer Molding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* 39(12), pp. 1859-1868.

Léger, N. et al., 1988. Spreading of non volatile liquids on smooth solid surfaces : role of long range forces. *Revue Phys. Appl.,* Volume 23, pp. 1047-1054.

Lemaitre, J.-L. & Chaboche, J.-L., 1988. Mécanique des matériaux solides. *Dunod Paris*.

Lewis, G. N. & Randall, M., 1923. Thermodynamics and the free energy of chemical substances. *McGraw-Hill Book Company Inc.*

Lide, D. R., 2008. *Handbook of chemistry and physics,* Volume 9-50, p. 2736.

Li, D. & Neumann, A., 1992. *J Colloid Interface Sci*, 190(148).

Lugo, J., Advani, S. & Simacek, P., 2012. *Analytic Method to Estimate Multiple Permeability Components from a Single Rectilinear Experiment in Liquid Molding Processes,* Auckland: FPCM-11.

Luisier, A., Bourban, P.-E. & Manson, J.-A., 2001. *Applied Polymer Science*, Volume 81, pp. 963-972.

Lunkenheimer, K. & Wantke, K., 1978. On the applicability of the du Nouy (ring) tensiometer method for the determination of surface tensions of surfactant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 66(3), pp. 579-581.

Lydersen, A., 1955. *Estimation of Critical Properties of Organic Compounds.* Eng. Exp. Stn. Rep. éd. Madison, Wisconsin: University of Wisconsin College Engineering.

Macleod, D. B., 1923. On a relation between surface tension and density. *Trans. Faraday Soc.*, Volume 19, pp. 38-41.

Macy, R., 1935. Surface tension by the ring method. Applicability of the du Nouy apparatus. *J. Chem. Educ.*, p. 573.

Marangoni, C. G. M., 1871. *Ann. Phys.*, Volume 143, p. 377.

Massey, B. S., 1986. *Measures in science and engineering: their expression, relation and interpretation.* Ellis Horwood Limited éd. Chichester: s.n.

Meissnerr, H. P. & Redding, E. P., 1942. *End. Eng. Chem.*, Volume 34, p. 521.

Merle, A., 2005. *Interaction d'une bulle sphérique avec un écoulement turbulent ou tourbillonnaire.* Montréal: Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse - IMFT (Toulouse, France).

Michaud, V. & Mortensen, A., 2001. Infilitration processing of fiber reinforced composites governing phenomena.. *Composites: Part A.*, Volume 32, pp. 981-996.

Michaud, V., Nordlund, M., Lundström, T. & Manson, J. E., 2007. *Capillary Phenomena in liquid composite Moulding.* Japan, 16th international conference on composite materials.

Mittal, K., 2000. *Acid-base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology.* Utrecht - Boston - Tokyo: VSP BV.

Modaressi, H. & Garnier, G., 2002. Mechanism of Wetting and Absorption of Water Droplets. *Langmuir*, Volume 18.

Moreira, J. C., Demarquette, N. A., Renato, Kamal, R., 2003. Influência da temperatura, da massa molar e da distribuição de massa molar na tensão superficial de PS, PP e PE: experimento e teoria. *Polímeros*, 13(1).

Moreira, J. & Demarquette, N., 2001. Influence of Temperature, Molecular Weight and Molecular Weight Dispersity on The Surface Tension of PS, PP and PEI Experimental. *J.App.Polym.Sci.*, 8(82), pp. 1907-1920.

Morra, M., Occhielo, E. & Garbassi, F., 1989. *Prog. in Surf. Sci.*, p. 79.

Nardin, M., 2011. *formation KRUSS.* s.l., s.n.

Nardin, M. & Schultz, J., 1990. Considérations sur l'adsorption de n-alcanes et de perfluoroalcanes à la surface de polymères de même structure chimique. *J.Chim.Phys.*, Volume 87, pp. 539-554.

Nardin, M. & Ward, I., 1987. Influence of surface treatment on adhesion of polyethylene fibres. *Materials Science and Technology*, 3(10), pp. 814-826.

Navier, C. L. M. H., 1822. Memoire sur les lois du mouvement des fluides. *Mem. Acad. Sci. Inst. France*, Volume 6, pp. 389-440.

Ndiaye, P., 2001. *Du nylon et des bombes : Du Pont de Nemours, le marché et l'État américain.* « Histoire et société / Cultures américaines » éd. Paris: Belin.

Ness, K. & Van, E., 1992. *Polym. Eng. Sci.*, Volume 32, p. 122.

Nguyen, V. H., Lagardère, M., Cosson, B. & Park, C. H., 2015. Experimental analysis of flow behavior in the flax fiber reinforcement with double scale porosity. *FPCM 12 - Twente*.

Omenyi, S., Neumann, A. & van Oss, C., 1981. *J. App. Phys.*, Volume 52, p. 789.

Owens, D. K. & Wendt, R., 1969. Estimation of the surface free energy of polymers. *J.Appl.Polymer Science*, Volume 13, pp. 1741-1747.

Palanikumara, K., Karunamoorthy, L. & Karthikeyanc, R., 2006. Assessment of factors influencing surface roughness on the machining of glass fiber-reinforced polymer composites. *Materials & Design*, 27(10), p. 862–871.

Palit, S., 1956. Thermodynamic Interpretation of the Eötvös Constant. *Nature*, Volume 177, p. 1180.

Palmer, S., 1976. The effect of temperature on surface tension. *Physics Education*, 11(2).

Park, H. C. B., Tzoganakis, C., Tan, K. H. & Chen, 2006. Surface Tension Measurement of Polystyrene Melts in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind.Eng.Chem.Res.*, Issue 45, pp. 1650-1658.

Park, S.-J. & Jin, J.-S., 2001. Effect of Silane Coupling Agent on Interphase and Performance of Glass Fibers/Unsaturated Polyester Composites. *Journal of Colloid and Interface Science*, p. 174–179.

Pászli, I. & László, K., 2007. Molar surface energy and Eötvös's law. *Colloid Polym. Sci.*, Volume 285, pp. 1505-1508.

Patel N, R. V. L. L., 1995. Micro scale flow behavior and void formation mechanism during impregnation through a unidirectional stitched fiberglass mat. *Polym Eng Sci*, 35(10), pp. 837-851.

Patel, N., Rohatgi, V. & Lee, L., 1996. Modeling of void formation and removal in liquid composite molding, part II: model development. *Polym Compos*, Volume 17, pp. 104-114.

Patterson, D. & Rastogi, A., 1970. *J. Phys. Chem.*, Volume 74, p. 1067.

Poser, C. .. & Sanchez, I. C., 1979. Surface Tension Theory of Pure Liquids and Polymer Melts. *J.Col.Int.Sci.*, 3(69), pp. 539-548.

Pucci, M. F., Liotier, P. & Drapier, S., 2015. Capillary wicking in a fibrous reinforcement - Orthotropic issues to determine the capillary pressure components. *Composites part A Applied science and manufacturing*.

Queimada, A., Marruchoa, I. M. & Coutinho, J., 2001. Surface tension of pure heavy n-alkanes: a corresponding states approach. *Fluid Phase Equilibria,* Volume 183-184.

Ramezani-Dana, H., Gomina, M., Bréard, J. & Orange, G., 2016. Mechanical behaviour of glass fiber weaven UD/high fluidity PA-based polymers for automotive applications. *Easaform.*

Ramsay, W. S. L., 1893. *J.Chem.Soc. A*, Issue 184, p. 647.

Rathnam, M., 2009. Density, Viscosity, and Speed of Sound of (Methyl Benzoate + Cyclohexane), (Methyl Benzoate + n-Hexane), (Methyl Benzoate + Heptane), and (Methyl Benzoate + Octane) at Temperatures of (303.15, 308.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(3), pp. 1354-1358.

Re, C., 2012. *Composites à fibres longues de lin: Evaluation de procédés par infiltration,* Le Havre: Université du Havre: LOMC.

Reid, R., Prausnitz, J. & Polling, B., 1988. The Properties of Gases and Liquids. *McGraw-Hill - New York.*

Richards, T. W. & Carver, E. K., 1921. A critical study of the capillary rise method of determining surface tension, with data for water, benzene, toluene, chloroform, carbon tetrachloride, ether and dimethyl aniline. *J. Am. Chem. Soc.*, 43(4), pp. 827–847.

Rivoal, F., 2000. *Interactions dipolaires et forces de Van der Waals,* Bordeaux: Lycée Saint Louis.

Roe, R., 1966. *Proc. Nat. Acad. Sci.,* Volume 56, p. 819.

Roe, R., 1968. *J.Phys.Chem.,* Volume 72.

Roe, R. J., 1968. *J. Phys. Chem.*, Volume 72, p. 2013.

Romero-Martinez, A., Trejo, A. & Murrieta-Guevara, F., 2000. Surface tension of isomers of pure hydrocarbons: a method for estimation and prediction. *Fluid Phase Equilibria,* Volume 171, pp. 1-10.

Rullison, C., 1999. *Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis,* Hamburg: Kruss.

Rullison, C., 2011. *Formation KRUSS, dispersive forces, surface free energy and wettability.* s.l., s.n.

Salençon, J., 1983. Viscoélasticité. *Presses Ponts et chaussées Paris*.

Sauer, B. B. & Dee, G. T., 2002. Surface Tension and Melt Cohesive Energy Density of Polymer Melts including High Melting and High Glass Transition Polymers. *Macromolecules,* Issue 35, pp. 7024-7030.

Sauer, B. B. & Dee, G. T., 2002. Surface Tension and Melt Cohesive Energy Density of Polymer Melts including High Melting and High Glass Transition Polymers. *Macromolecules,* pp. 7024-7030.

Schmitt, E., Koerper, J., Schultz, E. & Papirer, 1988. Characterization, by inverse gas chromatography, of the surface properties of calcium carbonate before and after treatment with stearic acid. *Originals Chromatographia,* 25(9), pp. 786-790.

Schultz, J., Lavielle, L. & Martin, C., 1989. *Inverse Gas Chromatography.* D.R. Lloyd, T.C. Ward & P.H. Schreiber éd. s.l.:ACS Symp. Series.

Sénécot, J., 2002. *Etude de l'imprégnation capillaire de tissus de verre.* Thèse de doctorat éd. Mulhouse: Université de Haute Alsace.

Sharma, K. & Sharma, L. K., 1977. *A Textbook Of Physical Chemistry.* Fourth Revised Edition éd. New Delhi: Vikas Publishing House.

Silberzan, P. & Léger, L., 1992. Spreading of High Molecular Weight Polymer Melts on High-Energy Surfaces. *Macromolecules,* Issue 25, pp. 1267-1271.

Sinem, H., Wurtzel, E. B., Simacek, P. & Advani, S., 2012. *Effect Of Fiber Orientation On The Through-Thickness Permeability Of Unidirectional Fabrics,* Baltimore MD: SAMPE 2012 Proceedings.

Singh Virk, A., Hall, W. & Summerscales, J., 2014. Microstructural Characterisation of Jute/Epoxy Quasi-Unidirectional Composites. *Applied Composite Materials,* 21(6), pp. 885-903.

Sinnott, R., 1983. *Chemical Engineering.* 2 éd. Swansea: Pergamon Press.

Somé, S. et al., 2015. Modeling of the thermal contact resistance time evolution at polymer-mold interface during injection molding: Effect of polymers solidification. *Applied Thermal Engineering.*

Song, B. & Springer, J., 1996. Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop. *J.Collo.Inter.Sci.*, Issue 184, p. 64–76.

Song, B. & Springer, J., 1996. Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop. *J.Collo.Inter.Sci.*, Issue 184, p. 77–91.

Spelt, J. K. & Neumann, A. W., 1987. Solid surface tension: the equation of state approach and the theory of surface tension components. Theoretical and conceptual considerations. *Langmuir*, 4(3), p. 588–591.

Starostina, I. A., Stoyanov, O. V. & Deberdeev, R. Y., 2014. *Polymer Surfaces and Interfaces - Acid-Base Interactions and Adhesion in Polymer-Metal Systems.* s.l.:Apple Academic Press.

Starov, V. M., Velarde, M. G. & Radke, C. J., 2007. *Wetting and Spreading Dynamics.* Surfactant science series 138 éd. Loughborough, UK: CRC Press.

Stevens, P. S., 1976. *Les Formes dans la Nature.* « Science ouverte » éd. s.l.:s.n.

Ström, G., 1987. *J. Colloid Interf. Sci.*, Volume 119, p. 352.

Studer, J. & Dransfeld, C., 2015. Imprégnation thermoplastique directe de renforts en fibres de carbone à travers d'un procédé de moulage par injection. *Comptes Rendus des JNC 19 – Lyon*, Juin.

Sugden, S., 1924. A relation between surface tension, density, and chemical composition. *J. Chem. Soc., Trans.*, Volume 125, pp. 1177-89.

Tabrizy, V. A., 2014. Investigation of Enhanced Oil Recovery Using Dimensionless Groups in Wettability Modified Chalk and Sandstone Rocks. *Journal of Petroleum Engineering*, p. 16.

Talreja, M., Kusaka, I. & Tomasko, D. L., 2012. Analyzing surface tension in higher alkanes and their CO2 mixtures. *Fluid.Pha.Equili.*, 14(319), p. 67–76.

Tanner, L., 1979. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, Volume 12, pp. 1473-1484.

Teinturier, S., 2015. *Mise en œuvre de matériaux hybrides à fibres de lin par induction et propriétés induites : Étude de la mouillabilité et de l'imprégnation.* Le Havre: Université du Havre.

Terzaghi, K., 1943. Theoretical Soil Mechanics. *John Wiley and Sons, New York.*

Thielmann, F. & Butler, D., 2000. *Determination of the dispersive surface energy of Paracetamol by pulse inverse gas chromatography at infinite dilution,* s.l.: ©Surface Measurement Systems Ltd,.

Thomason, J. L., 2012. *Glass Fibre Sizings : A Review of the Scientific Literature.* s.l.:J. L. Thomason.

Tomasetti, E., Rouxhet, P. & Legras, R., 1998. Viscoelasticbehaviourofpolymersurfaceduring wetting and dewetting processes. *Langmuir 14,* p. 3435–3439.

Tran, L. et al., 2013. Understanding the interfacial compatibility and adhesion of natural coir fibre thermoplastic composites. *Composites Science and Technology,* Issue 80, pp. 23-30.

Tran, T., Comas-Cardona, S., Abriak, N.-E. & Binetruy, C., 2010. Unified microporomechanical approach for mechanical behavior and permeability of misaligned unidirectional fiber reinforcement. *Composites Science and Technology,* 70(9), p. 1410–1418.

van den Broek d'Obrenan, G., 2011. *Adaptation du procede RTM (moulage par transfert de resine) a la mise en œuvre de materiaux composites a matrice thermoplastique.* Thèse sur les : Matériaux Polymères et Composites éd. Lyon: École Doctorale : Matériaux de Lyon.

Van Lochem, J. et al., 1996. *Recycling of thermoplastic composites,* Arnhem, the Netherlands: KEMA Nederland B. V.

Van Oss, C., Ju, L., Good, R. & Chaudhury, M., 1989. *J. Colloid Interface Sci.,* 128(2).

Van Oss, C. J. v., 2006. *Interfacial Forces in Aqueous Media.* s.l.:CRC Press.

van Rijswijk, K. & Bersee, H., 2007. Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites – An overview. *Composites: Part A,* Volume 38, pp. 666-681.

Vargaftik, N., Volkov, B. & Voljak, L., 1983. International Tables of the Surface Tension of Water. *J.Phys.Chem.Ref.Data,* 12(3).

Verrey, J., Michaud, V. & Manson, J.-A., 2003. Processing of complex parts with thermoplastic RTM Techniques. *24th International SAMPE Conference, Paris,* Avril, pp. 553-561.

Verrey, J., Michaud, V. & Manson, J.-A., 2006. Dynamic capillary effect in liquid composite moulding with non-crimp fabrics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* Volume 37, pp. 92-102.

Verrey, J., Wakeman, M. D., Michaud, V. & Månson, J. A. E., 2006. Manufacturing cost comparison of thermoplastic and thermoset rtm for an automotive floor pan. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* 1(37), pp. 9-22.

Vogel, A. I., 1948. Physical properties and chemical constitution. Part XX. Aliphatic alcohols and acids. *J. Chem. Soc.,* pp. 1814-1819.

Voinov, O., 1976. Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dyn,* Issue 11, pp. 714-721.

Warnet, L. L., 2000. *On the effect of residual stresses on the transverse cracking.* Cambrai, Frankrijk: PhD-Thesis, University of Twente, The Netherlands.

Washburn, E., 1921. *Phys. Rev.*, Issue 17, p. 374.

Wei, H., Thompson, R., Park, C. & Chen, P., 2010. Surface tension of high density polyethylene (HDPE) in supercritical nitrogen: Effect of polymer crystallization. *Physicochem.Eng.Aspects*, Issue 354, pp. 347-352.

Weinaug, C. .. F. & Katz, D. L., 1943. Surface tensions of methane propane mixtures. *Ind.Eng.Chem.*, 35(2), pp. 239-246.

Wendt, D. O. a. R., 1969. *J. App. Polym. Sci.*, Volume 13, pp. 1741.

Wudy, K., Drummer, D. & Drexler, M., 2014. Characterization of Polymer Materials and Powders for Selective Laser Melting. *Proceedings of PPS-29,* pp. 702-707.

Wulf, M. et al., 1999. Simultaneous Determination of Surface Tension and Density of Polymer Melts Using Axisymmetric Drop Shape Analysis. *Jour.Col.Inter.Sci.*, Issue 210, pp. 172-181.

Wu, N., Dai, J. & Micale, F., 1999. Dynamic Surface Tension Measurement with a Dynamic Wilhelmy Plate Technique. *J Colloid Interface Sci*, 215(2), pp. 258-269.

Wu, S., 1973. *J.Adhesion,* Volume 5, pp. 39-55.

Wu, S., 1982. *Polymer Interface and Adhesion,* Volume Marcel Dekker, New York, NY, p. 87.

Wu, S., 1982. Polymer Interface and Adhesion. *Marcel Dekker,* pp. 142-146.

Wu, S. J., 1974. *Macromol.Sci.*, Issue 10, p. 1.

Yeager, M., Hwang, W. R. & Advani, S. G., 2016. Prediction of Capillary pressure for resin flow between fibers. *Composites Science and Technology,* Volume 126, pp. 130-138.

Young, T., 1805. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos.Trans.Rev.Soc.Lond*, Volume 95, pp. 65-87.

Żenkiewicz, M., 2007. Methods for the calculation of surface. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering,* 24(1), pp. 137-145.

Zhang, F., Comas-Cardona, S. & Binetruy, C., 2012. Statistical modeling of in-plane permeability of non-woven random fibrous reinforcement. *Composites Science and Technology*, 72(12), p. 1368–1379.

Zhaoa, G., Wanga, T. & Wang, Q., 2012. Studies on wettability, mechanical and tribological properties of the polyurethane composites filled with talc. *Applied Surface Science*, 258(8), p. 3557–3564.

Zisman, W., 1964. in contact angle wettability and adhesion. *Chemical.series*, Volume 43.

Zuo, Y.-X. & Erling, S. H., 1997. Corresponding-States and Parachor Models for the Calculation of Interfacial Tensions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75(6), pp. 1130-37.

Résumé

Les travaux présentés sont une contribution à l'élaboration de composites à matrices thermoplastiques (TP) par un procédé de type Liquid Composite Molding non réactif pour l'industrie automobile.
La thèse a été effectuée dans le cadre du projet ANR TAPAS (ThermoplAstic Process for Automotive composite Structure) et s'est focalisée sur la mise en œuvre de plaques composites en renfort continu injectées avec des matrices polyamides 6,6 (PA 6,6) de hautes fluidités par Resin Transfer Molding.
Le premier objectif est porté sur l'optimisation des cadences d'injection à travers l'étude de la perméabilité de préformes unidirectionnelles (UD) en fibres de verre et à hauts modules mécaniques. L'architecture de ces UD a ainsi été modifiée de manière à faciliter les écoulements. La perméabilité des différents tissus a pu être évaluée par un couplage entre des mesures expérimentales et une modélisation analytique basée sur un raisonnement à deux échelles de pores : l'écoulement intra et inter-torons.
Le deuxième objectif sur lequel les travaux de thèse se sont concentrés s'est reposé sur la maitrise de l'état d'imprégnation par le bais d'une étude complète sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface entre la fibre et la matrice à haute température. Plusieurs viscosités et formulations du PA 6,6 ainsi qu'un traitement appliqué sur le verre ont pu être caractérisés et discutés en termes de mouillabilité et d'adhésion.
Enfin, la dernière partie du manuscrit présente les résultats obtenus sur les plaques mises en œuvre par RTM-TP en injection in-plane. Les conditions optimales de fonctionnement ainsi que les aspects de saturation, de santé matière et des propriétés mécaniques sont ensuite présentés et discutés.

Mots clés : Composites thermoplastiques, Procédé RTM-TP HF, Polyamides 6,6 fluides, Phénomènes aux interfaces, Mouillage à chaud, Pression capillaire, Perméabilité, Double échelle de pores, Préformes unidirectionnelles de verre, Saturation.

Abstract

The present work is a contribution to the thermoplastic composites manufacturing by a non-reactive Liquid Composite Molding process for the automotive industry.
The thesis was carried out by the « ANR TAPAS » project (Thermoplastic Process for Automotive Composite Structure) which focused on the elaboration of composite plates reinforced by continuous glass fibers and injected with a high-fluidity polyamide 6,6 (PA 6,6) by Resin Transfer Molding process.
The first goal was focused on increasing injection rates through the study of the in-plane permeability of unidirectional (UD) glass fiber fabrics with high mechanical modulus. Experiments and modelling results showed that the permeability of these UD has been enhanced by modifying specific structural parameters of their architecture. The analytical model developped and used is based on a flow distribution according two different scale of porosity : in and inter-yarns.
The second part of the work was focused on the understanding of phenomenas taking place at the interface created between glass fiber and the matrix during the impregnation step. The wettability and adhesion of molten PA 6,6 dropped on a glass substrate is studied at different processing temperature.
The last part showed the composite plates elaborated by the RTM-TP process. The optimum operating conditions as well as preforms saturation and mechanical properties are also studied and discussed.

Key words : Thermoplastic composites, RTM-TP process, Double-scale porosity approach, High-fluidity polyamids, In-plane permeability, Unidirectionnal glass fiber fabrics, Wettability, Capillary pressure, Saturation