



HAL
open science

Caractérisation de l'interface dans des composites polyamides-6 - viscose haute ténacité obtenus par injection réactive

Baptiste Paul Revol

► **To cite this version:**

Baptiste Paul Revol. Caractérisation de l'interface dans des composites polyamides-6 - viscose haute ténacité obtenus par injection réactive. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2017. Français. NNT : 2017MULH0358 . tel-01731452

HAL Id: tel-01731452

<https://theses.hal.science/tel-01731452>

Submitted on 14 Mar 2018

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.

Université de Haute-Alsace
Ecole doctorale Physique et Chimie-Physique (ED 182)

Institut de Science des Matériaux de Mulhouse
En collaboration avec le Cetim-Cermat

Thèse

Présentée par

Baptiste Paul REVOL

Pour l'obtention du titre de

Docteur en Chimie-Physique

Caractérisation de l'interface dans des composites polyamide-6 –
viscose haute ténacité obtenus par injection réactive

Soutenance publique le 4 Mai 2017 devant le jury composé de

Pr. Christophe BALEY	Université de Bretagne Sud	Rapporteur
Pr. Jean-François GERARD	Université de Lyon	Rapporteur
Pr. Nadia BAHLOULI	Université de Strasbourg	Examineur
Pr. Stéphane DESOBRY	Université de Lorraine	Examineur
Dr. Frédéric RUCH	Cetim-Cermat	Examineur
Pr. Vincent ROUCOULES	Université de Haute-Alsace	Directeur de thèse
Dr. Michel NARDIN	Université de Haute-Alsace	Directeur de thèse

[...] when you gaze long into your Ph.D, the Ph.D also gazes into you.

- Adapté de Nietzsche

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Michel Nardin, pour sa disponibilité et nos discussions scientifiques, voire politiques, tout au long de la thèse. Je remercie aussi Frédéric Ruch, co-directeur de thèse, pour son aide et sa confiance.

Merci aux membres du Cetim-Cermat, pour leur aide dans la mise en œuvre de composites et pour les diverses discussions scientifiques que nous avons pu avoir au long de la thèse. Merci à Dimitri qui m'aura aidé à démarrer la thèse sur de bonnes bases, et à Matthieu qui m'aura aidé à la poursuivre grâce à ses conseils.

Merci, bien évidemment, aux permanents de l'IS2M. Pour leur accueil chaleureux et la gentillesse qui ont bercé mes travaux de thèse, qui auraient été nettement plus complexes sans leur aide. Ainsi, merci à Gautier pour son aide dans la caractérisation mécanique et thermique des matériaux. Merci à Philippe K. pour son aide dans les travaux de mouillabilité. Merci à Cyril, Luc et Julien pour leur aide avec la RMN. Merci à Philippe F. pour les analyses XPS. Merci à Patrick et Cyrille, pour la réalisation de montage expérimentaux spécifiques malgré un cahier des charges exigeant.

Un grand merci à Sylvie, pour son aide dans des domaines variés, ses conseils vestimentaires, et son soutien.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans remercier mes collègues et amis, qui m'ont accompagné durant ces 3 années, en partageant un bureau, des paillasses, des sorbonnes, des produits chimiques, des repas, des pauses, de la bonne humeur, des bonnes adresses, des boissons fermentées à base de céréales, du temps, des passe-temps, et quelques blagues, de temps en temps. La liste de noms est longue mais l'intensité des remerciements ne change pas lorsque le texte s'allonge : Alicia, JB, Sophie, Madeline, Benjamin, Tam, Julie, JN, Philippe, Ludovic, Adrien, JP, Emilie, Pierre, Quentin, Matthieu, Arnaud, Kévin, Georges, Patxi, Qidzhi, Cyril, Nuttapong, Adèle.

La thèse n'est pas un long fleuve tranquille, mais une rivière traversant tour à tour des zones calmes et des rapides, les thésards innocents luttant contre les courants déchaînés. Ainsi, merci à mes parents et mes amis qui m'ont toujours soutenu et maintenu à flot.

TABLE DES MATIERES

Contexte et introduction générale

Chapitre 1 : Etat de l'art

Chapitre 1A, Etat de l'art : Propriétés des renforts et de la matrice

I. De la cellulose vers la viscose	10
I.1. Structure et modification.....	10
I.2. Procédés de transformation de la cellulose	11
I.3. Conclusions	12
II. Viscose haute ténacité	13
II.1. Procédé viscose (haute ténacité).....	13
II.2. Propriétés mécaniques et thermiques	14
II.3. Structure de la viscose	15
II.4. Structure cristalline.....	16
II.5. Effet d'un traitement thermique sur les propriétés.....	18
III. Polyamide-6 obtenu par injection réactive	18
III.1. Structure	18
III.2. Injection réactive T-RTM.....	19
III.3. Taux de conversion et propriétés	20
III.4. Conclusions	20
IV. Composites	21
IV.1. Remplacer le verre par des fibres biosourcées (matrice de polyamide-6)	21
IV.2. Conclusions.....	21

Chapitre 1B, Etat de l'art : Nettoyage et fonctionnalisation de la surface

I. Nettoyage de la surface.....	24
I.1. Nettoyage en phase liquide	24
I.2. Prétraitement plasma	26
II. Traitement de la surface	27
II.1. Traitements principaux des fibres naturelles	28
II.2. Traitement silane	28

Chapitre 1C, Etat de l'art : L'interface au cœur des composites

I. Interface et adhésion.....	33
I.1. Définition	33
I.2. Théorie thermodynamique.....	34
I.3. Théorie de la liaison chimique	38
I.4. Conclusions	39
II. Déchaussement de microgouttes.....	39
II.1. Théorie	39
II.2. Influence des paramètres expérimentaux.....	42
III. Interface dans les composites	43

Chapitre 2 : Caractérisation physico-chimique

Chapitre 2A, Résultats : Matériel & Méthodes

I. Matériel	51
I.1. Viscose haute ténacité.....	51
I.2. Fibres de verre	51
I.3. Polyamide-6 (PA6)	51
I.4. Unité d'injection NCU	52
II. Calcul du diamètre des fibres.....	52

II.1. Calcul théorique.....	52
II.2. Observation longitudinale	52
II.3. Coupe transversale	53
III. Composition chimique.....	53
III.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).....	53
III.2. Spectrométrie de photoélectrons (XPS)	53
IV. Propriétés thermiques	53
V. Propriétés mécaniques.....	54
V.1. Préparation des échantillons et protocole	54
V.2. Contrainte à la rupture : Weibull.....	55
VI. Mouillabilité	57
VI.1. Protocole tensiométrie.....	57
VI.2. Protocole angle de contact.....	58
VI.3. Théorie.....	58
VII. Microscopie électronique à balayage (MEB)	59
VIII. Absorption en eau	59

Chapitre 2B, Résultats : Caractérisation des renforts

I. Propriétés thermiques.....	62
I.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	62
I.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	64
II. Mesure du diamètre des fibres	65
II.1. Coupe transversale et observation longitudinale	66
II.2. Absorption en eau	68
II.3. Mèche et tissu.....	70
II.4. Conclusions	70
III. Propriétés mécaniques.....	71
III.1. Diamètre moyen ou mesures individuelles	71
III.2. Comportement en traction.....	72
III.3. Module de Young et allongement à la rupture	72
III.4. Contrainte à la rupture	74

III.5. Propriétés mécaniques : tissu et mèche de viscose	79
III.6. Conclusions	80
IV. Propriétés de surface	81
IV.1. Mouillabilité.....	81
IV.2. Microscopie électronique à balayage.....	82
IV.3. Conclusion	83
V. Composition chimique	83
V.1. Spectroscopie infrarouge	84
V.2. Spectrométrie de photoélectrons (XPS).....	87
V.3. Mèche et tissu de viscose : composition chimique.....	93
V.4. Conclusions.....	95

Chapitre 2C, Résultats : Caractérisation de la matrice

I. Analyse infrarouge.....	98
II. Propriétés thermiques.....	100
II.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	100
II.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	102
III. Propriétés de surface	103
III.1. Mouillabilité	103
III.2. Propriétés mécaniques	105

Chapitre 3 : Fonctionnalisation et interface

Chapitre 3A, Résultats : Matériel & Méthodes

I. Matériel	115
II. Méthodes.....	115
II.1. Traitements de surface	115
II.2. Mesure de l'angle de contact	116

II.3. Préparation et déchaussement de microgouttes	117
II.4. Analyses thermiques.....	120
II.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	120
II.6. Spectroscopie de photoélectrons (XPS).....	123
II.7. Spectrométrie infrarouge (FTIR).....	124

Chapitre 3B, Résultats : Nettoyage et fonctionnalisation

I. Les traitements de nettoyage.....	126
I.1. Nettoyage de la mèche de viscose en phase liquide.....	126
I.2. Nettoyage de la mèche par traitement plasma.....	128
I. 3. Nettoyage du tissu	130
I.4. Conclusions	131
II. Nettoyage par plasma oxygène.....	131
II.1. Propriétés mécaniques	131
II.2. Propriétés de surface.....	134
II.3. Conclusions	136
III. Nettoyage et traitement.....	136
III.1. Réponses du plan d'expérience : quantité de silane et taux de conversion ..	137
III.2. Plan d'expérience.....	139
III.3. Etude des coefficients : quantité de silane.....	143
III.4. Etude des coefficients : taux de conversion	145
III.5. Conclusions	147
IV. Analyses complémentaires	148
IV.1. Spectroscopie de photoélectrons (XPS)	148
IV.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	150
IV.3. Conclusions.....	153

Chapitre 3C, Résultats : Essais micromécaniques

I. Nouvelle méthode de préparation des échantillons.....	156
I.1. Limites de la méthode « traditionnelle ».....	156

I.2. Conclusions	158
II. Mouillage avec le mélange réactionnel.....	158
II.1. Forme des microgouttes.....	159
II.2. Vérification de la nature des microgouttes	160
II.3. Taux de conversion	164
II.4. Conclusions	165
III. Angle de contact.....	165
III.1. Mouillage avec le mélange réactionnel.....	165
III.2. Fusion du PA6, caprolactame cristallisé et mélange réactionnel cristallisé..	165
III.3. Conclusions	167
IV. Test de déchaussement	168
IV.1. Résultats	168
IV.2. Discussion	170
IV.3. Conclusions.....	173

Chapitre 4 : Composites

Chapitre 4A, Résultats : Matériel & Méthodes

I. Matériel.....	181
II. Méthodes.....	181
II.1. Injection réactive	181
II.2. Coupe transversale des composites	181
III.3. Flexion 3 points en appuis rapprochés	182

Chapitre 4B, Résultats : Mise en œuvre de composites

I. Polyamide-6 renforcé fibres de verre	184
II. Polyamide-6 renforcé viscosse haute ténacité.....	186
II.1. Etat de surface	186

II.2. Absorption du mélange réactionnel	188
III. Flexion 3 points appuis rapprochés.....	190
III.1. composites et mise en œuvre	191
III.2. Injection en moule fermé	192
III. 3. Injection en moule ouvert	194
III.4. Conclusions	196

Conclusions et perspectives

Références

Annexes

Contexte et introduction générale

Les matériaux composites sont constitués de deux éléments distincts, une matrice, et un renfort solide. Lors d'une mise à l'effort du matériau, la contrainte est transférée depuis la matrice vers le renfort afin d'améliorer les propriétés de l'ensemble. Ces types de matériaux commencent à remplacer le métal dans un certain nombre d'applications et leur introduction dans les pièces techniques progresse régulièrement. Les propriétés finales d'un composite sont fortement dépendantes des deux constituants qui le composent, la fibre et la matrice, mais aussi de l'interface entre ces deux matériaux. L'interface, définie comme la zone de contact entre deux constituants non miscibles joue un rôle clé dans les composites et, même si son rôle est désormais reconnu (pour la transmission de contraintes par exemple), elle reste complexe à observer et ses propriétés difficiles à quantifier.

Les composites à base de matrice thermodurcissable (*i.e.* mise en forme irréversible) sont actuellement dominants sur le marché, mais doivent répondre à des règles environnementales de plus en plus exigeantes (recyclabilité, gestion des déchets, ...) et possèdent des temps de mise en œuvre relativement longs. Ces inconvénients favorisent ainsi l'utilisation et le développement de composites à base de polymères thermoplastiques (*i.e.* mise en forme réversible). Leurs conditions de mise en œuvre sont plus propres, ils présentent une capacité de recyclage bien supérieure à celle de leurs homologues thermodurcissables.

Les composites peuvent être mis en œuvre par de nombreuses techniques comme le moulage par infusion, le moulage par projection ou encore l'enroulement filamentaire. Un procédé innovant de mise en œuvre adapté aux thermoplastiques est l'injection RTM (Resin Transfer Molding) par voie réactive. Un mélange réactionnel complexe (monomère, activateur et catalyseur) est injecté dans un moule chaud pour provoquer une réaction de polymérisation, qui aboutira à la synthèse d'un polymère thermoplastique semi-cristallin. Ce procédé est pour l'instant peu étudié, et nombre de questions restent à approfondir.

C'est dans ce contexte que s'est déroulée cette thèse, financée par le Cetim-Cermat dans le cadre d'une bourse CIFRE. Actuellement, des fibres de verre sont utilisées en tant que renforts dans des composites à base de polyamide-6, un thermoplastique. Toutefois, dans une problématique de développement durable, il est envisagé de remplacer ces fibres par des

fibres biosourcées de viscose haute ténacité (*i.e.* cellulose régénérée) dont la structure est très proche de celle de la cellulose. L'objectif de ce projet est la compréhension des mécanismes se produisant à l'interface viscose haute ténacité / polyamide-6 afin de permettre la mise en œuvre et l'optimisation d'un composite polyamide-6 renforcé viscose haute ténacité par un procédé d'injection RTM par voie réactive.

Plusieurs défis sont à relever afin d'atteindre cet objectif :

(i) Très peu d'informations sont disponibles sur l'influence que peut avoir la surface cellulosique sur le processus de polymérisation du ϵ -caprolactame (en présence des catalyseurs et activateurs), sur les interactions chimiques (réactivité) ou physico-chimiques qui peuvent être établies à l'interface, et sur les répercussions que peuvent induire de tels phénomènes sur la micromécanique interfaciale et les propriétés finales des matériaux. L'enjeu est alors de limiter l'influence de la surface sur le procédé, si celle-ci s'avère négative.

(ii) Les fibres et la matrice doivent être compatibles. La compatibilité dépend entre autres de l'énergie de surface (mouillabilité) et de l'état de surface (nature chimique) des constituants. C'est pourquoi la fonctionnalisation de la surface cellulosique se présente comme une approche intéressante pour améliorer l'interface fibre – matrice. Il est alors nécessaire d'envisager plusieurs types de traitements et de vérifier leur efficacité.

(iii) C'est grâce à l'interface que les contraintes pourront être efficacement transmises de la matrice vers les fibres. Afin d'être capable de déterminer l'efficacité de cette transmission de propriétés, il est dans un premier temps nécessaire de connaître et maîtriser les propriétés de chaque élément de manière séparée. Il est actuellement difficile d'obtenir une évaluation quantitative des propriétés de l'interface (adhésion, transfert de contraintes, ...) ou d'observer l'interface *in situ*. Même s'il est reconnu que l'interface possède une influence sur les propriétés macroscopiques des composites, cette influence est difficile à quantifier. Le dernier objectif est donc la compréhension des mécanismes d'adhésion à l'interface fibre – matrice dans les composites et leur influence sur les propriétés d'usage des composites résultants.

Afin de répondre à ces problématiques, la thèse est divisée en plusieurs chapitres.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Le premier chapitre correspond à une étude de l'état de l'art qui permettra de traiter des propriétés physico-chimiques des renforts et de la matrice des composites, puis d'envisager les différents traitements de nettoyage et fonctionnalisation de la surface de la viscose haute ténacité. Enfin, l'interface et les techniques de caractérisation de celle-ci seront discutées.

Chapitre 2 : Caractérisation physico-chimique

Dans le second chapitre de la thèse, les propriétés physico-chimiques des fibres de verre, de la viscose haute ténacité et du polyamide-6 sont caractérisées. La connaissance des propriétés surfaciques des renforts et de la matrice permettra alors d'envisager différents traitements de fonctionnalisation de la viscose haute ténacité.

Chapitre 3 : Fonctionnalisation de la surface et étude de l'interface

Le troisième chapitre expose la fonctionnalisation de la surface de la viscose haute ténacité et la caractérisation de l'interface, tout d'abord en présentant les matériels et méthodes spécifiques à ce chapitre, puis en analysant divers types de traitements et enfin en caractérisant l'interface.

Chapitre 4 : Mise en œuvre de composites

Le quatrième chapitre permet de confronter les discussions théoriques des chapitres précédents à la réalité expérimentale *via* la mise en œuvre de composites. Cette étude exploratoire permet de caractériser les premiers composites obtenus afin d'envisager de nouvelles perspectives.

Conclusions et perspectives

Enfin, une discussion finale et les perspectives mises en avant par ce travail de thèse seront détaillées dans la toute dernière partie.

Chapitre I : Etat de l'art

Etat de l'art : introduction générale

Les fibres naturelles en tant que renforts dans les composites ont déjà remplacé les fibres de verre dans quelques cas, notamment dans l'automobile [1,2]. L'un des défauts des fibres naturelles en tant que renfort est pour l'instant la variabilité dans les propriétés des fibres. En effet, celles-ci peuvent dépendre entre autres du lieu de culture et des conditions de culture [3]. Cette variabilité rend difficile la mise en œuvre de composites aux propriétés reproductibles.

Le choix des fibres de cellulose régénérée pour remplacer les fibres de verre est discuté afin de s'assurer que celles-ci sont adaptées à une problématique de transfert de technologie, avec une possibilité de recyclage. L'analyse des propriétés structurelles et surfaciques des fibres permettra d'envisager différents traitements de fonctionnalisation.

L'injection réactive RTM permet la mise en œuvre de composites avec des temps de cycle courts, adaptés par exemple aux problématiques existantes dans le secteur de l'automobile. Toutefois, la complexité des réactions se produisant lors de ce procédé met en avant des problématiques intéressantes telles que l'influence de la surface cellulosique sur la polymérisation ou encore le taux de conversion du polyamide-6 ainsi mis en œuvre. L'étude détaillée de ce procédé devrait permettre d'apporter des réponses théoriques à ces questions en vue de leurs futures confrontations avec la réalité expérimentale.

Enfin, une étude de la littérature sur les composites permettra d'évaluer l'état actuel des connaissances sur l'utilisation de ce type de renfort pour la mise en œuvre de composites à matrice de polyamide-6.

Chapitre 1A : Etat de l'art

Propriétés des renforts et de la matrice

Partie 1A : introduction

La première étape importante avant la réalisation de composites est l'identification du type de renfort pouvant être utilisé. Le renfort doit présenter des propriétés mécaniques intéressantes, c'est-à-dire meilleures que celles de la matrice. Dans le cadre de cette thèse, la matrice est clairement identifiée comme du polyamide-6 obtenu par un procédé d'injection réactive RTM. Dans le cas du renfort, la cellulose régénérée a été identifiée comme le meilleur choix en considérant un futur transfert de technologie, ou une évolution de la technologie vers l'utilisation de fibres naturelles.

La structure et les propriétés de la cellulose régénérée sont en partie corrélées à celles de la cellulose. Ainsi, l'étude de la structure de la cellulose permet de préparer celle de la cellulose régénérée. Diverses fibres artificielles (viscose, lyocell, ...) sont évaluées d'après les possibilités proposées sur le marché afin de déterminer le choix le plus intéressant.

Une fois ce choix effectué, la partie suivante s'attachera à étudier les propriétés de la cellulose régénérée choisie. Par la suite, le procédé d'injection réactive RTM sera détaillé afin d'évaluer en première approche les problèmes pouvant se produire lors de l'ajout d'une surface cellulosique pendant la mise en œuvre.

Enfin, une étude rapide des composites détaillés dans la littérature permettra de vérifier que le remplacement des fibres de verre par des fibres naturelles est une possibilité envisageable.

I. DE LA CELLULOSE VERS LA VISCOSE

Tout au long de l'histoire, la cellulose a présenté un intérêt particulier dans le développement de l'Homme, depuis sa simple utilisation en tant que combustible jusqu'à ses applications en chimie. Décrite en 1838 par le chimiste français Anselme Payen comme un solide fibreux subsistant aux plantes après qu'elles aient subi divers traitements chimiques, cet isomère de l'amidon fut nommé « cellulose » en 1839 dans un rapport de l'académie française sur les travaux de Payen [4]. Les théories et considérations chimiques sur sa structure seront nombreuses et la cellulose sera finalement reconnue en tant que polymère en 1953. Cette découverte fut récompensée par un prix Nobel décerné à Staudinger [5].

Composé organique actuellement le plus présent sur terre, sa modification chimique pour des applications industrielles date de 1870 grâce à l'utilisation d'acide nitrique pour former du nitrate de cellulose. Cette application entraînera une augmentation de l'utilisation de la cellulose jusqu'à la formation de cellulose régénérée par un procédé cupro-ammoniacal. Cette première sera rapidement suivie par le développement d'un autre procédé, le plus utilisé : le procédé viscosse [4]. La cellulose régénérée obtenue par cette voie, ou viscosse, est la forme actuellement la plus produite. Ses propriétés mécaniques sont similaires à celles des fibres synthétiques et les faibles variations dans ses propriétés lui confèrent un avantage par rapport aux fibres naturelles, malgré des procédés d'obtention pouvant parfois être polluants.

I.1. STRUCTURE ET MODIFICATION

La cellulose est un homopolymère composé d'unités de D-anhydroglucose reliées par des liaisons glycosidiques β -(1 \rightarrow 4). Ses deux extrémités possèdent une structure différente : l'une est réductrice et l'autre non réductrice (Figure I.1).

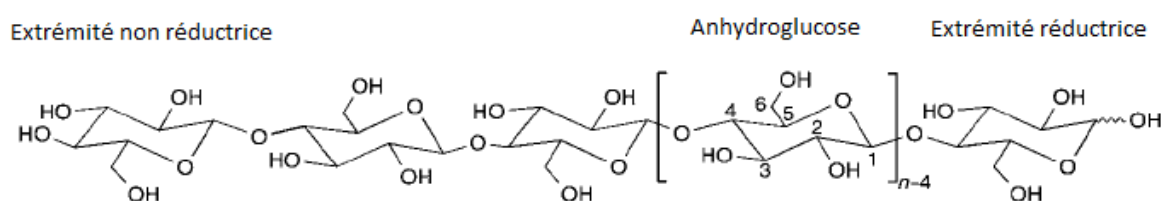


Figure I.1 : Structure de la cellulose

Deux unités d'anhydroglucose forment la cellobiose. Chaque unité de glucose comporte trois groupements hydroxyles qui sont responsables de la forte réactivité de la cellulose, et même vis-à-vis d'elle-même. Des liaisons hydrogènes peuvent se former entre les chaînes, entraînant ainsi la formation d'une structure semi-cristalline, les cristaux étant reliés entre eux par des longues chaînes amorphes.

La cellulose native possède une forme cristalline I, séparée en structures nommées α et β . Le traitement de la cellulose par la soude entraîne la création d'une forme nommée cellulose II alors qu'un traitement à l'ammoniac permet d'obtenir la cellulose III. Si l'allomorphe cellulose III est créé à partir de la cellulose I, alors il sera nommé cellulose III1. Cette transformation est réversible. Toutefois, si le traitement à l'ammoniac est effectué sur de la cellulose II, alors l'allomorphe sera nommé cellulose III2. Un traitement thermique des cellulose III1 et III2 permet d'obtenir les cellulose IV1 et IV2, pouvant être converties en leurs formes initiales [6]. L'objectif n'est pas ici de traiter chacune de ces formes de cellulose. Les formes étudiées plus en détails seront la cellulose I et II pour des raisons précisées par la suite.

1.2. PROCÉDES DE TRANSFORMATION DE LA CELLULOSE

Les fibres artificielles peuvent être obtenues *via* 4 procédés majoritairement utilisés. Selon le procédé, la fibre de cellulose obtenue verra son nom changer :

- NMMO (N-Methylmorpholine N-oxide) ou lyocell, permettant d'obtenir des fibres nommées « lyocell » ;
- Saponification ou acétate permettant d'obtenir de l'acétate de cellulose ;
- Cupro-ammoniacal permettant d'obtenir des fibres « cupro » ;
- Viscose, permettant d'obtenir des fibres nommées rayonne ou viscose.

Les procédés de saponification et cupro-ammoniacal ne seront pas développés car actuellement peu présents sur le marché, et les fibres obtenues ne présentent pas des propriétés significativement meilleures que les fibres de type lyocell ou viscose. Le procédé lyocell est intéressant d'un point de vue environnemental car le solvant utilisé pour la dissolution des fibres est recyclable à 96% [7]. La fibre viscose est actuellement la plus produite, elle est donc facilement disponible. De plus, ses propriétés mécaniques peuvent être

améliorées en variant les conditions de mise en œuvre du procédé viscose, afin d'obtenir de la viscose haute ténacité.

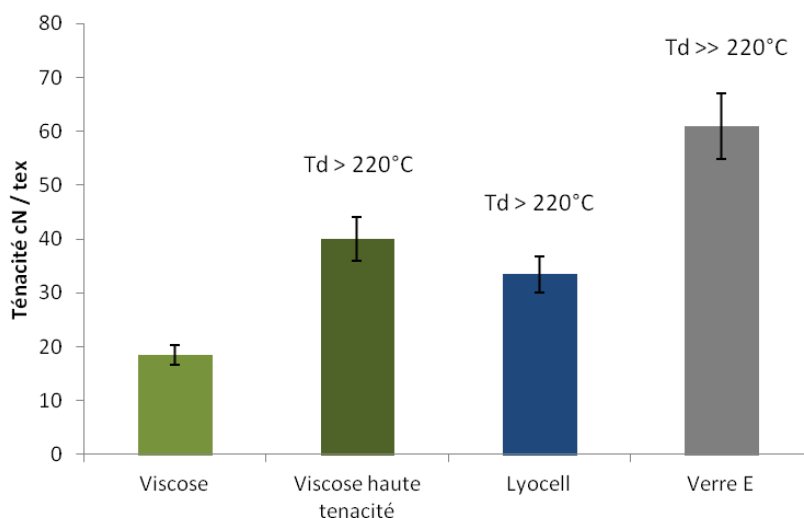


Figure I.2 : Propriétés mécaniques et thermiques des fibres cellulosiques. Valeurs moyennes obtenues à partir des valeurs minimales et maximales des différents fournisseurs (Cordenka, TextilCord et Lenzing). L'écart-type est arbitrairement fixé à 10%. La variable T_d correspond à la température de dégradation.

Les propriétés mécaniques sont en partie dépendantes du procédé, et donc du fournisseur sélectionné [8]. La viscose haute ténacité présente la ténacité la plus élevée (40 cN/tex) par rapport à la viscose (18,5 cN/tex) et aux fibres de type lyocell (33,5 cN/tex). Même ses propriétés sont inférieures à celles des fibres de verre (61 cN/tex), elles n'en restent pas moins intéressantes pour des fibres d'origine naturelle (Figure I.2). De plus, dans le cadre d'une problématique de recyclage, une mise en température élevée des fibres est attendue, d'où l'intérêt d'une résistance thermique supérieure à 220°C dans le cas des fibres de type viscose ou lyocell.

1.3. CONCLUSIONS

Les alternatives pour la synthèse de composites biosourcés sont nombreuses, comme peut en attester la littérature disponible sur le sujet [9]. Au vu des problématiques du sujet de thèse, à savoir des bonnes propriétés mécaniques et une stabilité thermique suffisante, la viscose haute ténacité se présente comme un choix de renfort judicieux. De plus, elle présente l'avantage d'avoir des propriétés peu variables (pour un même fournisseur), ce qui est intéressant pour un futur objectif de transfert de technologie.

II. VISCOSE HAUTE TENACITE

Le choix du renfort étant porté sur la viscosse, et en particulier sur la viscosse haute ténacité pour les propriétés mécaniques améliorées qu'elle propose, il est intéressant d'étudier sa structure et son procédé d'obtention. Cette étude permettra d'envisager divers traitements de fonctionnalisation qui seront détaillés dans la partie 1B de l'état de l'art.

II.1. PROCEDE VISCOSE (HAUTE TENACITE)

Le procédé viscosse a pour objectif de dissoudre la cellulose, puis de la reconstituer pour la tisser en filaments. La première étape consiste à hydrolyser la cellulose avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour que les fibres s'écartent par gonflement en formant ainsi de la cellulose alcaline. L'étape suivante est une greffe de disulfure de carbone (CS₂) pouvant réagir avec la cellulose alcaline afin de la rendre soluble en écartant les chaînes et en donnant un caractère hydrophile à la cellulose. Il résulte de cette étape du xanthate de cellulose. La dernière étape est l'extrusion dans un bain d'acide sulfurique (H₂SO₄) pour éliminer le CS₂, puis le tissage de la cellulose régénérée en fils continus ou discontinus [10] (Figure I.3). Dans certains cas, il est possible d'ajouter du sulfate de zinc dans le bain d'acide sulfurique afin de lisser la surface des fibres [11].

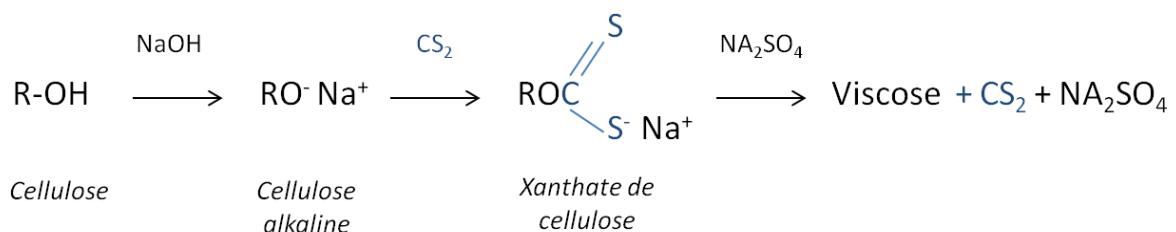


Figure I.3 : Formation de la viscosse à partir de la cellulose

Les fils continus étaient anciennement dénommés rayonne alors que les fils discontinus étaient nommés fibranne. Même si ces noms sont encore parfois utilisés, ces deux types de fibres sont désormais appelés viscosse. En faisant varier les durées de certaines étapes du procédé, il est possible d'améliorer les propriétés finales des fibres, et d'obtenir ainsi de la viscosse haute ténacité.

II.2. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET THERMIQUES

Afin de déterminer si la viscose haute ténacité est effectivement une alternative valable à l'utilisation des fibres de verre, l'étude de ses propriétés mécaniques est nécessaire.

Tableau I.1 : Propriétés mécaniques de la viscose haute ténacité et des fibres de verre

Références	Types de fibre	Contrainte à la rupture σ (MPa)	Module de Young E (GPa)	Allongement à la rupture ϵ (%)	Densité ρ (g/cm ³)	Module spécifique E_{moyen} / ρ (10 ⁶ m ² s ⁻²)
[12–14]	Viscose haute ténacité	730 - 825	19 – 19,5	6 - 13	1,5	13
[13,15,16]	Fibres de verre	2000 - 3500	70 - 99	2,5 – 4,8	2,5	48

Les fibres de verre présentent une contrainte à la rupture et un module de Young plus élevés que ceux de la viscose haute ténacité (Tableau I.1). Cet écart est toujours présent lorsque le module spécifique est considéré, avec une valeur de 13 pour la viscose haute ténacité contre 48 pour les fibres de verre. Cependant, la faible densité de la viscose haute ténacité permet un allègement des structures composites, et elle présente l'avantage d'être recyclable, d'origine biosourcée et ne présente pas de risque pour la santé.

Les fibres naturelles (lin, chanvre, coton, ...) pourraient, elles aussi, être une alternative à l'utilisation de fibres de verre. En effet, ces fibres possèdent des propriétés intéressantes résumées dans divers travaux [16,17]. Toutefois, vis-à-vis des fibres naturelles, la viscose haute ténacité se place comme une alternative valable en termes de propriétés mécaniques et ne présente que peu de variabilité. Concernant la stabilité thermique, a priori les fibres naturelles peuvent résister jusqu'à 220°C environ, ce qui permettrait leur mise en œuvre par injection réactive (température entre 110 et 160°C) [18]. La viscose haute ténacité devrait conserver ses propriétés à des températures supérieures, permettant ainsi un éventuel recyclage des composites renforcés viscose haute ténacité ($T > 220^\circ\text{C}$). Le verre possède

toutefois une résistance en température bien supérieure à celles des fibres d'origine biosourcée.

II.3. STRUCTURE DE LA VISCOSE

La viscose, ainsi que d'autres fibres textiles, possède deux composantes majeures, la peau et le cœur, dont les quantités peuvent varier en fonction du procédé appliqué. Dans la peau comme dans le cœur, conformément à la cellulose naturelle, la cellulose régénérée possède une structure semi-cristalline. Rien ne montre que le taux de cristallinité et la taille des cristallites sont différentes entre la peau et le cœur. Toutefois, la peau possède des chaînes moléculaires mieux orientées entraînant une amélioration des propriétés mécaniques [19].

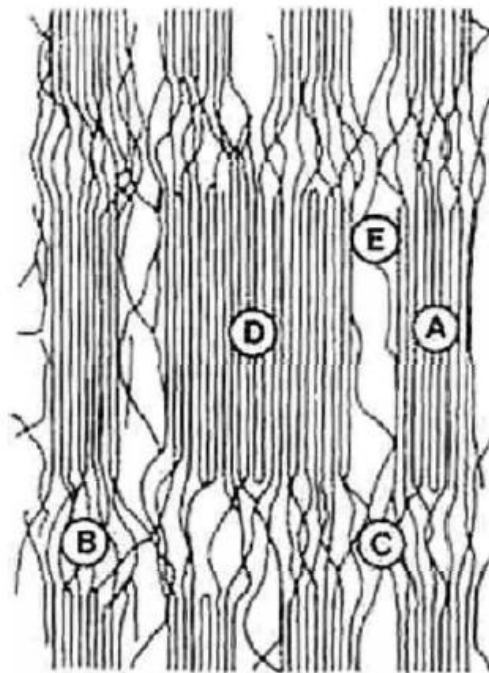


Figure I.4 : Structure schématique des fibres de cellulose ; A : cristallites ; B : région amorphe ; C : lien interfibrillaire entre molécules ; D : cluster ; E : vide [14]

La structure générale des fibres de cellulose (Figure I.4) est semi-cristalline, c'est-à-dire qu'elle est composée de cristallites (A) caractérisés par la taille et l'orientation, et de zones amorphes (B). La température de dégradation est influencée par le degré de cristallinité ainsi que par l'orientation des molécules [20]. Le degré de cristallinité influence aussi les propriétés mécaniques, un degré plus élevé impliquant un module de Young plus élevé [21]. La cristallinité possède aussi une influence sur l'absorption en eau, les zones amorphes

absorbant une plus grande quantité d'eau [22]. Les groupements hydroxyles des zones cristallines sont en effet inaccessibles aux solutions aqueuses [23]. Les régions amorphes (B), moins organisées, connectent les différents cristallites ou cluster, et sont caractérisées par leur taille, densité et orientation. Ces régions sont les plus facilement accessibles et de nombreux groupements hydroxyles disponibles sont présents.

Les liens interfibrillaires entre zones cristallines (C) peuvent être orientés et sont dénommés phase amorphe orientée ou encore phase mésomorphe. Les clusters (D) sont des agrégats non organisés qui regroupent des zones cristallines. La dernière zone visible (E) est le vide entre les différentes phases de la fibre. Les fractions de vides peuvent être caractérisées par leur diamètre et leur volume (Figure I.5) et influencent grandement les capacités d'absorption des fibres [23,24]. Toutefois, cette fraction de vide provoque une baisse des propriétés mécaniques des fibres lorsqu'elle est trop importante [25].

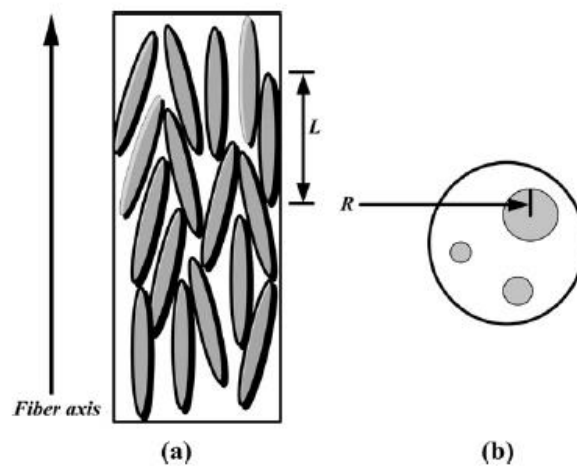


Figure I.5 : Orientation des micro-vides dans la fibre. En (a) parallèle à l'axe de la fibre et en (b) perpendiculaire, avec R le diamètre moyen des vides et L la longueur moyenne des vides [25]

II.4. STRUCTURE CRISTALLINE

Les traitements chimiques qui seront appliqués à la cellulose régénérée pourront avoir une influence sur sa structure. Il est donc nécessaire de connaître la structure afin de comprendre et prédire les effets des différents traitements possibles.

La structure cristalline de la cellulose existe sous deux formes (Figure I.6), avec la cellulose I pour les fibres naturelles et la cellulose II pour les fibres de cellulose régénérée [6].

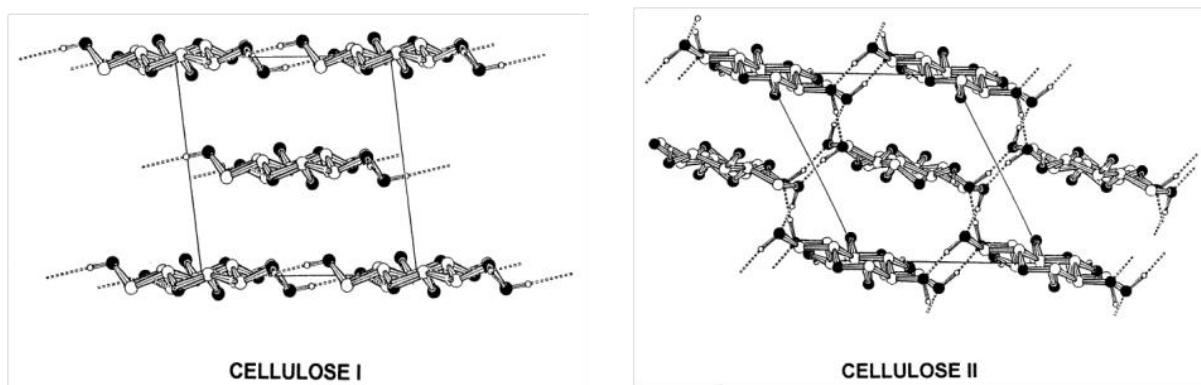


Figure I.6 : Structures cristallines principales de la cellulose régénérée [6]

En raison de son procédé d'obtention (cf. II.1.) la cellulose régénérée est essentiellement composée d'un type de cellulose trouvé uniquement dans ce type de fibre : la cellulose II, et peut aussi contenir des traces de cellulose IV [26]. La cellulose II apparaît lors du traitement à la soude du procédé viscose, alors que la cellulose IV apparaît lors d'un traitement thermique. D'un point de vue expérimental, il n'est pas toujours aisé de déterminer la cristallinité de la cellulose régénérée, notamment en raison de la présence de plusieurs formes cristallines. La méthode de diffraction aux rayons X peut être employée [27,28] ainsi que des techniques infrarouges [29,30]. Les différences de structure entre les phases cristallines de la cellulose régénérée entraînent des différences dans les liaisons hydrogènes intramoléculaires (Figure I.6), ce qui a une influence sur les propriétés finales de la fibre [31]. La nature des formes cristallines et leurs orientations, la quantité de peau par rapport au cœur ainsi que le taux de cristallinité sont des paramètres possédant une influence sur les propriétés mécaniques de la cellulose régénérée [21].

En conclusion, les fibres de cellulose régénérées sont des matériaux poreux possédant des phases cristallines organisées et peu accessibles ainsi que des phases amorphes moins organisées et plus accessibles. Chacun de ces constituants (cristallinité, volume de vide, ...) possède une influence sur les propriétés physico-chimiques finales de la fibre. Appliquer des traitements physiques ou chimiques aux fibres peut entraîner la modification de la structure et ainsi affecter les propriétés mécaniques et réactionnelles des fibres de cellulose régénérée.

II.5. EFFET D'UN TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES

La tenue en température de la cellulose régénérée est importante à considérer tant d'un point de vue mise en œuvre (températures jusqu'à 160°C) et recyclage des composites (températures allant jusqu'à 220°C).

Dans notre cas, c'est-à-dire pour des températures inférieures à 220°C, certains auteurs constatent la création d'anhydrocellulose [32], mais ce n'est pas toujours le cas [33]. Selon le type de cellulose régénérée observée, la dégradation peut débuter à 250°C ou plus [34]. A priori, aucune dégradation majeure de la structure de la cellulose régénérée n'est observée avant 280°C, température marquant le début de sa dépolymérisation [35].

III. POLYAMIDE-6 OBTENU PAR INJECTION REACTIVE

Le polyamide-6 (PA6) ou nylon® est actuellement très utilisé avec plus de 4 millions de tonnes produites en 2010 dans le monde. De plus, l'injection réactive par voie RTM est un procédé intéressant grâce à la possibilité de créer des pièces avec un temps de cycle court. Toutefois, ce procédé innovant n'est pas encore parfaitement compris, et de nombreux points restent à analyser.

III.1. STRUCTURE

La plupart des polyamides peuvent être formés par polycondensation. Toutefois, le polyamide-6 (Figure I.7) est formé par polymérisation par ouverture de cycle en utilisant du ϵ -caprolactame. Ce procédé est une combinaison entre un procédé d'addition et de polycondensation.

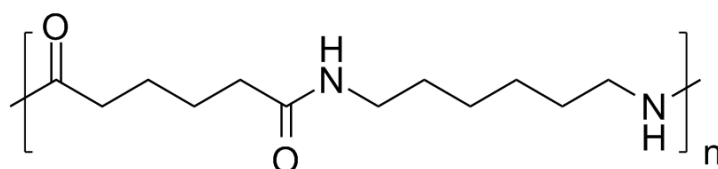


Figure I.7 : Structure du polyamide-6

Le polymère ainsi obtenu est de forte masse molaire et ne génère pas de sous-produits. Le polyamide-6 est un polymère thermoplastique semi-cristallin.

III.2. INJECTION REACTIVE T-RTM

Le polyamide-6 est formé par polymérisation anionique lors d'un procédé d'injection. Le mélange réactionnel est composé d'un monomère, le ϵ -caprolactame, d'un catalyseur, le caprolactamate de sodium, et d'un activateur, l'héxaméthylène 1-6 dicarbamoylcaprolactame (Figure I.8).

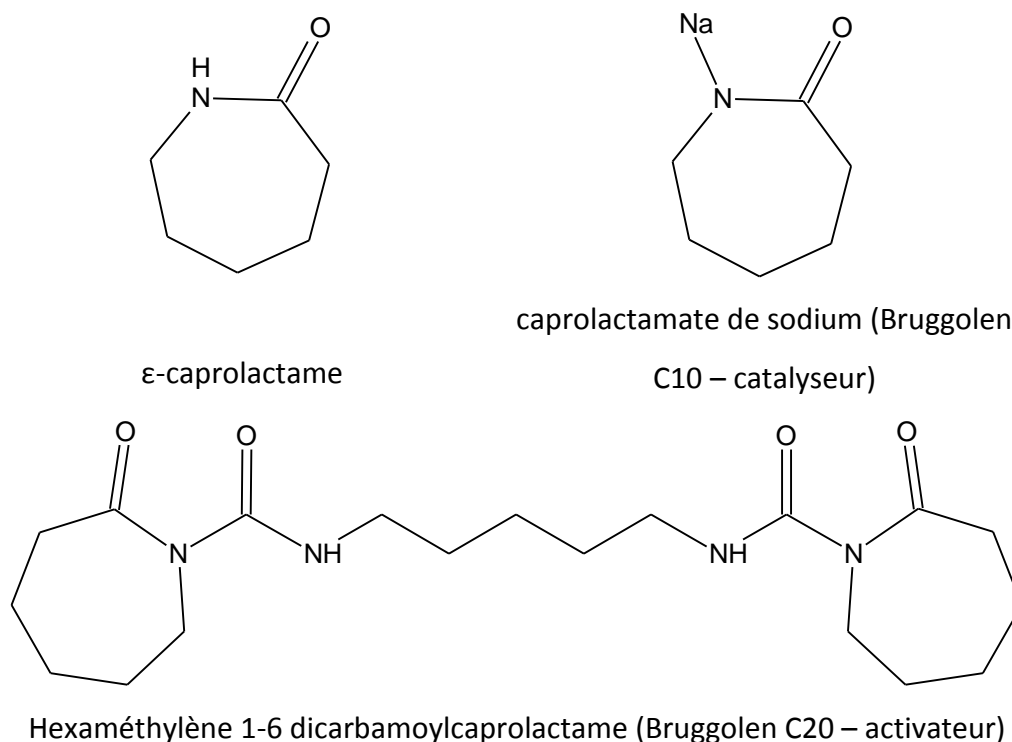


Figure I.8 : Structure du ϵ -caprolactame, du catalyseur et de l'activateur

De nombreux travaux traitent de la polymérisation de l' ϵ -caprolactame en utilisant différents types d'activateur ou catalyseur [36–38], et certains travaux se concentrent sur ce système en particulier [39,40]. La plupart des systèmes couramment utilisés sont résumés dans la thèse de van den Broek D'Obrenan [41].

Le mécanisme réactionnel est décrit en trois étapes principales par van Rijswick *et al.* [39] (Figure I.9).

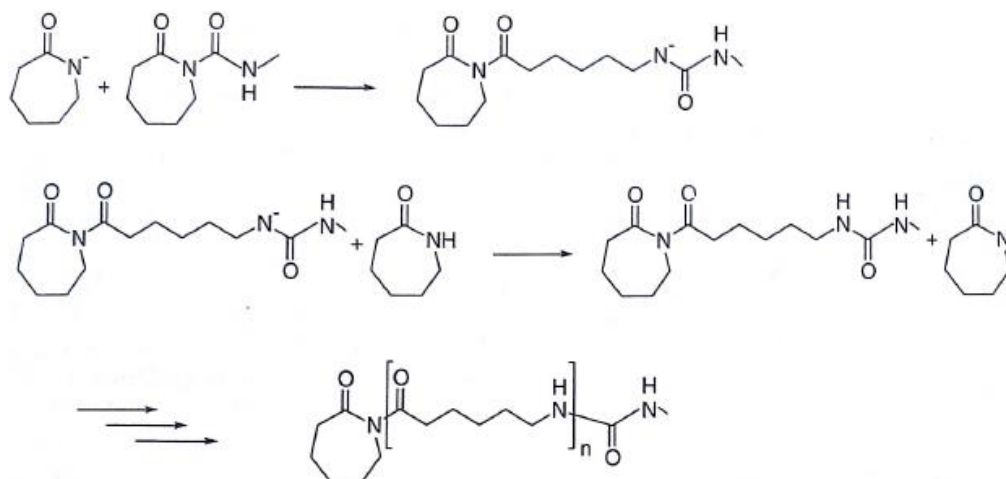


Figure I.9 : Synthèse du polyamide-6 telle que présentée dans les travaux de van Rijswijck *et al.* [39]

Si le mécanisme réactionnel est discuté dans la littérature [42,43], il est cependant certain que la réaction est très sensible à la présence d'eau de par les réactions anioniques conduisant à la polymérisation. A titre d'exemple, les travaux de Khodabakhshi *et al.* [44] démontrent qu'en présence d'air humide, la polymérisation est moins efficace qu'en présence d'azote sec.

III.3. TAUX DE CONVERSION ET PROPRIÉTÉS

De par le procédé d'injection réactive qui repose sur la polymérisation du ϵ -caprolactame, il s'ensuit que les propriétés physico-chimiques du polymère obtenu seront dépendantes du taux de conversion et donc des conditions d'injection.

Les travaux de Khodabakhshi *et al.* [44] démontrent l'influence des quantités initiales d'activateur et de catalyseur ainsi que l'influence de la température initiale sur le taux de conversion. Les paramètres optimaux sont dépendants du système étudié [45,46]. Le taux de conversion peut être déterminé de nombreuses manières, telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG), le dosage après extraction ou la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [47].

III.4. CONCLUSIONS

Le procédé de mise en œuvre est complexe, et l'étude bibliographique met en avant que la présence de groupements hydroxyles en surface des fibres de cellulose régénérée peut perturber la réaction de polymérisation.

Le taux de conversion du polyamide-6 dans les composites semble être un moyen efficace de s'assurer de leurs bonnes propriétés. La problématique liée à l'influence de la surface des fibres sera traitée plus en détails par la suite.

IV. COMPOSITES

Les composites polyamide-6 renforcés fibres de verre sont très étudiés actuellement, comme le montre certaines études récentes [48–50]. L'utilisation de fibres biosourcées pour remplacer les fibres de verre est aussi une problématique étudiée dans divers types de matrices [51].

IV.1. REMPLACER LE VERRE PAR DES FIBRES BIOSOURCÉES (MATRICE DE POLYAMIDE-6)

L'injection réactive du polyamide-6 a été très étudiée dans les travaux de van Rijswijk *et al.* [39,40,52]. C'est aussi le cas dans les travaux de Haspel *et al.* [53] qui déterminent la résistance au cisaillement interfacial pour un composite polyamide-6 / fibres de verre obtenu par plusieurs procédés, dont l'injection réactive. La valeur moyenne calculée est de 27 MPa. Toutefois, ceux-ci ne considèrent pas le remplacement des fibres de verre par des fibres biosourcées. Les travaux de Santos *et al.* [54] ont abouti à la mise en œuvre de composites polyamide-6 / fibres d'ananas avec un taux de renfort allant jusqu'à 20 % en poids, sous forme de fibres courtes. Les propriétés finales égalent celles d'un renfort de fibres de verre pour la résistance à l'impact. Il est intéressant de noter que, pour des polyamides-6 renforcés avec des fibres cellulosiques, les conclusions de Feldmann et Bledzki [55] sont similaires pour la résistance à l'impact, avec une amélioration par rapport à des polyamides renforcés fibres de verre.

En ce qui concerne la mise en œuvre des composites polyamide-6 renforcés lin ou chanvre, Elsabbagh *et al.* [56] remarquent que, par extrusion, la limite de processabilité impose un taux de renfort maximal égal 22,5 % en masse.

IV.2. CONCLUSIONS

Les fibres naturelles semblent pouvoir remplacer les fibres de verre dans la limite de certaines propriétés spécifiques comme par exemple la résistance à l'impact.

Si les travaux décrivant divers thermoplastiques renforcés fibres naturelles sont relativement nombreux, aucuns travaux décrivant spécifiquement la mise en œuvre de composites renforcés viscosse haute ténacité obtenus par injection réactive n'ont été détaillés dans la littérature.

Chapitre 1B : Etat de l'art Nettoyage et traitement de la surface

Partie 1B : introduction

D'après la partie précédente, il pourrait s'avérer nécessaire de fonctionnaliser la surface de la viscosse haute ténacité. En effet, il est possible que la présence de groupements hydroxyles sur une surface non traitée possède une influence négative sur la polymérisation du mélange réactionnel. De plus, la fonctionnalisation de la surface peut permettre l'amélioration des propriétés finales des composites, tel que démontré dans de nombreux travaux [9,51]. Une autre possibilité pour améliorer l'interface serait la modification de la matrice, mais au vu de la complexité du mélange réactionnel, cette approche n'a pas été choisie.

Afin de préparer la surface de la viscosse haute ténacité à sa fonctionnalisation, un traitement de nettoyage est envisagé. Le but de cette étape est de libérer la surface des divers contaminants pouvant être présents. De plus, une surface nettoyée présentera plus de groupements hydroxyles accessibles, ce qui permettra des réactions plus faciles entre l'agent de couplage choisi et la surface cellulosique [57–59].

Le choix de l'agent de couplage est aussi discuté en envisageant les diverses possibilités présentées dans la littérature, puis en détaillant les mécanismes d'action d'un agent de couplage particulier, couramment utilisé pour améliorer la compatibilité avec le polyamide-6.

I. NETTOYAGE DE LA SURFACE

Dans le cas des fibres cellulosiques, les contaminations peuvent être de plusieurs types : naturelles et artificielles. Les contaminations naturelles peuvent inclure des graisses (souvent sous forme de triglycérides), des cires, de l'hémicellulose, de la pectine, des protéines et des matières minérales [60]. Les contaminations artificielles peuvent être les agents d'ensimage et les différentes huiles utilisées pendant la mise en œuvre. Lorsque le procédé d'injection réactive est considéré, il devient nécessaire d'envisager l'effet des impuretés (i) sur la polymérisation et (ii) sur l'adhésion. Une polymérisation non perturbée n'impliquant pas toujours une interface optimale.

Certains des prétraitements les plus communs sont présentés et étudiés. Toutefois, si ces traitements sont considérés comme des nettoyages dans notre cas, ils peuvent parfois être considérés comme des traitements de fonctionnalisation dans d'autres types d'applications. Pour choisir un prétraitement optimal, il est utile de connaître la nature des impuretés présentes en surface. Dans le cas contraire, il est nécessaire de tester plusieurs types de nettoyage.

I.1. NETTOYAGE EN PHASE LIQUIDE

I.1.1. MERCERISATION

Le traitement alcalin, aussi appelé traitement alkali est un traitement à la soude (NaOH) communément utilisé pour le nettoyage ou le traitement des fibres naturelles [9,61,62] ou cellulosiques [22,63,64]. Sa popularité provient de son efficacité pour le nettoyage mais aussi du renforcement des propriétés mécaniques qu'il permet d'apporter, par exemple au coton [60]. Ce changement de propriété est causé par un changement de la structure cristalline de la cellulose, depuis la forme naturelle CI, vers la forme CII.

L'efficacité de ce type de traitement en tant que nettoyage et pour le renforcement des propriétés mécaniques a été prouvé à de nombreuses reprises sur des fibres naturelles. Ce type de traitement a été utilisé entre autre par Jähn *et al.* [65] sur des fibres de lin. Après traitement dans des solutions concentrées de 5 à 20 % à température ambiante, une analyse Raman a démontré la modification des formes cristallines des fibres de lin. Pour un traitement

à des concentrations équivalentes sur de la poudre de cellulose, Oh *et al.* [66] démontrent que la taille des cristaux de cellulose II formés évolue en fonction de la concentration en soude. Un traitement à la soude à 95°C a aussi été effectué sur du coton par Chung *et al.* [67] et analysé par FTIR-ATR, et a démontré la formation de cellulose II.

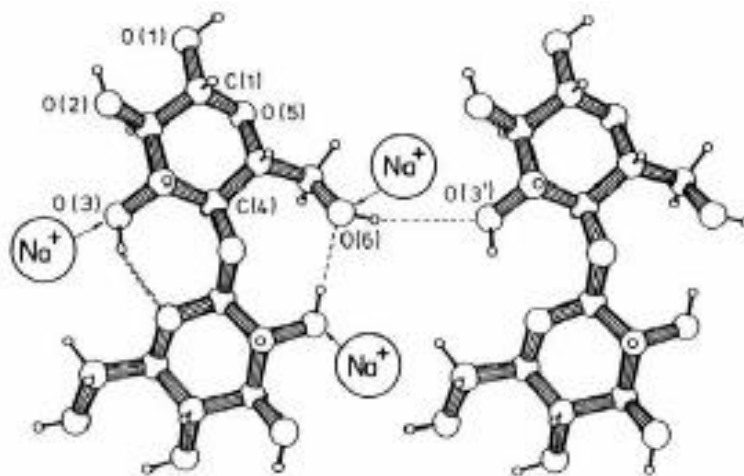


Figure I.10 : Absorption de la soude dans la structure de la cellulose [68]

La soude provoque un écartement des chaînes en se fixant entre des zones amorphes non orientées situées entre les cristallites (Figure I.10). Ce phénomène aboutit à la formation de groupements Na-cellulose I antiparallèles. Cette formation est énergétiquement favorisée ce qui entraîne la disparition de la Cellulose I au profit de la Na-cellulose I. Une fois cette étape terminée, la structure Na-Cellulose I absorbe plus de soude, ce qui a pour effet de la transformer en Na-Cellulose II. En présence de soude, cette forme est la plus stable énergétiquement. Lorsque la soude est enlevée par neutralisation ou séchage, la cellulose retrouve sa forme énergétiquement la plus stable en l'absence de cellulose, soit la cellulose II qui diffère de la cellulose I par sa structure antiparallèle. Cette transformation Na-Cellulose II en Cellulose II possède a priori un intermédiaire, la Na-Cellulose IV [69].

Si la modification structurelle entraînée par un traitement à la soude est intéressante pour du coton, c'est moins le cas pour de la viscose haute ténacité, déjà essentiellement constituée de cellulose II (cf. partie A de l'état de l'art).

1.1.2. TENSIOACTIFS

Selon la nature des impuretés présentes, l'exposition des fibres naturelles à un tensioactif en milieu basique peut permettre un nettoyage des fibres [60]. Les tensioactifs

sont des molécules amphiphiles pouvant fixer les lipides et les empêcher de réagir à nouveau en formant des micelles. Du carbonate de sodium est souvent présent, il réagit alors avec les triglycérides pour former du glycérol par une réaction de saponification (Figure I.11).

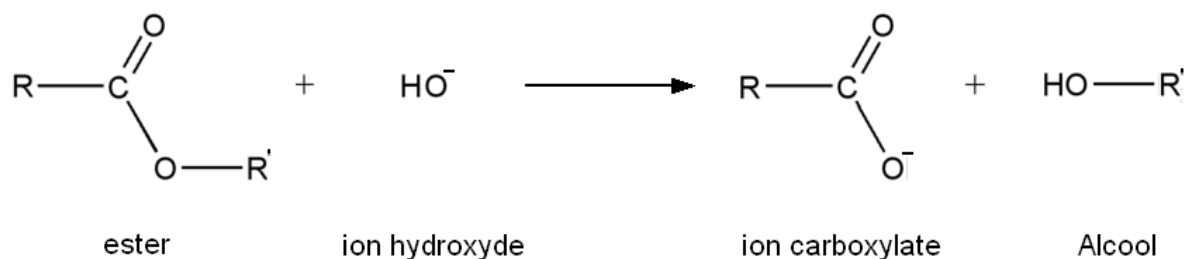


Figure I.11 : réaction de saponification

A titre d'exemple pour de la cellulose régénérée, Persin *et al.* [70], effectuent un nettoyage à l'aide d'un agent de lavage non ionique. Dans leur cas, ce traitement permet de nettoyer en grande partie la surface de la cellulose régénérée.

I.1.3. AUTRES TRAITEMENTS

Pour du coton, un traitement à température élevée avec de l'éthanol à 95% permet de nettoyer la surface [71]. Des extractions avec d'autres solvants sont aussi couramment utilisées, notamment avec de l'acétone, du benzène et de l'hexane. Le protocole d'extraction *via* un procédé Soxhlet est reporté à 6h suivi d'un séchage à 105°C pour du coton et de la cellulose [71,72]. Les traitements enzymatiques avec des lipases donnent des résultats encourageants [60,73]. Le traitement de blanchiment est aussi couramment utilisé [60,70].

I.2. PRETRAITEMENT PLASMA

I.2.1. PRINCIPE

L'énergie thermique apportée à la matière permet de lui faire changer d'état, depuis le solide vers le gaz. Toutefois, lorsque de l'énergie est apportée à un gaz, les électrons vont se désolidariser des molécules, ce qui aura pour effet de créer des molécules chargées et donc des radicaux libres. De par leur grande réactivité, ces radicaux peuvent réagir avec les molécules présentes en surface d'un échantillon. Le plasma peut donc être établi à partir de nombreux gaz, les plus communs étant l'oxygène ou encore l'argon.

En ce qui concerne la mise en œuvre, le plasma présente quelques avantages par rapport à un traitement classique en phase liquide. Par exemple, on peut citer un coût de production faible, une absence de modification des propriétés intrinsèques des matériaux traités, une bonne adaptabilité à un procédé continu et enfin, un faible impact écologique de par l'absence de produits chimiques [74].

I.2.2. TRAITEMENT PLASMA DES FIBRES NATURELLES

Le plasma peut être utilisé non seulement pour le nettoyage des surfaces textiles, mais aussi pour leur fonctionnalisation [75,76]. Vesel *et al.* [76] ont comparé les effets de différents types de plasma sur une surface de viscose en vérifiant l'efficacité du traitement par spectrométrie de photoélectrons (XPS) et Microscopie Électronique à Balayage (MEB). Le traitement oxygène a pour effet d'augmenter la rugosité de la surface ainsi que de créer des groupements fonctionnels contenant de l'oxygène. Cette évolution peut se justifier par l'effet combiné des phénomènes de nettoyage et de fonctionnalisation. L'effet du traitement plasma oxygène sur la rugosité de la surface est confirmé par Sun et Stylios sur de la laine [77].

Les travaux de divers auteurs [75,78,79] permettent de mettre en avant l'importance du contrôle des conditions du plasma pour obtenir des résultats optimaux. Que ce soit lors de l'étude du coton, de la laine ou de divers polymères, les conditions du traitement plasma ont une importance fondamentale sur les propriétés finales des matériaux.

I.2.3. PENETRATION DU PLASMA

L'une des questions qui se posent lors d'un traitement plasma est la pénétration du plasma au travers de la surface poreuse d'un tissu. Les travaux de Poll *et al.* [79] démontrent que la pénétration dépend entre autres de la pression utilisée et du temps de traitement.

II. TRAITEMENT DE LA SURFACE

Les traitements utilisés pour les fibres naturelles sont très nombreux et dépendent de l'application visée. Le procédé d'injection réactive implique que le mélange réactionnel polymérise en présence du renfort. Il est donc important que (i) le renfort ne perturbe pas la polymérisation et que (ii) la surface de la fibre possède une bonne affinité pour la matrice. La

viscose haute ténacité non traitée pourrait par exemple perturber la polymérisation en raison de la présence de groupements -OH en surface [39].

II.1. TRAITEMENTS PRINCIPAUX DES FIBRES NATURELLES

Comme procédé de traitement de surface, il est possible de citer l'acétylation [9,80], des traitements avec du peroxyde ; du permanganate ou de l'isocyanate peuvent aussi être effectués [81]. Une autre méthode pouvant être employée est le greffage de copolymère sur la surface de la cellulose [82–85]. Des méthodes impliquant l'usage de champignons, de bactéries ou d'enzymes ont aussi été développées [74]. La méthode la plus communément utilisée est le traitement par un agent de couplage type silane, et c'est l'approche qui sera étudiée.

II.2. TRAITEMENT SILANE

II.2.1. PRINCIPE

Un traitement silane permet d'améliorer la compatibilité fibre / matrice mais aussi parfois d'améliorer les propriétés mécaniques des fibres [86]. Le (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) (Figure I.12) est le silane le plus largement décrit dans la littérature et est communément utilisé pour le traitement de la cellulose régénérée [64,87,88]. Dans notre cas, les conditions d'hydrolyse sont fixées à un mélange EtOH / eau à 80 / 20, car des travaux théoriques intéressants sont effectués à ces conditions [87,88].

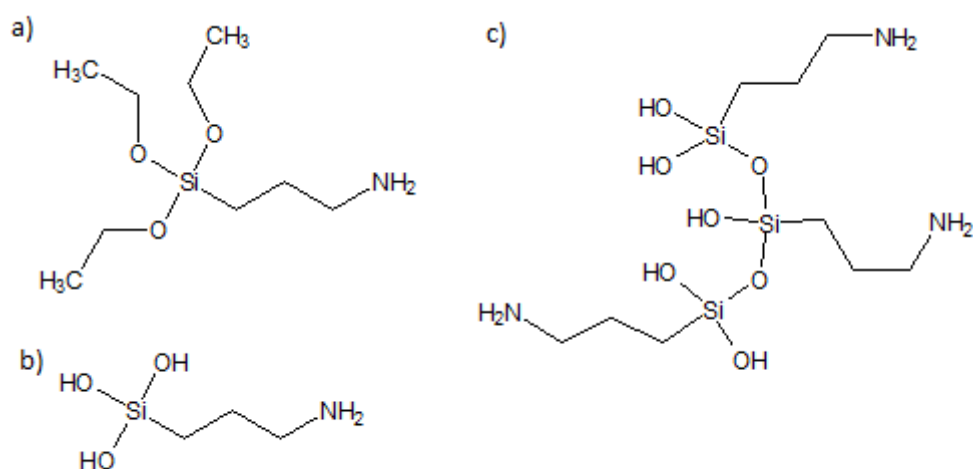


Figure I.12 : Structure chimique a) Aminosilane APTES ; b) Aminosilane hydrolysé ; c) Aminosilane sous forme condensée

Le silane peut être hydrolysé en présence d'eau et ainsi réagir avec des groupements hydroxyles présents en surface. Toutefois, il peut aussi condenser et perdre une grande part de sa réactivité. La compréhension de ces phénomènes est importante afin de maîtriser au mieux le greffage du silane sur la surface.

II.2.2. MECANISME DE GREFFAGE DANS UN CAS IDEAL POUR UNE SURFACE CELLULOSIQUE

Le mécanisme de greffage du silane peut être représenté en considérant une surface disposant de groupements –OH libres (Figure I.13).

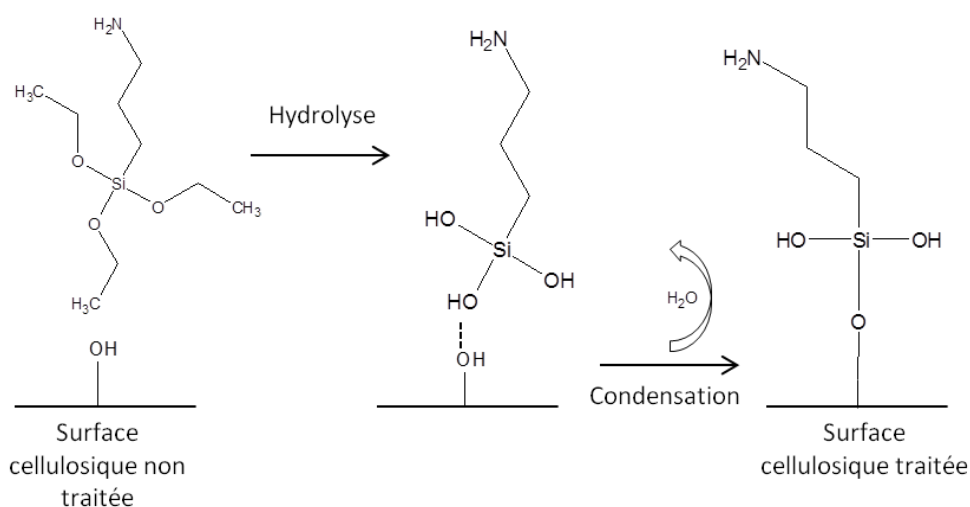


Figure I.13 : Réaction théorique entre des aminosilanes et une surface de cellulose nettoyée

Dans le cas idéal, sans tenir compte de l'encombrement stérique, tout le silane s'hydrolyse et toutes les fonctions réactives Si-OH pouvant réagir avec la surface réagissent. Toutefois, dans le cas réel, les phénomènes d'hydrolyse du silane s'accompagnent de sa condensation, soit en solution, soit en surface.

Les cinétiques d'hydrolyse sont décrites dans la littérature dans le cas d'une solution EtOH / eau à 80 / 20 [87–90]. Une approche proposée par Brochier-Salon *et al.* [91] par RMN du Silicium (^{29}Si) permet d'accéder à la « disponibilité » du silane en solution, en fonction du temps mais sans tenir compte de l'encombrement stérique, selon l'équation proposée par Beari *et al.* [92] (Équation I.1) :

$$A_{\text{Si-OH}} = \frac{(3 * \text{mol}\%T^0) + (2 * \text{mol}\%T^1) + (1 * \text{mol}\%T^2)}{3} \quad \text{Équation I.1}$$

où $A_{\text{Si-OH}}$ correspond au nombre de fonctions -OH disponibles en solution, exprimé en pourcentage. Le principe est d'évaluer les différentes formes du silane présentes à tout moment en solution selon leur structure (T^0 , T^1 , T^2 et T^3) représentant respectivement 3, 2, 1 et 0 groupements hydroxyles disponibles. Le pourcentage de fonctions Si-OH disponibles pour le greffage peut ainsi être suivi à tout moment en pourcentage (Figure I.14). Il est signalé que la forme condensée du silane (T^3), ne disposant donc pas de groupements disponibles, n'apparaît pas avant 5h de réaction (ce qui ne signifie pas qu'aucun phénomène de condensation ne se produit en surface).

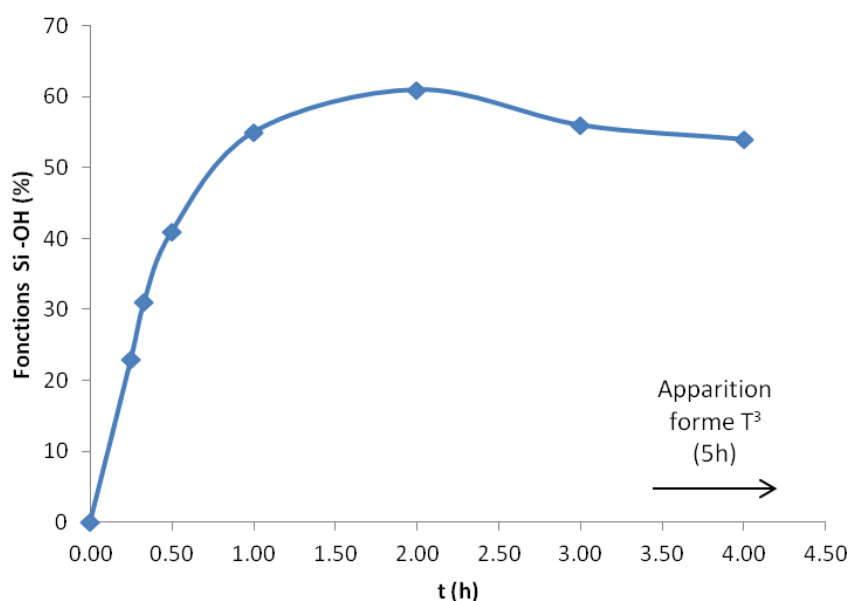


Figure I.14 : Fonctions Si-OH disponibles lors de l'hydrolyse de l'APTES dans un mélange $\text{EtOD} / \text{D}_2\text{O}$ à 80 / 20, présentée d'après Brochier-Salon *et al.* [91]

Ce graphique permet donc de conclure sur le nombre de groupements Si-OH disponibles de l'APTES à un instant t . Toutefois, comme précisé précédemment, ce graphique ne tient pas compte de l'encombrement stérique et ne représente donc pas exactement la réactivité du silane en solution. La première partie de la courbe (jusqu'à 2h) représente une hydrolyse majoritaire dont la cinétique est dépendante de la pente. La baisse pour des temps supérieurs à 2 h montre l'importance des réactions de condensation [91].

La conclusion intéressante d'un point de vue expérimental est qu'ajouter l'échantillon à traiter après une durée d'hydrolyse comprise entre 30 et 40 minutes semble idéal, puisque

l'hydrolyse est favorisée et que la proportion d'espèces réactives sera au plus haut lors du traitement.

II.2.3. MODIFICATION DE LA SURFACE ET INJECTION REACTIVE

La présence de silane en surface devrait permettre d'éviter toute perturbation lors de la polymérisation du mélange réactionnel, mais aussi d'améliorer la compatibilité avec le polyamide-6. Les travaux de van Rijswijk *et al.* [39,40,52] sur la polymérisation du mélange réactionnel en présence de fibres de verre traitées avec de l'aminosilane permettent de représenter l'influence de la surface sur la polymérisation (Figure I.15).

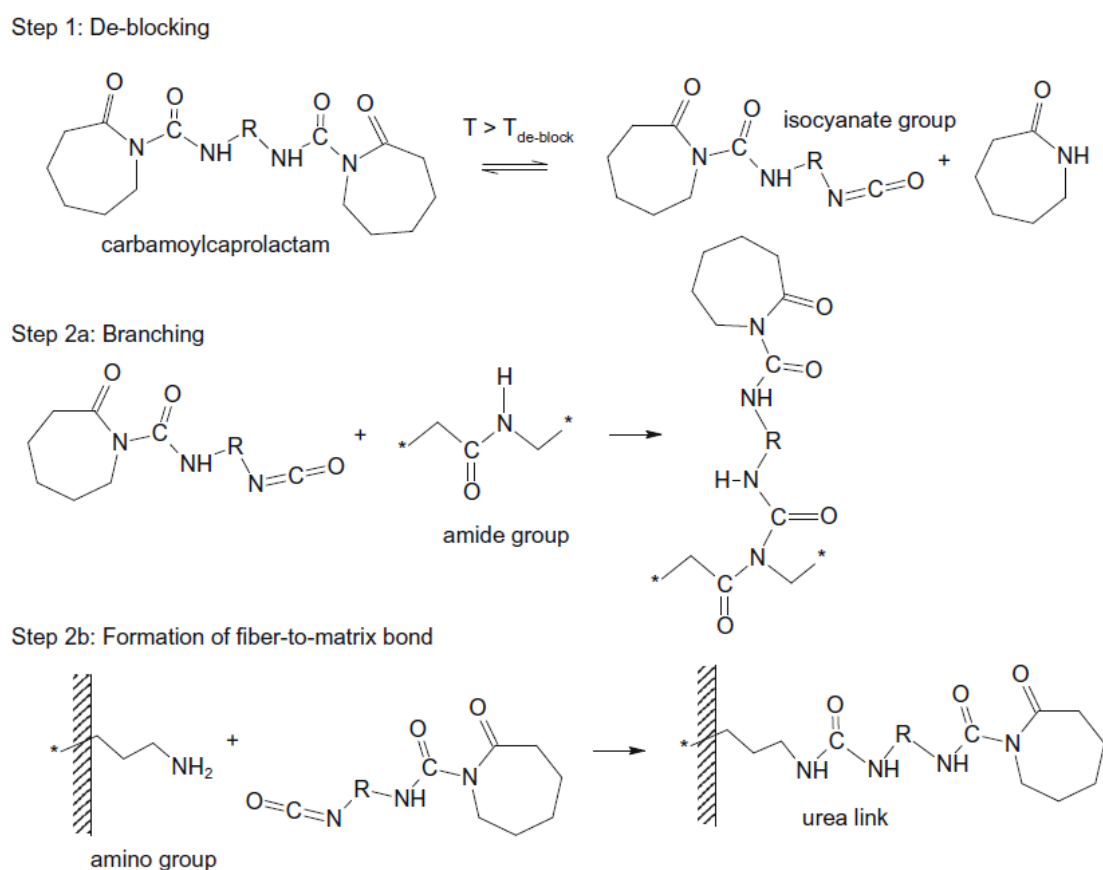


Figure I.15 : Mécanisme réactionnel PA6/fibres de verre ensimées avec des aminosilanes [40].

Un traitement silane permettra donc théoriquement d'améliorer l'interface et d'éviter de perturber la réaction de polymérisation.

Chapitre 1C : Etat de l'art

L'interface au cœur des composites

Partie 1C : introduction

L'étude de l'interface dans les composites est fondamentale de par le rôle clé qu'elle occupe dans la transmission des propriétés depuis la matrice vers le renfort solide.

De nombreuses théories existent pour décrire et expliquer le comportement de l'interface, mais celles-ci sont très dépendantes des matériaux étudiés et des interactions attendues entre les deux constituants en contact à l'interface. C'est pourquoi il est nécessaire d'avoir une vue d'ensemble des théories existantes afin de détailler celles qui semblent les plus adaptées pour le système étudié, à savoir un contact entre une fibre de viscose haute ténacité et une matrice de polyamide-6. C'est pourquoi, dans un premier temps, diverses théories existantes sont présentées et les plus intéressantes dans le cadre de cette thèse sont détaillées.

L'une des difficultés dans l'étude de l'interface, au-delà d'un aspect théorique parfois complexe, est de déterminer des analyses permettant de caractériser et de quantifier la qualité de l'interface. Des méthodes sont décrites dans la littérature mais, encore une fois, il convient de choisir la méthode adaptée aux constituants étudiés. Une fois la méthode choisie, celle-ci est détaillée afin de déterminer les paramètres les plus importants à envisager pour permettre la mise en œuvre des expériences et l'interprétation des résultats.

I. INTERFACE ET ADHESION

I.1. DEFINITION

D'une manière générale, l'interface se définit comme une zone de contact entre deux phases. Elle se présente comme un gradient de concentration entre la matière et un milieu extérieur (Figure I.16).

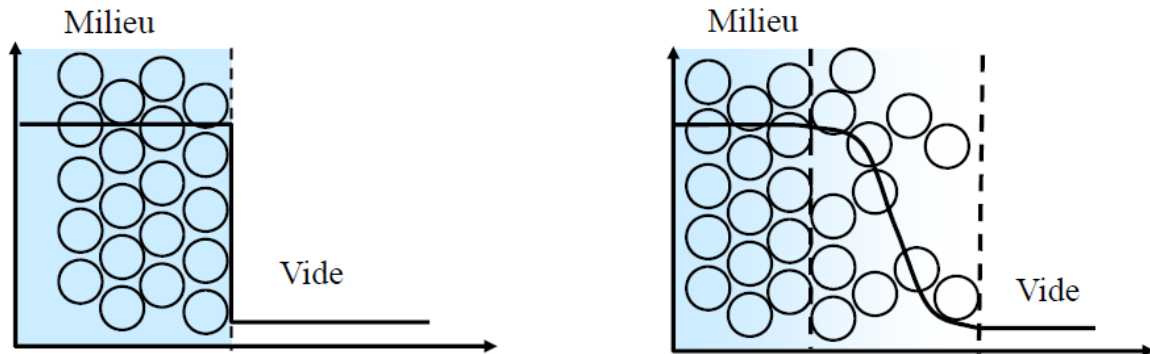


Figure I.16 : Gradient de concentration entre un milieu et du vide

L'interface peut posséder une épaisseur allant de quelques nanomètres à quelques micromètres (ou plus dans de rares cas), on parle alors d'interphase. C'est une zone qui possède des propriétés différentes et parfois meilleures que celles des matériaux qui l'entourent. L'interphase est donc considérée comme un composant à part entière des matériaux, ayant une influence sur leurs propriétés, et étudiée au même titre que les autres constituants.

Dans le cadre des composites, l'interface joue un rôle dans la transmission des propriétés mécaniques depuis la matrice vers le renfort solide. Le transfert de propriétés entre le renfort et la matrice dans un composite est une notion complexe car elle peut mettre en jeu de manière simultanée un grand nombre de phénomènes. Par exemple, la théorie de l'ancrage mécanique mise en avant par McBain et Hopkins [93] considère qu'un ancrage adhésif dans des pores ou cavité en surface permet un transfert efficace des propriétés. Ce phénomène a été mis en avant entre autres pour des mélanges élastomère / époxy [94] ou encore des composites polymères / métal [95]. Il existe aussi la théorie électrique à la surface de couches à caractère ionique [96] ou la théorie de l'interdiffusion, résultant de l'interdiffusion des molécules entre deux surfaces [97].

Toutes ces théories présentent un intérêt théorique important. Toutefois, les seules théories développées ici seront la théorie thermodynamique, couramment la plus employée, ainsi que la théorie des liaisons chimiques, pour l'intérêt qu'elle peut présenter lorsque le traitement d'une surface par greffage d'un agent de couplage est envisagé.

1.2. THEORIE THERMODYNAMIQUE

Le modèle thermodynamique de l'adhésion [98] est actuellement l'approche la plus utilisée en science de l'adhésion. La théorie repose sur le principe que l'adhésion est le résultat des forces interatomiques et intermoléculaires existant à l'interface, communément les interactions de van der Waals et les interactions acide-base au sens de Lewis. Il est possible de définir quantitativement les critères de mouillabilité ainsi que les énergies libres de surface et d'interface. Une bonne adhésion implique un bon contact entre les surfaces, et donc une bonne mouillabilité.

1.2.1. ENERGIE DE SURFACE ET TENSION DE SURFACE

L'état localement différent de la matière en surface implique l'existence d'une énergie par unité de surface à l'interface, qui s'oppose à la diminution de la surface et dont l'origine est l'énergie de cohésion entre molécules (Figure 1.17).

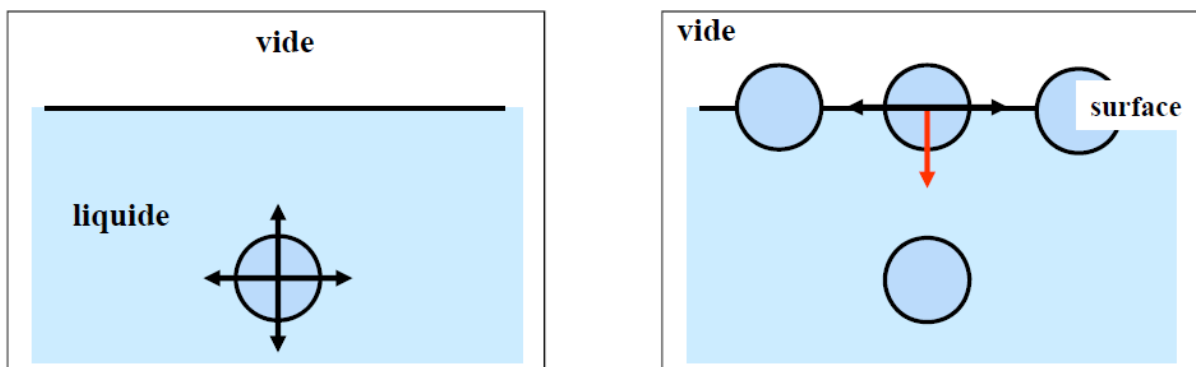


Figure 1.17 : Interactions sur les molécules dans un liquide. A gauche les forces s'exercent sur une molécule au sein d'un liquide, à droite les forces s'exercent sur une molécule en surface.

L'équilibre des forces n'est pas le même sur une molécule au sein du liquide et sur une molécule en surface. Ce déséquilibre entraîne une tendance à la réduction de la surface libre totale du liquide. La tension de surface γ d'un liquide se définit alors comme le travail réversible nécessaire pour augmenter la surface du liquide d'une unité d'aire A , c'est-à-dire le

travail nécessaire pour amener une molécule depuis le centre du liquide jusqu'à sa surface. En effet, les molécules dans un liquide à l'équilibre sont dans une configuration qui permet de minimiser l'enthalpie libre totale. Lorsqu'une molécule est amenée à la surface, le système s'éloigne du minimum et l'environnement n'est plus optimal. Pour amener une molécule à la surface, il faut donc fournir de l'énergie. Un bilan d'énergie à faibles variations sur le système permet de définir, à température T , au volume V et à un nombre de molécules n constants, la tension de surface comme la dérivée de l'enthalpie libre par rapport à l'aire A de la surface libre [99] (Équation I.2).

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,V,n} \quad \text{Équation I.2}$$

L'équilibre des forces au sein d'un liquide, malgré des forces différentes en surface et dans le milieu, est rendu possible par l'existence des forces de cohésion. Celles-ci résultent des forces intermoléculaires qui s'exercent entre les molécules à la surface ou à l'interface entre deux composés, et sont à l'origine de la tension de surface [99–101].

Afin de définir ce que sont les forces de cohésion, considérons deux phases différentes 1 et 2 en contact séparées par une distance interatomique ou intermoléculaire λ (Figure I.18).

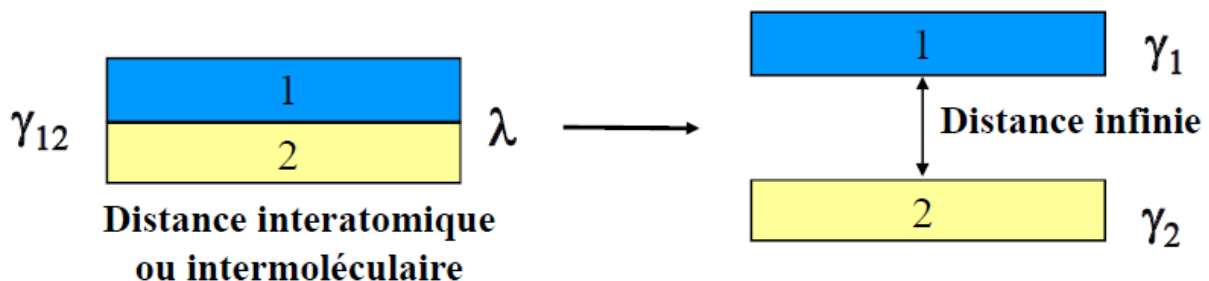


Figure I.18 : Définition du travail d'adhésion, avec γ_1 et γ_2 les tensions de surface des phases 1 et 2 et γ_{12} la tension interfaciale entre les phases 1 et 2

Entre deux phases différentes existe une tension interfaciale ou énergie interfaciale γ_{12} . Afin de séparer les deux phases, il est nécessaire de fournir le travail de création de deux surfaces : γ_1 et γ_2 . L'énergie alors récupérée correspond à l'énergie préexistante : γ_{12} . Le travail d'adhésion entre deux phases est ainsi défini comme la force par unité de surface nécessaire pour les séparer, d'un point de vue thermodynamique, cela revient à l'équation de Dupré [102] :

$$W_{adh} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad \text{Équation I.3}$$

En considérant une application dans les composites, dans laquelle l'interface se situe entre le renfort et la matrice, il existe une corrélation entre le travail d'adhésion, la distance entre les phases et la résistance au cisaillement interfacial (cf. II. de ce chapitre) [103].

Le travail de cohésion décrira le travail requis pour séparer deux phases identiques. De la même manière que pour le travail d'adhésion, considérons une phase 1 que l'on sépare en deux phases identiques. Il se créera alors deux énergies de surface égales à γ_1 . Toutefois, dans la phase 1 il n'existait pas de tension interfaciale, les forces étant à l'équilibre au cœur d'une phase. Le travail de cohésion thermodynamique nécessaire pour séparer deux phases identiques revient donc à :

$$W_{coh} = 2 \gamma_1 \quad \text{Équation I.4}$$

I.2.2. MOUILLABILITE

Le mouillage d'un liquide sur un solide est similaire à celui d'une résine sur une fibre, et les différentes interactions se produisant peuvent être estimées en considérant un modèle plus simple : celui d'une goutte sur une surface plane (Figure I.19).

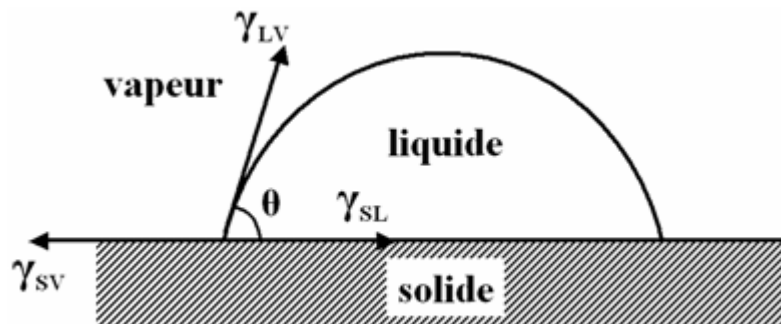


Figure I.19 : Goutte de liquide à l'équilibre sur une surface solide avec γ_{SL} la tension surface/liquide, γ_{SV} la tension surface/vapeur et γ_{LV} la tension liquide/vapeur.

L'équation de Young [104] met en évidence la notion d'équilibre au point triple, la résultante des forces s'appliquant sur la goutte est nulle à l'équilibre pour un angle de contact θ . En projetant γ_{LV} sur l'axe x, il est possible d'écrire que (Équation I.5) :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Équation I.5}$$

Avec γ la tension de surface ou tension interfaciale et S, L et V faisant référence respectivement à solide, liquide et vapeur. L'énergie libre de surface du substrat après adsorption de vapeur provenant du liquide (γ_{SV}) est inférieure à l'énergie de surface libre du solide dans le vide γ_S , ce qui permet de définir la pression d'étalement π de la vapeur sur la surface solide telle que $\pi = \gamma_S - \gamma_{SV}$. Toutefois, cette pression peut être négligée dans la plupart des cas, notamment pour les polymères.

Lorsqu'un liquide est mis au contact d'un solide, il peut s'étaler ou former une goutte avec un angle de contact (Figure I.19). L'étalement, représenté par le coefficient d'étalement S, se produit lorsque le travail d'adhésion solide / liquide est supérieur au travail de cohésion du liquide, c'est-à-dire lorsque $S > 0$ avec :

$$S = W_{SL} - W_{LV} = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \quad \text{Équation I.6}$$

Le coefficient d'étalement peut aussi se définir comme la différence d'énergie dU provenant du recouvrement d'une surface dA par le liquide : $S = \frac{dU}{dA}$. Ce critère est toutefois influencé par la rugosité du solide, la viscosité du liquide et les pressions internes appliquées, ce qui peut restreindre sa validité.

La tension de surface peut être décomposée en utilisant deux termes : la composante dispersive, représentant les forces de London et notée γ^D , et la composante polaire (ou non dispersive) notée γ^P ou γ^{ND} [105]. La composante polaire représente toutes les forces non dispersives, entre autres les force de Debye et de Keesom, ainsi que les liaisons hydrogène. La tension de surface est alors représentée telle que (Équation I.7) :

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^{ND} \quad \text{Équation I.7}$$

Le travail d'adhésion peut donc être décomposé de la même manière (Équation I.8) :

$$W = W^D + W^{ND} \quad \text{Équation I.8}$$

Les travaux de Fowkes [106] ont démontré que le travail d'adhésion dispersif peut être défini comme la moyenne géométrique de ses composantes. Dans le cas d'un contact entre un solide et un liquide, il est possible d'écrire (Équation I.9) :

$$W_{SL}^D = 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} \quad \text{Équation I.9}$$

Avec γ_S^D la composante dispersive de l'énergie de surface du solide et γ_L^D la composante dispersive de l'énergie de surface du liquide. L'hypothèse d'Owens-Wendt [107]

permet d'établir de façon empirique que le travail d'adhésion non dispersif peut se décrire lui aussi comme la moyenne géométrie de ses composantes.

D'un point de vue expérimental, la connaissance de l'angle de contact permet de déterminer l'énergie de surface et ses différentes composantes selon les équations de Young-Dupré [102,104] et de Fowkes [106] (Équation I.10) :

$$\cos \theta = 2 \sqrt{\gamma_s^d} \frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L} + \frac{W_{SL}^{ND}}{\gamma_L} - 1 \quad \text{Équation I.10}$$

Avec $\cos \theta$ l'angle de contact, γ_s^d la composante dispersive de l'énergie de surface du solide, γ_L^d la composante dispersive de l'énergie de surface du liquide, γ_L l'énergie de surface totale du liquide et W_{SL}^{ND} le travail d'adhésion non dispersif entre le solide et le liquide.

I.3. THEORIE DE LA LIAISON CHIMIQUE

Les notions mises en avant lors de la description de la théorie thermodynamique mettent en œuvre des liaisons secondaires (van der Waals), contrairement à la théorie de la liaison chimique qui implique la formation de liaisons chimiques (ioniques ou covalentes par exemple), appelées aussi liaisons primaires. Contrairement aux liaisons secondaires de faibles énergie (jusqu'à 50 kJ / mol pour une liaison de van der Waals ou un pont hydrogène), les liaisons primaires sont de haute énergie (de l'ordre de 100 à 1000 kJ / mol). Toutefois, la formation de liaisons chimique dépend de la réactivité des surfaces mises en contact.

Un domaine mettant en jeu les liaisons chimique est l'utilisation d'agent de couplage, par exemple de type silane [87], tels que présentés dans la partie précédente [9]. L'objectif de ce type de modification est d'augmenter la compatibilité de la surface à traiter avec une autre surface déterminée. A titre d'exemple dans ce domaine, les travaux de Ahagon et Gent [108] sur l'adhésion entre le polybutadiène et le verre *via* des liaisons chimiques établies grâce à des agents de couplage de type silane, ont permis d'établir un lien entre l'énergie de rupture intrinsèque et la densité de liaisons primaires.

Il est toutefois important de signaler que malgré une énergie de liaison importante, les liaisons chimiques ne permettent pas nécessairement d'obtenir une meilleure interface que dans le cas de la présence de liaisons faibles. En effet, un paramètre important à prendre en

compte est la densité des liaisons à l'interface. L'intérêt particulier des liaisons chimiques est de former une interface durable.

I.4. CONCLUSIONS

Les théories permettant d'expliquer l'adhésion sont nombreuses, mais trouvent chacune un type d'application spécifique. Dans le cadre de cette thèse, les théories présentant un intérêt particulier sont (i) la théorie thermodynamique car elle permet de transformer un critère d'adhésion en critère de mouillabilité, et car dans le cas étudié les fibres sont en contact avec un mélange réactionnel liquide, et (ii) la théorie des liaisons chimiques pour l'intérêt qu'elle présente dans le cadre de l'utilisation d'agents de couplage.

II. DECHAUSSEMENT DE MICROGOUTTES

L'adhésion peut être mesurée de manière directe par des expérimentations spécifiques sur des composites modèles, comme dans le cas de la micro-indentation [109], des tests de déchaussement de goutte ou d'un bloc de résine [110], et des tests de fragmentation [111,112]. Elle peut aussi être mesurée de manière indirecte par des tests spécifiques sur composites comme la flexion 3 points poutre courte [113] ou encore des tests de résistance à l'impact [114]. Au cours de cette thèse, la principale méthode de test choisie est le test de déchaussement de microgoutte.

II.1. THEORIE

II.1.1. TEST DE DECHAUSSEMENT

Le test de déchaussement de bloc a initialement été développé par Broutman en 1969 [115], lorsque les fibres utilisées comme renfort étaient plus larges et plus faciles à manipuler. Par la suite, les travaux de Miller *et al.* [110] ont suggéré l'utilisation d'une microgoutte pour faciliter l'obtention de résultats dans le cas de fibres plus fines. Une fois la fibre incluse dans la résine sous forme de microgoutte, la force pour la déchausser est déterminée à l'aide d'une machine de traction (Figure I.20).

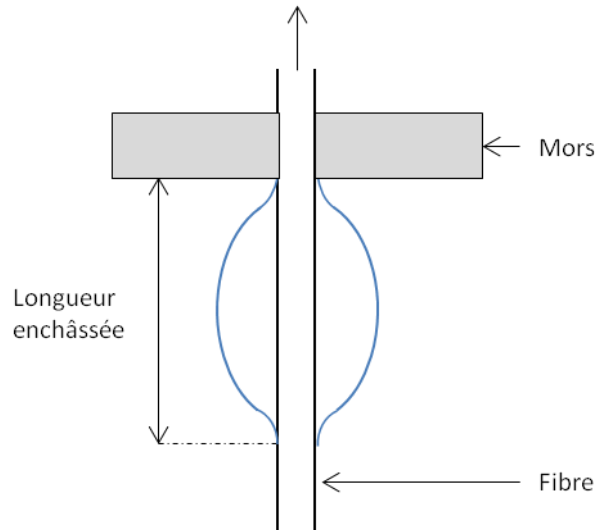


Figure I.20 : Déchaussement d'une microgoutte

II.1.2. RESISTANCE AU CISAILLEMENT INTERFACIAL MOYENNE

Cette approche est détaillée par Pitkethly et Doble [116], adaptée d'après le modèle de Cox. Il est supposé que la force mesurée est égale à la force de cisaillement interfacial, distribuée uniformément et concernant la totalité de l'interface. La résistance au cisaillement interfacial se définit de la manière suivante (Équation I.11):

$$\tau = \frac{F_p}{\pi dl} \quad \text{Équation I.11}$$

avec F_p la force pour retirer la fibre de résine, d le diamètre de la fibre et l la longueur incluse. La restriction principale à l'utilisation de cette technique est que la force nécessaire pour déchausser la fibre de la matrice doit être inférieure à celle nécessaire pour casser la fibre. Cette restriction amène à la notion de longueur d'enchâssement critique. Cette longueur peut se définir comme la longueur au-dessus de laquelle la fibre casse avant d'être déchaussée et sa valeur peut être obtenue à partir de l'équation précédente, en posant (Équation I.12) :

$$l_c = \frac{F_p}{\pi d \tau} \quad \text{Équation I.12}$$

Il est aussi possible d'introduire l'équation permettant de déterminer la contrainte à la rupture de la fibre telle que (Équation I.13) :

$$F_f = \frac{\sigma_f \pi d^2}{4} \quad \text{Équation I.13}$$

avec σ_f la contrainte à la rupture. Pour que le déchaussement ait lieu avant la rupture, il faut que la force appliquée par la machine soit inférieure à la contrainte à la rupture de la fibre. On peut donc vérifier que :

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{4\tau} \quad \text{Équation I.14}$$

Cette expression permet de déterminer une longueur critique en fonction de la contrainte à la rupture. Si la longueur enrobée est plus élevée que la longueur critique, la fibre va casser avant d'être extraite de la résine. Le problème qui se pose est que, pour la plupart des fibres, la longueur de jauge critique est très faible, or il est expérimentalement très difficile d'inclure une fibre dans la résine sur une épaisseur si faible.

II.1.3. AUTRES APPROCHES

De nombreux modèles existent pour estimer la résistance au cisaillement interfacial. Toutefois, la plupart des auteurs s'accordent à fractionner le mécanisme de déchaussement de microgoutte en au moins 4 étapes distinctes : 1. Déplacement des mors avant initiation du déchaussement, 2. Propagation d'une fissure, 3. La propagation de la fissure atteint une limite et le déchaussement se produit à l'interface, 4. Frottements le long de la surface de la fibre [117–119].

L'analyse de déchaussement des microgouttes peut être envisagée de manière énergétique si le déchaussement est assimilé à une propagation de fracture [120,121]. La forme de la microgoutte et sa longueur pouvant avoir une influence sur cette propagation [118]. Il est aussi possible de citer les approches par pression d'adhésion [117,120], relâchement d'énergie critique [117,120,121], ou encore par un critère local de résistance au cisaillement interfacial [122].

II.1.4. APPROCHE CHOISIE

La plupart des modèles décrits reposent sur une approche énergétique de la fracture ou sur l'analyse des contraintes [123]. Afin d'estimer l'interface dans le cadre de cette thèse, le calcul de la résistance au cisaillement interfacial moyenne semble être une bonne approche. L'important dans notre cas étant de déterminer l'efficacité des différents traitements par

comparaison des valeurs obtenues, l'approche par la résistance au cisaillement interfacial moyenne permet ce genre d'analyse [124].

II.2. INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

II.2.1. FORME DE LA GOUTTE

La forme de la goutte est un paramètre fondamental pour les tests de déchaussement. L'analyse par éléments finis de Choi *et al.* [125] met en avant l'influence du ménisque sur les résultats, plus précisément, l'influence des concentrations de contraintes de compression sur la résistance au cisaillement interfacial. Or, les contraintes de compression dépendent de la géométrie de la goutte au point de contact entre le support fixe et la goutte, c'est-à-dire le ménisque. Ces contraintes seront réduites pour une forme de goutte parfaitement circulaire ou semi-circulaire, ou encore pour un ménisque de taille réduite. Cette hypothèse semble confirmée par les travaux de Zhandarov *et al.* [126] démontrant une différence dans la répartition des contraintes selon la forme de la microgoutte. Le problème est que la forme de la goutte dépend principalement de la mouillabilité de la matrice sur la fibre et qu'elle est difficilement maîtrisable.

II.2.2. AIRE ENROBEE

Une étude menée par Gaur *et al.* [127] sur des fibres de Kevlar met en évidence que la résistance au cisaillement interfacial diminue lorsque l'aire enrobée augmente pour certains modèles (Kevlar / époxy) mais que cette relation est moins évidente pour d'autres (fibres de verre / époxy). Cette observation est attribuée à une concentration de contrainte plus marquée pour les aires les plus grandes. En d'autres termes, si la contrainte appliquée à l'extrémité est très supérieure à celle au centre, la rupture débutera dans la zone où la contrainte est concentrée. Ensuite, la propagation de la fissure pourra entraîner la rupture et donc une résistance au cisaillement interfacial mesurée plus faible que la valeur réelle. Cette observation expérimentale est cohérente avec l'analyse par éléments finis de Choi *et al.* [125].

II.2.3. ECARTEMENT ENTRE LES MORS ET FORME DES MORS DE LA MICRO-VIS

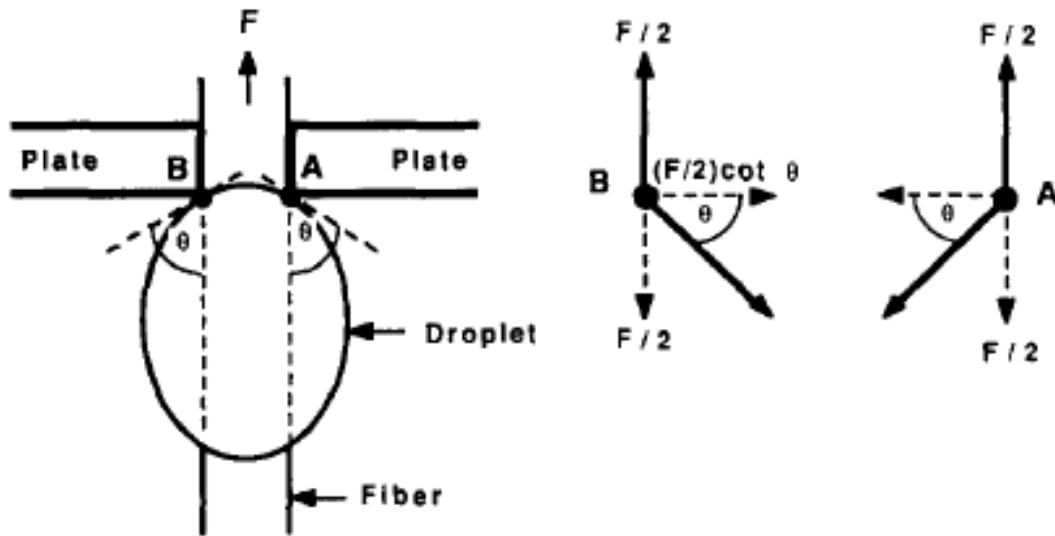


Figure I.21 : Analyse de l'influence de l'écartement sur la force mesurée [128]

Les travaux de Wagner *et al.* [129] montrent que la forme des mors n'a pas d'influence. Selon l'hypothèse proposée par Chou *et al.* [128] (Figure I.21), la force appliquée au point de contact peut être divisée en deux composantes, axiale et radiale. Si l'écartement entre les points A et B est faible (*i.e.* mors au plus proche de la fibre), l'angle θ correspond à l'angle réel entre fibre et matrice. Si la distance AB augmente, l'angle θ dépendra du profil de la goutte. Ce point met en évidence l'importance de la forme de la goutte et de la taille du ménisque reprise par Choi *et al.* [125].

III. INTERFACE DANS LES COMPOSITES

Les tests présentés précédemment nécessitent la mise au point de composites modèles. Toutefois, il est possible de quantifier l'interface dans des composites « réels » à divers taux de renforts.

Il est possible d'obtenir des informations sur la qualité de l'interface *via* des tests de résistance à l'impact, les mécanismes de propagation de la fissure étant directement liés à la qualité de l'interface. En effet, si l'interface est bonne, les fibres ne seront pas déchaussées et la fissure progressera de façon « linéaire ». Dans le cas contraire, les fibres se déchaussent et le chemin emprunté lors de la propagation de la fissure augmente, ce qui a pour effet

d'augmenter l'énergie requise pour que la fissure se propage. Cette approche est utilisée dans les travaux de Bledzki *et al.* [130] qui démontrent une augmentation de la résistance à l'impact en fonction du type de renfort utilisé. Des observations similaires sont effectuées par Ganster *et al.* [12] pour du polypropylène renforcé fibres de verre ou cellulose régénérée.

Le test de flexion 3 points en appuis rapprochés permet, dans certaines conditions, d'observer une rupture par cisaillement interlaminaire mais d'autres types de ruptures peuvent être observés. Les travaux de Daniels *et al.* [131] répertorient les différents modes de rupture pouvant se produire, ceux-ci étant dépendant entre autre (i) du couple polymère – matrice étudié, (ii) du rapport L/t avec L la longueur du spécimen testé et t son épaisseur [132]. Tous les modes de rupture ne sont pas liés à une rupture de l'interface. D'autres auteurs ont utilisé ce test pour la caractérisation de l'interface de composites époxy / carbone [133], époxy / graphite [131,134] ou encore époxy / fibres de verre [135]. Si ce test permet effectivement d'obtenir des informations sur l'interface, il est important d'observer le mode de rupture avant de tirer des conclusions.

Etat de l'art : conclusions

La première conclusion concerne le choix du renfort pour la réalisation de composites par le procédé d'injection réactive RTM au Cetim-Cermat. Les fibres artificielles se présentent comme un choix intéressant de renfort, en particulier la viscose haute ténacité, non seulement pour ses propriétés mécaniques intéressantes mais aussi pour la résistance thermique qu'elle possède. Si les fibres artificielles sont parfois déjà utilisées pour l'obtention de composites par divers types de mise en œuvre, dans notre cas, ce choix implique des adaptations à faire pour la réussite du procédé d'injection. En effet, une surface présentant des groupements hydroxyles peut perturber la réaction de polymérisation. C'est pourquoi un traitement de fonctionnalisation de la viscose haute ténacité est nécessaire.

La seconde partie a permis de répondre à la question relative à la fonctionnalisation de la surface. La première étape nécessaire sera une phase de nettoyage afin de libérer les groupements hydroxyles présents en surface car, si ceux-ci sont préjudiciables à une bonne polymérisation, ils sont toutefois essentiels comme fonctions permettant le greffage d'un agent de couplage. L'étude de la littérature relative à un agent de couplage de type APTES ainsi que son usage courant ont permis d'orienter le choix vers cette molécule de silane pour améliorer la compatibilité entre la viscose haute ténacité et le polyamide-6. Il est intéressant de noter que les traitements de nettoyage et de greffage sont souvent envisagés de manière séparée dans la littérature.

La troisième et dernière partie concerne plus particulièrement l'interface, l'un des constituants essentiels des composites. Son étude est d'autant plus importante que l'agent de couplage APTES choisi devrait permettre de l'améliorer. A travers l'étude de la théorie thermodynamique et la théorie des liaisons chimiques de l'adhésion, l'objectif est de préparer l'étude des interactions à l'interface entre une surface greffée APTES et le polyamide-6. Le choix d'une méthode de caractérisation est discuté. La plupart des méthodes décrites dans la littérature pourraient être adaptées, mais le choix s'est porté sur la méthode de déchaussement de microgoutte.

A travers cette étude, il a aussi été mis en avant qu'il est possible d'étudier l'interface directement dans les composites plutôt qu'en utilisant des modèles comme les microgouttes.

Toutefois, les résultats obtenus par une méthode comme la flexion 3 points en appuis rapprochés sont dépendants de la matrice et du renfort, et il n'est pas certain que les résultats obtenus soit exploitables. Ce type d'analyse se présente tout de même comme une possibilité permettant de compléter l'étude sur l'interface.

Cet état de l'art montre que la première étape importante des analyses sera la vérification des propriétés surfaciques et mécaniques de la viscosité haute ténacité. Cette étape permettra théoriquement de déterminer si la viscosité haute ténacité peut effectivement remplacer les fibres de verre, mais aussi de vérifier si un procédé de nettoyage de la surface s'avère nécessaire pour préparer la fonctionnalisation. La seconde étape concernera donc naturellement le nettoyage et la fonctionnalisation de la viscosité haute ténacité. Une troisième étape sera utile pour vérifier l'efficacité du traitement de fonctionnalisation mis en place dans la seconde partie. Enfin, la réalisation de composites en utilisant le procédé d'injection réactive au Cetim-Cermat permettra de confronter les considérations théoriques décrites dans les parties précédentes à la réalité expérimentale, si toutefois les techniques de caractérisation de l'interface à cette échelle permettent d'obtenir des résultats cohérents.

Chapitre 2 : Caractérisation physico-chimique

Chapitre 2 : introduction

L'étude de la littérature et le contexte de la thèse démontrent la nécessité de prendre en compte de nombreux paramètres avant d'envisager la fonctionnalisation de la viscosité haute ténacité ou la mise en œuvre de composites. Les paramètres importants à étudier peuvent différer selon le constituant du composite envisagé (renforts ou matrice).

En ce qui concerne l'étude des renforts, l'analyse des propriétés physico-chimiques de la viscosité haute ténacité est intéressante pour au moins deux raisons distinctes. La première est la comparaison avec les fibres de verre puisque l'un des objectifs est de les remplacer par la viscosité haute ténacité. La seconde raison concerne la fonctionnalisation. Les propriétés de la viscosité haute ténacité non traitée serviront de témoins afin de vérifier que les propriétés, notamment physico-chimiques, ne sont pas dégradées après un nettoyage ou une fonctionnalisation. Dans le cas des fibres de verre, il pourra être utile d'analyser leurs surfaces afin de tenter de confirmer le type d'ensimage utilisé. Toutefois, l'identification d'un ensimage spécifique est une analyse complexe car le nombre de d'ensimages existants sur le marché est élevé.

L'étude de la matrice est elle aussi essentielle. En effet, le polyamide-6 obtenu par injection réactive pourrait posséder des propriétés mécaniques ou thermiques différentes d'un polyamide-6 mis en œuvre par un autre procédé. De plus, l'injection réactive implique la polymérisation d'un monomère de ϵ -caprolactame à l'intérieur du moule, le taux de conversion du polymère obtenu semble donc être un facteur pertinent à étudier. Celui-ci atteignant rarement les 100%, la présence résiduelle de monomère dans la matrice peut-elle affecter les propriétés du polyamide-6 ?

Chapitre 2A : Résultats Matériels & Méthodes

I. MATERIEL

1.1. VISCOSE HAUTE TENACITE

Les fibres de viscose haute ténacité ont été fournies par TextilCord, Steinfort, Luxembourg, sous forme de mèche ou de tissu. La mèche se présente comme un rouleau de 2440 dtex contenant 1320 monofilaments. Le tissu a été obtenu par tissage de la mèche précédemment citée par l'entreprise TextilCord. Afin de conserver une fibre non traitée, il a été nécessaire d'appliquer une légère torsion de 40 Z à la mèche de viscose, c'est-à-dire une rotation tous les 2,5 cm. La densité chaîne est de 15,7 fils/cm, la densité trame est de 3,5 fils/cm (soit 4,4% du poids du tissu). Le poids du tissu est de 450 g/m², tissage toile.

1.2. FIBRES DE VERRE

Les fibres de verre ont été fournies par Tissa, Oberkulm, Suisse, sous la forme d'un tissu de 530 g/m² (tissage toile). La formulation d'ensimage précise n'est pas connue, mais commercialisée sous le nom « Silan ». La mèche utilisée est de 900 tex. Pour l'analyse des monofilaments, les fibres ont été extraites du tissu avec précaution.

1.3. POLYAMIDE-6 (PA6)

Lorsque ce n'est pas précisé, le polyamide-6 utilisé a été obtenu par injection réactive. Le mélange réactionnel est constitué de 3 composants : ϵ -caprolactame commercialisé sous le nom AP-Nylon Caprolactam solid (99%, $M_w = 113,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) comme monomère, Brüggolen C10 (caprolactamate de sodium, 1 mol.kg⁻¹ en concentration dans le caprolactame) comme initiateur et Brüggolen C20P (N,N-hexane-1,6-diylbis(hexahydro-2-oxo-1H-azepine-1-carboxamide), 2 mol.kg⁻¹ en concentration dans le ϵ -caprolactame comme activateur. Tous les produits ont été fournis par Brüggeman Chemical, Allemagne, sous la forme de sacs scellés. Après ouverture, les produits ϵ -caprolactame, C10 et C20P, ont été stockés dans des sacs scellés sous une atmosphère d'azote. Tous les produits sont utilisés comme tels et non purifiés.

Le polymère de PA6 est obtenu par injection réactive en moule à échelle laboratoire, par polymérisation du mélange réactionnel précédemment décrit. Le mélange est injecté à 110°C dans un moule maintenu à 160°C. Après 15 minutes à 160°C, le moule est laissé à température ambiante.

I.4. UNITE D'INJECTION NCU

Le mélange réactionnel est préparé dans une unité d'injection NCU (Nylon Casting Unit), composée de deux bacs séparés chauffés à 110°C. Un bac contient du ϵ -caprolactame et le catalyseur, l'autre bac contient du ϵ -caprolactame et l'activateur. Cet appareil permet de travailler sous azote afin de ne pas dégrader le ϵ -caprolactame pendant la préparation. Lors de l'injection, les deux bacs sont mélangés dans un mélangeur statique en sortie d'unité, puis le mélange réactionnel est injecté dans le moule ouvert ou fermé, maintenu à 160°C.

II. CALCUL DU DIAMETRE DES FIBRES

II.1. CALCUL THEORIQUE

En connaissant sa densité, 1,5 g/cm³ [14], le nombre de filaments dans une mèche (1320 selon la fiche fournisseur), ainsi que le nombre de tex (244 selon la fiche fournisseur), il est possible de déterminer le diamètre théorique de la cellulose régénérée. Le nombre de tex pour un filament est donc de 0,18 tex, ce qui est aussi équivalent à $1,8 \cdot 10^{-6}$ g/cm. Ainsi, on peut déterminer le diamètre d'un monofilament égal en moyenne à 12,5 μ m pour la viscose haute ténacité de cette étude.

II.2. OBSERVATION LONGITUDINALE

Pour permettre une observation longitudinale des monofilaments de viscose, ceux-ci ont été extraits de la mèche ou du tissu. Il en est de même pour les monofilaments de verre. Les monofilaments sont ensuite préparés sur un cadre en carton et fixés à chaque extrémité pour les maintenir tendus et faciliter la mesure.

Les observations sont réalisées sur un microscope numérique Olympus DSX 500 et les diamètres mesurés avec le logiciel de traitement d'image ImageJ.

II.3. COUPE TRANSVERSALE

Afin d'effectuer une coupe transversale des fibres, une mèche de cellulose régénérée ou de fibres de verre a été intégrée dans une résine époxy polymérisant à température ambiante. Cette « éprouvette » a été découpée à la scie, puis polie, permettant ainsi d'observer la section des fibres. La section de l'éprouvette polie a ensuite été observée à l'aide d'un microscope numérique DSX 500 afin de permettre la mesure de l'aire des différents monofilaments. Il est alors possible d'accéder au diamètre équivalent, en assimilant les fibres à des cylindres dont l'aire de la section droite est $A = \pi * d_{\text{éq}}^2/4$, avec $d_{\text{éq}}$, un diamètre équivalent à chaque aire mesurée.

III. COMPOSITION CHIMIQUE

III.1. SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (FTIR)

Les analyses infrarouges ont été réalisées sur un appareil IFS 66/S de Brücker, équipé d'un accessoire de réflexion totale atténuée (ATR) monoréflexion diamant, modèle goldengate fourni par Specac, ou d'un accessoire ATR monoréflexion germanium, modèle MIRacle, fourni par PIKE.

III.2. SPECTROMETRIE DE PHOTOELECTRONS (XPS)

Les analyses XPS ont été effectuées sur un spectromètre XPS VG SCIENTA, modèle SES-2002 équipé d'une source RX monochromatique (Al $K\alpha = 1486.6$ eV), d'un analyseur hémisphérique de rayon 200 mm, d'un détecteur MCP et d'un canon à électrons VG SCIENTA FG300.

IV. PROPRIETES THERMIQUES

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été effectuée à l'aide d'une DSC1 de METTLER TOLEDO sous atmosphère inerte. Pour le polyamide-6, les DSC ont été effectuées avec une rampe de chauffe de 10°C/min, avec une température évoluant de -50°C à +300°C. Pour la viscose haute ténacité, la même rampe de chauffe est utilisée, la température évoluant de 20°C à 220°C afin d'éviter une éventuelle dégradation. Avant analyse, la viscose est séchée dans l'appareil pendant 2h à 120°C afin de limiter la présence d'eau résiduelle dans

l'échantillon. L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur une TGA SDTA 851E de METTLER TOLEDO sous un flux d'air à 100 mL/min.

V. PROPRIETES MECANIQUES

V.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET PROTOCOLE

Les propriétés mécaniques ont été déterminées sur des monofilaments extraits manuellement d'une mèche ou d'un tissu de viscose haute ténacité, ou d'un tissu de verre. Aucune rupture de fibre n'a été observée pendant l'extraction. Les propriétés mécaniques sont déterminées sur une machine de traction INSTRON modernisée Zwick équipée d'un capteur 10 N et à une vitesse de 1 mm/min. L'allongement à la rupture est déterminé à partir du déplacement de la machine, la complaisance de l'appareil est de 0,02% et négligée pour les mesures. Le protocole de test utilisé est le même que celui présenté par Asloun *et al.* [136].

Chaque monofilament est collé sur un cadre en carton découpé à une longueur égale à celle de la longueur de jauge testée. Le cadre est coupé sur les côtés afin de permettre l'essai de traction et maintenu dans sa position initiale avec deux pinces. Le cadre est ensuite fixé entre les mors de la machine, puis les pinces maintenant le cadre sont enlevées. Les longueurs de jauge testées sont de 8, 17, 34, 50, 100 et 150 mm pour les monofilaments extraits d'une mèche de viscose haute ténacité, de 8, 17, 34 et 50 mm pour les monofilaments de verre et enfin de 34 mm pour des monofilaments extraits du tissu de viscose haute ténacité.

En considérant une vitesse de test de 1 mm/min, pour des longueurs testées de 8, 17, 34, 50, 100 et 150 mm, cela correspond aux déformations suivantes : 12,5 ; 5,9 ; 2,9 ; 2,0 ; 1,0 et 0,7 %/min. On suppose que les différences de taux de déformation n'ont pas d'influence significative sur les propriétés mécaniques des fibres mesurées. Environ 20 monofilaments sont testés à chaque longueur, excepté dans le cas des monofilaments de 34 mm extraits d'une mèche de viscose haute ténacité, avec un nombre testé de 107 échantillons.

La forme de la fibre est supposée cylindrique et les données traitées en utilisant un diamètre moyen mesuré par microscopie.

V.2. CONTRAINTE A LA RUPTURE : WEIBULL

La contrainte à la rupture des fibres est dépendante de la longueur testée (*i.e.* longueur de jauge). Le modèle de Weibull pose l'hypothèse que la rupture d'un matériau est provoquée par la rupture de son élément le plus faible et permet de modéliser efficacement les propriétés mécaniques des fibres dans de nombreux cas [137–139].

L'équation de Weibull à 3 paramètres est donnée telle que [140] :

$$P = 1 - \exp \left[-l \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \text{Équation II.15}$$

avec P la probabilité cumulée de rupture d'une fibre de longueur l pour une contrainte appliquée σ , m le module de Weibull, un paramètre décrivant l'homogénéité du matériau, σ_u une contrainte seuil en-dessous de laquelle la probabilité de rupture est de zéro, σ_0 un paramètre d'échelle.

Il est possible de déterminer les paramètres m , σ et σ_0 en réécrivant l'équation précédente telle que (Équation II.16) :

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right] = m \ln(\sigma - \sigma_u) + (\ln l - m \ln \sigma_0) \quad \text{Équation II.16}$$

avec $(1-P)$ la probabilité de non rupture à une contrainte σ . La forme $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right] = f(\ln(\sigma - \sigma_u))$ est donc une représentation linéaire des données, si le modèle de Weibull est adapté.

La manière la plus simple de déterminer σ est de considérer dans un premier temps que $\sigma_u = 0$ [140]. Si la représentation graphique est linéaire, alors on considère que $\sigma_u = 0$. Sinon, il est possible de tester différentes valeurs de σ_u afin d'obtenir une relation linéaire. Pour les matériaux fragiles, il est souvent considéré et vérifié que $\sigma_u = 0$ [141].

La valeur moyenne calculée de la contrainte σ_w est donnée par l'équation (Équation II.17) :

$$\sigma_w = \sigma_u + \sigma_0 l^{-\frac{1}{m}} \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) \quad \text{Équation II.17}$$

avec Γ la fonction gamma. Il suit de cette équation que les valeurs moyennes de contrainte à la rupture σ_1 et σ_2 pour deux échantillons de longueur de jauge respectives l_1 et l_2 sont corrélées de la façon suivante (Équation II.18):

$$\sigma_2 = \sigma_u + (\sigma_1 - \sigma_u) \left(\frac{l_1}{l_2}\right)^{\frac{1}{m}} \quad \text{Équation II.18}$$

Et, pour $\sigma_u = 0$:

$$\sigma_2 = \sigma_1 \left(\frac{l_1}{l_2}\right)^{\frac{1}{m}} \quad \text{Équation II.19}$$

D'après cette équation (Équation II.19), la contrainte à la rupture d'une fibre à une longueur l peut être estimée en connaissant la contrainte à la rupture de cette même fibre à une autre longueur. Ceci est particulièrement intéressant pour estimer la contrainte à la rupture à des longueurs de jauge trop faibles pour être testées expérimentalement.

Le module de Weibull est relié au coefficient de variation CV par l'expression (Équation II.20) [136]:

$$CV = \frac{[\Gamma(1 + \frac{2}{m}) - \Gamma^2(1 + \frac{1}{m})]^{1/2}}{\Gamma(1 + \frac{1}{m})} \quad \text{Équation II.20}$$

Pour $m > 8$, le coefficient de variation peut être estimé en utilisant l'équation $CV = 1,2 / m$ [142].

Pour la détermination des paramètres expérimentaux m , σ et σ_0 , il est nécessaire de connaître la probabilité de rupture P_i pour la contrainte i . Les estimateurs les plus utilisés sont les suivants (Équation II.21 ; Équation II.22 ; Équation II.23 ; Équation II.24) [136]:

$$P_i = \frac{i}{N + 1} \quad \text{Équation II.21}$$

$$P_i = \frac{i - 0,5}{N} \quad \text{Équation II.22}$$

$$P_i = \frac{i - 0,3}{N + 0,4} \quad \text{Équation II.23}$$

$$P_i = \frac{i - 3/8}{N + 0,25} \quad \text{Équation II.24}$$

avec N le nombre total d'échantillons testés. Divers travaux ont démontré que l'estimateur $P_i = \frac{l}{N+1}$ présente peu de biais [141,143]. Une étude plus approfondie dans notre cas et présentée en annexe 1 a permis de confirmer le choix de cet estimateur.

Si le modèle de Weibull à 3 paramètres ou 2 paramètres ($\sigma_u = 0$) peut convenir dans de nombreux cas, une autre équation (Équation II.25) pour modéliser le comportement des fibres a été proposée [144]:

$$P = 1 - \exp \left[- \left(\frac{l}{l_0} \right)^\gamma \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \text{Équation II.25}$$

L'exposant γ est dépendant de la variabilité intra fibre des paramètres de résistance (variations du diamètre, répartition des défauts non homogène, ...). Cette équation peut être utilisée pour des fibres de verre ou des fibres lignocellulosiques [139,145].

VI. MOUILLABILITE

VI.1. PROTOCOLE TENSIOMETRIE

La mouillabilité des fibres est déterminée à l'aide d'un tensiomètre K14 fourni par Krüss sur des monofilaments extraits manuellement d'une mèche ou d'un tissu de viscose haute ténacité, ou d'un tissu de verre. Le tensiomètre permet de mesurer le poids du ménisque se formant au contact de l'échantillon testé (ici, un monofilament) et de différents liquides tests dont l'énergie de surface est connue. Le monofilament est collé à un support, qui est fixé à une microbalance. La microbalance effectue le tarage du monofilament. Lorsque celui-ci entre en contact avec le liquide, le poids du ménisque formé entre le monofilament et le liquide est mesuré. Il est alors possible de tracer la courbe de la force en fonction du déplacement de la fibre dans le liquide et ainsi d'extrapoler la valeur de l'angle de contact à $t = 0$ (Équation II.26).

$$\cos \theta = \frac{F}{\gamma_L * p} \quad \text{Équation II.26}$$

avec $\cos \theta$ l'angle de contact, F la force mesurée (correspond au poids du ménisque), p le périmètre et γ_L l'énergie de surface du liquide test.

VI.2. PROTOCOLE ANGLE DE CONTACT

Dans le cas du polyamide-6, la valeur de l'angle de contact est mesurée en utilisant un goniomètre DSA100 fourni par Krüss. L'échantillon plan de polyamide-6 est placé sur un support horizontal. Des microgouttes de 2 μ L de volume sont déposées sur la surface à l'aide d'une seringue, puis l'angle de contact formé entre la microgoutte et la surface est mesuré à l'aide d'un logiciel de traitement.

Dans le cas de la détermination de l'énergie de surface du ϵ -caprolactame, une enceinte chauffante est placée sur le goniomètre. Des plaques de polymère apolaire (Polypropylène et Polytétrafluoroéthylène) puis polaire (Polycarbonate et Polyéthylènetéréphtalate) dont l'énergie de surface est connue sont placées dans l'enceinte. Du ϵ -caprolactame est ensuite déposé sur le polymère. La température de l'enceinte est augmentée jusqu'à atteindre la fusion du ϵ -caprolactame. Il est alors possible de déterminer un angle de contact entre le monomère liquide et le polymère à l'énergie de surface connue. Les mesures ont été réalisées à 71, 84, 97, 111 et 125 °C.

VI.3. THEORIE

A partir de la valeur de l'angle de contact déterminée par tensiométrie dans le cas des monofilaments ou à l'aide d'un goniomètre dans le cas de la matrice de polyamide-6, il est possible de déterminer les valeurs des composantes dispersives et non dispersives de l'énergie de surface (Figure II.22).

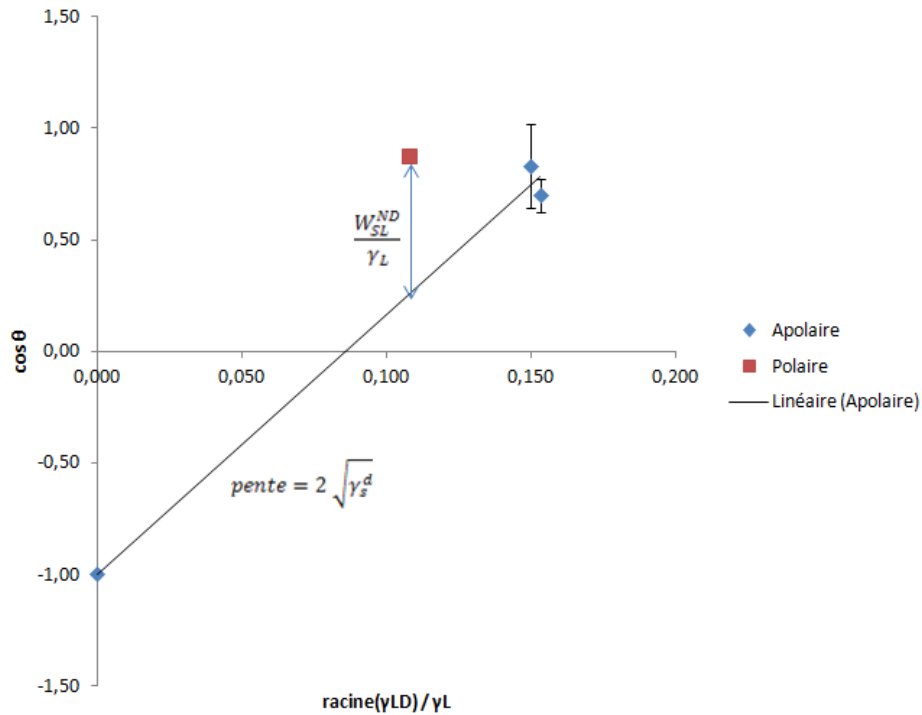


Figure II.22 : Détermination graphique des composantes dispersives et non dispersives.

La courbe des liquides apolaires est tracée en considérant que le rapport $\frac{W_{SL}^{ND}}{\gamma_L} = 0$, sa pente est donc égale à $2 \sqrt{\gamma_s^d}$ (Équation I.10). Il suit que le rapport $\frac{W_{SL}^{ND}}{\gamma_L}$ peut être déterminé comme la différence entre la droite des liquides apolaires et la valeur de l'angle de contact du ou des liquides polaires mesurés.

VII. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Le microscope électronique utilisé est un MEB Tungsten FEI quanta 400 à pression contrôlable. Les mesures de diamètres en microscopie électronique ont été effectuées en faisant varier la pression afin de modifier l'humidité dans l'enceinte.

VIII. ABSORPTION EN EAU

Afin de mesurer l'absorption en eau des fibres de viscose haute ténacité, celles-ci ont dans un premier temps été séchées dans un dessiccateur contenant du silicagel pendant 24h. Les fibres séchées ont été pesées, puis placées dans un dessiccateur contenant un sel saturé de carbonate de potassium afin d'obtenir une humidité relative de 65 – 72 % [146]. Après 48h

d'exposition, les fibres sont pesées. Le pourcentage d'absorption en humidité est déterminé tel que :

$$AbsHR = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100$$

Équation II.27

avec m_2 la masse après prise en eau et m_1 la masse des fibres séchées.

Chapitre 2B : Résultats Caractérisation des renforts

Chapitre 2B : introduction

Pour des raisons pratiques, la viscose haute ténacité a été étudiée sous deux formes : mèche et tissu. Le tissu a été obtenu à partir de la mèche, mais, selon l'analyse, il sera vérifié que les propriétés sont similaires dans les deux cas afin de faciliter les interprétations futures. Lorsque le type de viscose haute ténacité n'est pas signalé, l'analyse a été effectuée sur la mèche.

La caractérisation physico-chimique des renforts est une étape importante pour envisager les problématiques pouvant se produire lors de la mise en œuvre de composites. Par exemple, l'étude des propriétés thermiques est nécessaire pour vérifier la résistance thermique des renforts aux températures de mise en œuvre employées.

D'autres paramètres comme le diamètre sont nécessaires à l'analyse des propriétés mécaniques des fibres, propriétés essentielles pour obtenir des composites aux performances adéquates.

Enfin, l'étude de l'état de surface ainsi que de la composition chimique est essentielle pour la fonctionnalisation ultérieure des fibres.

I. PROPRIETES THERMIQUES

L'étude des propriétés thermiques permet notamment de vérifier que la cellulose régénérée correspond effectivement aux attentes du projet, avec une température de dégradation supérieure à 220°C. En effet, c'est à cette température que se situe la fusion du PA6 (discutée dans le chapitre 2C). Ainsi, afin de permettre le recyclage de la cellulose régénérée après la mise en œuvre de composites, il est nécessaire de s'assurer qu'elle ne se dégradera pas lors de la fusion du PA6.

Dans le cas des fibres de verre, il est éventuellement possible de tirer des informations sur la quantité d'ensimage présent en surface. Toutefois, la structure des fibres de verre ne devrait pas être affectée par un traitement thermique à 220°C.

I.1. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

I.1.1. VISCOSE HAUTE TENACITE

L'analyse thermogravimétrique de la viscose haute ténacité permet de vérifier sa processabilité aux températures de mise en œuvre employées.

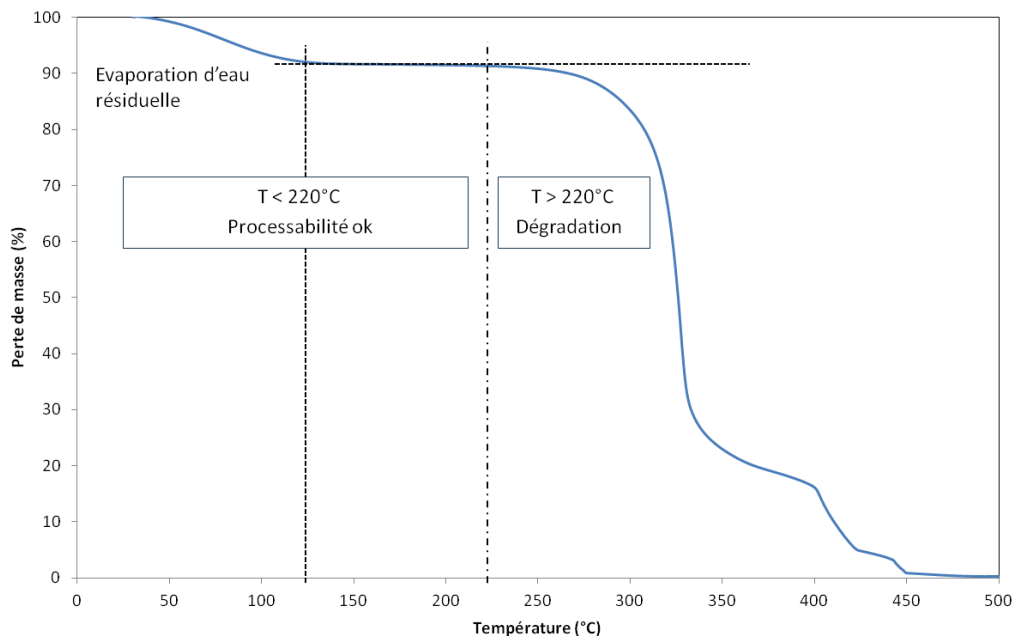


Figure II.23 : Analyse thermogravimétrique de la viscose haute ténacité

L'analyse thermogravimétrique montre que la viscose haute ténacité contient 8% d'eau résiduelle, qui s'évapore lors de la première baisse observable sur la courbe, de 50 à 120°C (Figure II.23). A partir de 220°C, la viscose haute ténacité se dégrade. Cette observation est cohérente avec les études de dégradation de la cellulose qui indiquent dans un premier temps la formation de déhydrocellulose entre 200 et 280°C, puis un début de dépolymérisation à 280°C [32], ce qui correspond à la perte de masse importante observée dans notre cas.

L'objectif n'est toutefois pas d'étudier les mécanismes de dégradation, mais simplement de vérifier que la température de dégradation est compatible avec une problématique de recyclage, qui implique la fusion du PA6 à 220°C. A priori, la dégradation de la cellulose débute à 220°C, ce qui laisse supposer l'existence d'une fenêtre de processabilité à cette température. Cependant, l'hypothèse d'une baisse des propriétés mécaniques pour des utilisations ultérieures n'est pas à exclure.

1.1.2. FIBRES DE VERRE

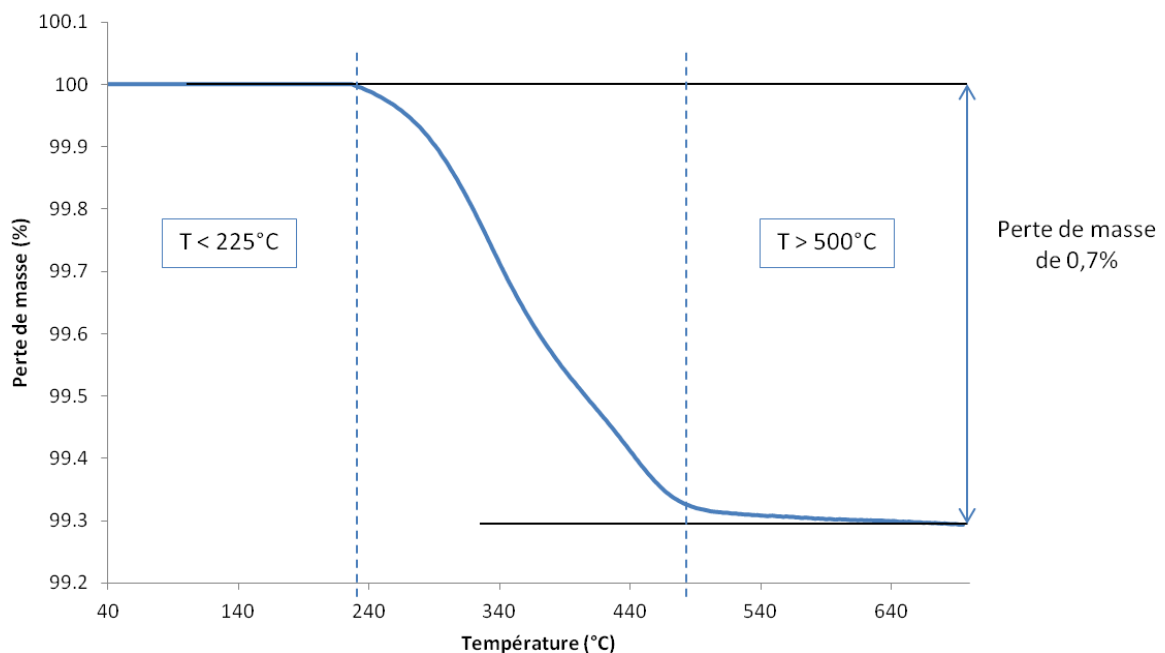


Figure II.24 : Analyse thermogravimétrique du tissu de verre

L'analyse thermogravimétrique effectuée sur le tissu de verre démontre une perte de masse de 0,7% environ entre 225 et 500°C (Figure II.24). Les fibres de verre n'étant pas sensibles à un traitement thermique il est possible que cette perte en masse soit due à une

dégradation d'une partie ou de l'ensemble de l'ensimage. Il est difficile d'apporter des conclusions plus précises sur la nature de l'ensimage en se basant sur cette analyse. Toutefois, la dégradation des fibres de verre, qu'elle soit due à un ensimage ou à la nature des fibres, ne pose pas de problème pour la mise en œuvre par injection réactive.

1.2. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)

Une analyse DSC a été effectuée sur les fibres de verre et ne démontre la présence d'aucun pic de fusion ou de cristallisation, elle n'est donc pas présentée ici.

La présence d'eau résiduelle dans la viscose haute ténacité pouvant poser des problèmes d'interprétation, celle-ci a été séchée dans la DSC à 120°C pendant 2h sous atmosphère d'azote avant la première montée en température (Figure II.25).

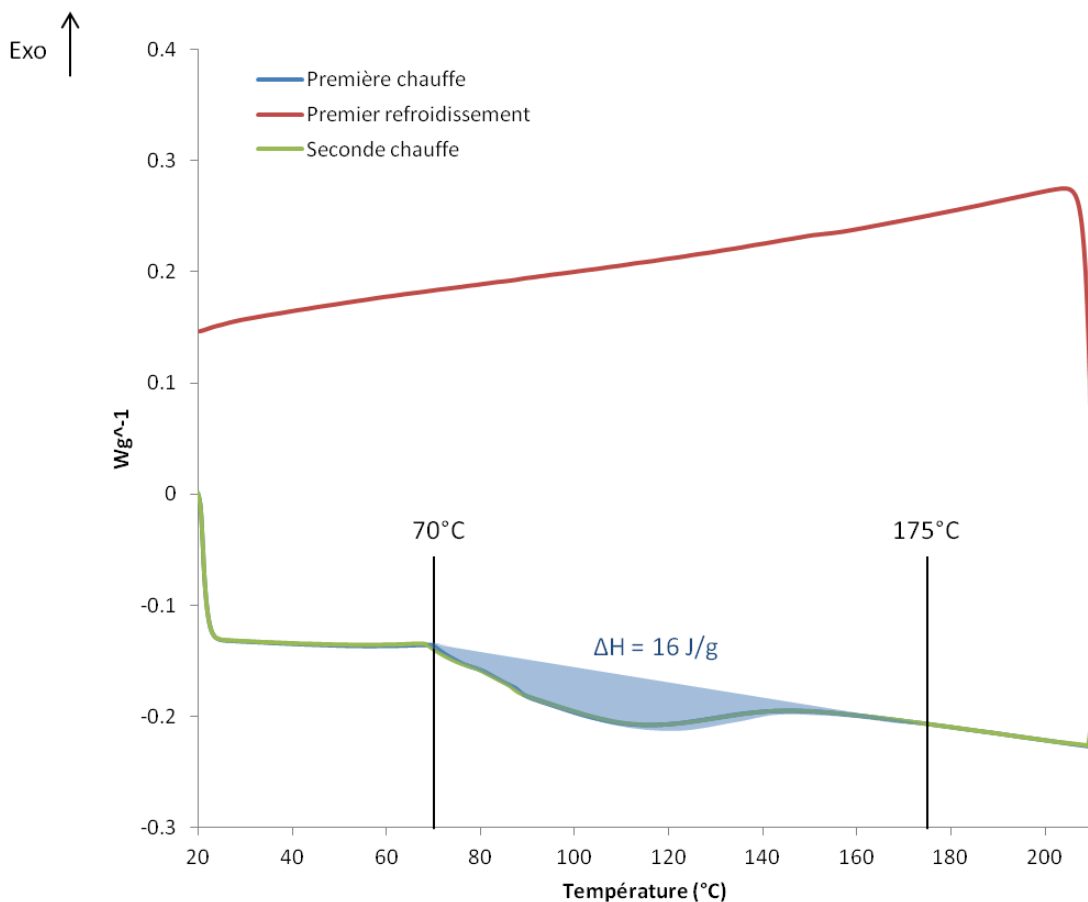


Figure II.25 : Analyse DSC de la viscose haute ténacité. Les courbes des deux premiers cycles de chauffe et du premier cycle de refroidissement sont représentées. La zone en bleu représente l'aire du pic endothermique observé lors des cycles de chauffe.

Les deux premiers cycles de chauffe observés pendant l'analyse DSC apparaissent respectivement en bleu et vert. Le premier cycle de refroidissement est représenté en rouge (Figure II.25).

Un pic endothermique est observable entre 70 et 175°C, son enthalpie est égale à 16 J/g pour tous les cycles de chauffe. Une première hypothèse est que ce pic correspond à de l'eau résiduelle. Toutefois, celle-ci ne devrait plus être présente dans l'échantillon après 2 heures de séchage à 120°C. A supposer que de l'eau soit encore présente, ce pic devrait avoir une aire réduite lors du second cycle de chauffe, mais ce n'est pas le cas ici.

Une seconde hypothèse est que ce pic correspond à un phénomène de fusion. Toutefois, aucun pic de cristallisation n'est observable pendant la phase de refroidissement. De plus, dans le cas de la cellulose, la fusion n'est pas observable car elle se produit après dégradation [66].

La dernière hypothèse est que ce pic est un témoin de la présence d'impuretés sur l'échantillon. Les graisses par exemple, possèdent un pic de fusion mais aucun pic de cristallisation, le pic endothermique correspondant à une dilatation des chaînes, et leur remise en place n'est pas observable lors du refroidissement.

II. MESURE DU DIAMETRE DES FIBRES

Le diamètre est une information importante pour les différents calculs et mesures, notamment pour les essais mécaniques [147]. Il est nécessaire d'en connaître la valeur et les variations afin de limiter les erreurs dans les analyses ultérieures. Celui-ci peut être déterminé de plusieurs manières : par observation longitudinale ou par coupe transversale. L'avantage de la seconde technique est de pouvoir observer si les fibres sont circulaires ou non. Dans les deux cas, la mesure s'accompagne d'une erreur expérimentale due à la forme des monofilaments et leur inclinaison non maîtrisée [123].

II.1. COUPE TRANSVERSALE ET OBSERVATION LONGITUDINALE

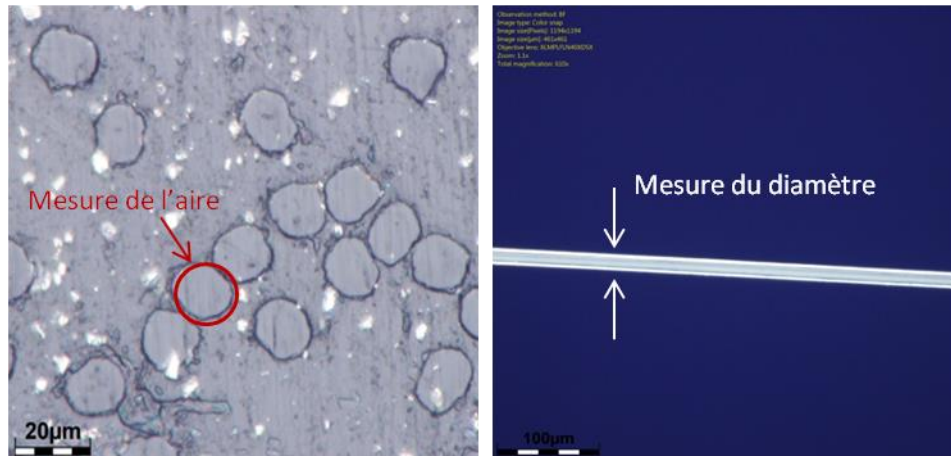


Figure II.26 : Coupe transversale (gauche) et observation longitudinale (droite) d'un ou plusieurs monofilaments de viscose haute ténacité. La méthode de mesure employée est la même pour les fibres de verre.

Pour une coupe transversale (Figure II.26), le diamètre équivalent peut être obtenu par extrapolation du calcul de l'aire sur le logiciel ImageJ. Ce logiciel permet aussi d'accéder à la circularité des fibres (Équation II.28) afin d'évaluer leur correspondance avec un cercle parfait.

$$R = \frac{4\pi A}{P^2} \quad \text{Équation II.28}$$

avec A l'aire mesurée et P le périmètre. Si la valeur de R est proche de 1, alors la forme est proche d'un cercle. Dans notre cas, les valeurs ont été estimées entre 0,81 et 0,97 pour une moyenne de $0,90 \pm 0,03$. Dans le cas d'une observation longitudinale, le diamètre peut être obtenu par mesure directe sur le logiciel ImageJ. Le traitement des données permet d'obtenir la distribution du diamètre dans les deux cas.

Les données obtenues sont supposées avoir une distribution normale au vu du grand nombre de mesures effectuées (Figure II.27).

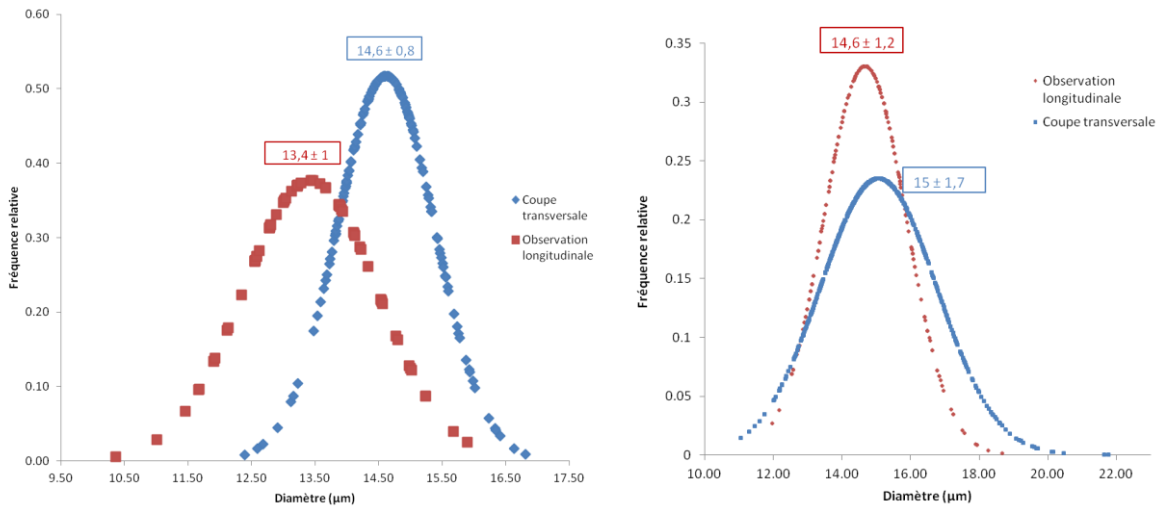


Figure II.27 : Distribution du diamètre selon la méthode de mesure, pour les fibres de viscose (gauche) et les fibres de verre (droite).

Dans le cas de la viscose haute ténacité, une observation longitudinale permet de mesurer un diamètre moyen de $13,4 \pm 1,0$ µm contre $14,6 \pm 0,8$ µm dans le cas d’une coupe transversale (Figure II.27). Pour des fibres similaires, Stana-Kleinscheck *et al.* [14] trouvent une valeur moyenne de $14,3 \pm 1,4$ µm.

Que ce soit dans le cas d’une observation longitudinale ou d’une coupe transversale, il existe une différence entre la valeur théorique du diamètre de la viscose haute ténacité (12,5µm) et les valeurs mesurées. De plus, il existe une différence entre les deux méthodes de mesures. Cette différence peut être due à (i) l’orientation des monofilaments pendant la mesure [148], (ii) l’erreur en supposant la fibre circulaire lors des calculs dans le cas de la coupe transversale.

Dans le cas des fibres de verre, l’observation longitudinale permet de mesurer un diamètre moyen de $14,6 \pm 1,2$ µm, et la coupe transversale permet de calculer un diamètre moyen de $15,0 \pm 1,7$ µm. Contrairement au cas de la viscose haute ténacité, les moyennes observées sont similaires pour les deux méthodes de mesure. Les fibres de verre possédant une forme très proche d’un cercle (Figure II.28), cette observation laisse supposer que la différence constatée entre les méthodes dans le cas de la viscose haute ténacité est due à la forme non parfaitement circulaire des fibres de viscose.

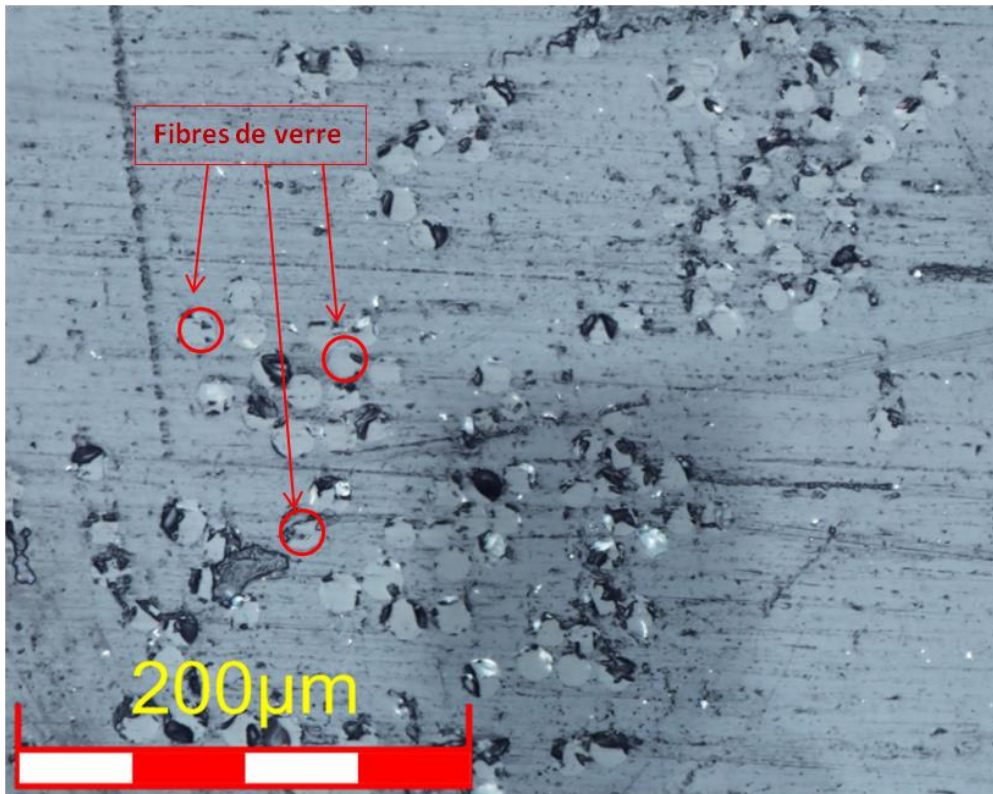


Figure II.28 : Coupe transversale de fibres de verre, observé par microscopie numérique

II.2. ABSORPTION EN EAU

La question de l'absorption en eau est liée à celle du diamètre dans le cas de la viscose haute ténacité, une absorption d'eau impliquant un gonflement des fibres. Toutefois, les fibres de verre ne possédant qu'une absorption en eau négligeable, la question n'est pas posée dans ce cas. L'étude de l'effet de l'absorption en eau sur le diamètre de la viscose haute ténacité est intéressante tant d'un aspect théorique que dans le cadre d'une problématique de mise en œuvre des composites. En effet, la réaction de polymérisation du mélange réactionnel est perturbée par la présence d'eau et il est donc utile de vérifier l'absorption en eau de la viscose haute ténacité afin de la limiter, si possible.

L'effet de l'humidité relative sur le diamètre a été vérifié en utilisant un MEB à pression contrôlable et en augmentant le niveau d'humidité dans la chambre. Le diamètre d'un monofilament a alors été mesuré en un point donné en fonction de l'humidité (Figure II.29).

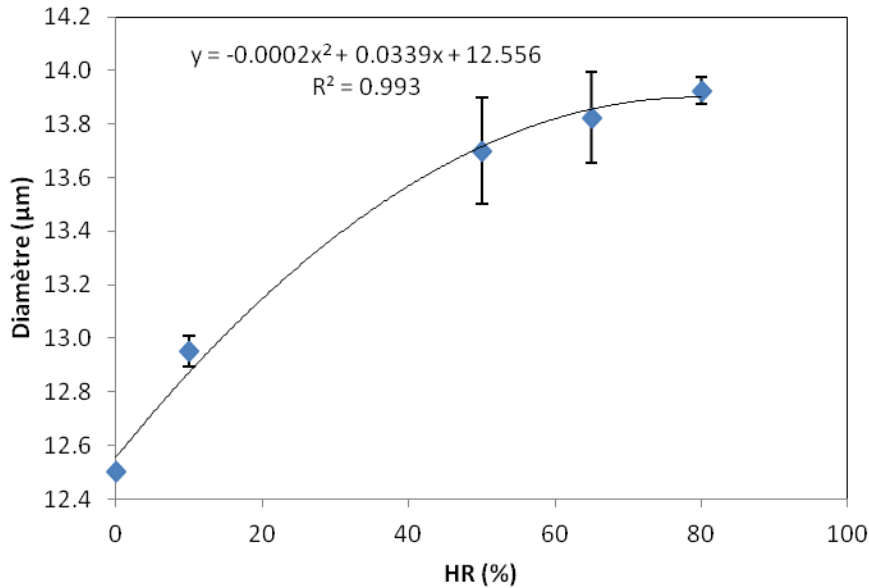


Figure II.29 : Augmentation du diamètre de la viscose haute ténacité en fonction de l'humidité relative.

La valeur de diamètre mesurée pour 0 % d'humidité relative est de 12,5 µm (Figure II.29), ce qui correspond à la valeur théorique calculée d'après les données du fournisseur. L'échantillon semble atteindre la saturation à partir de 70 % d'humidité relative, avec un diamètre maximum de 13,9 µm pour une humidité relative de 80 %.

Il est intéressant de constater que, pour une humidité relative de 50 % (environ équivalente à l'humidité ambiante), la valeur de diamètre mesurée est de $13,7 \pm 0,2$ µm ce qui correspond à la valeur mesurée lors d'une observation longitudinale. L'écart discuté dans la section précédente entre la valeur théorique et la valeur mesurée correspond donc à l'eau absorbée par les fibres de viscose haute ténacité.

Pour compléter ces mesures, des essais d'absorption d'humidité en dessiccateur ont été effectués. Après plus de 48h dans une atmosphère avec une humidité relative supérieure à 70%, les fibres de viscose haute ténacité ont montré une prise en masse de 18,3%. Selon un protocole similaire, l'absorption de vapeur d'eau de la viscose observé par Stana-Kleinscheck *et al.* [14] est de 15,1% en augmentation de masse. Dans notre cas, à saturation (HR > 70%), cette absorption se caractériserait donc par un gonflement observé de 11,4%.

Dans le cadre de la mise en œuvre des composites, ces expériences montrent la nécessité du séchage préalable des fibres.

II.3. MECHE ET TISSU

Comme précisé dans l'introduction, la viscose a été étudiée sous forme de mèche et de tissu. Il est nécessaire de vérifier que les propriétés sont comparables dans ces deux cas (Figure II.30).

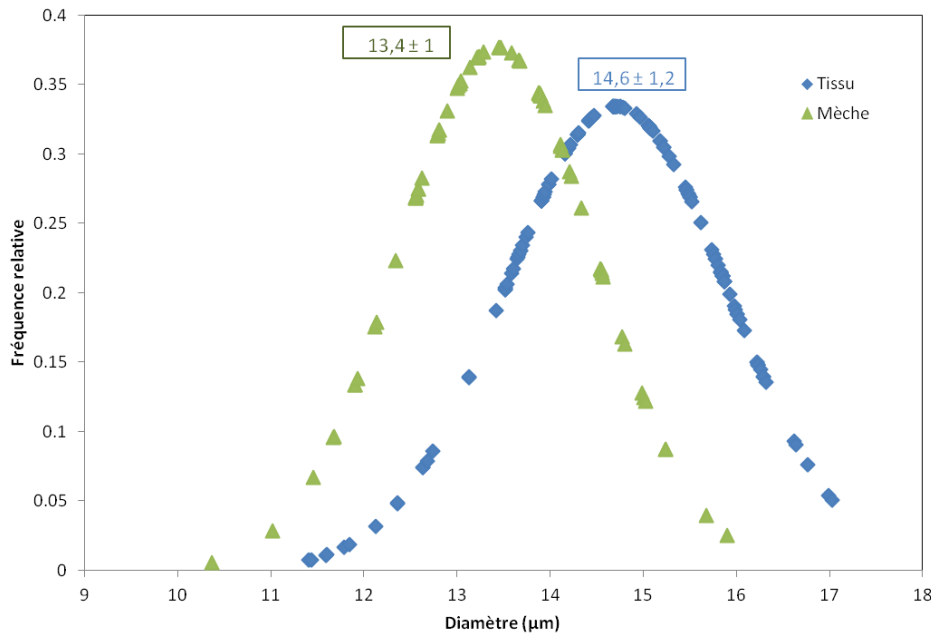


Figure II.30 : Distribution du diamètre pour des monofilaments de viscose extraits d'une mèche ou du tissu (observation longitudinale)

Le diamètre moyen varie selon l'origine des monofilaments avec une valeur moyenne de diamètre de $13,4 \pm 1,0$ µm pour des monofilaments extraits de la mèche, contre $14,6 \pm 1,2$ µm pour des monofilaments extraits du tissu. Le tissu étant fabriqué à partir de la mèche, la valeur moyenne du diamètre devrait être égale dans les deux cas. Il est possible que la différence observée soit due à (i) une absorption en eau plus élevée dans le cas du tissu, (ii) une erreur de mesure provoquée par le tissage, pour lequel les fibres sont soumises à une torsion : selon l'angle d'observation, le diamètre mesuré varie.

II.4. CONCLUSIONS

Les différentes méthodes de mesure de diamètre se sont avérées efficaces. La coupe transversale semble moins adaptée pour les fibres de viscose haute ténacité que pour les fibres de verre. En effet, la forme non parfaitement circulaire de la fibre entraîne une erreur lors du calcul du diamètre équivalent à partir de l'aire. Afin de poursuivre les analyses, et

lorsque ce sera nécessaire, le diamètre utilisé sera celui déterminé par observation longitudinale.

III. PROPRIETES MECANIQUES

L'évaluation des propriétés mécaniques présente au moins deux intérêts (i) la prédiction des propriétés des composites, (ii) la connaissance de l'allongement à la rupture. Ces deux paramètres doivent être connus pour permettre la mise en place éventuelle de tests de fragmentation. En effet, leur mise en œuvre expérimentale nécessite que l'allongement à la rupture de la matrice polymère soit environ 3 fois supérieur à celui des fibres testées, ainsi que la connaissance de la contrainte à la rupture à de faibles longueurs de jauge.

Toutefois, afin d'évaluer les propriétés mécaniques de monofilaments, diverses considérations théoriques sont à prendre en compte. La première est que la contrainte à la rupture varie en fonction de la longueur du monofilament (longueur de jauge) testée. Ceci s'explique par la théorie du lien le plus faible qui est corrélée à l'approche de Weibull [140]. En d'autres termes, plus la longueur de jauge est importante, plus la probabilité de rencontrer un défaut entraînant la rupture est élevée. Cette considération se traduit expérimentalement par une contrainte à la rupture plus faible lorsque la longueur testée augmente.

D'autres considérations théoriques sur la nécessité d'utiliser un diamètre moyen ou des mesures individuelles et sur la prédiction des valeurs de contrainte seront brièvement discutées.

III.1. DIAMETRE MOYEN OU MESURES INDIVIDUELLES

Les travaux de Gupta [147] ont démontré que la distribution du diamètre possède une influence sur la distribution des contraintes à la rupture pour des fibres de verre. L'influence de la distribution du diamètre a aussi été étudiée par Lara-Curzio et Russ [149] pour des fibres de céramique. Il a été montré qu'utiliser un diamètre moyen peut entraîner une sous-estimation du module de Weibull et de la contrainte à la rupture. Plus la distribution des diamètres est large, plus l'erreur est importante. Toutefois, des travaux effectués par Petry *et al.* [150] pour des fibres de céramique indiquent qu'une bonne estimation du diamètre moyen donne une bonne estimation du module de Weibull par rapport au cas où les diamètres

individuels sont utilisés. La condition étant que le diamètre moyen utilisé soit représentatif de toutes les fibres testées. D’après ces observations et d’après les mesures du diamètre présentées précédemment, il ne semble pas problématique d’utiliser un diamètre moyen dans notre cas.

III.2. COMPORTEMENT EN TRACTION

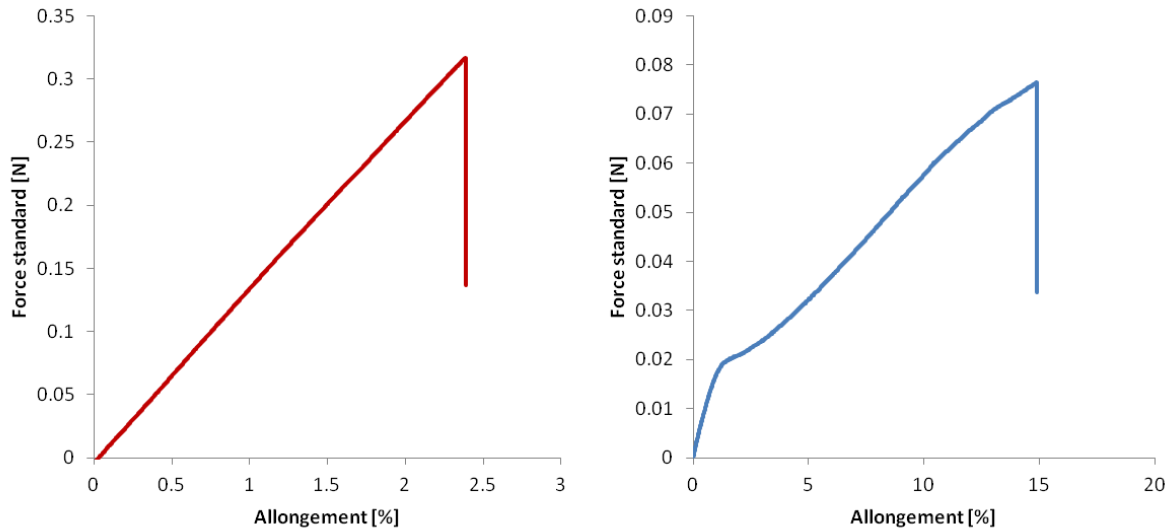


Figure II.31 : Comportement en traction d’un monofilament de verre (gauche) et de la viscose haute ténacité (droite)

Les fibres de verre ont un comportement strictement fragile, contrairement à la viscose haute ténacité qui possède un comportement fragile – ductile (Figure II.31). Cette observation pour la viscose haute ténacité a été faite par d’autres auteurs [151,152]. Le module de Young sera donc déterminé sur la première partie de la courbe, c’est-à-dire pour un allongement environ inférieur à 1%. Dans le cas des fibres de verre, le comportement est strictement fragile.

III.3. MODULE DE YOUNG ET ALLONGEMENT A LA RUPTURE

Des tests mécaniques en traction ont été effectués sur des monofilaments de cellulose extraits d’une mèche non torsadée et non traitée chimiquement. Ces tests ont été menés sur des échantillons de différentes longueurs de jauge. L’intérêt de cette démarche sera précisé par la suite.

La forme de la fibre est supposée cylindrique et d’un diamètre de 12,5 μm dans le cas de la mèche et du tissu de viscose haute ténacité. Cette approximation en utilisant le diamètre

théorique plutôt que mesuré entraînera éventuellement une légère surestimation des valeurs de contrainte ainsi que du module de Young. Dans le cas des fibres de verre la forme de la fibre est supposée cylindrique et d'un diamètre de 14,6 μm . Cette valeur est obtenue d'après les mesures de diamètre en observation longitudinale précédemment effectuées.

Tableau II.2 : Module de Young et allongement à la rupture de la viscosse haute ténacité et les fibres de verre

Longueur de jauge (mm)	Module de Young (Gpa)					
	8	17	34	50	100	150
Fibres de verre	67 \pm 21	76 \pm 20	83 \pm 12	90 \pm 30	-	-
Viscosse haute ténacité (mèche)	8 \pm 2	12 \pm 2	15 \pm 3	14 \pm 2	13 \pm 2	16 \pm 1
Viscosse haute ténacité (tissu)	-	-	13 \pm 3	-	-	-

Longueur de jauge (mm)	Allongement à la rupture (%)					
	8	17	34	50	100	150
Fibres de verre	5 \pm 1	4 \pm 1	3 \pm 0	2 \pm 1	-	-
Viscosse haute ténacité (mèche)	18 \pm 5	15 \pm 3	13 \pm 2	12 \pm 2	12 \pm 2	11 \pm 2
Viscosse haute ténacité (tissu)	-	-	14 \pm 3	-	-	-

Les fibres de verre possèdent un module de Young moyen d'environ 80 \pm 23 GPa et un allongement à la rupture moyen d'environ 3 \pm 1 % (Tableau II.2). Les valeurs numériques sont cohérentes avec celles observées dans la littérature pour des fibres de verre E [153].

La viscosse haute ténacité provenant d'une mèche possède un module moyen d'environ 13 \pm 3 GPa et de 13 \pm 3 GPa dans le cas d'un filament extrait du tissu. Concernant l'allongement à la rupture, il est de 14 \pm 3 % peu importe l'origine du filament testé. Que ce soit dans le cas du module ou de l'allongement, la provenance du filament testé n'a pas d'influence sur les résultats. Les valeurs numériques du module et de l'allongement à la rupture déterminées dans notre cas sont plus faibles que celles reportées par Jiang *et al.* [154]. Elles sont toutefois

similaires aux propriétés décrites par Gindl *et al.* [152] avec un module de Young plus élevé. Ces variations par rapport à la littérature sont cohérentes car le procédé viscosse peut varier selon le fournisseur et avoir une influence sur les propriétés finales des fibres.

La valeur relativement élevée de l’allongement à la rupture pourra poser des problèmes pour la mise en place de tests de fragmentation (tests permettant de caractériser l’interface dans des composites monofilaments), mais la caractérisation de l’allongement à la rupture du polyamide-6 est nécessaire avant de pouvoir conclure.

III.4. CONTRAINTE A LA RUPTURE

III.4.1. MODULE DE WEIBULL ET ANALYSE DE LA CONTRAINTE A LA RUPTURE

Le modèle de Weibull est très utilisé pour décrire le comportement à la rupture des fibres naturelles ou cellulosiques [155,156]. La contrainte à la rupture a été analysée en utilisant une analyse de Weibull à 2 paramètres [157] (Équation II.29).

$$P = 1 - \exp \left[-l \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \text{Équation II.29}$$

avec l la longueur de jauge pour une contrainte appliquée σ , m le module de weibull (indicateur de l’homogénéité des fibres), σ_u la contrainte en dessous de laquelle la probabilité de rupture est nulle et σ_0 un paramètre d’échelle. On parle de Weibull à 2 paramètres lorsque $\sigma_u = 0$.

L’approche de Weibull repose sur l’hypothèse que la rupture de l’élément le plus faible entraîne la rupture du matériau. De manière expérimentale, cela se caractérise par une décroissance quasiment linéaire entre la contrainte à la rupture et la longueur de jauge testée, ce qui peut se vérifier facilement pour la viscosse haute ténacité et les fibres de verre (Figure II.32).

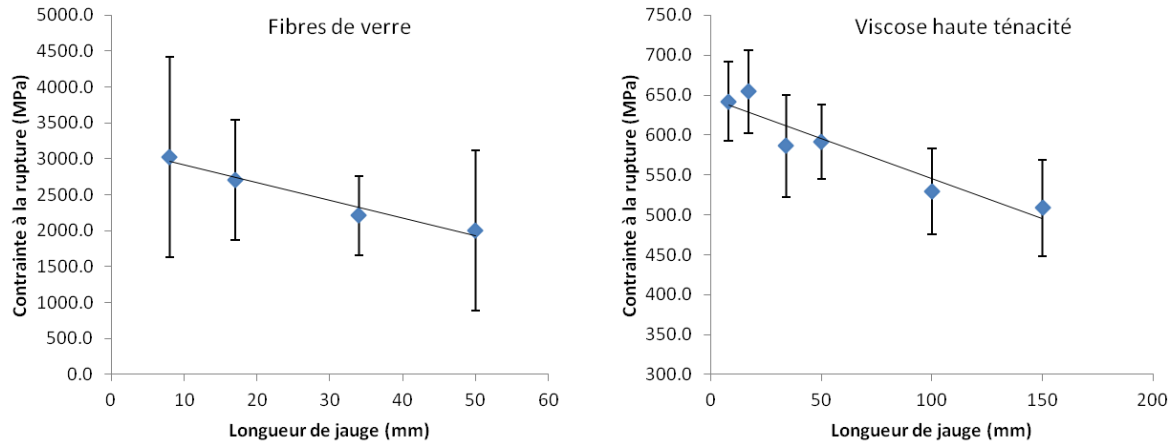


Figure II.32 : Contrainte à la rupture en fonction de la longueur de jauge. A gauche pour les fibres de verre, à droite pour la viscose haute ténacité

Le modèle de Weibull semble adapté dans les deux cas, toutefois, les variations expérimentales observées sont nettement plus importantes dans le cas des fibres de verre que dans le cas de la viscose haute ténacité. Cela pourrait être dû à une distribution plus large du diamètre moyen (Figure II.27) ou à la présence de défauts plus nombreux au vu du procédé de tissage subi par les fibres de verre.

III.4.2. VARIATIONS DU DIAMETRE

Les variations de diamètre peuvent entraîner la rupture lorsque celles-ci sont importantes [158,159]. Si une telle hypothèse se vérifiait, le modèle de Weibull à 2 paramètres ne serait plus adapté. Afin de confirmer que ce n'est pas le cas pour la viscose haute ténacité, le diamètre a été mesuré tous les 3 mm sur 10 monofilaments. Ces monofilaments ont ensuite été soumis à des tests de traction jusqu'à rupture. La localisation de la rupture a été précisément repérée afin de déterminer s'il existe un lien entre les variations de diamètre et la rupture (Figure II.33).

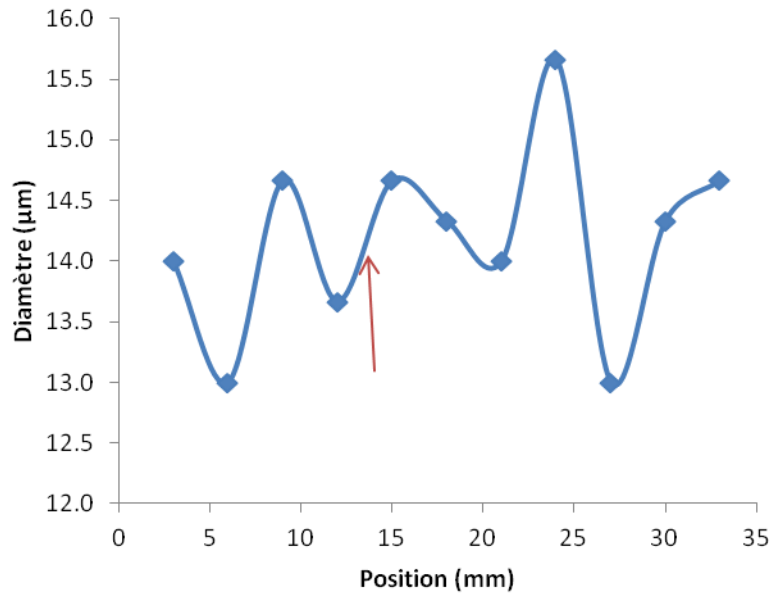


Figure II.33 : Variations de diamètre en fonction de la position pour de la viscosité haute ténacité. L'endroit de la rupture est indiqué par la flèche rouge.

Dans le cas de la viscosité haute ténacité, cette approche a été testée à des fins académiques. Il était nécessaire d'obtenir plus d'informations sur la cohérence du modèle à 2 paramètres avant d'envisager les considérations théoriques sur la prédiction de la contrainte à la rupture décrite dans une publication rédigée [160]. Les courbes ont une allure similaire pour les 10 monofilaments testés (Figure II.33). La rupture ne se produit pas à un endroit de la fibre où le diamètre est le plus faible. Il a donc été conclu que les variations de diamètre n'ont pas d'influence sur la rupture. Au vu de ces résultats, le modèle de Weibull à 2 paramètres a été sélectionné.

Dans le cas des fibres de verre, cette approche n'a pas été effectuée. En effet, l'intérêt majeur dans ce cas est la détermination de la contrainte à la rupture à des faibles longueurs de jauge, si le modèle à 2 paramètres convient pour cette approche, il n'est pas nécessaire de complexifier l'analyse.

III.4.3. COMPATIBILITE DU MODELE DE WEIBULL

D'après l'approche proposée par Weibull [140], il est intéressant dans un premier temps de vérifier la cohérence du modèle en traçant les graphes $\ln(\ln(1/1-P)) = f(\ln(\sigma))$. Si une relation linéaire existe, l'approche est validée (Figure II.34).

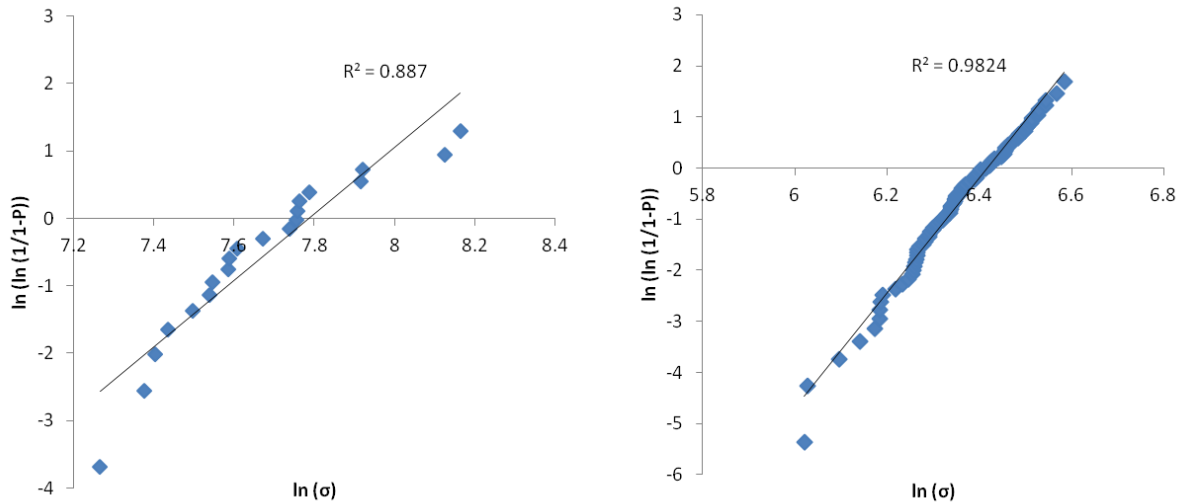


Figure II.34 : Application du modèle de Weibull à 2 paramètres. Fibres de verre à gauche et viscosse haute ténacité à droite.

Les données présentées ont été obtenues pour une longueur de jauge testée de 34 mm. Si l'approche semble validée dans le cas de la viscosse avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,98$, celle-ci semble un peu moins bonne dans le cas de la fibre de verre, avec $R^2 = 0,88$. Cet écart par rapport à une relation linéaire peut être dû à une distribution plus large du diamètre des fibres de verre ou à des défauts de surface entraînant la rupture lors des tests.

III.4.4. MODELE

L'intérêt principal du modèle de Weibull, dans le cadre de cette étude, est la prédiction des contraintes à de faibles longueurs de jauge non mesurables expérimentalement (Équation II.30).

$$\sigma_2 = \sigma_1 \frac{l_1^{\frac{1}{m}}}{l_2^{\frac{1}{m}}} \quad \text{Équation II.30}$$

Cette équation indique qu'en connaissant la contrainte à la rupture σ_1 pour une longueur de jauge l_1 , il est possible de prédire la contrainte à la rupture σ_2 pour une longueur de jauge l_2 non testée en traction. Une étude plus poussée a été menée sur la précision d'une telle prédiction et est disponible en annexe 1 [160].

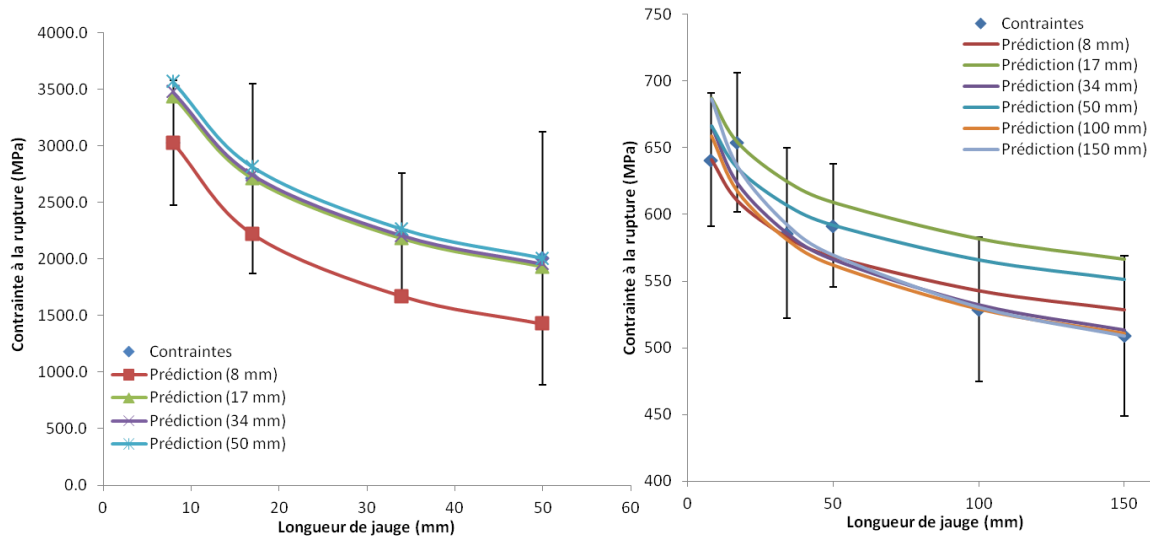


Figure II.35 : Prédiction des valeurs de contrainte à la rupture. A gauche pour les fibres de verre, à droite pour la viscosité haute ténacité

Les valeurs de contrainte à la rupture à chaque longueur ont été estimées dans le cas des fibres de verre et de la viscosité haute ténacité (Figure II.35 ; Équation II.30). Par exemple, la courbe « Prédiction 8 mm » a été obtenue en fixant l_1 à 8 mm et σ_1 à la valeur de la contrainte mesurée expérimentalement à cette longueur. Il est alors possible de déterminer σ_2 pour n'importe quelle longueur de jauge. La valeur de σ_2 estimée est représentée par une courbe continue. Les valeurs de contraintes mesurées expérimentalement sont représentées par les points avec les barres d'erreurs. Si la courbe continue est incluse dans l'écart-type expérimental, la prédiction de la contrainte permet d'estimer une valeur cohérente.

L'erreur expérimentale sur la contrainte à la rupture varie selon le type de fibre testé, comme discuté précédemment. C'est aussi le cas de la précision du modèle de Weibull à 2 paramètres qui semblait, en première approche, moins adapté pour les fibres de verre que pour les fibres de viscosité haute ténacité (cf. section précédente). Toutefois, pour les deux types de fibres, la prédiction donne toujours une valeur incluse dans l'erreur expérimentale, donc une prédiction juste. Il est intéressant de noter que dans le cas des fibres de verre, la prédiction obtenue à partir de la longueur de 8 mm est moins précise que dans les autres cas. Pour la viscosité haute ténacité, l'observation est similaire pour la longueur de 17 mm. Cela pourrait indiquer une erreur due à l'échantillonnage dans les filaments testés en traction à ces deux longueurs.

Si les prédictions semblent valables, les valeurs obtenues restent à utiliser avec précaution car soumises à des erreurs de détermination à cause (i) d'un modèle qui ne représente pas parfaitement le comportement à la rupture, (ii) des erreurs expérimentales sur la valeur de σ_1 et de m (Équation II.30).

III.5. PROPRIETES MECANIQUES : TISSU ET MECHE DE VISCOSE

Cette comparaison des propriétés à pour intérêt de vérifier qu'aucune propriété mécanique n'est « perdue » pendant le tissage et que les propriétés mécaniques de la mèche sont conservées.

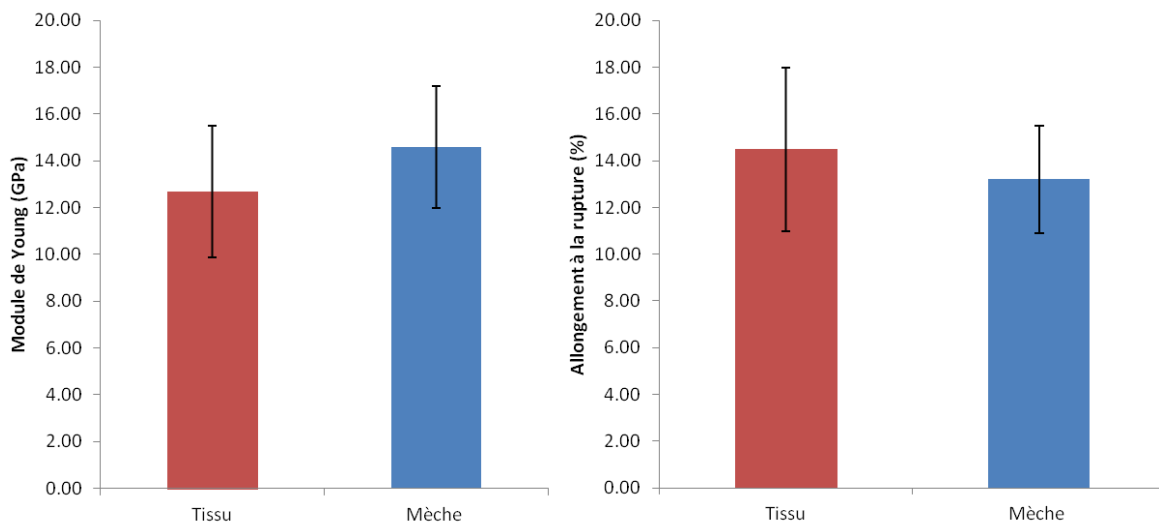


Figure II.36 : Module de Young et allongement à la rupture de la mèche et du tissu de viscose haute ténacité

Le module de Young calculé pour les monofilaments extraits du tissu est de 13 ± 3 GPa contre 15 ± 3 GPa pour des monofilaments extraits d'une mèche. En ce qui concerne l'allongement à la rupture, la valeur obtenue pour le tissu est de 15 ± 3 %. Pour la mèche la valeur déterminée est de 13 ± 2 % (Figure II.36). Aucun changement significatif n'est observable lorsque le module de Young et l'allongement à la rupture sont considérés.

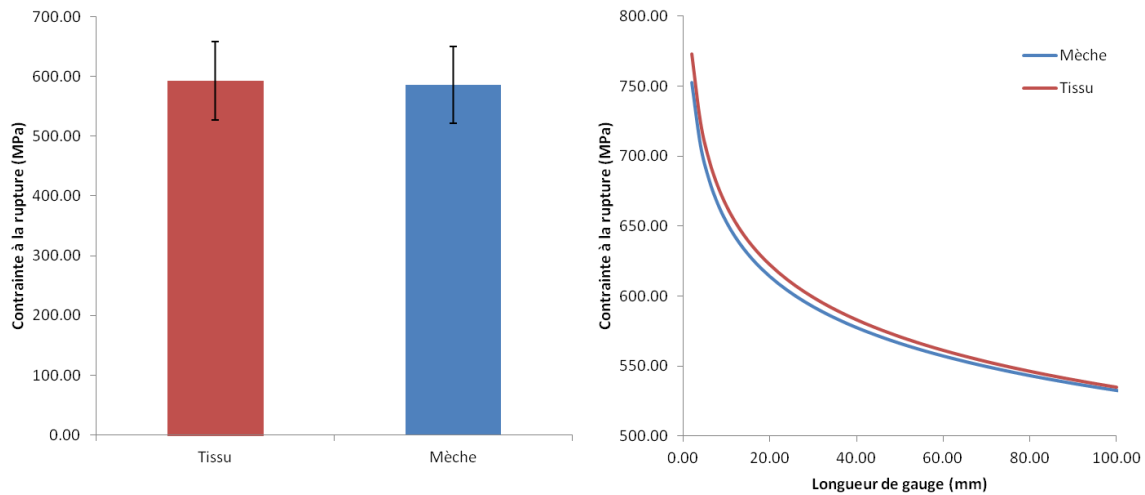


Figure II.37 : Comparaison de la contrainte à la rupture à 34mm (gauche) et prédite pour toutes les longueurs (droite)

Pour une longueur de jauge de 34 mm, la contrainte à la rupture mesurée expérimentalement est de 592 ± 65 MPa pour le tissu, et de 586 ± 60 MPa pour la mèche (Figure II.37). L'estimation de la contrainte à la rupture pour toute longueur de jauge ne montre que peu de différences entre le tissu et la mèche. D'après ces deux résultats, l'origine des monofilaments testés n'a pas d'influence sur la contrainte à la rupture.

III.6. CONCLUSIONS

Les considérations théoriques sur le diamètre ont permis de déterminer les propriétés mécaniques en limitant au mieux l'erreur expérimentale. Le modèle de Weibull à 2 paramètres s'est avéré adapté pour décrire le comportement en traction des deux types de fibres. L'erreur expérimentale dans le cas des fibres de verre n'empêche pas la prédiction des valeurs de contrainte à toute longueur de jauge. D'après ces premiers résultats, la possibilité d'effectuer des tests de fragmentation n'est pas écartée, mais l'allongement à la rupture de la viscosité haute ténacité pourrait poser des problèmes pour cette analyse.

Les propriétés mécaniques des fibres de verre sont telles que répertoriées dans la littérature. En ce qui concerne la viscosité haute ténacité, la comparaison des valeurs numériques est rendue difficile par la variabilité dans les méthodes de préparation des fibres.

IV. PROPRIETES DE SURFACE

La détermination des propriétés de surface est essentielle pour vérifier si une fonctionnalisation est nécessaire. La méthode de la mouillabilité permet d’obtenir des informations sur les types d’interactions possibles en surface. En complément, la microscopie électronique permet une observation visuelle qualitative de la surface, par exemple pour vérifier la présence d’ensimage.

Comme pour les analyses de la composition chimique, ces observations de fibres non traitées sont surtout utiles pour une comparaison future avec les traitements effectués, afin de vérifier leur efficacité.

IV.1. MOUILLABILITE

La tensiométrie sur des fibres est une méthode soumise à des imprécisions, notamment en raison de la souplesse des fibres qui n’entrent pas forcément droites dans le liquide, ce qui influence le périmètre de la ligne triple de mouillage et donc l’angle calculé. La rugosité de surface peut également fausser les calculs si la ligne de contact est plus importante que ne le laisse suggérer les mesures de diamètre et les coupes transversales.

Tableau II.3 : Energie de surface et travail d’adhésion de la viscose haute ténacité et des fibres de verre

	Viscose haute ténacité	Fibres de verre
Composante dispersive γ_s^D (mJ/m ²)	33 ± 3	35 ± 1
Travail d’adhésion non dispersif W_{SL}^{ND} (mJ/m ²)	37 ± 7 (formamide)	46 ± 7 (eau)
Composante non dispersive γ_s^{ND} (mJ/m ²)	19 ± 6	10 ± 3
Energie de surface γ_s (mJ/m ²)	52 ± 6	45 ± 3

Pour les fibres de verre, la valeur totale de l’énergie de surface est égale à 45 mJ/m², dont une composante dispersive égale à 35 mJ/m² et une composante non dispersive égale à 10 mJ/m² (Tableau II.3). Pour des fibres de verre non traitées, l’énergie de surface devrait être très élevée (> 120 mJ / m²) [161]. Dans notre cas, mais aussi dans d’autres exemples présentés

dans la littérature, les fibres de verre utilisées en tant que renfort présentent une énergie de surface nettement plus faible. Par exemple, Westerling et Berg [162] estiment la composante dispersive de l'énergie de surface à 23 mJ/m^2 et la composante non dispersive à 48 mJ/m^2 . La faible énergie de surface observée dans notre cas et dans la littérature ne correspond pas à celle des fibres de verre nues, mais se rapproche des valeurs couramment observées pour des polymères. Cela semble donc montrer la présence d'un ensimage de type polymère en surface des fibres, et expliquer le comportement moins hydrophile des fibres. Il est difficile d'analyser la nature précise de l'ensimage à partir de ces informations uniquement.

Dans le cas de la viscose haute ténacité, la valeur totale de l'énergie de surface est de 52 mJ/m^2 , dont une composante dispersive égale à 33 mJ/m^2 et une composante non dispersive égale à 19 mJ/m^2 (Tableau II.3). Certaines données de la littérature présentent une valeur de la composante non dispersive similaire pour de la cellulose régénérée [70], toutefois, dans leur cas, la composante dispersive est très faible (13 mJ/m^2). La valeur de la composante dispersive est cependant très similaire à celle du coton déterminée par Rjiba *et al.* [71], dont la surface est contaminée par divers types d'impuretés. Il apparaît donc intéressant de vérifier la présence et le type d'impuretés présentes en surface dans notre cas par des analyses complémentaires. Il est important de souligner que le liquide polaire utilisé n'est pas le même pour la viscose haute ténacité et les fibres de verre, la comparaison du travail d'adhésion est donc rendue difficile. La partie dispersive du travail d'adhésion entre la viscose haute ténacité et le formamide est de $37 \pm 7 \text{ mJ/m}^2$ contre $46 \pm 7 \text{ mJ/m}^2$ avec de l'eau pour les fibres de verre.

En première approche, les composantes de l'énergie de surface sont relativement similaires entre les fibres de verre et la viscose haute ténacité. Il est possible que des impuretés présentes en surface de la viscose haute ténacité possèdent une énergie de surface similaire à celle de l'ensimage des fibres de verre. Toutefois, la présence de cette couche d'impuretés ne signifiera pas pour autant une polymérisation non perturbée du polyamide-6 ou une bonne interface avec ce dernier.

IV.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

L'étude visuelle de la surface permet notamment d'évaluer qualitativement la rugosité. Cette étude présente toutefois un intérêt plus particulier en tant que témoin de la surface avant traitement dans le cas de la viscose haute ténacité.

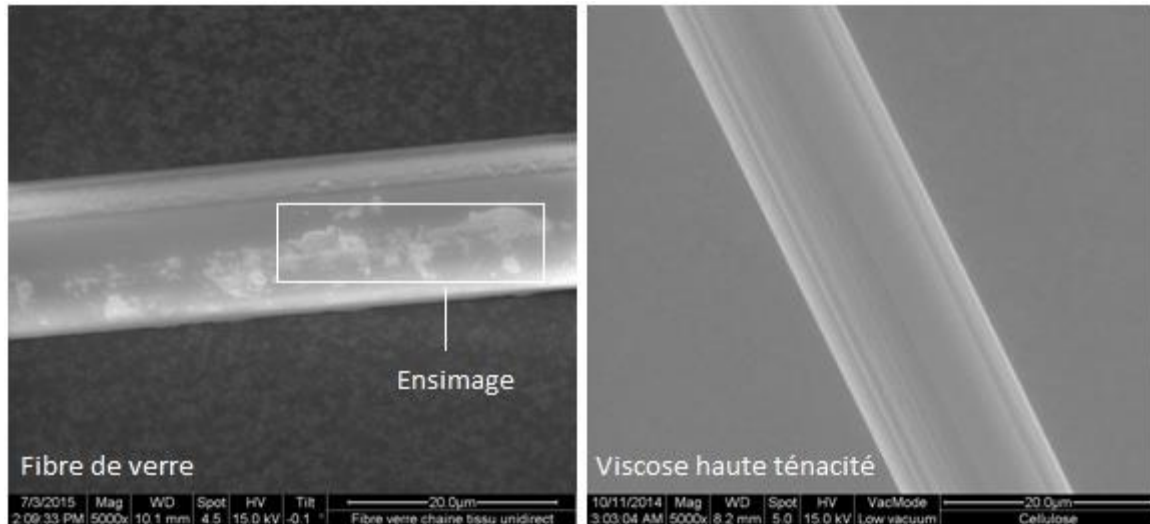


Figure II.38 : Microscopie électronique à balayage de la surface de monofilaments de verre (gauche) et de viscose haute ténacité (droite)

Des traces d'ensimage réparties de façon non homogène sont observables sur la surface de la fibre de verre (Figure II.38). Une répartition non homogène de l'ensimage est un phénomène plutôt commun dans le cadre des traitements de surface, c'est par exemple le cas pour le traitement de fibres de lin par divers procédés [163]. Dans le cas de la viscose haute ténacité observée ici, la surface est lisse avec toutefois la présence de stries, observées aussi par d'autres auteurs [19,154]. Ces stries sont dues au procédé de filage employé après dissolution de la cellulose.

IV.3. CONCLUSION

Les analyses de surface ont permis d'identifier les propriétés des fibres de viscose haute ténacité et de verre. L'ensimage des fibres de verre est difficile à identifier et à quantifier en utilisant ces méthodes. Toutefois, ces analyses permettent de confirmer que les fibres de viscose haute ténacité n'ont pas subi de traitement de fonctionnalisation, malgré une composante non dispersive relativement faible par rapport à la littérature.

V. COMPOSITION CHIMIQUE

Selon la technique employée et la profondeur étudiée, il est possible d'obtenir des informations non seulement sur la surface mais aussi sur la structure des échantillons analysés. L'étude des fibres de verre pourra éventuellement donner des informations sur leur ensimage afin de le reproduire en surface de la viscose haute ténacité.

V.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le spectre infrarouge en mode réflexion totale atténuée se présente comme un outil intéressant afin de vérifier la structure de la viscose haute ténacité (Figure II.39). Dans le cas des fibres de verre, cet outil ne s'est pas avéré suffisamment précis pour étudier l'ensimage, et ne présente donc pas d'intérêt particulier dans le cadre de cette étude.

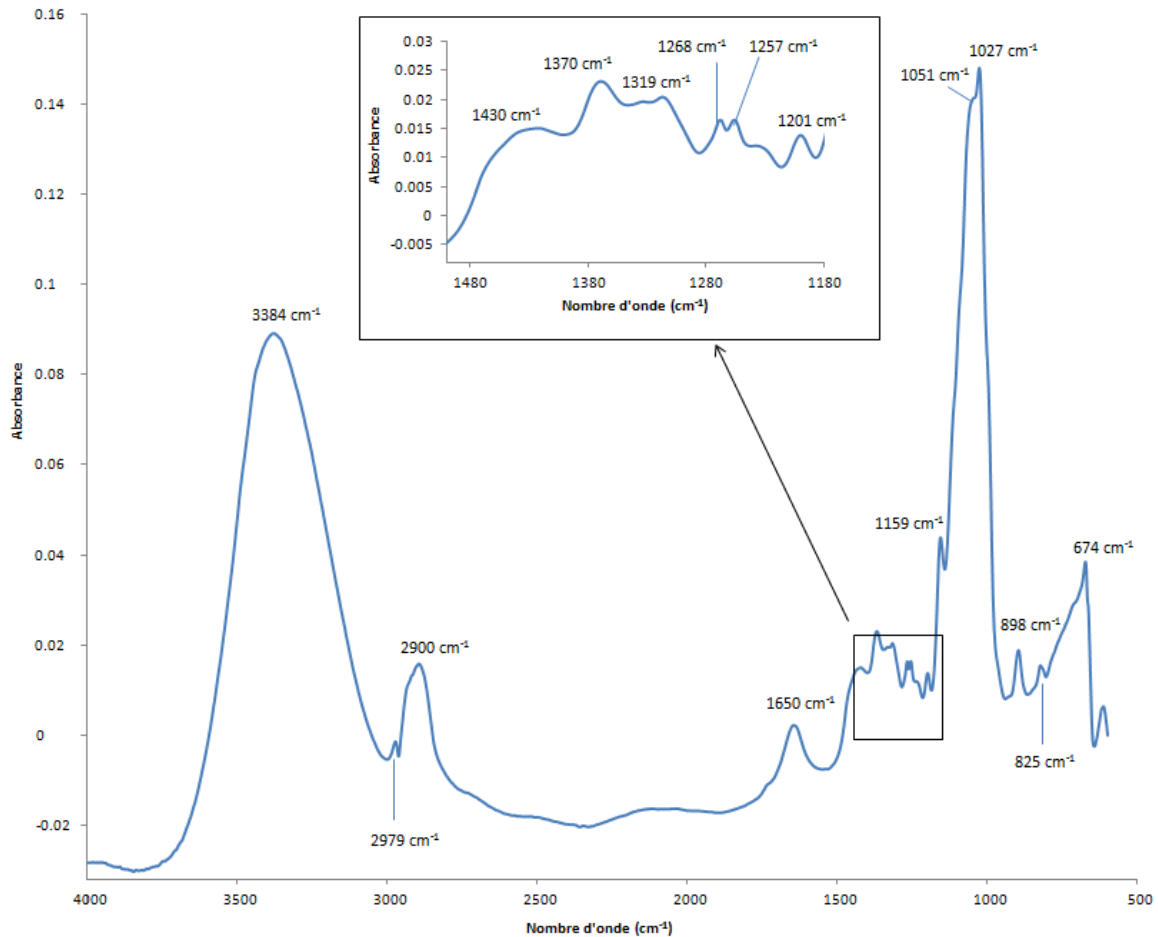


Figure II.39 : Spectre infrarouge FTIR-ATR de la viscose haute ténacité sous forme de mèche. Analyse avec un cristal germanium.

Les travaux de Carrillo *et al.* ainsi que ceux de Siroky *et al.* [20,164] permettent d'attribuer les différents modes vibrationnels observés aux groupements chimiques correspondants (Tableau II.4). Les noms des modes vibratoires sont laissés en anglais pour une comparaison plus facile (Figure II.40).

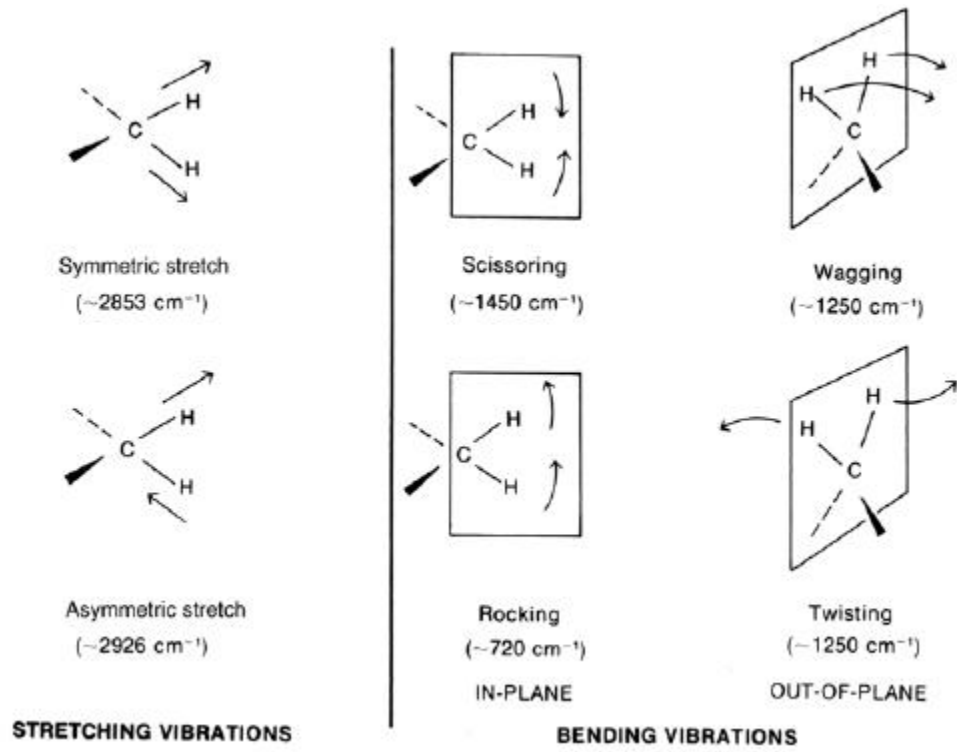


Figure II.40 : Résumé des différents modes vibratoires observés dans le cas d'un groupement -CH_2

Tableau II.4 : Longueur d’onde observée et groupements chimiques correspondants pour la viscose haute ténacité analysée par IFTR-ATR avec une sonde Germanium.

Longueur d’onde (cm ⁻¹)	Liaison correspondante
3382 – 3374	-OH « stretching » dans les liaisons hydrogène
2979	C – H « stretching » dans la cellulose I et II
2900	C – H « stretching » dans la cellulose I et II
1650	Eau adsorbée
1430	CH ₂ du C(6) de la cellulose ou CH ₂ « symetric bending »
1370	Déformation C – H dans la cellulose II (1376 – 1372) ou C – H «symetric bending » (1364)
1319	CH ₂ « wagging »
1268	Déformation de la liaison C – H
1257	C-H « deformation » (1282 – 1277) ou O-H « plane deformation » en C(6) (1235 – 1225)
1201	O-H « in plane deformation »
1159	Liaison C – O – C asymétrique d’une liaison beta dans la cellulose II
1051	C – O « stretching » dans la cellulose I et II
1027	C – O « stretching » dans la cellulose I et II
898	Non identifié
825	Non identifié
674	Liaison O – H

Si la plupart des pics ont été identifiés grâce à la littérature, aucunes correspondances n’ont été trouvées pour les pics à 898 et 825 cm⁻¹, il est donc possible que ceux-ci correspondent à la présence d’impuretés.

Cette analyse se présente comme le témoin qui servira de repère une fois les traitements chimiques effectués. Pour l’instant, la principale conclusion est que ce spectre est cohérent avec ceux obtenus dans la littérature pour de la cellulose régénérée non ensimée.

V.2. SPECTROMETRIE DE PHOTOELECTRONS (XPS)

V.2.1. VISCOSE HAUTE TENACITE (MECHE)

L'analyse XPS permet de déterminer les éléments présents en extrême surface, en supposant une profondeur d'analyse d'environ 10 nm. Les discussions sont effectuées en se basant sur l'exemple de la mèche de viscose haute ténacité, mais les conclusions sont les mêmes pour le tissu. Le détail des valeurs obtenues pour le tissu sera présenté dans la section suivante.

Le spectre global XPS donne les proportions des différents éléments chimiques présents en surface de la viscose avec 34% d'oxygène (O) et 63% de carbone (C). C'est-à-dire un ratio oxygène sur carbone environ égal à 50%, contre un taux de 83% pour la cellulose. Il existe aussi des traces de zinc (Zn), de soufre (S) et d'azote (N) (Figure II.41 ; Tableau II.5).

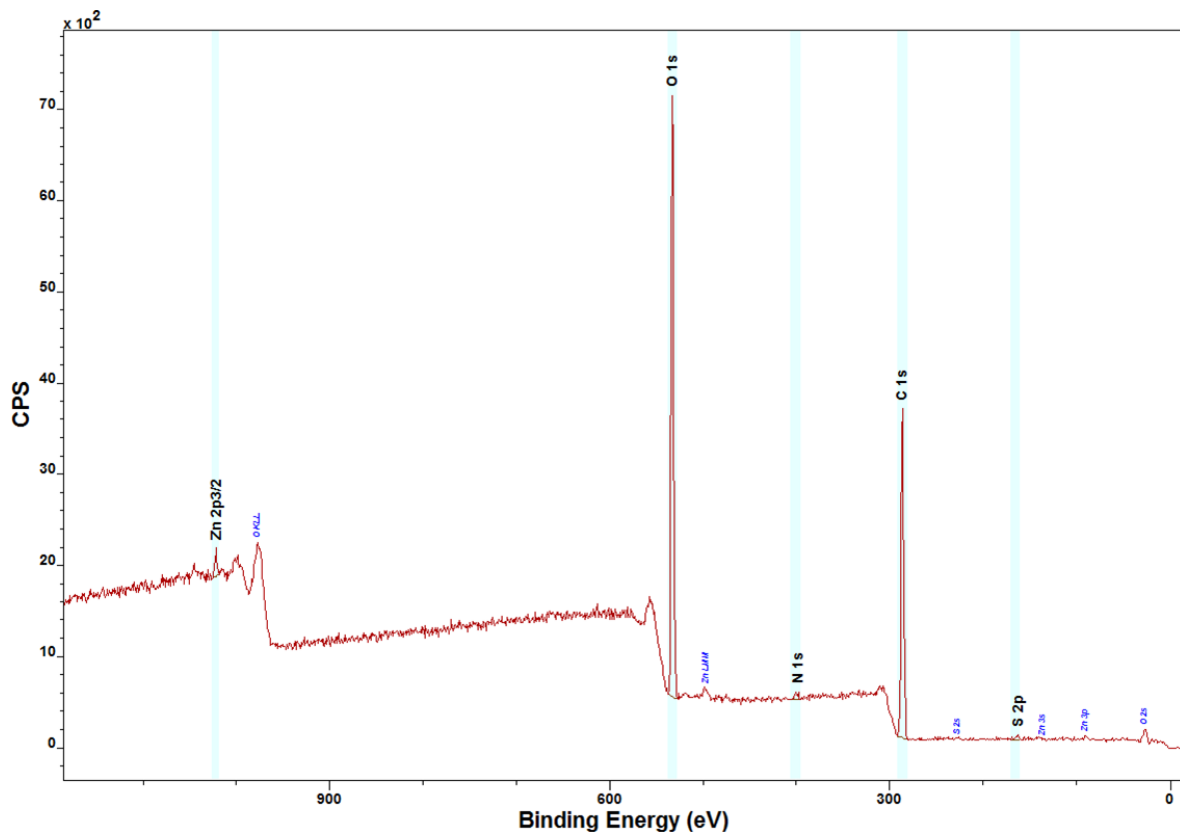


Figure II.41 : Spectre XPS de survol de la viscose haute ténacité non nettoyée

Tableau II.5 : Composition atomique (%) de surface des fibres de cellulose et comparaison avec les valeurs de la bibliographie

Références	Fibres	O/C (%)	Concentration atomique (%)					
			O	C	N	Ca	Zn	S
[165]	Coton	49	32,5	65,7	1,3	1,1	-	-
[165]	Cellulose théorique	83	45,5	54,5	-	-	-	-
[166]	Coton après extraction	38	26,4	69,4	4,2	-	-	-
Notre étude	Viscose haute ténacité	53	34,3	63,7	0,4	-	1	0,6

La présence d'azote est presque toujours vérifiée d'après diverses études présentées dans la littérature (Tableau II.5), ce qui n'est pas le cas du zinc et du soufre. D'autres types d'impuretés comme le calcium (Ca) peuvent cependant être observés.

La présence d'azote (N) n'est pas anormale lors de l'analyse de fibres naturelles, c'est notamment le cas pour du coton [165,166]. Il est suggéré par Rjiba *et al.* [166] que l'origine de l'azote peut être protéique ou encore provenir de pectine. La présence de soufre (S) est toutefois plus inhabituelle. Son origine se retrouve probablement dans le procédé de fabrication des fibres de viscose haute ténacité. Après hydrolyse de la cellulose dans du NaOH, puis la dépolymérisation, vient une étape de greffage de disulfure de carbone (CS₂) pour solubiliser la cellulose en écartant les chaînes. Un bain d'acide sulfurique est censé permettre l'élimination du disulfure. Il n'est toutefois pas incohérent d'estimer qu'une quantité très faible de celui-ci peut se retrouver en extrême surface dans les proportions trouvées par analyse XPS. La présence de zinc (Zn) peut éventuellement correspondre à un reste de lubrifiant présent sur l'un des appareillages employés pour le tissage sous forme de fils continus.

L'un des intérêts de l'analyse XPS est qu'elle permet de vérifier si des groupements hydroxyles (-OH) sont présents en surface de la cellulose régénérée. Toutefois l'observation des pics haute définition oxygène et carbone tend à montrer l'absence de groupements -OH accessibles. En effet, lors de l'étude du pic correspondant à l'oxygène, l'aire normalisée des groupements de type C-O-R (C-O-C ou C-O-H) est de 19,3 u.a. Pour le pic de carbone, l'aire normalisée est de 43,3 u.a, soit environ deux fois plus de carbone que d'oxygène. A supposer

que tous les groupements observés correspondent à des C-O-H, il faudrait une quantité équivalente de carbone et d'oxygène, ce qui n'est pas le cas ici (Figure II.42).

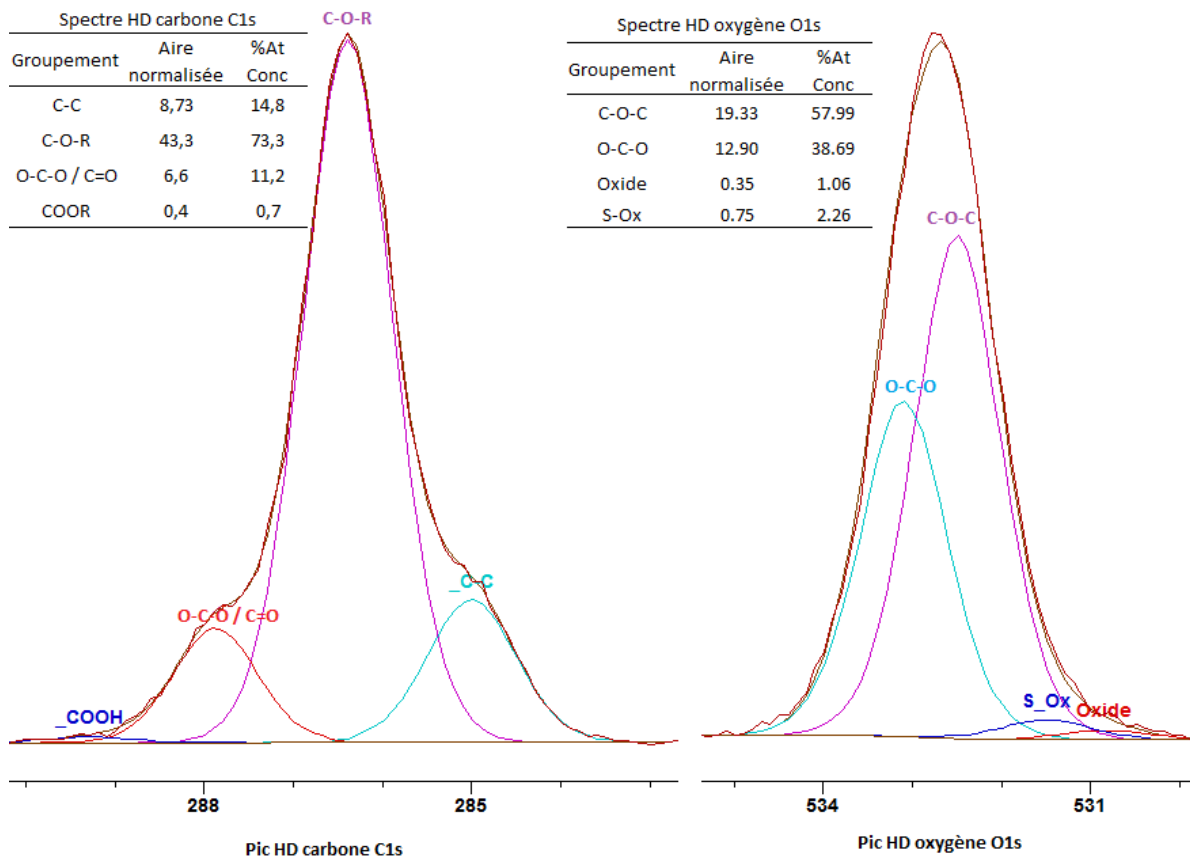


Figure II.42 : Analyse HD de la viscose haute ténacité non nettoyée, pic HD du carbone C1s et de l'oxygène O1s

Tableau II.6 : Résultats de l'analyse par XPS pour différentes fibres composées essentiellement de cellulose ; pic C1s

Références	Fibres	O/C (%)	Concentration atomique (%)			
			C-C ; C-H (C1)	C-O-R (C2)	O-C-O ; C=O (C3)	O-C=O (C4)
[165]	Coton	49	36	37	18	8
[165]	Cellulose théorique	83	0	83	17	-
[167]	Fibres de cellulose	75	22	61	13	3,3
[72]	Cellulose non purifiée (poudre)	66	27,4	64,5	8,9	0
[72]	Cellulose purifiée (poudre)	80	15	72,7	12,4	0
Notre étude	Viscose haute ténacité	53	14	73	11	1

Le premier point d'intérêt (Tableau II.6) est la quantité de C1 (C-C ; C-H) égale à 14 % dans notre cas, ces groupements ne sont pas présents en surface de la cellulose théorique. Leur observation semble donc liée à la présence d'impuretés, qui occuperaient alors les groupements –OH en surface, les rendant ainsi inaccessibles. Il est suggéré par Belgacem *et al.* [72] que la quantité trop importante de C1 (C-C ; C-H) peut provenir d'impuretés telles que la lignine, des substances d'extraction et des acides gras. Cette observation est confirmée par la baisse de C1 de 27 % à 15% lors de la purification de la cellulose. Elle est aussi confirmée par l'étude de Freire *et al.* [167] dans laquelle une augmentation de C1 et une baisse du rapport O/C sont observées lors du greffage d'acide gras. Cette observation est similaire à celle faite dans les travaux de Rjiba *et al.* [166] montrant qu'un procédé de purification permet de diminuer la quantité de groupements C1 observables par analyse XPS.

Le rapport C2 (C-O-R) / C3 (O-C-O ou C=O) pour de la cellulose théorique est de 4,9. Dans notre cas, ce rapport est de 6,1. Cette observation peut montrer soit une différence de

structure, soit prouver l'hypothèse des impuretés, les groupements hydroxyles étant présents mais occupés par les impuretés.

Le coton est l'une des fibres naturelles possédant une structure la plus proche de la cellulose car il ne contient que peu de lignine. Il serait donc cohérent que nos résultats se rapprochent de ceux des fibres de coton et/ou de ceux de la cellulose théorique / purifiée (Tableau II.6). Toutefois, l'étude du rapport O/C nous indique des résultats plutôt contradictoires. L'étude de Freire *et al.* [167] de fibres de cellulose indique que celles-ci ont un rapport O/C relativement proche de celui de la cellulose théorique (75% pour les fibres de cellulose contre 83 % dans le cas de la cellulose théorique). Alors que dans notre cas, le rapport O/C se rapproche plus de celui du coton déterminé par Fras *et al.* [165], c'est-à-dire 50 %.

En ce qui concerne la quantité de groupements C1 présents, nos résultats (14 %) se rapprochent aussi de ceux de Freire *et al.* [167] (22 %) pour des fibres de cellulose et de ceux de Belgacem *et al.* [72] (15 %) pour de la cellulose purifiée. Ce second constat est surprenant puisque la cellulose purifiée ne devrait posséder que peu d'impuretés en surface. De plus, les rapports O/C sont significativement différents, alors que la quantité de groupements C1, C2, C3 et C4 sont semblables. Les différences peuvent provenir de la nature des groupements analysés. Une explication pourrait être que dans leurs cas, les groupements de type C-O-R observés correspondent à des groupements de type C-O-H alors que dans le nôtre, ils correspondraient à des C-O-C. Une différence de la quantité et la nature des impuretés peut aussi fausser les résultats avec la présence d'une couche d'acide gras, d'alcane ou d'esters. Comme cause des différences, il est aussi possible de citer un procédé de fabrication différent dans chacun des cas, ce qui peut entraîner des différences de structure.

La viscose haute ténacité étudiée sous forme de mèche contient donc un premier type d'impuretés dues au procédé de fabrication ou à leur manipulation. Celles-ci sont en partie constituées de zinc, soufre et azote. Ces impuretés ne posent toutefois pas de problèmes majeurs pour l'interprétation. Cependant, un autre type d'impuretés (acide gras, pectine, ...) constituées de carbone et d'oxygène peuvent former une couche mince en extrême surface, dont l'épaisseur est d'au moins une dizaine de nm (ce qui correspond environ à la profondeur de l'analyse XPS). Leur présence peut cacher, au moins en partie, la surface de la viscose haute ténacité. La présence de cette couche peut fausser les résultats de l'analyse, notamment en

influençant le rapport O/C, ou en modifiant les proportions des groupements C1, C2 et C3. Ces impuretés semblent donc cacher ou occuper les groupements hydroxyles qui devraient naturellement être présents en surface de la viscose haute ténacité.

La conclusion principale de cette analyse est que les groupements hydroxyles ne semblent pas accessibles en surface de la fibre de viscose haute ténacité, il sera donc nécessaire d’effectuer un nettoyage (ou prétraitement) afin de les libérer.

V.2.2. FIBRES DE VERRE

L’ensimage des fibres de verre utilisées est dénommé « Silane » par le fabricant mais sa structure exacte est inconnue. Le carbone, l’oxygène et l’azote sont des atomes caractéristiques de l’ensimage, et d’autres éléments comme le silicone, le calcium, l’oxygène, l’aluminium, le magnésium et le bore sont spécifiques aux fibres de verre (Tableau II.7). L’oxygène pouvant être présent à la fois dans l’ensimage et la fibre.

Tableau II.7 : Analyse spectre large de la surface des fibres de verre

Echantillon	C 1s %	Ca 2p %	O 1s %	Si 2p %
Fibre de verre	83	0,5	15,1	1,3

A partir de ces informations, il est difficile de conclure quant au type d’ensimage utilisé. La comparaison avec la littérature est difficile car les rapport C/Si ou O/Si habituellement utilisés pour caractériser l’ensimage ne correspondent pas à ceux présentés dans divers travaux [168,169]. L’important ratio calculé dans notre cas, $C/Si = 64$, peut montrer une grande quantité d’ensimage en surface [168], ou un ensimage essentiellement constitué de composés carbonés et de peu d’agents de couplage de type silane. Le spectre haute définition permet d’apporter des informations complémentaires (Tableau II.8) mais il reste toutefois difficile de conclure quant à la nature de l’ensimage.

Tableau II.8 : Analyse XPS haute définition des fibres de verre

	Groupement	Pourcentage atomique
	C-C	79
	C-O-R	16
Pic carbone	C-OOR	2
	C-COOR	2
	C=O	1
	O-C	76
Pic oxygène	O=C-O	14
	O-C=O	10

V.3. MECHE ET TISSU DE VISCOSE : COMPOSITION CHIMIQUE

Les différences concernant l'état de surface entre le tissu et la mèche peuvent être analysées dans un premier temps par spectroscopie infrarouge (Figure II.43).

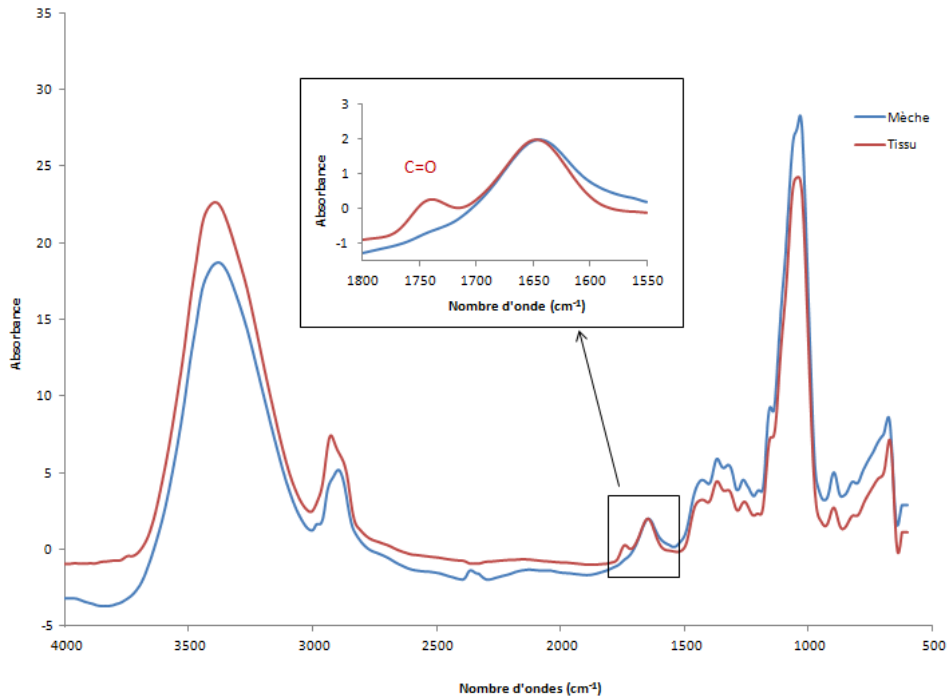


Figure II.43 : Comparaison des spectres tissu/mèche analysés obtenus après analyse FTIR-ATR avec un cristal germanium

La principale différence entre le tissu et la mèche de viscose haute ténacité observable par spectroscopie infrarouge (Figure II.43) correspond à la présence d'un pic à 1740 cm^{-1} qui n'apparaît que dans le cas du tissu. Ce pic pourrait correspondre à un groupement C=O et donc probablement à des impuretés [87]. La présence d'impuretés étant avérée pour la mèche, il est possible que le pic ne soit visible que lorsque les impuretés sont présentes en quantités suffisantes. Ce résultat peut être confirmé par une analyse XPS (Tableau II.9).

Tableau II.9 : Comparaison des résultats obtenus par analyse XPS entre la mèche et le tissu

Echantillon	O / C (%)	C - C	C - O C	O-C-O, C=O	COOR
Tissu	32	48	39	7,4	4,7
Mèche	53	14	73	11	1

La quantité de groupements C-C observés est plus importante dans le cas du tissu (48% contre 21% dans le cas de la mèche). De plus, le pourcentage O/C est plus faible dans le cas du tissu (32%) que dans le cas de la mèche (53%). Le tissu possède donc de nombreuses impuretés en surface. Ces impuretés sont probablement de type similaire à celles présentes sur la mèche, c'est-à-dire essentiellement carbonées. La quantité supérieure dans le cas du tissu peut s'expliquer par des manipulations complémentaires effectuées lors du tissage et

nécessitant parfois l'utilisation de lubrifiant sur les appareils de mis en œuvre. L'analyse spectre large en XPS du tissu démontre aussi la présence de Zinc et Silicium résiduels, en quantités environ équivalentes à celles observées sur la mèche. Dans le cas du tissu, il apparaît donc aussi nécessaire d'effectuer un nettoyage de surface efficace afin de libérer les groupements hydroxyles et ainsi permettre la fonctionnalisation de la surface.

V.4. CONCLUSIONS

Les analyses de la composition des fibres de verre n'ont permis d'obtenir que peu d'informations sur l'ensimage au vu du nombre de possibilités existantes. Toutefois, dans le cas de la viscose haute ténacité, ces analyses ont permis d'identifier des points essentiels pour préparer la fonctionnalisation des fibres par un traitement de la surface : la nécessité de nettoyer la surface et la différence entre la quantité d'impuretés présentes en surface du tissu ou de la mèche.

Cette différence dans les propriétés surfaciques du tissu ou de la mèche peut s'expliquer par le procédé de tissage. Même si les fibres ne sont pas traitées avant tissage, il est possible que les mèches utilisées soient contaminées par différentes substances présentes sur les appareils de tissage. Cependant, cela ne posera pas de problème pour la suite. En effet, il reste possible de tester différents protocoles sur une mèche pour préparer les expériences sur le tissu.

Chapitre 2B, conclusions

L'étude des propriétés physico-chimiques des renforts a permis de souligner des points importants d'un point de vue théorique et pratique.

L'étude du diamètre des fibres a permis de confirmer la prise en eau de la viscosité haute ténacité lorsque celle-ci est stockée à température ambiante et humidité non contrôlée. Cette observation est importante lorsque le protocole de mise en œuvre des composites est considéré. En effet, la mise en température des fibres à 110°C puis 160°C va provoquer une évaporation de l'eau. Si cette eau résiduelle est libérée dans le moule, elle va perturber la réaction de polymérisation, d'où l'intérêt de sécher la viscosité haute ténacité avant la mise en œuvre de composites.

La composition chimique de l'extrême surface de la viscosité haute ténacité permet de démontrer l'intérêt d'un nettoyage de la surface avant d'envisager sa fonctionnalisation. En effet, il est nécessaire de libérer les groupements hydroxyles afin que ceux-ci puissent permettre le greffage d'un agent de couplage. Toutefois, dans le cas des fibres de verre, les analyses menées n'ont pas permis l'identification de l'agent d'ensimage utilisé. Il sera donc nécessaire de se référer à la littérature pour trouver un traitement de surface adapté à la viscosité haute ténacité. La vérification de l'efficacité du traitement pourra être effectuée, entre autres, par les techniques de caractérisation de l'état de surface comme la mouillabilité ou la microscopie électronique à balayage.

L'évaluation des propriétés mécaniques a permis d'effectuer un détour théorique intéressant sur le modèle de Weibull. Ce modèle permet la prédiction de la valeur de la contrainte à la rupture pour des longueurs de jauge non mesurables expérimentalement. Le modèle permettrait alors éventuellement la mise en place de tests de fragmentation pour les fibres de verre ou la viscosité haute ténacité, à condition que l'allongement à la rupture du polyamide-6 soit suffisant.

En conclusion, les analyses de caractérisation physico-chimique présentées dans cette partie sont une première étape utile à la synthèse de composites viscosité haute ténacité/polyamide-6 de par les informations qu'elles apportent sur les différentes propriétés des renforts.

Chapitre 2C : Résultats

Caractérisation de la matrice de polyamide-6

Chapitre 2C, Introduction

Le polyamide-6 étudié est obtenu par injection réactive, c'est-à-dire par polymérisation d'un mélange réactionnel fait de ϵ -caprolactame, d'un activateur et d'un catalyseur au sein d'un moule. La structure et les propriétés du polyamide-6 sont largement décrites dans la littérature. Toutefois, il est intéressant de comparer la structure d'un polyamide-6 classique avec celle obtenue dans notre cas par injection réactive. Cette comparaison permettra de (i) vérifier la structure du polyamide-6 obtenu, dont la cristallinité ainsi que le taux de conversion peuvent varier, (ii) déterminer les avantages et inconvénients, s'il y a lieu, du polyamide-6 obtenu par injection réactive par rapport à un polyamide-6 obtenu par un procédé plus classique.

Afin de réaliser ces objectifs, l'approche choisie est similaire à celle effectuée pour l'analyse des renforts. La différence étant que, dans le cas présenté ici, la matrice ne sera pas fonctionnalisée. En effet, si dans certains cas l'utilisation d'une fonction réactive pour modifier la matrice peut être une excellente solution, par exemple pour le greffage d'anhydride maléique sur du polypropylène [170], ce n'est pas l'approche choisie ici. La complexité du mélange réactionnel rend difficile tout ajout d'un composant supplémentaire pouvant perturber la réaction de polymérisation.

Afin de vérifier les problématiques d'interface et de recyclage, la composition chimique, les propriétés thermiques et surfaciques du polyamide-6 obtenu par injection réactive seront analysées. Une problématique intéressante dans le cas de l'injection réactive est l'étude du taux de conversion. En effet, les propriétés mécaniques du polymère seront altérées par la présence d'une trop grande quantité de ϵ -caprolactame non polymérisé au sein de la matrice. C'est pourquoi, lorsque cela est possible, une attention particulière sera accordée à l'étude de la présence de ϵ -caprolactame non polymérisé.

I. ANALYSE INFRAROUGE

L'analyse infrarouge par ATR permet de vérifier la structure chimique du polyamide-6 obtenu par injection réactive (PA6G) par rapport au polyamide-6 disponible dans le commerce (PA6co). Le spectre global ne démontre que peu de différences entre les deux types de polyamide-6 (Figure II.44).

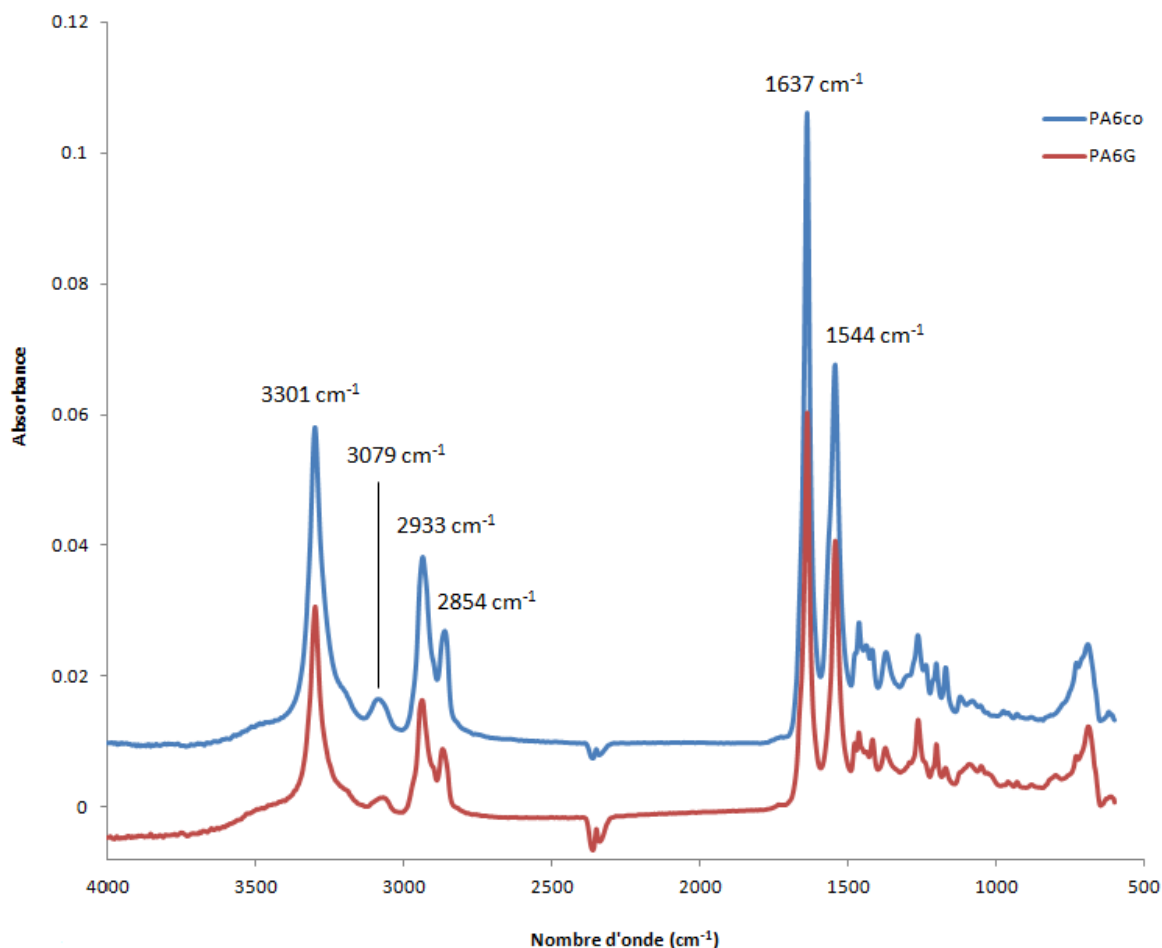


Figure II.44 : Spectres du PA6co et du PA6G obtenus par IFTR-ATR équipé d'une sonde Germanium.

Le pic observé à 3301 cm^{-1} correspond à une vibration en « stretching » des hydrogènes inclus dans les groupements -NH [171]. Les pics observés à 3079, 2933 et 2854 cm^{-1} peuvent correspondre à des vibrations symétriques ou asymétriques en « stretching » des groupements -CH_2 [172]. Les pics à 1637 et 1544 cm^{-1} correspondent à des groupements amides [172].

La seconde partie du spectre est représentée séparément pour plus de lisibilité (Figure II.45).

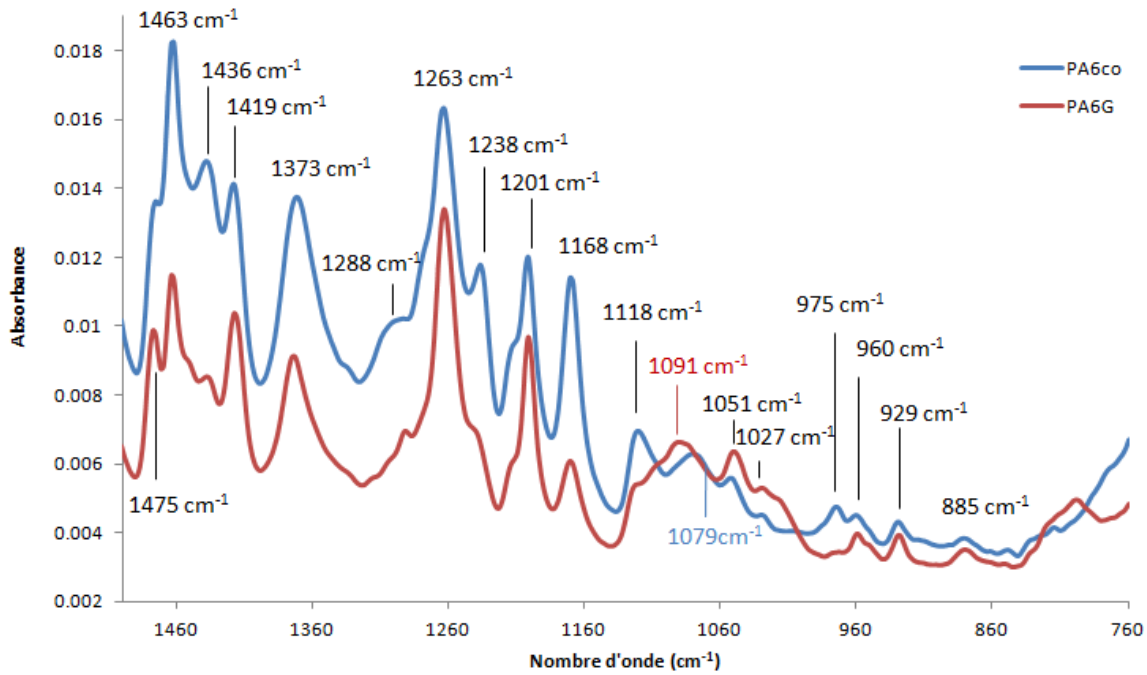


Figure II.45 : Spectre de 1500 à 760 cm^{-1} du PA6co et du PA6G obtenu par FTIR-ATR équipé d'une sonde Germanium.

Divers travaux présentés dans la littérature [172–174] permettent d’analyser les groupements présents dans les deux polyamide-6 étudiés (Tableau II.10). La dernière partie du spectre non représentée sur la figure montre deux pics, l’un à 730 cm^{-1} et l’autre à 688 cm^{-1} correspondant respectivement à un CH_2 « rocking » et un amide V.

Tableau II.10 : Nature des groupements analysés par spectrométrie infrarouge d’après la littérature.

Longueur d’onde	Nature des groupements
1475 - 1419 cm^{-1}	Déformation des groupements CH_2
1373 cm^{-1}	Amide III
1288 cm^{-1}	CH_2 wagging
1263 cm^{-1}	Amide III
1238 cm^{-1}	CH_2 wagging
1201 cm^{-1}	Amide
1168 cm^{-1}	Vibration du squelette impliquant un groupement CONH
1118 – 1051 cm^{-1}	C – C « stretching »
1027 cm^{-1}	Vibration d’un groupement CONH « in plane »
975 cm^{-1} - 929 cm^{-1}	Vibration d’un groupement CONH « in plane »
885 cm^{-1}	CH_2 « rocking »

Outre des différences d'intensité relative, il est intéressant de constater que la différence principale visible sur les spectres infrarouge apparaît à 1091 cm^{-1} pour le PA6G avec un léger shift de ce pic vers 1079 cm^{-1} dans le cas du PA6co. Dans cette zone, ce sont les mouvements de la chaîne polymère qui sont concernés. Il est toutefois difficile de tirer des conclusions précises sur la nature des modifications d'un cas à l'autre.

II. PROPRIETES THERMIQUES

II.1. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

L'analyse thermogravimétrique du polyamide-6 obtenu par injection réactive (PA6G) et du polyamide-6 commercial (PA6co) permet de confirmer la fenêtre de processabilité disponible pour le futur recyclage des composites (Figure II.46).

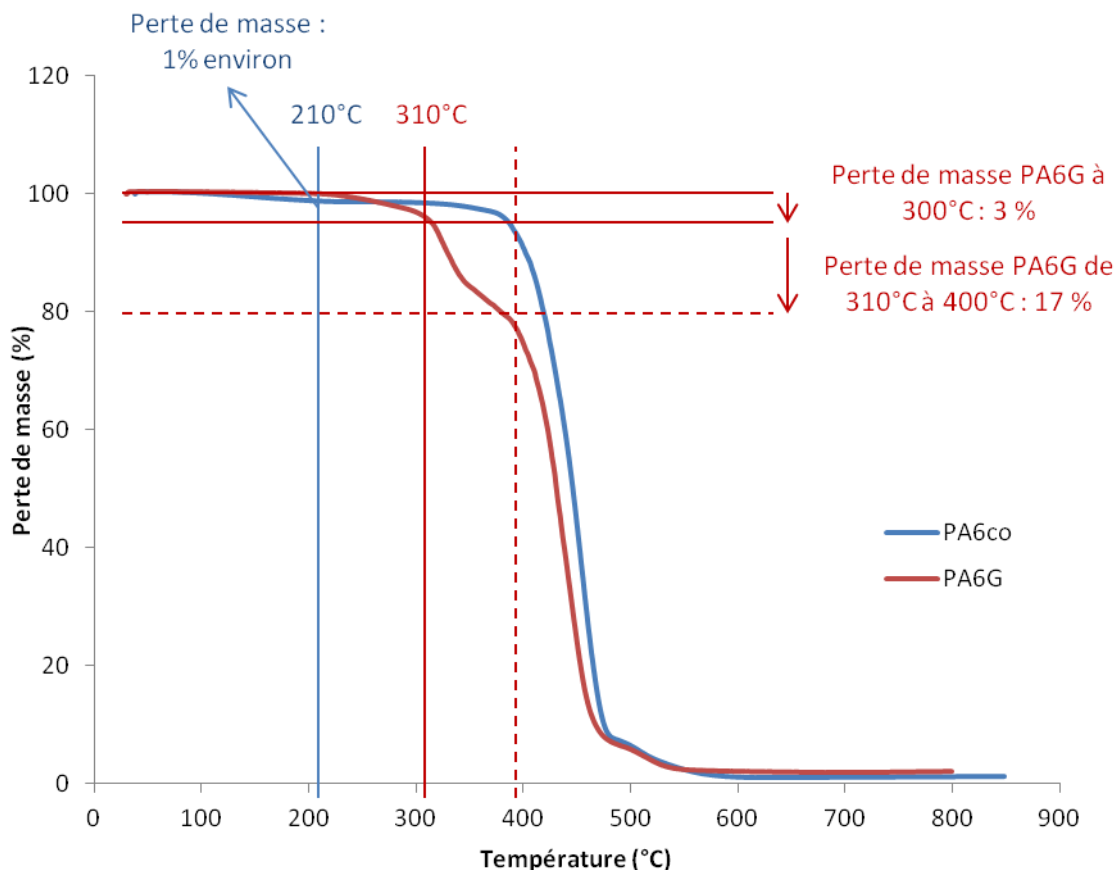


Figure II.46 : Analyse thermogravimétrique du PA6 commercial (PA6co) et du PA6 obtenu par injection réaction (PA6G)

Dans le cas de l'analyse thermogravimétrique (Figure II.46), plusieurs comportements sont intéressants à constater. Le premier correspond à la perte de masse observée dans le cas

du PA6co avant d’atteindre la fusion à 220°C. Le polyamide-6 pouvant absorber de l’eau [175], il est cohérent d’envisager que cette première perte de masse est provoquée par une perte de l’eau absorbée.

La seconde perte de masse observée ne se produit qu’au-delà de 210°C et avant 300°C, pour le PA6G uniquement. Dans ce cas, il est possible que cette perte de masse de 3% soit provoquée par un dégagement du ϵ -caprolactame non polymérisé, et libéré lors de la fusion de la matrice de polyamide-6. Cette observation est cohérente avec la méthode présentée par Zhang *et al.* [176] sur la détermination du taux de conversion par ATG. En effet, le taux de conversion se détermine alors en fonction de la perte de masse en ϵ -caprolactame entre 100 et 300°C. Dans notre cas, une troisième perte de masse se produit de 310 à 400°C et correspond éventuellement à une évaporation complémentaire du ϵ -caprolactame inclus dans la matrice de polyamide-6. L’analyse de la courbe dérivée de la perte de masse en fonction de la température permet de valider la présence d’un composé supplémentaire au sein de la matrice de polyamide-6 (Figure II.47).

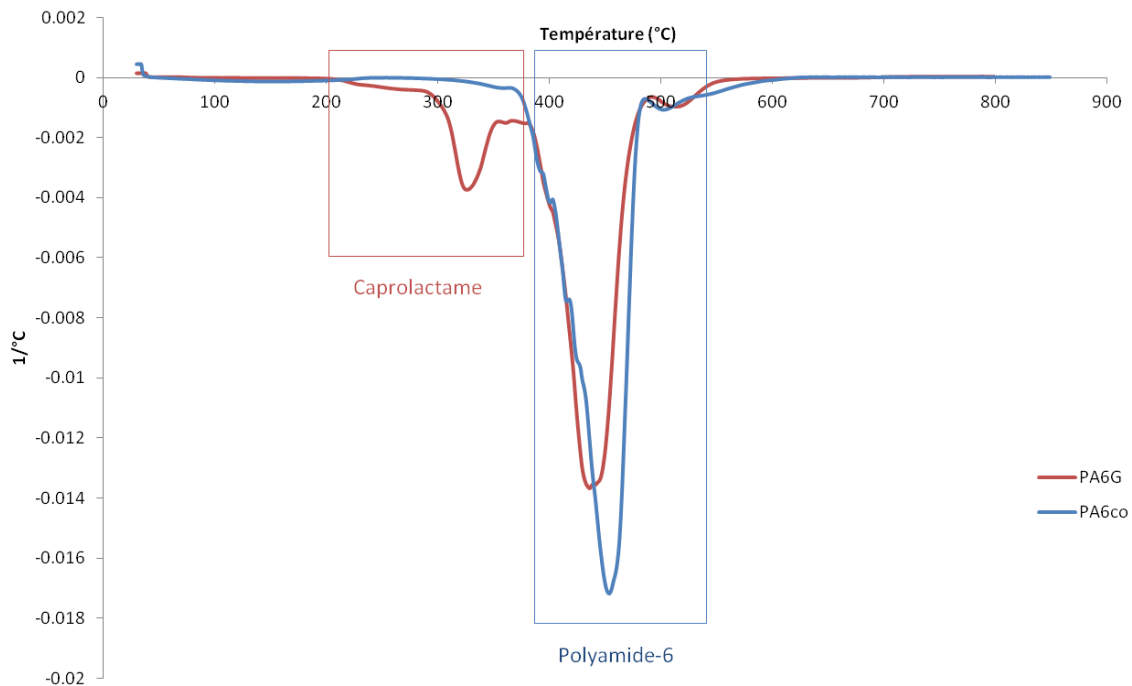


Figure II.47 : Représentation de la courbe dérivée du PA6G et du PA6co

Le PA6G se dégrade donc plus rapidement qu’un PA6co à cause de la présence de ϵ -caprolactame. Le dégagement de ϵ -caprolactame se produisant avant la fusion à 220°C, il est

possible que ce dégagement pose des problèmes lors de la mise en œuvre, voire pendant le recyclage.

II.2. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)

Les échantillons de PA6G et PA6co ont été analysés par DSC afin de vérifier leurs propriétés thermiques et leurs structures cristallines. L'analyse est effectuée de -50 à 300°C, avec 2 cycles de chauffe et 1 cycle de refroidissement. Seul le premier cycle de chauffe et le premier cycle de refroidissement sont présentés car le second cycle de chauffe présente des résultats similaires au premier (Figure II.48).

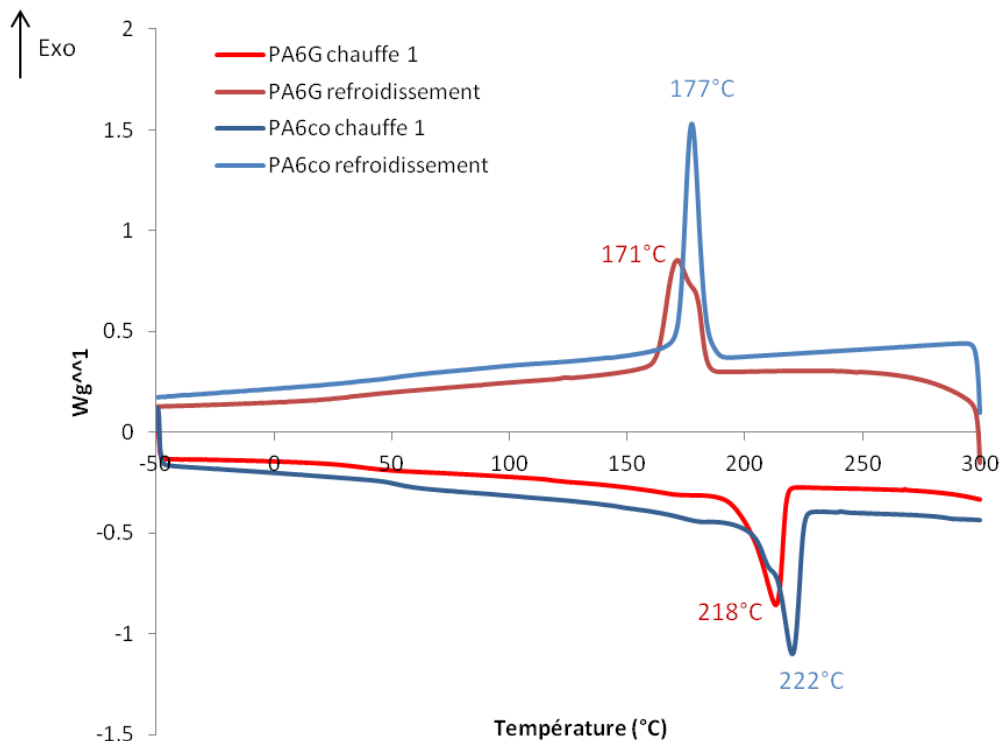


Figure II.48 : Analyse DSC du PA6 obtenu par injection réactive et du PA6 commercial.

Les valeurs des températures de fusion et cristallisation obtenues pour le PA6 commercial (PA6co) et le PA6 obtenu par injection réactive (PA6G) sont similaires. La fusion à première chauffe est observée à environ 220°C et la cristallisation à 175°C environ (Figure II.48). A partir des enthalpies de fusion et de cristallisation connaissant l'enthalpie de cristallisation ΔH d'un PA6 100% cristallin, à savoir 190 J/g, il est possible de définir le taux de cristallinité des deux types de polyamide (Tableau II.11).

Tableau II.11: Résultats des analyses DSC pour le PA6 obtenu par injection réactive (PA6G) et le PA6 commercial (PA6co).

	Température de fusion 1ère chauffe (°C)	Température de fusion 2ème chauffe (°C)	Température de cristallisation (°C)	Enthalpie de fusion 1ère chauffe (J/g)	Enthalpie de cristallisation (J/g)	Taux de cristallinité (J/g)
PA6G	218	213	171	86	50	26
PA6co	220	222	177	40	59	31

D’après les travaux de Khodabakhshi *et al.* [46], la température de fusion est dépendante du taux de conversion. Pour un taux de conversion de 90% cette température est de 210°C, pour un taux de conversion de 96% la température est de 215°C. Dans notre cas, la température de fusion est comprise entre 213 et 218°C, ce qui laisserait supposer un bon taux de conversion. Des températures similaires de fusion et de cristallisation sont déterminées par Barhoumi *et al.* [177] mais dépendent des conditions d’injection.

En conclusion, les valeurs déterminées sont cohérentes, non seulement pour le PA6 commercial, mais aussi pour le PA6 obtenu par injection réactive ce qui permet de confirmer la structure du PA6 obtenu par injection réactive. Au vu de la forme des courbes de DSC (Figure II.48), il est possible de conclure que la polymérisation s’effectue correctement. Une présence trop importante de ϵ -caprolactame se caractériserait par des pics moins bien définis [46].

III. PROPRIETES DE SURFACE

III.1. MOUILLABILITE

Dans le cas de l’analyse des polyamides, les valeurs des composantes de l’énergie de surface ont été déterminées par mesure d’angle de contact de gouttes sur surface plane.

Tableau II.12 : Energie de surface, composantes dispersives et non dispersives pour le PA6 obtenu par injection réactive (PA6G) et le PA6 commercial (PA6co)

	PA6co	PA6G
Composante dispersive γ_s^D (mJ/m ²)	36 ± 1	16 ± 1
Travail d'adhésion non dispersif W_{SL}^{ND} eau (mJ/m ²)	11 ± 1	13 ± 2
Composante non dispersive γ_s^{ND} (mJ/m ²)	0,4 ± 0,1	0,9 ± 0,3
Energie de surface γ_s (mJ/m ²)	36 ± 1	17 ± 1

La composante non dispersive est faible pour les deux types de polyamide-6 (environ 1 mJ / m²). Toutefois, la composante dispersive de l'énergie de surface déterminée dans le cas du PA6co est de 36 mJ/m² contre 17 mJ/m² dans le cas du PA6G (Tableau II.12). Le PA6G obtenu ici a été mis en œuvre sans agent démoulant, dont la présence en extrême surface aurait pu justifier une composante dispersive aussi faible. Il est toutefois possible que cette valeur corresponde à celle du ϵ -caprolactame, qui serait alors présent sous forme non polymérisée en extrême surface. La détermination de l'énergie de surface du ϵ -caprolactame à différentes températures permet de vérifier cette hypothèse (Figure II.49).

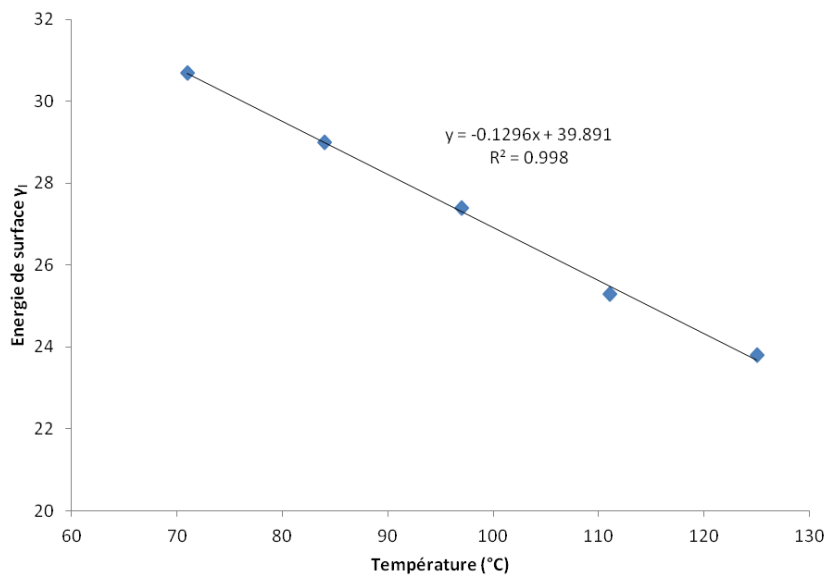


Figure II.49 : Energie de surface du ϵ -caprolactame déterminée de 71 à 125°C et relation linéaire entre les données

Expérimentalement, l'énergie de surface du ϵ -caprolactame a été déterminée de 71 à 125°C (Figure II.49). La composante non dispersive est toujours égale à zéro. La relation linéaire obtenue permet de déterminer l'énergie de surface du ϵ -caprolactame à température ambiante (20°C) : 37 mJ/m², ainsi qu'aux deux températures de mise en œuvre : 110°C et 160°C, respectivement 25 mJ/m² et 19 mJ/m². Il ne semble donc pas qu'il existe de corrélation entre la valeur de l'énergie de surface du PA6G (17 mJ/m²) et celle du ϵ -caprolactame à température ambiante. La composante dispersive faible dans notre cas pourrait alors être expliquée par la présence résiduelle d'un contaminant en extrême surface.

III.2. PROPRIETES MECANIQUES

III.2.1. PROPRIETES

Tableau II.13 : Propriétés mécaniques du PA6 obtenu par injection réactive (PA6G). Différentes séries sont différenciées car les valeurs d'allongement sont significativement différentes d'une série à l'autre. *Série 1 obtenue sur 3 répétitions. **Série 2 obtenue sur 2 répétitions

	Module de Young	Allongement à la rupture	Contrainte à la rupture
	GPa	%	MPa
Série 1*	2,9 ± 0,8	18,8 ± 0,4	66,0 ± 0,6
Série 2**	2,3 ± 0,3	10,9 ± 0,3	60,9 ± 0,5

Le module de Young du PA6G est évalué à environ 2,6 GPa en moyenne sur les deux séries. La contrainte à la rupture est mesurée à environ 63 MPa (Tableau II.13). En considérant que les propriétés mécaniques d'un polymère sont dépendantes de sa mise en œuvre, le module de Young et la contrainte à la rupture correspondent à des valeurs attendues pour le polyamide-6 [178]. Sur les éprouvettes testées, il est intéressant de constater deux types de comportement de l'allongement à la rupture. En effet, celui-ci est égal à 20% pour la première série, mais à 11% pour la deuxième. La valeur théorique de l'allongement à la rupture du polyamide-6 peut varier grandement en fonction des conditions de mise en œuvre. Toutefois, les éprouvettes analysées proviennent d'une seule plaque et un seul type de comportement devrait normalement être constaté.

Dans le cas de la série 2, une observation visuelle permet de constater la présence de bulles d'air à l'intérieur des éprouvettes. Si les bulles sont la cause de rupture dans le cas de la série 2, aucune bulle n'est observée dans le cas de la série 1. C'est pourquoi des analyses de faciès de rupture ont été effectuées au MEB.

III.2.2. FACIES DE RUPTURE

Les éprouvettes observées au MEB sont celles dont la cause de la rupture n'est pas certaine. En effet, dans le cas de la série 2, il est clair que la présence de bulles a provoqué la rupture (Tableau II.13).

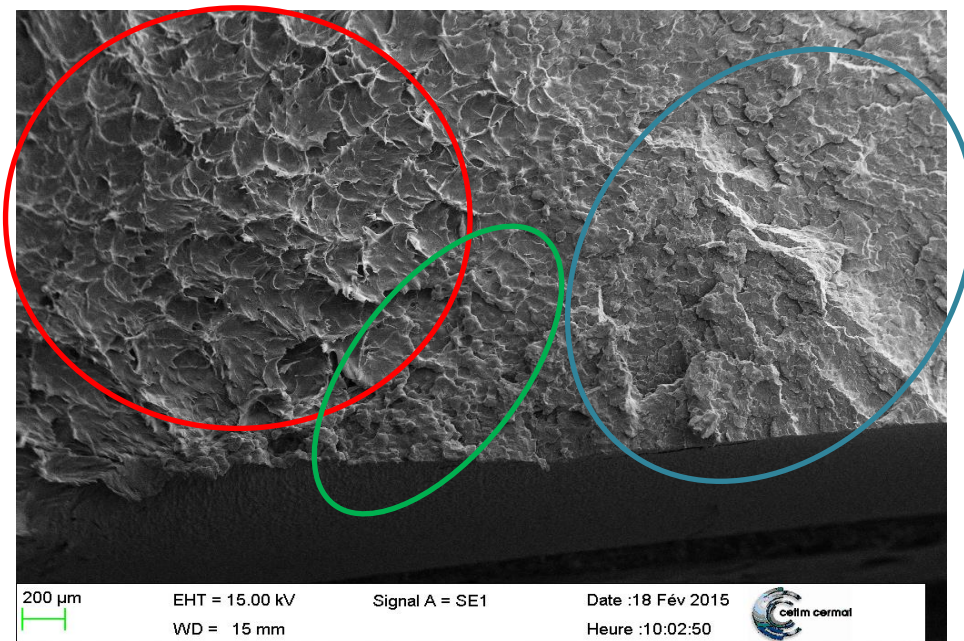


Figure II.50 : Faciès de rupture du polyamide-6 obtenu par injection réactive. En rouge, zone de rupture ductile. En bleu, zone de rupture fragile. En vert la zone de transition entre rupture fragile et ductile.

Dans le cas de la série 1, après observation au MEB, la rupture observée est de deux types : ductile dans un premier temps (en rouge) puis fragile dans un second temps (en bleu), avec présence d'une zone de transition entre les deux (en vert) (Figure II.50). Aucune microbulle ne semble apparaître. Ce type de comportement en rupture est similaire à celui observé dans les travaux de thèse de Mouhmid [179]. Il est supposé que la rupture débute de manière ductile, puis la présence de défaut entraîne la propagation d'une fissure dans un mode fragile, entraînant ainsi la rupture.

Chapitre 2C : conclusions

La comparaison des propriétés du polyamide-6 obtenu par injection réactive du Cetim-Cermat et d'un polyamide-6 commercial a permis de montrer que l'injection réactive est un procédé viable pour l'obtention de propriétés comparables à celle de polyamide-6 présent sur le marché.

Si l'injection réactive présente des avantages de mise en œuvre, elle présente aussi ses propres problématiques, à savoir obtenir un polymère parfaitement polymérisé et parfaitement homogène. La présence de monomère non polymérisé se reflète dans les propriétés thermiques puisqu'il est possible de constater un dégagement de ϵ -caprolactame avant le début de la fusion du polymère. Elle ne semble toutefois pas influencer les propriétés mécaniques.

Des études complémentaires pour optimiser le taux de conversion et minimiser la quantité de monomère présente dans le polyamide-6 seraient intéressantes, surtout en considérant le cas où des fibres ajoutées pourraient éventuellement perturber la polymérisation.

Caractérisation physico-chimique : conclusions du chapitre

La caractérisation physico-chimique a été effectuée en deux grandes parties : l'étude de la viscosité haute ténacité et des fibres de verre (renforts), suivie par celle du polyamide-6 (matrice).

Cette étude a permis de mettre en avant de nombreux points intéressants pour préparer la suite de la thèse, que ce soit d'un point de vue fonctionnalisation de la viscosité haute ténacité ou mise en œuvre des composites. En effet, l'analyse de l'état de surface de la viscosité haute ténacité a permis de démontrer l'intérêt d'un prétraitement de nettoyage. De plus, les observations effectuées sur le diamètre des fibres ont mis en avant l'absorption en eau élevée de la viscosité haute ténacité et donc la nécessité d'effectuer un séchage avant la mise en œuvre de composites. Les propriétés physicochimiques mises en avant dans cette partie pourront être utilisées afin de comparer l'état des fibres avant et après les traitements de nettoyage et fonctionnalisation.

L'étude de la matrice a permis de montrer la présence de ϵ -caprolactame non polymérisé au sein du polyamide-6. L'influence de sa présence sur les propriétés des composites peut se poser, et sera détaillée par la suite. Toutefois, cet inconvénient peut être utilisé à l'avantage de l'analyse, puisqu'il est possible que le taux de conversion se présente comme un outil efficace pour évaluer le procédé de mise en œuvre lorsque de la viscosité haute ténacité est utilisée en tant que renfort.

En conclusion, cette première étape dans la thèse permettra de construire la suite des analyses en confirmant l'intérêt d'un nettoyage et d'une fonctionnalisation de la surface de la viscosité haute ténacité.

Chapitre 3 :

Fonctionnalisation et interface

Fonctionnalisation et interface : introduction

Afin de limiter l'influence de la surface cellulosique sur la polymérisation, mais aussi d'améliorer sa compatibilité avec la matrice de polyamide-6, le nettoyage et la fonctionnalisation sont des étapes fondamentales. La notion de fonctionnalisation est intimement liée à celle de l'interface, puisqu'une bonne compatibilité entre le renfort et la matrice implique une bonne transmission des propriétés de la matrice vers le renfort au sein des composites.

Dans un premier temps, les traitements de nettoyage les plus communs sont testés sur la mèche de viscose haute ténacité. L'objectif est de sélectionner le meilleur prétraitement afin que celui-ci soit appliqué au tissu de viscose haute ténacité avant sa fonctionnalisation. Une fois le traitement de nettoyage le plus efficace sélectionné, celui-ci est appliqué en combinaison avec un traitement de fonctionnalisation. Il convient ensuite de déterminer des paramètres permettant de vérifier l'efficacité du traitement de la viscose. Une analyse par plan d'expérience est effectuée pour étudier les interactions entre l'état de la surface après nettoyage et sa fonctionnalisation.

Les résultats « théoriques » sur l'efficacité du greffage sont ensuite confrontés à une analyse de déchaussement de microgouttes afin de (i) vérifier si cette analyse est adaptée dans le cas présenté, (ii) déterminer si cette analyse peut être adaptée pour représenter le procédé d'injection réactive et (iii) caractériser l'interface afin de vérifier si les modifications de la surface ont effectivement un effet positif sur cette dernière.

Chapitre 3A

Matériel & Méthodes

I. MATERIEL

La viscose haute ténacité est la même que celle présentée dans le chapitre précédent, sous forme de mèche ou de tissu. Les fibres de verre sont les mêmes que décrites précédemment. Le polyamide-6 utilisé est uniquement celui obtenu par injection réactive (PA6G) à partir de l'unité d'injection NCU.

II. METHODES

II.1. TRAITEMENTS DE SURFACE

II.1.1. NETTOYAGE EN PHASE LIQUIDE

Les traitements à la soude (NaOH) sont effectués à température ambiante pendant 30 minutes, avec une quantité de 1 g de fibres pour 20 mL de solution. La concentration en NaOH est de 0,5 ou 8 %. Le F127 est un copolymère tri-bloc de polypropylène glycol hydrophobe encadré de deux blocs hydrophiles de polyéthylène glycol. C'est un agent tensioactif non ionique, utilisé à 0,1% en combinaison avec le carbonate de sodium (0,1 %) pour que le traitement ait lieu en milieu basique. Les traitements à l'éthanol (EtOH) sont effectués à 50°C pendant 30 minutes, ou sous Soxhlet pendant 6 heures.

II.1.2. NETTOYAGE PLASMA

Les traitements plasma sur la mèche pour les essais préliminaires de nettoyage ont été effectués avec un gaz argon ou oxygène pendant 5 minutes à une puissance de 50 W, à une pression de 1 mbar.

Dans le cadre du traitement de nettoyage du tissu et de l'analyse par plan d'expérience, les traitements ont été effectués dans la même enceinte, avec une puissance variant de 10 à 60 W et un temps de traitement variant de 1 à 5 minutes.

II.1.3. FONCTIONNALISATION

Les traitements de fonctionnalisation par le (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) ont été effectués après nettoyage plasma, en milieu éthanol / eau à 80 / 20, pendant un temps variant entre 30 minutes et 2 heures, et avec une concentration massique en APTES variant de 0,5 % à 5 %. Les traitements sont effectués à température ambiante en traitant une surface de tissu environ égale à 5 * 7 cm². Après traitement, les tissus sont mis en étuve à 120°C pendant 2 heures, puis nettoyés à l'éthanol pendant 30 minutes sous agitation.

II.1.4. PLAN D'EXPERIENCE

Les traitements de nettoyage et de fonctionnalisation de la surface du tissu de viscose haute ténacité ont été effectués à l'aide d'un plan d'expérience afin de déterminer les différentes interactions pouvant se produire. Le développement de la théorie est effectué dans l'annexe 2. Les conditions de traitements sont néanmoins rappelées ici (Tableau III.14). Quatre facteurs ont été retenus : la puissance du plasma, le temps du traitement plasma, la concentration en aminosilane APTES et le temps de traitement APTES.

Tableau III.14 : Conditions expérimentales utilisées pour le plan d'expérience à 4 facteurs, 2 niveaux, en incluant le niveau 0 au centre du domaine.

Facteurs	Codes	Variations		
		Niveau -	Niveau 0	Niveau +
Puissance plasma	A	10 W	35 W	60 W
Temps plasma	B	1 min	3 min	5 min
Concentration APTES	C	0,5 %m	2,75 %m	5% _m
Temps APTES	D	30 min	75 min	120 min

II.2. MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT

Les microgouttes déposées sur les fibres ont été mesurées avec un microscope numérique Olympus DSX500. Le diamètre, la longueur des microgouttes ainsi que le diamètre des fibres ont été mesurés sur le logiciel d'analyse ImageJ. Afin de calculer les angles de contact, les mesures ont été effectuées avant les tests de déchaussement (Figure III.51).

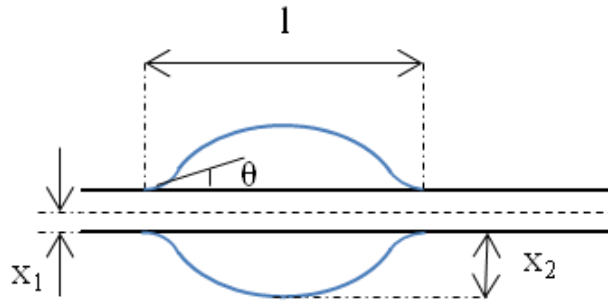


Figure III.51 : Représentation schématique d'une microgoutte sur une fibre, modifiée d'après les travaux de Carroll [180]

L'angle de contact peut être déterminé en utilisant la théorie développée par Carroll [180] (Équation II.31):

$$L = 2 [aF(\varphi, k) + nE(\varphi, k)] \quad \text{Équation II.31}$$

où F et E sont des intégrales elliptiques du premier et second ordre et :

$$L = \frac{l}{x_1} ; n = \frac{x_2}{x_1} ; a = \frac{(x_1 \cos \theta - x_2)}{x_2 - x_1 \cos \theta} ; k = \sqrt{1 - \frac{a^2}{n^2}} \quad \text{et} \quad \varphi = \sin^{-1} \sqrt{\frac{n^2 - 1}{n^2 - a^2}} \quad \text{avec } l \text{ la}$$

longueur de la microgoutte, x_1 le rayon de la fibre et x_2 le rayon de la microgoutte.

Les intégrales elliptiques peuvent être résolues en utilisant les algorithmes développés par Carlson [181,182]. La méthode de résolution est détaillée en annexe 3. Un programme a été écrit pour résoudre l'équation précédente et déterminer l'angle de contact lorsque la différence entre la valeur calculée de L et le ratio expérimental $\frac{l}{x_1}$ est inférieure à 0,01.

II.3. PREPARATION ET DECHAUSSEMENT DE MICROGOUTTES

II.3.1. FUSION DU POLYAMIDE-6 (PA6F)

Dans un premier temps, un bloc de PA6 obtenu par injection réactive est découpé à une dimension adaptée pour permettre l'utilisation d'un microtome Leica Jung RM 2065. Les échantillons sont préparés en réglant l'épaisseur de découpe sur 150 μm . Un trou de 1 mm est percé dans les échantillons, puis les échantillons sont découpés en suivant les lignes pointillées (Figure III.52). L'échantillon peut ensuite être placé sur les fibres, qui sont fixées au préalable sur un cadre en métal.

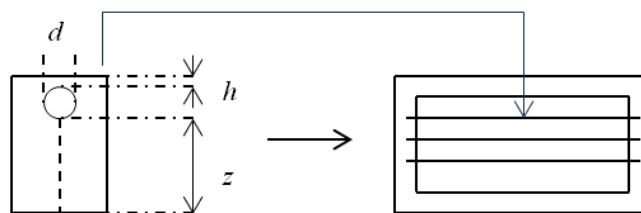


Figure III.52 : Préparation d'une microgoutte par fusion du PA6, avec d le diamètre du trou, h une longueur à minimiser lors de la découpe et z la longueur « superflue » d'échantillon de PA6

La partie haute du cadre en métal est chauffée sur une presse Carver, à 250°C pendant 10 minutes ou jusqu'à ce que le rectangle de taille z tombe. Suite à de nombreux essais, il s'avère que : (i) la valeur h doit être la plus petite possible pour n'obtenir qu'une seule microgoutte sur le monofilament, (ii) pour un polymère à viscosité élevée, la valeur z pourrait avoir un effet sur la vitesse de formation de la microgoutte : en effet, lorsque z est trop faible, le temps nécessaire à la mise en œuvre est plus long.

II.3.2. MOUILLAGE AVEC LE MELANGE REACTIONNEL

Avant la préparation du mélange réactionnel, les fibres sont préparées sur des cadres en aluminium qui peuvent ensuite facilement être trempés dans ce mélange réactionnel. Le mélange réactionnel a été préparé de deux manières différentes. Il est supposé que la méthode de préparation n'a pas d'influence sur les propriétés du PA6 étudié dans ces deux cas.

La première technique de préparation est adaptée de celle présentée par Khodabakshi *et al.* [44]. L'objectif n'est pas d'optimiser les propriétés du PA6 mais simplement de mouiller les fibres avec le mélange réactionnel puis de laisser polymériser en température. C'est pourquoi une seule condition de préparation du mélange réactionnel a été testée : 50g de ϵ -caprolactame, 2,25g de C10 et 1,5g de C20P. Le caprolactame et le C10 sont chauffés dans un bain d'huile à 160°C. Une fois le mélange liquide, celui-ci est agité à 200 rpm et le C20P est ajouté. Après 30 secondes de mélange, les fibres préparées sont plongées dans le mélange réactionnel, puis mises en étuve à 160°C pendant 5 minutes pour permettre la polymérisation du mélange réactionnel. La polymérisation d'un mélange sur les monofilaments est une méthode couramment utilisée pour la préparation de microgouttes d'époxy, comme par exemple dans les travaux de Kang *et al.* [183]. Dans notre cas, la différence principale est la mise en température à 160°C pour permettre la polymérisation.

La seconde technique de préparation est adaptée du protocole de préparation d'injection en moule. Le mélange réactionnel est préparé dans l'unité d'injection NCU, puis injecté dans une coupelle en aluminium dans une étuve à 160°C. Les filaments sont trempés dans le mélange réactionnel tant que celui-ci est liquide, puis les échantillons sont laissés 5 minutes en étuve à 160°C pour permettre la polymérisation.

II.3.3. DECHAUSSEMENT DES MICROGOUTTES

Le déchaussement de microgoutte est une méthode développée par Miller *et al.* [110]. La force nécessaire pour retirer la fibre de la microgoutte est mesurée à l'aide d'une machine de traction (Figure III.53).

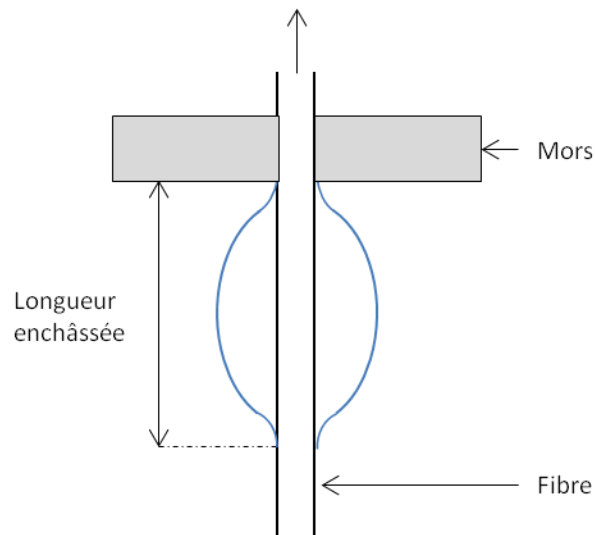


Figure III.53 : Déchaussement d'une microgoutte sur une fibre, figure adaptée de Miller *et al.* [110]

La valeur de la résistance au cisaillement interfacial peut être déterminée à partir de l'équation (Équation III.32) :

$$\tau = \frac{F}{\pi dl} \quad \text{Équation III.32}$$

avec F la force maximale de déchaussement, d le diamètre de la fibre et l la longueur enchâssée.

Les essais de déchaussement ont été menés sur une machine INSTRON 4505 modernisée Zwick, équipée d'un capteur 10N à une vitesse de 0,5 mm/min. Un microscope LEICA WILD M3Z a été monté sur l'appareil de traction afin de vérifier le positionnement des mors pendant l'essai de déchaussement. Ce montage permet aussi de vérifier pendant l'essai

que la microgoutte est effectivement retenue par les mors et qu'aucun phénomène de glissement ne se produit. La combinaison de l'observation visuelle au microscope ainsi que de l'étude des courbes force/déplacement permet d'être certain que les valeurs présentées correspondent effectivement à du déchaussement.

II.4. ANALYSES THERMIQUES

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été effectuée à l'aide d'une DSC1 de METTLER TOLEDO sous atmosphère inerte.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur une TGA SDTA 851E de METTLER TOLEDO.

II.5. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

II.5.1. DISSOLUTION DU PA6

Pour ces expériences, des portions de mèche ou de tissu sont trempées dans le mélange réactionnel, et le PA6 présent après polymérisation à 160°C pendant 15 minutes sur les échantillons est analysé. Les échantillons sont placés dans une solution 4 : 1 de trifluoroéthanol (TFE) et chloroforme deutéré (CDCl₃) à température ambiante. Dans un premier temps, les échantillons sont dissous dans le TFE sous agitation à température ambiante pendant au moins 2 heures. Ensuite, le chloroforme deutéré est ajouté à la solution, qui est alors agitée pendant au moins 30 minutes.

II.5.2. ANALYSES RMN

Les analyses en RMN du carbone (¹³C RMN) ont été effectuées pour vérifier la nature des microgouttes déposées sur les monofilaments. Les valeurs habituellement attribuées au PA6 sont : 39,85 ; 28,81 ; 26,39 ; 36,47 ; 25,61 et 176,53 ppm [184], ce qui correspond respectivement aux carbones 1, 2, 3, 1' et 7' de la chaîne principale (Figure III.54).

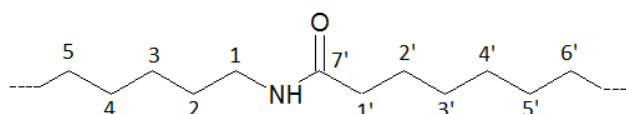


Figure III.54 : Structure du polyamide-6, adapté d'après Davis *et al.* [184]

Dans le cas de la RMN du carbone du ϵ -caprolactame, les valeurs données dans la base de données pour les composés organiques (SDBS) dans le CDCl_3 sont : 179,63 ; 42,65 ; 36,81 ; 30,62 ; 29,74 ; 23,27 ppm ce qui correspond respectivement aux carbones 1, 2, 3, 4, 5, 6 (Figure III.55).

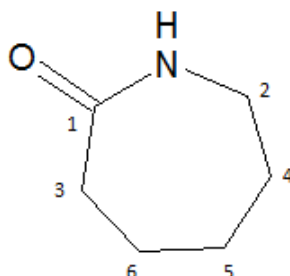


Figure III.55 : Structure du ϵ -caprolactame

L'analyse en RMN du proton (^1H RMN) a été effectuée afin de vérifier le ratio monomère/polymère après polymérisation du mélange réactionnel sur les mèches de fibre. Cette analyse permet de conclure sur le taux de conversion du polyamide-6 formé par ce procédé. Elle permet donc de déterminer l'efficacité de la méthode de mouillage dans le mélange réactionnel pour former des microgouttes exploitables.

Toutefois, la première question est de savoir si les déplacements chimiques observables en ^1H RMN permettent de distinguer clairement le PA6 du ϵ -caprolactame. C'est pourquoi la correspondance du nombre de protons et la position des pics a été vérifiée sur le ϵ -caprolactame seul et sur du polyamide-6 commercial n'incluant aucune trace de ϵ -caprolactame (Figure III.56).

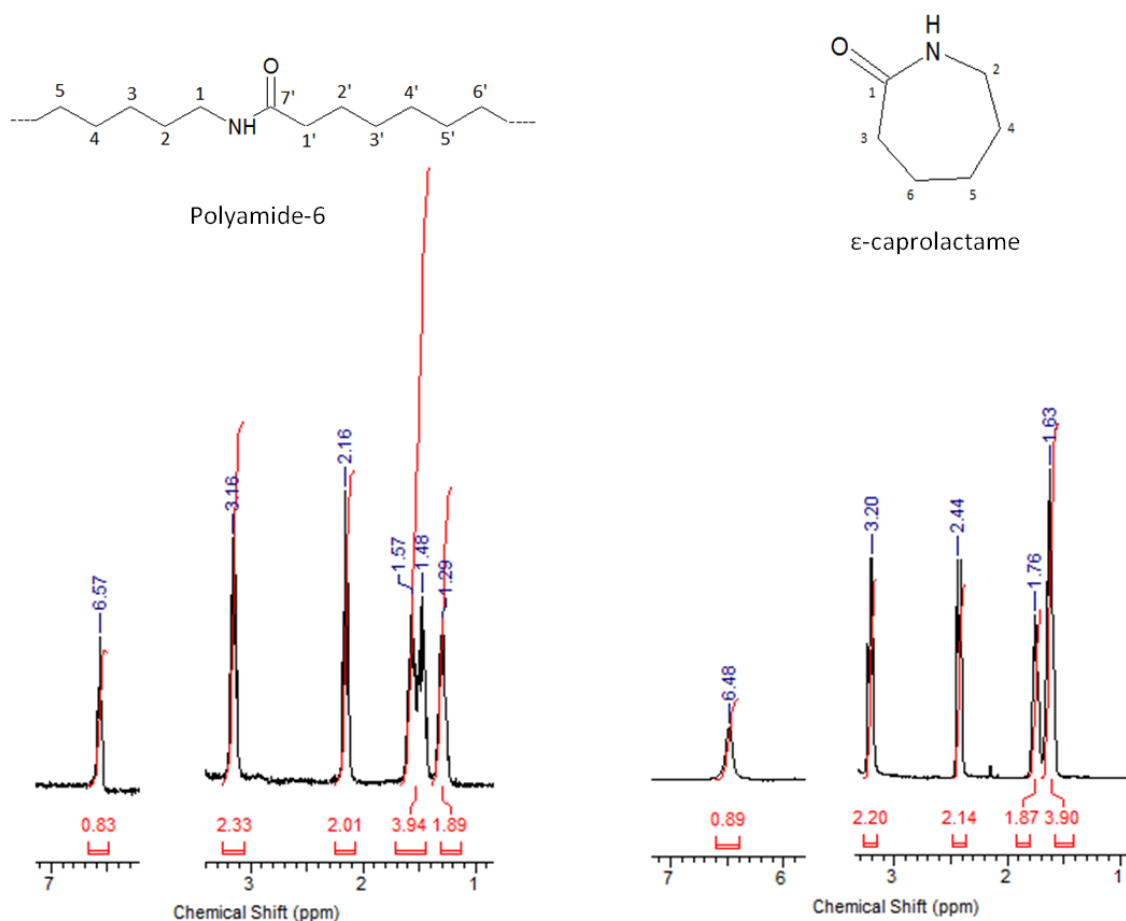


Figure III.56 : Correspondances des pics de RMN du proton pour un témoin de polyamide-6 et de ϵ -caprolactame. Les aires présentées en rouge correspondent au nombre de protons, qui doivent alors être arrondis au nombre entier le plus proche.

Les pics observables et facilement différenciables d'un échantillon à l'autre sont visibles à 1,29 ppm pour le PA6 et entre 1,82 et 1,56 ppm pour le ϵ -caprolactame. Ces pics correspondent respectivement à 2 protons pour le PA6 et aux protons 4, 5, 6 pour le ϵ -caprolactame [185]. Dans le cas du ϵ -caprolactame, il est possible de vérifier sur le spectre RMN que le large pic entre 1.56 et 1.82 ppm peut être décomposé en deux pics distincts. Le premier à 1,63 ppm correspond à 4 protons et le second pic entre 1,76 ppm correspond à 2 protons.

Les taux de conversion sont donc déterminés en intégrant l'aire des pics à 1,29 ppm pour la quantité de PA6 et à 1,76 ppm pour la quantité de ϵ -caprolactame, chacun de ces pics étant différenciables d'un échantillon à l'autre, et chacun représentant 2 protons (Figure III.57).

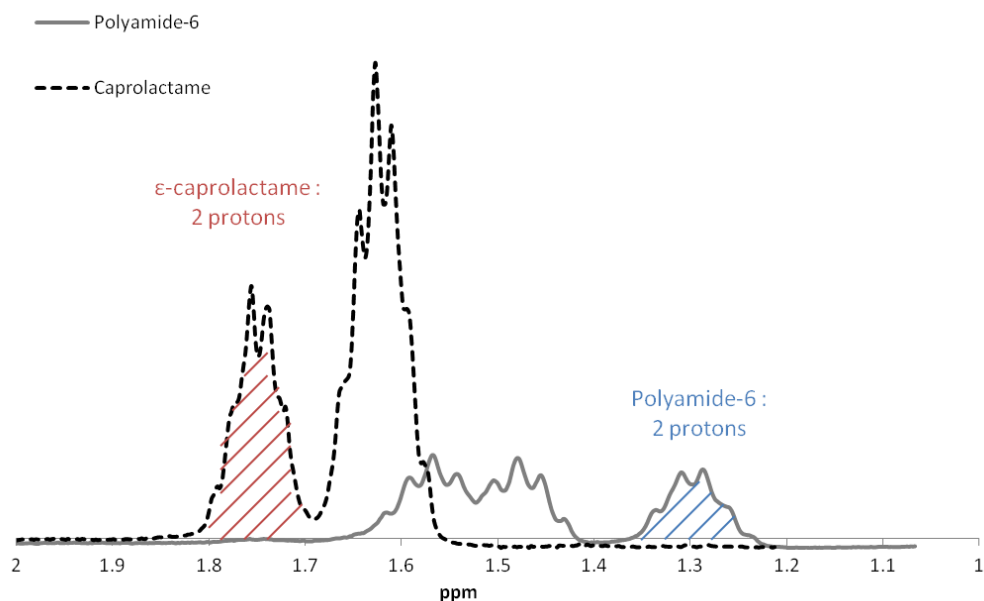


Figure III.57 : Calcul du taux de conversion par RMN du proton, l'aire du pic à 1,76 ppm hachurée en rouge correspond à la quantité de ϵ -caprolactame, l'aire du pic à 1,29 ppm hachurée en bleu correspond au polyamide-6.

L'aire du pic à 1,76 ppm correspondant au ϵ -caprolactame ainsi que l'aire du pic à 1,29 ppm correspondant au polyamide-6 sont déterminées sur le logiciel ACD/NMR. La valeur totale des intégrales est fixée à 100 afin d'obtenir le taux de conversion. La méthode a été vérifiée en utilisant un témoin de PA6 commercial (PA6co) et une quantité de ϵ -caprolactame prédéfinie. Deux échantillons ont été préparés :

- 10,2 mg de PA6co pour 0,9 mg de ϵ -caprolactame, soit « un taux de conversion théorique » de 92%. L'analyse par RMN permet de déterminer « un taux de conversion » de 92%.

- 11,9 mg de PA6co pour 4,6 mg de ϵ -caprolactame, soit un « taux de conversion » théorique de 72%. L'analyse par RMN permet de déterminer un « taux de conversion » de 71%.

II.6. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (XPS)

Les analyses en spectroscopie de photoélectrons ont été effectuées selon les conditions présentées dans le chapitre précédent.

II.7. SPECTROMETRIE INFRAROUGE (FTIR)

Afin de déterminer la quantité de silane présente en surface des échantillons traités, les analyses en spectrométrie infrarouge ont été effectuées selon les conditions présentées dans le chapitre précédent. Toutefois, la technique d'analyse des résultats est différente : les courbes sont tout d'abord lissées, puis normalisées selon le pic à 1640 cm^{-1} correspondant à l'eau adsorbée afin de mesurer l'intensité du pic à 1550 cm^{-1} correspondant aux groupements -NH. La cohérence de cette méthode sera vérifiée en corrélant les données FTIR-ATR avec celles obtenues par XPS.

Chapitre 3B : Résultats Nettoyage et traitement

Chapitre 3B : Introduction

L'intérêt d'un traitement de nettoyage ayant été précédemment mis en avant, il reste à déterminer quel type de nettoyage peut être efficace pour la viscose haute ténacité. Les traitements permettant le nettoyage de la surface d'un tissu sont nombreux. Il est cependant nécessaire d'étudier les différentes possibilités afin de déterminer un traitement de nettoyage permettant de libérer les groupements hydroxyles présents en surface de la viscose haute ténacité. En plus d'augmenter l'accessibilité de la surface, le nettoyage ne doit pas posséder d'influence négative sur les propriétés mécaniques des fibres.

Si l'efficacité du nettoyage se définira par la présence de nombreux groupements hydroxyles libres en surface, la littérature indique que ces groupements, si présents et disponibles, peuvent posséder une influence négative sur la polymérisation du mélange réactionnel. C'est pourquoi il est nécessaire que la phase de nettoyage soit suivie d'une phase de fonctionnalisation. Le (3-Aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) mis en avant dans l'état de l'art est utilisé à cette fin, en combinaison avec diverses conditions de nettoyage, afin de déterminer les situations optimales à ce sujet.

I. LES TRAITEMENTS DE NETTOYAGE

Les essais préliminaires de nettoyage ont été effectués sur la mèche de viscose haute ténacité. Ces essais permettent de sélectionner un nettoyage optimal de la surface de la viscose haute ténacité, en supposant que les résultats obtenus pour la mèche sont transférables au tissu.

De nombreux types de nettoyages sont détaillés dans la littérature, certains des plus courants ont été testés afin de déterminer le traitement présentant le plus d'intérêt pour une éventuelle application industrielle.

I.1. NETTOYAGE DE LA MECHE DE VISCOSE EN PHASE LIQUIDE

La mèche a été nettoyée en utilisant les traitements les plus communs présentés dans la partie bibliographie et détaillés dans la partie « matériel et méthode » du chapitre. Les traitements à la soude (NaOH) sont eux aussi effectués à température ambiante pendant 30 minutes. La concentration en NaOH est de 0,5 ou 8 %. Le F127 est utilisé à 0,1% en combinaison avec le carbonate de sodium (0,1 %) pour que le traitement ait lieu en milieu basique. Les traitements à l'éthanol (EtOH) sont effectués à 50°C pendant 30 minutes, ou sous Soxhlet pendant 6 heures.

Une manière efficace de vérifier l'état de surface est l'analyse XPS [72,166]. Il est important de souligner que des impuretés sont présentes en faibles quantités sur la surface, Zinc, Soufre et azote, en raison des traitements subis par la cellulose. Quelques traces de silicium et de sodium sont parfois observées. Ces contaminations n'influencent pas les résultats discutés (Tableau III.15).

Tableau III.15 : Résultats des analyses XPS de la viscose haute ténacité sous forme de mèche ayant subi différents types de traitement chimique de nettoyage.

Traitements	Rapport O/C (%)	Groupements du pic C1s			
		C - C	C - O C, C-O-H	O-C-O, C=O	COOR
Non traitée	53	14,7	73,3	11,3	0,7
NaOH 8%	59	15,5	71,8	12,7	0
NaOH 0,5%	60	11,8	73,2	14,8	0,2
F127 + Na ₂ CO ₃	61	15,6	73,5	10,6	0
EtOH 50°C 30min	63	7,3	76,5	15,7	0,5
EtOH Soxhlet 6h	68	4,9	83,4	11,7	0
Cellulose théorique	83	0	83	17	0

Un facteur intéressant à étudier est le rapport O/C, qui donne une indication de la quantité de groupements hydroxyles disponibles en surface. La quantité de groupements C-C donne une indication directe de la quantité d'impuretés présentes en surface car la cellulose théorique n'en possède pas (Tableau III.15). Les groupements COOR présentent un intérêt lorsque la fonctionnalisation de la surface est prise en considération.

Les traitements à la soude sont couramment utilisés (mercerisation) et permettent de nettoyer efficacement la surface dans de nombreux cas. Toutefois, dans les cas étudiés, son influence ne paraît pas significative. En effet, la quantité de groupement C-C n'évolue pas par rapport à la viscose non nettoyée dans le cas d'un traitement à 8 % de NaOH, et diminue de 15% vers 12% dans le cas d'un traitement à 0,5 % de NaOH. Le rapport O/C évolue toutefois de 53 à 60 % pour les deux concentrations en soude. Une baisse des groupements –OH libres après traitement à la soude est observée dans certains cas [64]. La surface traitée à la soude étant gonflée et réactive [69], il est possible qu'elle réagisse avec des impuretés dès la fin du traitement.

Le traitement au carbonate de sodium (Na_2CO_3) est souvent utilisé pour effectuer des nettoyages en milieu basique en combinaison avec un tensioactif polaire ou apolaire [60,186]. Par exemple, la combinaison F127 (un tensioactif apolaire) avec du carbonate de sodium donne des résultats intéressants puisque le rapport O/C augmente de 53 à 61%, mais la quantité de groupements C-C n'évolue pas. Il est possible que dans ce cas, une proportion plus importante des groupements C-O-R corresponde à des C-O-H mais que les impuretés restent présentes en surface. Des résultats plus intéressants sont obtenus grâce à une extraction dans l'éthanol, à 50°C pendant 30 minutes ou sous Soxhlet pendant 6 heures. Le rapport O/C se rapproche du rapport théorique attendu (de 53 à 68%) et la quantité de groupements C-C baisse jusqu'à 5%. Ces résultats sont cohérents par rapport à ceux de Rjiba *et al.* [71] pour un nettoyage du coton par extraction sous Soxhlet dans l'éthanol.

Malgré des résultats intéressants obtenus dans le cadre d'un traitement en phase liquide par extraction dans l'éthanol, ce traitement manque d'adaptabilité industrielle. La finalité de la thèse étant de proposer une technologie facilement transférable du laboratoire vers l'industrie, des recherches complémentaires ont été menées en étudiant l'efficacité d'un traitement plasma.

1.2. NETTOYAGE DE LA MECHE PAR TRAITEMENT PLASMA

Les traitements plasma avec un gaz argon ou oxygène ont été effectués pendant 5 minutes à une puissance de 50 W (Tableau III.16).

Tableau III.16 : Résultats des analyses XPS de la viscose haute ténacité sous forme de mèche ayant subi différents types de nettoyage plasma.

Traitements	Rapport O/C (%)	Groupements			
		C - C	C - O C	O-C-O, C=O	COOR
Non traitée	53	14,7	73,3	11,3	0,7
Plasma argon 50 W 5 min	70	17,0	53,9	17,6	11,4
Plasma oxygène 50 W 5 min	83	2,4	68,7	20,7	8,2
Cellulose théorique	83	0	83	17	0

Un plasma de type argon devrait théoriquement nettoyer la surface, sans la fonctionnaliser (Tableau III.16). Cependant, dans le cas du traitement avec un plasma argon, le rapport O/C augmente significativement (de 53 à 70%). Cependant, c'est aussi le cas des groupements C-C (de 14,7 à 17%) et des groupements COOR (de 0,7 à 8,2%). Les groupements COOR correspondent à une fonctionnalisation de la surface et les groupements C-C proviennent habituellement de la présence d'impuretés en surface. Dans ce cas précis toutefois, l'hypothèse est la suivante : le traitement plasma argon nettoie la surface tout en la dégradant (groupements C-C formés par ruptures de chaînes). La surface réactive et nettoyée est ensuite exposée à l'air pendant un temps court avant l'analyse XPS. Durant cette exposition à l'air, la surface est fonctionnalisée, probablement par l'oxygène de l'air. Cette hypothèse est cohérente par rapport à l'usage du plasma argon pour fonctionnaliser certains polymères grâce à une exposition à l'atmosphère après traitement [187].

Dans le cas du plasma oxygène, le ratio O/C est égal à 83%, et donc similaire à celui de la cellulose théorique. La quantité de groupements C-C est égale à 2,4 % et la surface est fonctionnalisée car des groupements COOR sont présents à 8,2 %. Contrairement à un plasma argon, un plasma oxygène possède un effet combiné de nettoyage et de fonctionnalisation, les résultats observés sont donc cohérents. Ces phénomènes combinés sont aussi observés par Vesel *et al.* [76] ainsi que Persin *et al.* [70] pour un tissu de viscose.

Pour les deux types de plasma, il est possible d'observer une fonctionnalisation de la surface. Toutefois, celle-ci n'est probablement pas provoquée par les mêmes mécanismes. Dans le cas du traitement argon, la surface est nettoyée et réactive après le traitement, mais elle aussi dégradée. Par la suite, cette surface réagit avec l'oxygène de l'air. Dans le cas du traitement avec un plasma oxygène, la surface est mieux nettoyée et non dégradée (baisse de la quantité de groupements C-C), mais aussi fonctionnalisée par des réactions avec l'oxygène pendant le traitement plasma. Des observations et conclusions similaires lors de la comparaison entre un traitement oxygène et argon sur une surface cellulosique sont faites par Hua *et al.* [188].

Le plasma oxygène se présente comme un choix intéressant pour le nettoyage de la surface. La surface de la cellulose sera nettoyée et en partie fonctionnalisée. Toutefois, l'effet d'un plasma dépend fortement des conditions dans lesquelles il est effectué, c'est pourquoi

un travail d'optimisation du traitement de nettoyage est nécessaire. Il reste aussi à vérifier que les propriétés mécaniques de la viscose n'évoluent pas de manière négative après traitement.

I. 3. NETTOYAGE DU TISSU

Le nettoyage par plasma oxygène donne des résultats intéressants dans le cas de la mèche de viscose, il reste alors à vérifier que ces résultats sont valables pour un tissu de viscose qui possède de plus nombreuses impuretés en surface. Plusieurs traitements de nettoyage ont été testés sur le tissu de viscose haute ténacité (Tableau III.17).

Tableau III.17 : Nettoyage du tissu de viscose haute ténacité par un plasma oxygène

Traitements	Rapport O/C (%)	C – C (%)	C – OR (%)	C = O, O – C – O (%)	COOR (%)	Carbonate (%)
Tissu non traité	32	48,3	39,5	7,5	4,8	-
10 W 1 min	36	48,5	34,1	10,0	7,4	-
10 W 5 min	70	14,7	58,5	17,5	9,3	-
60 W 1 min	52	36,3	40	13,7	10,0	-
60 W 5 min	70	15,1	55,9	18,5	7,9	2,6

Le traitement plasma est efficace pour nettoyer la surface du tissu, malgré une surface présentant initialement une quantité importante d'impuretés. Même si les rapports O/C sont plus faibles que dans le cas de la mèche, le nettoyage est au moins aussi efficace, puisque le rapport O/C augmente de 118% entre un échantillon non traité et un échantillon traité 5 minutes. L'efficacité du traitement semble être dépendante du temps de traitement. En effet, le rapport O/C est constant pour un traitement de 5 minutes, avec 70 % pour 10 W pendant 5 min et 60 W pendant 5 min. Les proportions des différents groupements sont aussi similaires dans ces deux cas. Il est possible qu'un niveau de nettoyage maximal soit atteint sous ces deux conditions.

Pour un traitement à 10 W pendant 1 min, la quantité de groupements C-C n'évolue pas et reste environ égale à 48%, mais le rapport O/C est augmenté de 32 à 36%. Il suit que le nettoyage dans ce cas n'est pas efficace. Dans le cas du traitement à 60 W pendant 1 min, le

rapport O/C augmente jusqu'à 52 % et la quantité de groupements C – C diminue jusqu'à 36%, ce qui suggère que le nettoyage de la surface débute, mais n'est pas terminé. La quantité de groupements COOR atteint cependant une valeur de 10 % environ égale à celle atteinte après des traitements de 5 minutes.

Ces observations suggèrent que le traitement plasma est dépendant de la puissance et du temps, jusqu'à atteindre un niveau de nettoyage maximal (sous ces conditions) au-delà duquel le temps n'a plus d'influence.

I.4. CONCLUSIONS

Les traitements en phase liquide présentent des résultats parfois intéressants, mais pas équivalents à ceux obtenus par un traitement sous plasma oxygène. De plus, le traitement plasma est facilement adaptable à l'échelle industrielle en plus de n'utiliser aucun solvant.

Il reste toutefois à déterminer si un tel traitement possède une influence sur les propriétés mécaniques de la viscose haute ténacité, et dans quelle mesure l'état de la surface influence les mécanismes de fonctionnalisation.

II. NETTOYAGE PAR PLASMA OXYGENE

Le traitement par plasma oxygène se présentant comme un protocole de nettoyage efficace, il reste à vérifier son effet sur les propriétés physico-chimiques de la viscose haute ténacité. L'effet du traitement a été vérifié en comparant les propriétés de la mèche de viscose haute ténacité non traitée (CNRT) et traitée par plasma oxygène à 50 W pendant 5 minutes (CRO2).

Le détail des résultats présentés sur la mèche non traitée est disponible dans la partie caractérisation physico-chimique (chapitre 2B). Les principaux résultats sont repris ici simplement afin de permettre une comparaison plus facile des données.

II.1. PROPRIETES MECANIQUES

Afin de s'assurer que le traitement plasma ne dégrade pas les propriétés mécaniques des fibres, celles-ci ont été testées en traction et comparées avec des fibres non traitées.

Selon une démarche similaire à celle présentée dans la partie caractérisation physico-chimique, dans un premier temps, le diamètre des monofilaments est mesuré. Dans ce cas, le diamètre a été mesuré à partir d'une observation longitudinale des monofilaments (Figure III.58).

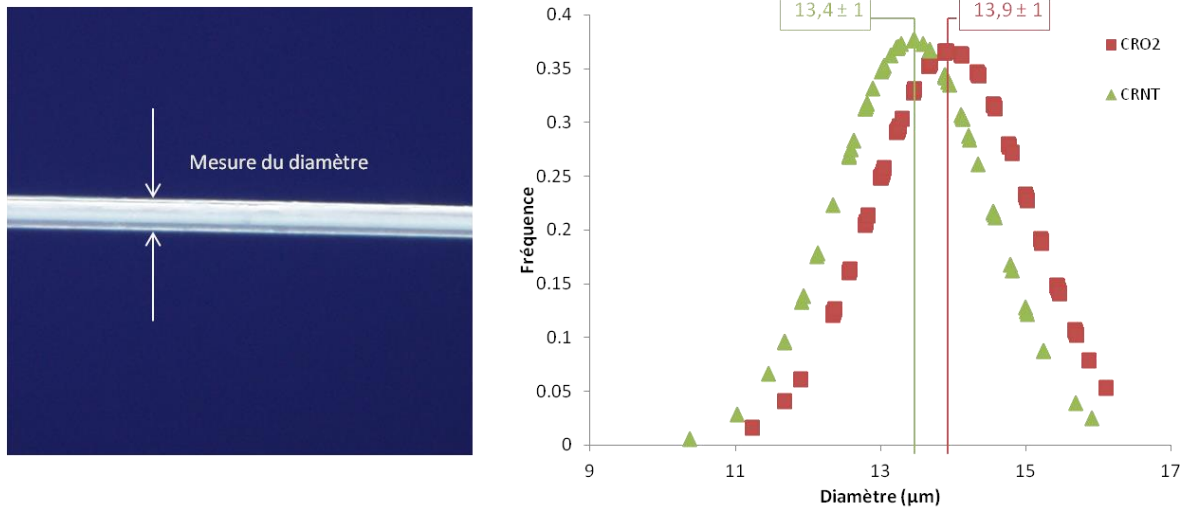


Figure III.58 : Distribution du diamètre pour la mèche non traitée (CRNT), et traitée O₂ (CRO2). La photo rappelle la méthode de mesure du diamètre.

Au vu du large nombre de valeurs traitées, les données sont considérées comme ayant une distribution normale. Le diamètre moyen mesuré de la mèche non traitée est de $13,4 \pm 1$ µm contre $13,9 \pm 1$ µm pour la mèche traitée par un plasma oxygène (50W pendant 5 minutes). Les diamètres ne sont pas significativement différents que la mèche soit nettoyée ou non. La même valeur de diamètre est utilisée dans les deux cas afin de permettre la comparaison des propriétés mécaniques (Figure III.59).

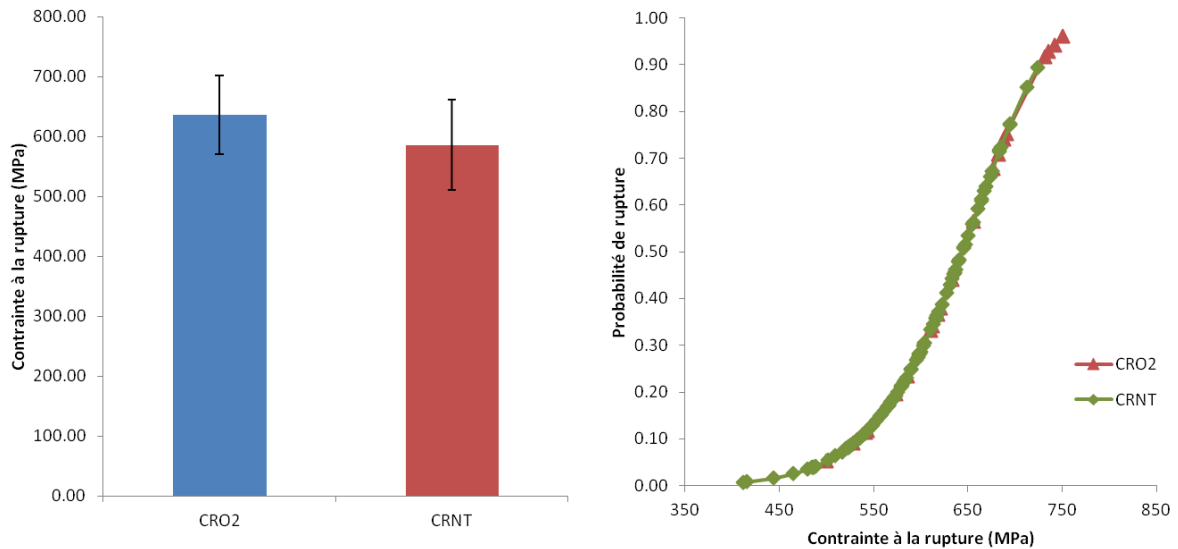


Figure III.59 : Valeurs des contraintes à la rupture (MPa) de la cellulose sous forme de mèche traitée avec un plasma oxygène (CRO2) et la cellulose sous forme de mèche non traitée (CRNT). Les données à droite sont représentées selon un modèle de Weibull à 2 paramètres.

L’histogramme (Figure III.59) indique les valeurs moyennes de contrainte à la rupture pour une longueur de jauge de 34 mm. Dans le cas de la mèche non traitée, la valeur moyenne de contrainte à la rupture est de 586 ± 64 MPa. Dans le cas de la mèche nettoyée, la valeur est de 636 ± 76 MPa. En première approximation, il n’existe pas de différence significative de la contrainte à la rupture entre les deux échantillons testés. Le module de Weibull est estimé à une valeur de 10 pour la mèche traitée avec un plasma oxygène, contre une valeur quasi similaire de 11 pour la mèche non traitée, ce qui signifie que la répartition des défauts dans les monofilaments est presque identique [140]. La courbe de droite (Figure III.59) représente la probabilité de rupture modélisée selon une équation de Weibull à 2 paramètres, pour une longueur de jauge testée de 34 mm. Cette estimation tend à montrer que le traitement plasma O_2 n’a pas d’influence sur la contrainte à la rupture.

Les essais mécaniques ont aussi permis de déterminer le module de Young ainsi que l’allongement à la rupture (Figure III.60).

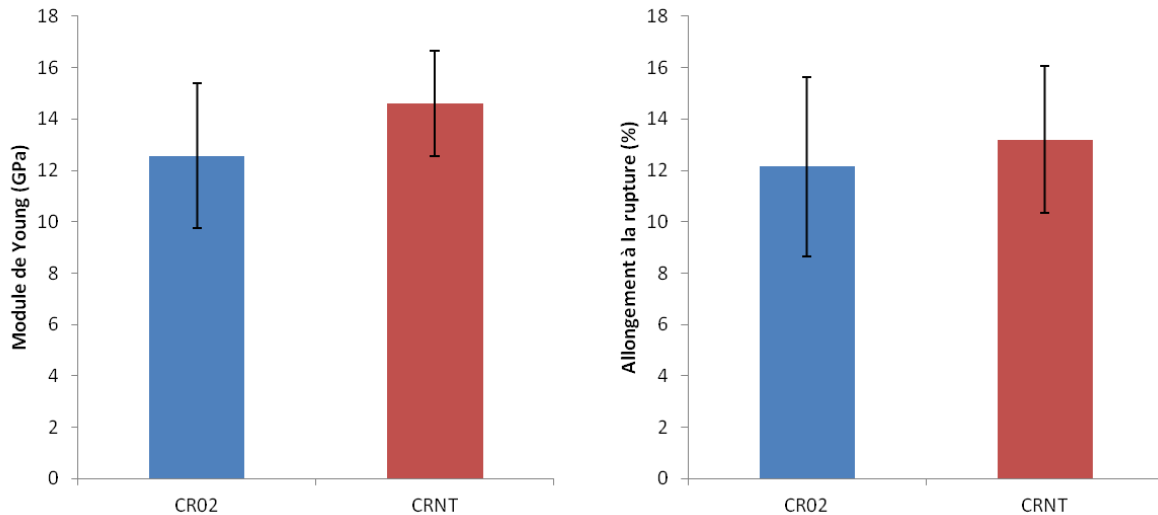


Figure III.60 : Module de Young (GPa) et allongement à la rupture (%) pour une mèche traitée ou non traitée, avec une longueur de jauge testée de 34mm

Le module de Young est égal à 12 ± 2 GPa dans le cas de la mèche traitée contre 15 ± 3 GPa dans le cas de la mèche non traitée. L'allongement à la rupture est de 12 ± 3 % pour la mèche traitée et 13 ± 2 % pour la mèche non traitée. Aucune différence significative causée par le traitement n'est mise en avant (Figure III.60).

Les essais mécaniques permettent donc de conclure que le traitement plasma n'a pas d'influence négative sur les propriétés mécaniques de la viscose haute ténacité.

II.2. PROPRIETES DE SURFACE

L'évolution des propriétés de surface a déjà été étudiée par XPS. Un traitement plasma permet effectivement de modifier et fonctionnaliser la surface de la viscose, mais ce type de nettoyage est très sensible à l'atmosphère après traitement. L'analyse par tensiométrie étant relativement difficile à mettre en œuvre, le temps de préparation des échantillons entre le traitement et leur analyse est supérieur à 30 minutes. Une analyse des composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface par mouillabilité permettra donc de conclure quant à la tenue dans le temps du traitement plasma appliqué.

L'énergie de surface a été déterminée par la méthode de tensiométrie sur des monofilaments extraits d'une mèche nettoyée par plasma oxygène ou non nettoyée (Figure III.61). Il est supposé que le traitement plasma est homogène sur l'épaisseur de la mèche,

c'est-à-dire que l'état de surface des monofilaments extraits de la mèche nettoyée est homogène.

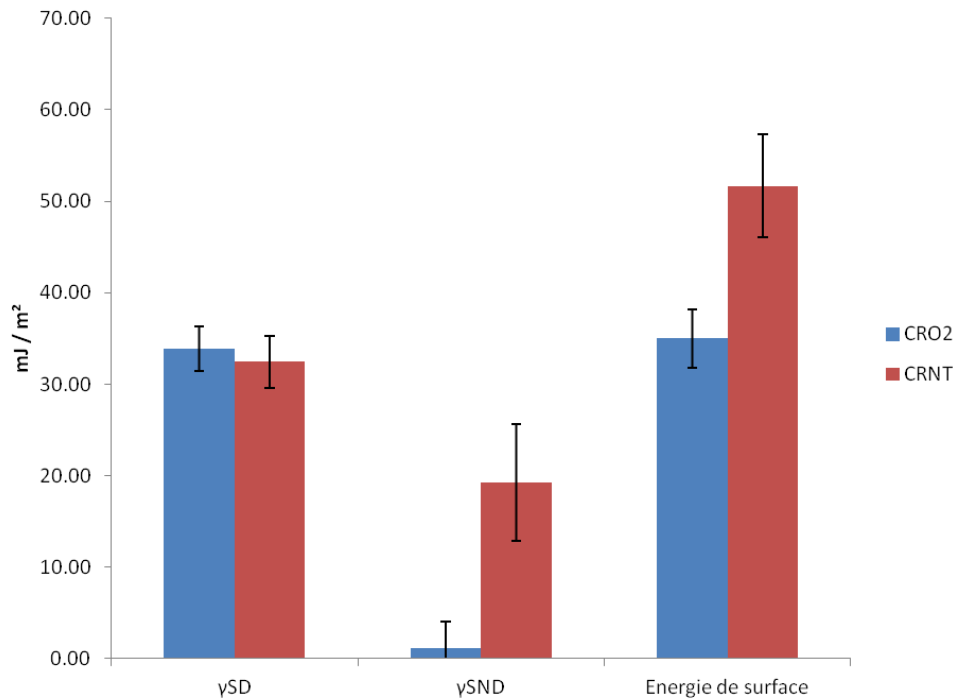


Figure III.61 : Composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface pour une mèche traitée par un plasma oxygène (CRO2) et une mèche non traitée (CRNT). Composante dispersive γ_{SD} , composante non dispersive γ_{SND}

La composante dispersive n'évolue pas après traitement, et reste constante avec une valeur de 33 mJ/m². Il est ici surprenant de constater une réduction de la composante polaire après traitement plasma, de 19 mJ/m² pour la mèche non traitée vers 1 mJ/m² pour la mèche traitée. En effet, le traitement devrait théoriquement rendre les groupements polaires plus accessibles d'après les résultats obtenus en XPS, mais aussi d'après la littérature [70], et donc rendre la surface plus hydrophile.

Il est possible que le plasma ait provoqué une réticulation de la surface de la viscose haute ténacité et rendu les groupements en extrême surface non accessibles. Toutefois, un tel comportement devrait se caractériser par une augmentation du module de Young non observée lors des essais mécaniques. Il est aussi possible que ce résultat soit simplement dû à une augmentation de la rugosité de surface après traitement oxygène telle que signalée par Vesel *et al.* [76] et entraîne ainsi une erreur lors du calcul des composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface. Une dernière possibilité est une réaction avec des espèces présentes dans l'air entre le temps de traitement et le temps d'analyse.

II.3. CONCLUSIONS

En conclusion, le traitement plasma oxygène n'entraîne pas de modification des propriétés mécaniques de la viscosité haute ténacité. Toutefois, l'influence sur les propriétés de surface est clairement identifiable par des analyses de mouillabilité et XPS. L'analyse XPS démontre effectivement un nettoyage et une fonctionnalisation de la surface, mais ce n'est pas le cas des analyses de mouillabilité.

Il suit que, si le traitement plasma est efficace, il est toutefois difficile d'analyser son influence. C'est l'une des raisons pour lesquelles une approche permettant d'étudier simultanément le nettoyage et le traitement de surface a été employée pour la suite des analyses.

III. NETTOYAGE ET TRAITEMENT

L'objectif est de traiter une surface préalablement nettoyée par plasma oxygène avec de l'aminosilane APTES. Cependant, les conditions de traitement plasma doivent être optimisées afin de permettre le meilleur nettoyage possible. De plus, quelque soit le traitement plasma utilisé, les propriétés de la surface nettoyée évoluent au contact de l'air. Il a donc été décidé d'analyser la synergie des effets du nettoyage et du traitement en fonctionnalisant la surface juste après son nettoyage. De cette manière, il est possible de limiter l'influence de l'air sur la surface réactive, mais aussi d'optimiser les conditions de nettoyage et de fonctionnalisation.

Une approche par plan d'expérience permet de déterminer les interactions entre les différents facteurs étudiés (ici, les conditions de nettoyage et de fonctionnalisation). Ainsi, il sera théoriquement possible de quantifier l'effet du nettoyage plasma sur le traitement de fonctionnalisation. De plus, un plan d'expérience permet de modéliser l'évolution des variables étudiées de façon mathématique. Au sein d'un système étudié, il est alors possible de prédire de manière strictement mathématique les valeurs des réponses, c'est-à-dire déterminer des conditions de nettoyage et fonctionnalisation optimales au sein du système étudié.

Les résultats présentés ici sont synthétisés au maximum afin de rendre la lecture plus facile, pour des informations plus détaillées sur les calculs effectués, se référer à l'annexe 2.

III.1. REPONSES DU PLAN D'EXPERIENCE : QUANTITE DE SILANE ET TAUX DE CONVERSION

Avant d'envisager la mise en place du plan d'expérience, il est nécessaire de définir une grandeur permettant de quantifier l'efficacité du nettoyage. Le paramètre choisi est la quantité d'azote présente en surface des échantillons mesurée par spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier sur les tissus traités. L'intérêt de ce paramètre est qu'il indique la quantité totale d'aminosilane APTES greffée et/ou condensée en surface de l'échantillon.

Un deuxième paramètre intéressant à suivre est le taux de conversion du polyamide-6 après mouillage des fibres traitées dans le mélange réactionnel, puis polymérisation de celui-ci. Il sera ainsi possible de vérifier que le traitement ne possède pas d'influence négative sur la polymérisation.

III.1.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le pic observable à 1560 cm^{-1} sur les fibres traitées correspond aux groupements -NH_2 présents en surface des échantillons. Ce pic est absent de la viscose haute ténacité non traitée, et permet de déterminer la quantité totale de silane présent en surface, incluant le silane greffé ou non greffé sous forme hydrolysée ou condensée. Les courbes sont normalisées avec le pic à 1640 cm^{-1} correspondant à l'eau adsorbée en surface des échantillons. La corrélation entre le pic correspondant aux groupements -NH_2 et à la quantité de silane en surface est vérifiée dans la section suivante.

Malgré une erreur expérimentale d'environ 20%, il est possible d'observer une variation de l'intensité des pics (absorbance) selon les conditions de traitement (Figure III.62).

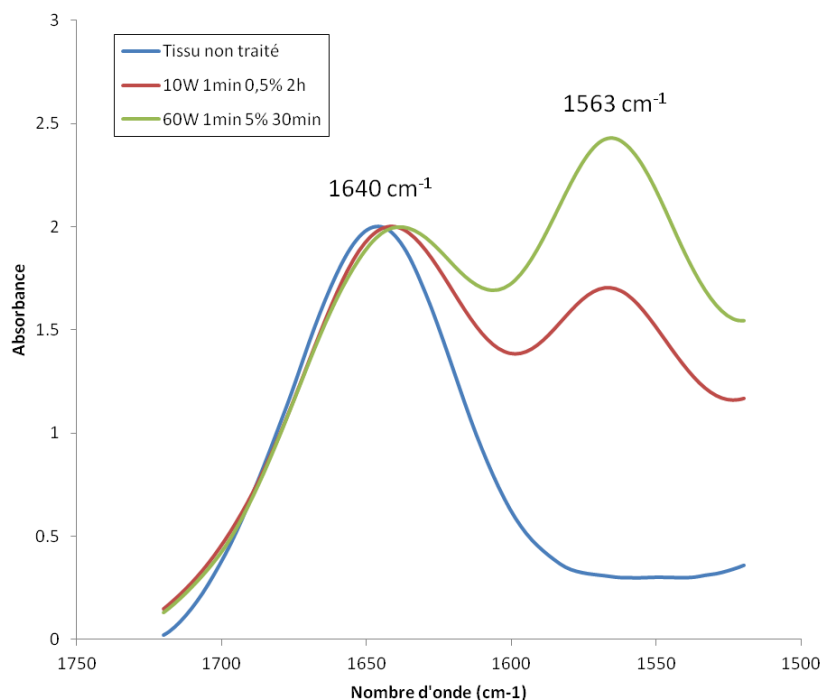


Figure III.62 : Analyse par FTIR-ATR, cristal Germanium d'un tissu traité ou ayant subi différents traitements. Les courbes sont normalisées par rapport au pic à 1640 cm⁻¹.

Il est possible d'observer l'évolution des pics correspondants aux groupements –NH₂ selon le traitement effectué. Un pic non présenté observé à 1740 cm⁻¹ uniquement dans le cas du tissu non traité correspond aux groupements C=O [87] et dans notre cas à des impuretés. Le pic observé à 1560 cm⁻¹ correspond à des groupements –NH₂ [157,158] du silane. Dans certains cas, il est possible d'observer un pic à 1480 cm⁻¹ qui pourrait correspondre à du –NH₃⁺ formé par protonation des groupements –NH₂ lors d'une exposition à l'air [159].

D'autres pics auraient pu être intéressants à observer, notamment les groupements Si-OH (3030-3630 cm⁻¹ [157]) afin de déterminer la quantité de silane hydrolysée, ou Si-O-C (1104 cm⁻¹). Cependant, les pics caractéristiques de la viscose haute ténacité sont très marqués dans ces zones (-OH à 3380 cm⁻¹ ; C-O-C et C-O entre 1159 et 1000 cm⁻¹) ce rend difficile l'analyse de pics relatifs au silane à ces nombres d'onde.

III.1.2. SPECTROMETRIE DE PHOTOELECTRONS (XPS)

L'analyse des spectres XPS permet de déterminer la quantité d'azote présente en surface. Le tissu non traité n'en possédant théoriquement pas (ou en quantité négligeable), il est supposé que si de l'azote est visible par analyse XPS, il appartient en totalité au silane

présent en surface du tissu. La quantité observée représente alors le silane greffé, le silane condensé et éventuellement quelques traces de silane hydrolysé non greffé et non condensé. Une analyse XPS a été réalisée sur quatre échantillons traités afin de vérifier qu'il existe une corrélation entre la quantité d'azote quantifiée par XPS et l'intensité du pic des groupements -NH_2 observable par FTIR à 1560 cm^{-1} (Figure III.63).

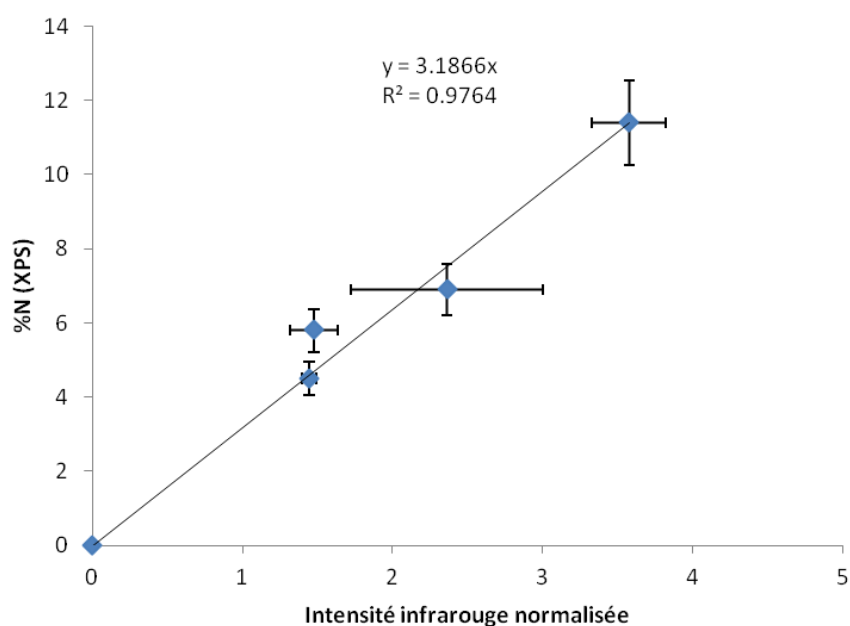


Figure III.63 : Relation entre la quantité de groupements déterminée par XPS et celle déterminée par ATR. Les expériences analysées sont la 1, 11, 13 et 16 ainsi que le témoin non traité (absence du pic, intensité nulle).

Il existe une relation linéaire entre la quantité d'azote observée par infrarouge et celle quantifiée par XPS. L'analyse de l'intensité du pic à 1560 cm^{-1} par FTIR-ATR se présente donc comme un moyen efficace d'évaluer la quantité d'azote présente en surface de la viscose haute ténacité.

III.2. PLAN D'EXPERIENCE

La première étape est de définir les facteurs intéressants pour l'étude ainsi que le domaine expérimental exploré (Tableau III.18). Les facteurs identifiés comme ayant une influence sur les résultats sont : la puissance du plasma, le temps du traitement plasma, la concentration en APTES et le temps de traitement APTES. Les échantillons traités possèdent toujours la même surface de $5 \times 7\text{ cm}^2$.

Tableau III.18 : Paramètres utilisés pour le plan d'expérience

Facteur	Code	Variations		
		Niveau -	Niveau 0	Niveau +
Puissance plasma	A	10 W	35 W	60 W
Temps plasma	B	1 min	3 min	5 min
Concentration APTES	C	0,5%m	2,75 %m	5%m
Temps APTES	D	30 min	75 min	120 min

Les niveaux des facteurs puissance plasma et temps plasma ont été sélectionnés à l'issue d'expériences préliminaires sur du coton et de la viscose haute ténacité. Les paramètres concentrations APTES et temps de traitement APTES ont été fixés d'après l'analyse de la littérature présentée dans le chapitre 1B. Une fois les facteurs et leurs niveaux de variations déterminés, il est possible de réaliser un plan d'expérience (Tableau III.18).

Tableau III.19 : Intensité infrarouge normalisée Y_1 (i.e. quantité d'azote) et taux de conversion Y_2 obtenus dans les différentes conditions de traitement du plan d'expérience.

	Puissance plasma (W)	Temps plasma (min)	Concentration APTES (%massique)	Temps APTES (min)	Intensité infrarouge normalisée (u.a.)	Taux de conversion (%)
n°	A	B	C	D	Y_1	Y_2
1	10	1	0,5	30	1,5	65
2	60	1	0,5	30	1,3	57
3	10	5	0,5	30	0,5	61
4	60	5	0,5	30	1,1	66
5	10	1	5	30	1,3	61
6	60	1	5	30	2,5	69
7	10	5	5	30	1,9	62
8	60	5	5	30	1,5	62
9	10	1	0,5	120	1,4	59
10	60	1	0,5	120	1,7	69
11	10	5	0,5	120	1,4	72
12	60	5	0,5	120	2,7	67
13	10	1	5	120	4	16
14	60	1	5	120	2,8	67
15	10	5	5	120	1,8	69
16	60	5	5	120	2,8	72

Le taux de conversion du polyamide-6 déterminé par RMN du proton varie de 57 à 72 %, excepté dans un cas. Il est intéressant de noter que l'influence des conditions de traitement sur le taux de conversion est relativement limitée, excepté dans le cas de l'expérience 13 où celui-ci est égal à 16 % (Tableau III.19). Dans ce cas particulier, le tissu est peu nettoyé (10W 1min) et le traitement est effectué à concentration élevée pendant un temps long (5% 2h). Il est possible que le silane soit présent en trop grande quantité en surface de l'échantillon sous forme greffée et condensée, mais aussi sous forme hydrolysée ce qui perturberait alors la polymérisation.

Dans le domaine expérimental étudié, les quatre meilleurs taux de conversion sont obtenus pour les expériences numéro 6, 10, 11 et 16 avec des valeurs respectivement égales à 69, 69, 72 et 72 %. Le taux de conversion après mouillage par le mélange réactionnel et polymérisation pour un échantillon de viscose haute ténacité non traitée est de 61%. Le traitement permet donc une légère amélioration de la polymérisation du mélange réactionnel. D'un point de vue expérimental, il serait alors possible de choisir l'une de ces conditions pour permettre la mise en œuvre de composites dont la polymérisation ne sera théoriquement pas perturbée.

L'intensité infrarouge normalisée (*i.e.* quantité d'azote en surface des échantillons) varie de 0,5 à 4 u.a. Cependant, à ce stade de l'analyse, il est impossible de conclure sur la quantité optimale de silane. En effet, une plus grande quantité de silane en surface de la viscose haute ténacité n'implique pas forcément une meilleure interface fibre / matrice. Par exemple, la quantité de silane la plus importante correspond au taux de conversion le plus faible (expérience 13). Il est donc possible qu'il existe une quantité maximale de silane au-delà de laquelle la polymérisation est perturbée.

Afin d'approfondir l'analyse, il est possible de déterminer les interactions entre les facteurs pour déterminer quels paramètres ont le plus d'influence sur les réponses étudiées, à savoir la quantité d'azote et le taux de conversion. Seules les interactions significatives doivent être prises en considération. A cette fin, il est possible de faire une étude statistique sur les différents coefficients calculés (cf. section suivante) en effectuant des manipulations au niveau 0 (Tableau III.20).

Tableau III.20: Valeurs du taux de conversion et de l'intensité infrarouge normalisée obtenus au niveau 0

i	Intensité infrarouge normalisée (u.a.)	Taux de conversion (%)
1	2,5	64
2	1,9	70
3	2,6	73
Moyenne	2,3	69
Ecart-type (s)	0,4	5

III.3. ETUDE DES COEFFICIENTS : QUANTITE DE SILANE

Les coefficients représentent les interactions prenant place entre les différents paramètres étudiés. L'étude des coefficients est dans un premier temps réalisée sur la quantité d'azote présente en surface. Les détails des calculs sont expliqués en annexe 2. Le premier coefficient intéressant à analyser est le coefficient a_0 qui correspond à la moyenne de toutes les réponses obtenues (Équation III.33).

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{n} \quad \text{Équation III.33}$$

Avec n le nombre d'expériences et Y_i la valeur de la réponse pour l'expérience i . Dans notre cas, $a_0 = 1,9$. Si le modèle est bon en première approche, alors cette valeur est équivalente à la prédiction du modèle au niveau 0 déterminée précédemment (Tableau III.20). Dans notre cas, la différence entre la valeur prédite par le modèle ($a_0 = 1,9$) et la valeur déterminée expérimentalement au niveau 0 ($2,3 \pm 0,4$) est inférieure à l'écart-type expérimental. Le modèle semble donc convenir au centre du domaine expérimental.

L'erreur sur les coefficients peut se calculer grâce aux répétitions effectuées au niveau 0, tel que présenté en annexe 2. Il est alors possible de ne représenter que les coefficients significatifs (Figure III.64).

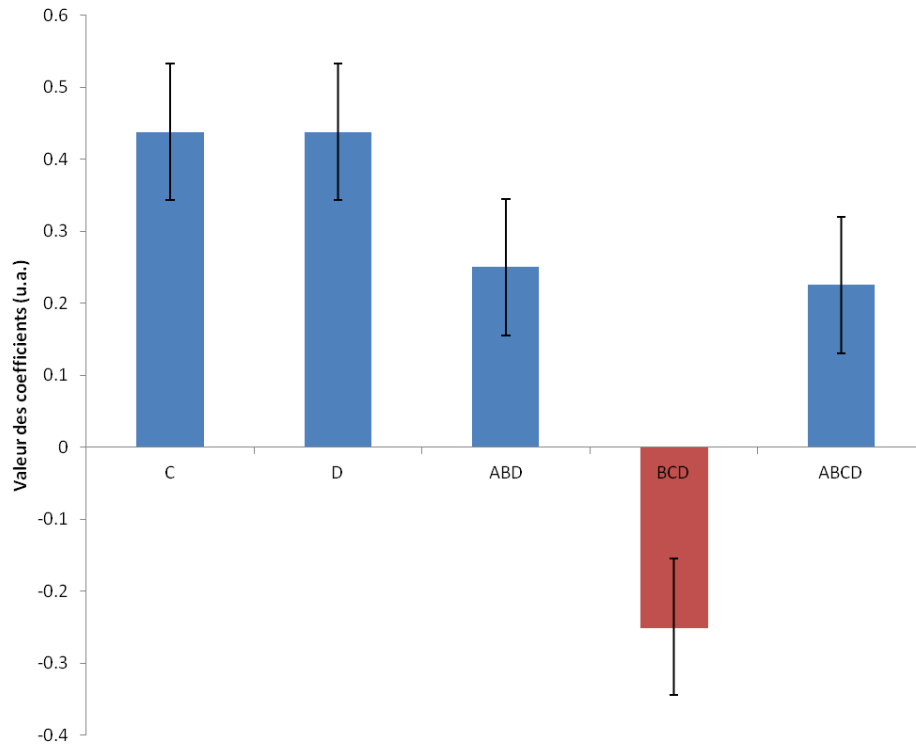


Figure III.64 : Valeurs des coefficients significatifs pour la quantité d'azote présente en surface des échantillons. C : concentration en APTES ; D : temps du traitement silane

A titre d'exemple, lorsque le coefficient C (concentration en APTES) passe de la valeur -1 (0,5 %m) à la valeur +1 (5 %m), la quantité d'azote présente en surface de l'échantillon augmente en moyenne de $0,43 \times 2 = 0,86$.

Les facteurs ayant un effet positif sur la quantité d'azote en surface sont : la concentration en APTES (C), le temps de traitement APTES (D), l'interaction puissance plasma – temps plasma – temps APTES (ABD), et l'interaction puissance plasma – temps plasma – concentration APTES – temps APTES (ABCD). La seule interaction ayant un effet négatif est l'interaction temps plasma – concentration APTES – temps APTES (BCD).

III.3.1. CONCENTRATION EN APTES (C+)

La concentration en APTES possède un effet positif sur la quantité de silane en surface (Figure III.64). Les travaux d'Abdelmouleh *et al.* [87] ont démontré que l'adsorption de silanes de type APTES en surface de la cellulose est dépendante de la concentration initiale en silane. Selon les travaux de Brochier-Salon *et al.*, à une durée fixe, le pourcentage de silane hydrolysé est constant [91].

Il est cohérent de constater un effet de la concentration indépendamment des autres car le silane peut réagir (i) avec la surface cellulosique, sur un groupement –OH de la cellulose, (ii) avec un groupement –OH disponible sur une molécule de silane déjà greffée en surface. Si la concentration est plus élevée, c'est aussi le cas du nombre de groupements hydroxyles disponibles sur le silane à un temps donné, et les phénomènes de condensation devraient alors être plus importants.

III.3.2. TEMPS DU TRAITEMENT APTES (D+)

Lorsque le temps de traitement APTES passe de 30 min à 2h, la quantité d'APTES en surface augmente en moyenne de 0,86. La dépendance de la quantité de silane présente en surface en fonction du temps est aussi observée par Majoul et al. [189] pour la fonctionnalisation de silicone poreux jusqu'à une limite obtenue après 24 heures. Cette augmentation est attribuée à une adsorption de l'APTES par la surface jusqu'à une limite supérieure. Le même phénomène est observé par Aissaoui et al. [190] après 12h de traitement pour une surface de silicone, et les mêmes explications sont mises en avant. Leur conclusion quant aux mécanismes de greffage est qu'ils peuvent être représentés par un modèle de nucléation et croissance sur une surface hétérogène.

III.3.3. INTERACTIONS MULTIPLES (ABD+ ; BCD- ; ABCD+)

Les interactions de rang supérieur à deux sont difficiles à interpréter d'un point de vue physique. Il est cependant intéressant de constater que les paramètres de traitement plasma ont une influence en tant qu'interactions multiples (ABD, BCD et ABCD) mais pas en tant qu'interaction double.

Ces interactions permettent tout de même de vérifier que le greffage de silane dépend du nettoyage de la surface, et que le nettoyage de la surface dépend des conditions plasma, tel que démontré dans la partie I.3.

III.4. ETUDE DES COEFFICIENTS : TAUX DE CONVERSION

Selon le même raisonnement que pour la quantité de silane, le coefficient a_0 pour le taux de conversion est calculé tel que $a_0 = 62$. La prédiction au niveau 0 indique une valeur du taux de conversion égale à 69 ± 5 %. Dans ce cas, la différence entre la valeur prédite par

le modèle et la valeur expérimentale au niveau 0 est inférieure à deux fois l'écart-type expérimental. Le modèle convient au centre du domaine. Pour l'étude du taux de conversion, presque tous les facteurs étudiés sont significatifs (Figure III.65).

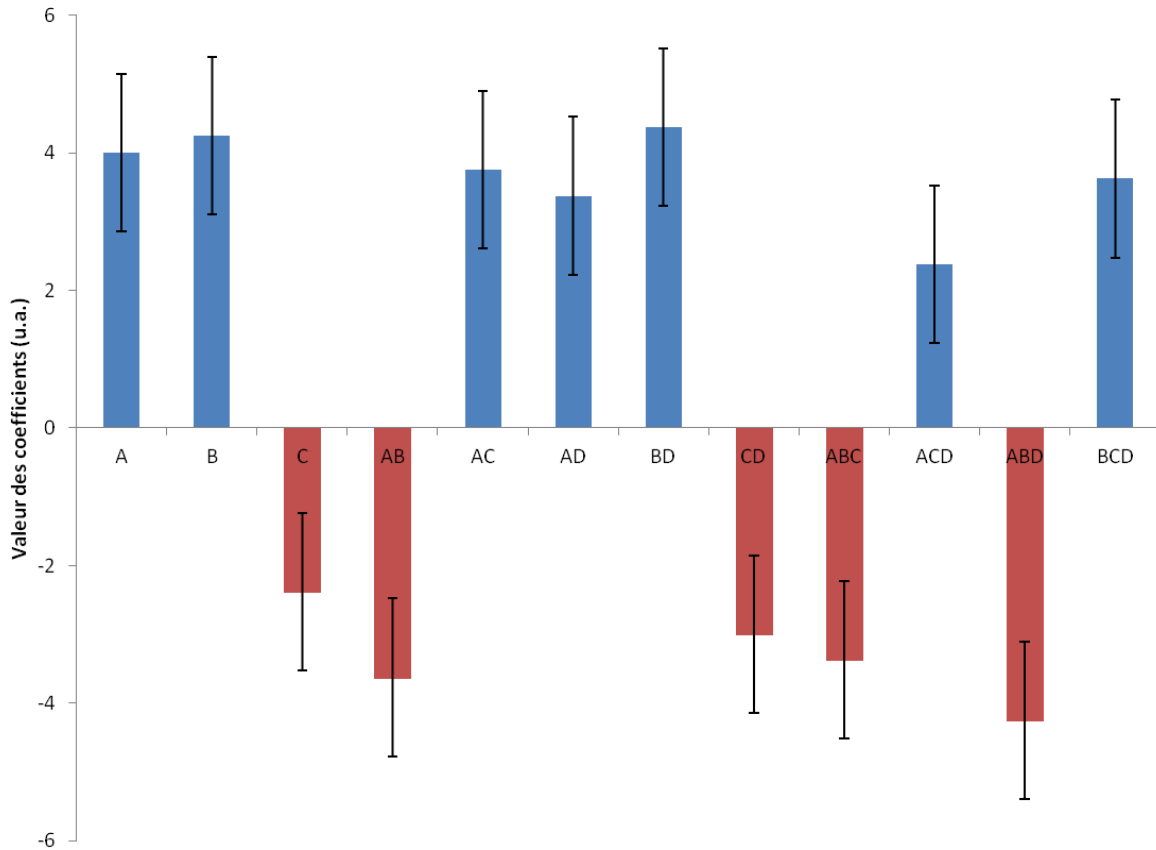


Figure III.65 : Valeurs des coefficients significatifs pour le taux de conversion du polyamide-6 sur des fibres traitées. A : puissance du plasma, B : temps de traitement plasma, C : concentration en APTES, D : temps de traitement APTES.

Le taux de conversion est un paramètre permettant de vérifier que la quantité de silane greffée ne possède pas d'influence négative sur la polymérisation. C'est pourquoi les interactions simples et multiples sont principalement étudiées par comparaison avec les interactions observées dans le cas de l'étude de la quantité de silane en surface.

III.4.1. INTERACTIONS SIMPLES (A+, B+, C-)

La puissance du plasma (A+) et le temps de traitement plasma (B+) ont une influence positive sur le taux de conversion. Cette tendance semble montrer qu'un meilleur nettoyage entraîne un meilleur taux de conversion. La concentration en APTES (C) possède un effet négatif sur le taux de conversion alors que son effet sur la quantité de silane en surface est positif (Figure III.64). Cette observation est cohérente par rapport à l'expérience 13 discutée

précédemment (Tableau III.19) pour laquelle la quantité de silane élevée en surface (4 u.a.) s'accompagne d'un taux de conversion faible (16 %). Il suit qu'il est nécessaire de greffer une quantité de silane suffisante pour améliorer l'interface fibre/matrice, mais suffisamment faible pour ne pas perturber la réaction de polymérisation. Il est intéressant de constater que le temps de traitement plasma (D) possède une influence sur la quantité de silane mais aucune sur le taux de conversion.

III.4.2. INTERACTIONS MULTIPLES (AB-, AC+, AD+, BD+, CD-, ABC-, ACD+, ABD-, BCD+)

Les interactions doubles possèdent une influence sur le taux de conversion, mais pas sur la quantité de silane en surface. L'interaction AB possède une influence négative alors que la puissance du plasma (A) et le temps de plasma (B) possèdent une influence positive lorsque considérés individuellement. Une explication possible est qu'une combinaison puissance élevée/temps élevé entraîne une dégradation de la surface ou la création de nouveaux groupements fonctionnels (Tableau III.17) perturbant la réaction de polymérisation.

Les interactions AC, AD et BD possèdent une influence positive sur le taux de conversion. Les corrélations entre l'un des paramètres importants pour le nettoyage (A, B) et l'un des paramètres important pour la fonctionnalisation (C, D) semblent démontrer que l'effet combiné du nettoyage et de la fonctionnalisation est positif pour le taux de conversion. L'interaction CD (concentration en APTES, temps de traitement APTES) possède un effet négatif, ce qui confirme qu'une quantité trop importante de silane en surface peut perturber la polymérisation.

Les interactions triples sont difficiles à interpréter d'un point de vue physique. Toutefois, il est intéressant de constater que l'interaction ABD possède un effet négatif sur le taux de conversion, mais positif sur la quantité de silane. Au contraire, l'interaction BCD possède un effet positif sur le taux de conversion, mais négatif sur la quantité de silane.

III.5. CONCLUSIONS

La quantité de silane présente en surface est un paramètre utile pour (i) valider l'intérêt du nettoyage, (ii) envisager en première approche les différentes interactions

intervenants lors du greffage de silane en surface. Le taux de conversion est un témoin intéressant pour vérifier que la polymérisation n'est pas perturbée. L'étude des interactions démontre qu'une quantité importante de silane en surface n'est pas nécessairement bénéfique au taux de conversion.

A partir de l'étude de la quantité d'azote présente en surface et du taux de conversion du mélange réactionnel après traitement, il est possible de définir au moins quatre conditions expérimentales intéressantes pour des analyses complémentaires : 10W 1min 0,5%_m 30min ; 10W 1min 5%_m 2h ; 10W 5min 0,5%_m 2h et 60W 5min 5%_m 2h. Parmi ces conditions, trois conduisent à un taux de conversion élevé, et une à un taux de conversion faible (10W 1min 5%_m 2h).

D'après l'étude des différentes interactions observées, il est possible d'émettre une hypothèse sur les mécanismes de greffage du silane dans le cas présenté. Le silane hydrolysé se greffe sur les groupements –OH disponibles en surface, possiblement selon un modèle de Langmuir [87]. En parallèle, il condense, à la fois dans la solution et en surface. Lorsque le silane condense sur la surface, il le fait éventuellement selon un modèle de nucléation et croissance [191]. Cette approche est cohérente par rapport aux mécanismes rapportés dans l'article de synthèse de Schwartz [192] sur la formation de monocouches de silanes. Il serait intéressant, si possible, de corrélérer la quantité de silane condensé en surface à la quantité de silane présent en solution, et au taux de conversion.

L'analyse par FTIR-ATR permet de déterminer la quantité totale de silane en surface obtenue. Toutefois, dans le cadre de la viscosité étudiée, il est difficile de conclure quant aux cinétiques exactes se produisant et à la proportion de silane condensée en surface.

IV. ANALYSES COMPLEMENTAIRES

IV.1. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (XPS)

Une analyse en spectre large XPS a été effectuée sur les quatre échantillons les plus intéressants sélectionnés grâce au plan d'expérience (Tableau III.21). Ces résultats correspondent à ceux utilisés pour tracer la corrélation entre la quantité d'azote observée par XPS et celle observée par FTIR-ATR (Figure III.63).

Tableau III.21 : Analyse XPS en spectre large des échantillons nettoyés et traités selon différentes conditions. *Présence d'impuretés de type Zn et Cl en quantité inférieures à 0,5%. **Présence résiduelle de Zn à moins de 0,5%.

Numéro	Echantillon	O/C (%)	%C	%O	%N	%Si	%F	%S	Quantité de silane (u.a.)	Taux de conversion (%)
-	Tissu non traité	32	75	24	-	0,4	-	-	-	61
16	60 W 5 min 5 %m 2 h	41	57	24	6,9	10,7	1,2	-	2,8	72
1	10 W 1 min 0,5 %m 30 min*	46	60	28	4,5	5,8	0,6	0,6	1,5	65
13	10 W 1 min 5 %m 2h	42	52	22	11	13,9	-	-	4	16
11	10 W 5 min 0,5 %m 2h**	42	61	26	5,8	7,2	-	-	1,4	72

Dans le cadre des échantillons traités, l'analyse en XPS spectre large permet d'identifier la présence de silane en surface en fonction de la quantité d'azote et de silicium observables. Le silicium étant un contaminant relativement commun, la quantité de silane est supposée égale à la quantité d'azote présente en surface des échantillons. Selon le traitement effectué, la quantité de silane en surface évolue donc entre 4,5 et 11% (Tableau III.21). Les travaux de Metwalli *et al.* [193] mettent en avant qu'il existe une corrélation entre la quantité d'azote présente en surface et l'épaisseur de la couche formée sur des wafers de silicium. Une quantité d'azote égale à 2 % correspondrait alors à une couche d'une dizaine d'angström et une couche de 4,5 % à environ 50 angström.

Il est intéressant de constater que les quantités d'azote et de silicium sont rarement équivalentes en surface des échantillons, bien que voisines. Un tel écart est observable dans d'autres travaux sur les fibres de verre par exemple [194]. Dans notre cas, il est possible que cet écart soit dû à des impuretés présentes sur la viscose haute ténacité.

Dans le cas de l'analyse de surfaces modèles comme des wafers de silicium, il est utile d'étudier le spectre HD pour observer les groupements Si-O-Si provenant de la condensation ou du greffage, puisque l'écart entre les énergies mesurées par XPS le permet. Toutefois, dans le cadre de l'étude de la viscosité haute ténacité, cette distinction n'est pas possible.

IV.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

IV.2.1. PRESENCE DU SILANE EN SURFACE

L'analyse au MEB a été utilisée afin de vérifier la présence d'ensimage en surface de trois échantillons fonctionnalisés. L'analyse a été complétée par une étude EDX pour vérifier la composition chimique locale de la surface (Figure III.66).

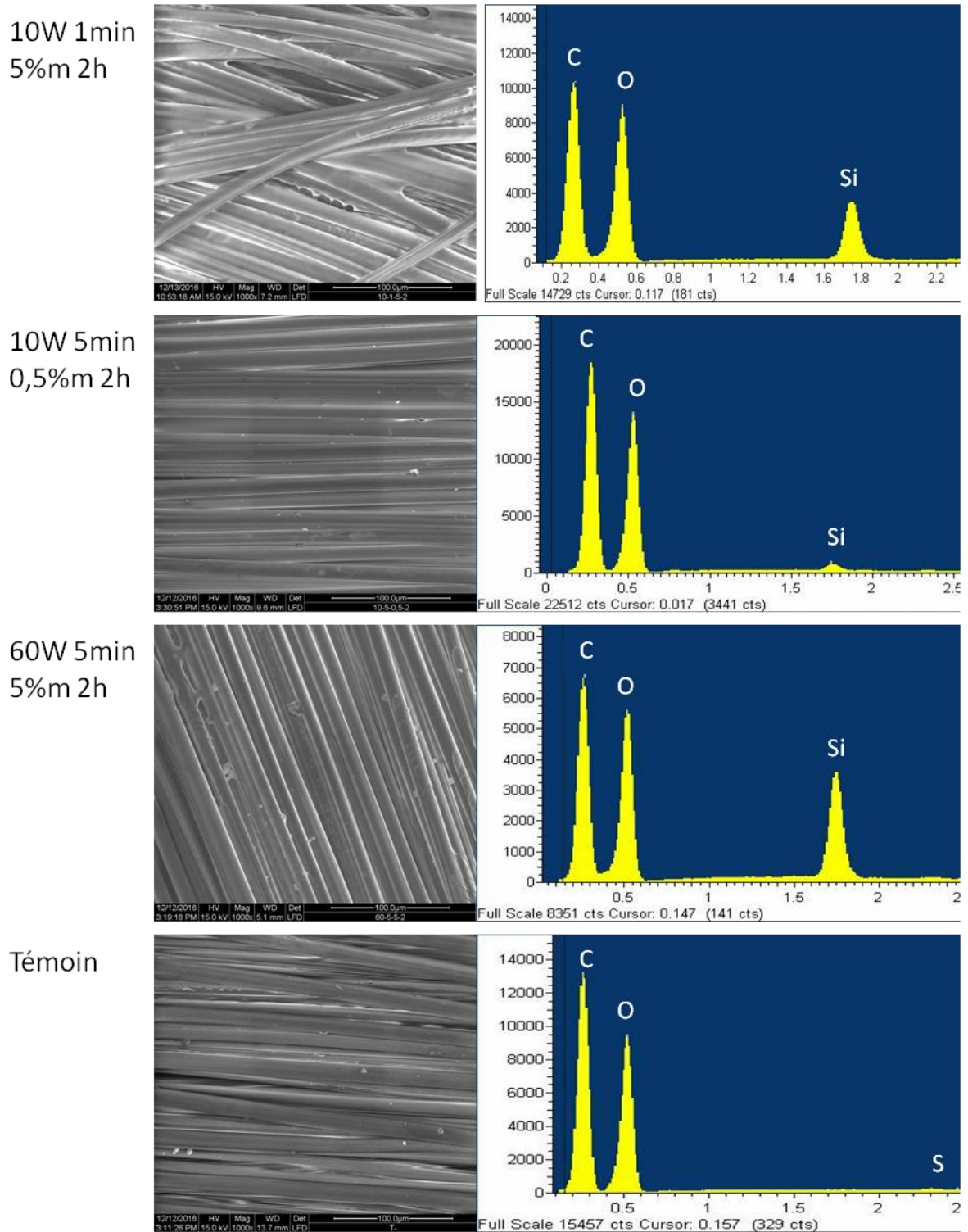


Figure III.66 : Analyse en microscopie à balayage (MEB) et EDX de différents échantillons nettoyés par traitement plasma et fonctionnalisés par traitement APTES

L'analyse en microscopie montre des résultats intéressants selon les traitements effectués (Figure III.66). Dans le cas de l'échantillon 10W 1min 5% m 2h, la quantité de silane présente en surface est très importante et sa présence confirmée par EDX. Cette observation est corrélée à la quantité importante d'azote déterminée par infrarouge ainsi qu'au pic

important de Si observé par EDX. En considérant le taux de conversion obtenu dans ce cas (16%), il suit que le silane présent en aussi grande quantité peut perturber la réaction de polymérisation. Dans ce cas précis, ce phénomène peut s'expliquer par un nettoyage peu important de la surface et une grande quantité de silane pendant un temps élevé, entraînant ainsi une accumulation du silane sur la surface. L'échantillon 60W 5min 5%_m 2h permet de tirer des conclusions similaires. Cependant, comme le nettoyage est plus efficace, le silane présent en grande quantité peut se greffer plus facilement et la polymérisation n'est alors pas perturbée (taux de conversion de 72%).

Pour l'échantillon 10W 5min 0,5% 2h, la quantité de silane observé au MEB ne semble pas importante, et l'analyse EDX démontre la présence de Si en faible quantité. Il est possible que le silane forme une faible couche en surface des fibres et soit ainsi difficilement observable.

IV.2.2. HOMOGENEITE DU TRAITEMENT

L'échantillon 60W 5min 5%_m 2h permet de discuter de la répartition du silane en surface du tissu (Figure III.67).

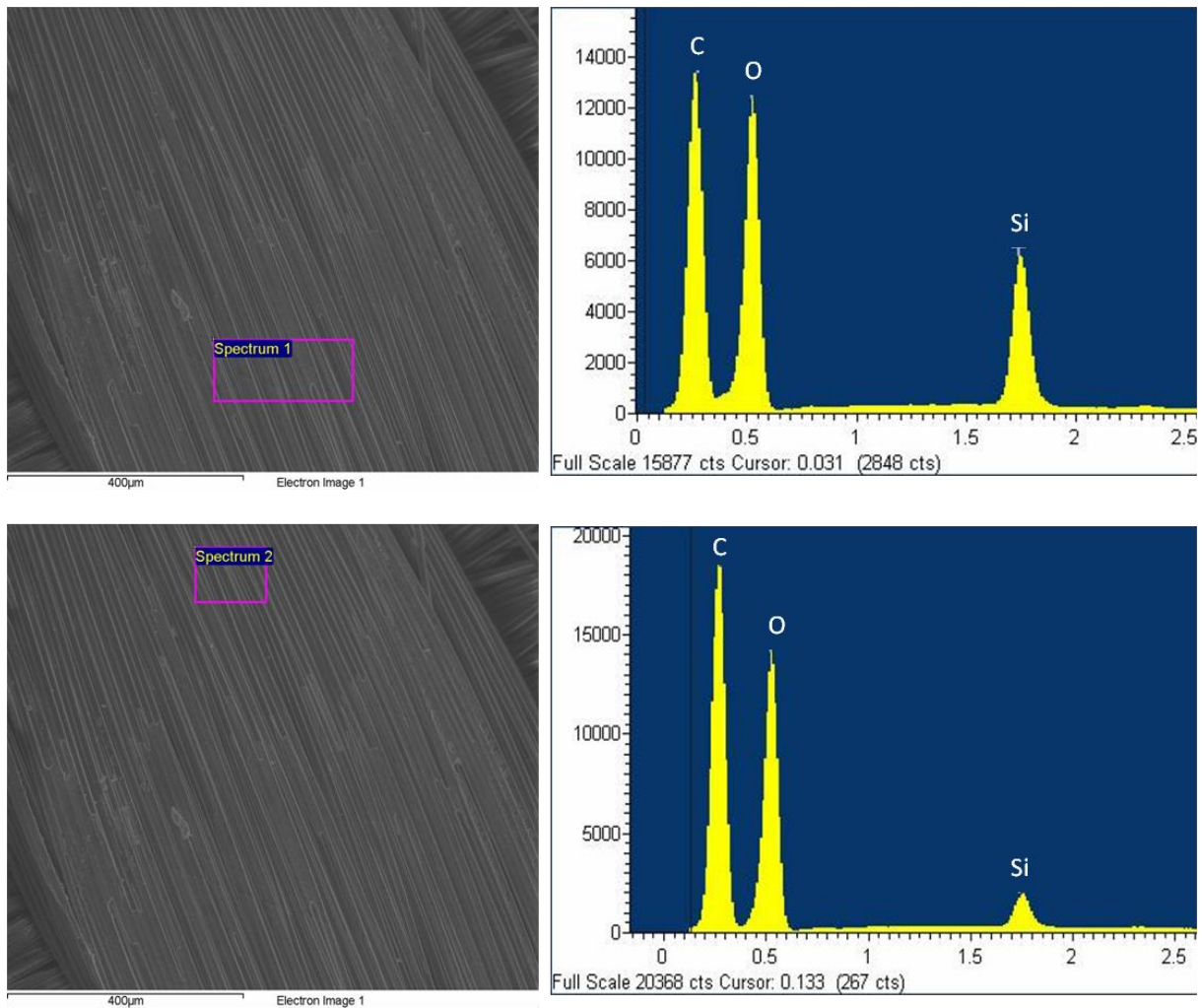


Figure III.67 : Répartition du silane en surface analysé par MEB et EDX dans le cas de l'échantillon traité 60W 5min 5%
2h.

Le traitement est présent sur l'ensemble de la surface puisque l'analyse EDX démontre la présence de silane indépendamment de l'endroit analysé. Toutefois, au sein d'un même échantillon, la quantité de silane peut varier en fonction de la zone observée.

IV.3. CONCLUSIONS

Les analyses complémentaires effectuées après la fonctionnalisation des surfaces et pour compléter les analyses infrarouges permettent de confirmer la présence de silane en surface des échantillons traités. La quantité de silane en surface (i) est dépendante des conditions de traitement, (ii) n'est pas répartie de façon homogène sur l'ensemble de la surface traitée.

Chapitre 3B : Conclusions

L'étude des différents traitements de nettoyage a permis d'identifier un traitement de nettoyage efficace et non polluant : le traitement avec un plasma oxygène. Toutefois, la réactivité de la surface après traitement conduit à des réactions ultérieures avec l'air. C'est pourquoi une étude combinée du nettoyage et de la fonctionnalisation se présente comme une alternative intéressante. Toutefois, une étude des traitements de surface avec un plan d'expérience est complexe car de nombreux paramètres entrent en jeu. Une telle approche permet néanmoins d'apporter des réponses à des problèmes de mise en œuvre indépendamment de la complexité des mécanismes se produisant.

Cette étude par plan d'expérience a permis de définir au moins 3 conditions possibles de traitement pour permettre la mise en œuvre de composites. Si l'optimal se situe éventuellement au-delà du domaine étudié, c'est un problème qui trouvera une solution lors du transfert de la technologie à l'échelle industrielle. En effet, il est question ici de prouver l'efficacité de la démarche choisie, mais son optimisation restera à effectuer dans d'autres conditions de mise en œuvre.

Une étude plus approfondie du greffage de silane en surface permet d'établir que les résultats observés sont cohérents avec la littérature et qu'il est possible d'observer la quantité de silane présente en surface par FTIR-ATR. Cependant, même si une étude plus poussée des mécanismes de greffage intervenants en fonction de l'état de surface aurait été intéressante, elle est rendue très difficile par la complexité de la surface étudiée et des interactions mises en jeu.

Chapitre 3C : Résultats Essais micromécaniques

Chapitre 3C : Introduction

L'interface fibre – matrice dans les composites est souvent complexe de par les nombreuses manières dont elle peut se former et les différentes interactions pouvant y avoir lieu. La technique de caractérisation de l'interface choisie pour cette thèse est le test de déchaussement de microgouttes.

La première étape correspond à la mise en œuvre de microgouttes, que ce soit par une méthode classique de fusion du polyamide-6 en surface des filaments, ou par une autre méthode représentative du procédé d'injection réactive. La création de microgouttes en utilisant un mélange réactionnel s'accompagne de nombreuses questions, par exemple relatives au taux de polymérisation du mélange réactionnel sous cette forme de microgouttes. Il convient donc de mettre au point des méthodes permettant de caractériser la polymérisation dans de telles conditions.

Dans un second temps, les tests de déchaussement de microgouttes sont effectués afin de déterminer la résistance au cisaillement interfacial entre les deux types de renfort (fibres de verre et viscosse haute ténacité) et le polyamide-6.

I. NOUVELLE METHODE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

La méthode de préparation des échantillons dépend fortement de la nature de la matrice. Par exemple, une matrice thermodurcissable liquide à température ambiante peut être appliquée sur une fibre en utilisant une autre fibre [183] ou encore une seringue [195]. Une résine thermoplastique sous la forme d'un fil [196] ou d'un film [197] peut être fondue directement sur la surface de la fibre. Toutefois, ces techniques impliquent de chauffer la fibre, ce qui peut entraîner une dégradation de sa surface si le chauffage est trop long.

I.1. LIMITES DE LA METHODE « TRADITIONNELLE »

I.1.1. FORME DES MICROGOUTTES

La méthode traditionnelle a été utilisée telle que décrite dans le chapitre matériel et méthode (fusion du polyamide-6) afin de faire fondre du polyamide-6 obtenu par injection réactive directement sur la surface des fibres. C'est une méthode communément utilisée pour les thermoplastiques, notamment dans le cas du polypropylène sur des fibres de carbone ou de verre [196,198]. De nombreux exemples sont cités dans l'article de synthèse de Sockalingam et Nilakantan [199].

Cette méthode permet d'obtenir des microgouttes de formes exploitables et symétriques (Figure III.68).

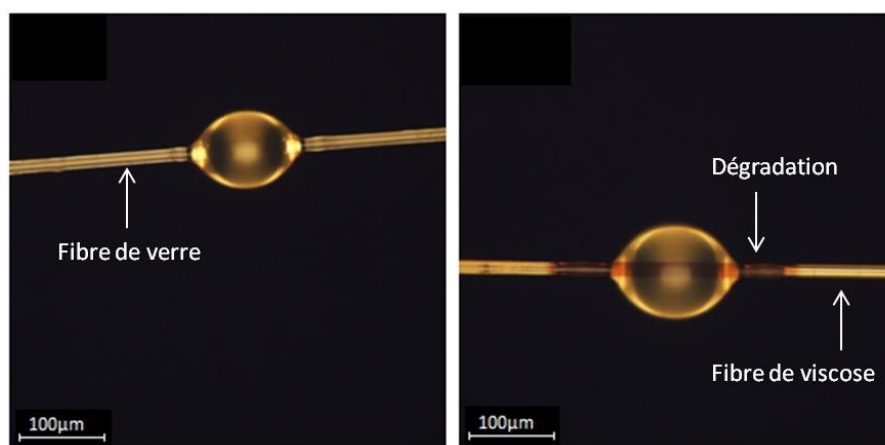


Figure III.68 : Microgouttes obtenues par fusion de polyamide-6 sur monofilaments, à gauche pour une fibre de verre, à droite pour une fibre de cellulose.

Si la forme des microgouttes obtenues semble correcte, au moins deux problèmes sont mis en avant, notamment le jaunissement du PA6 et la dégradation de la fibre cellulosique.

I.1.2. JAUNISSEMENT DU POLYAMIDE-6

La fusion du polyamide-6 obtenu par injection réactive entraîne un jaunissement de sa surface (Figure III.68). Ce jaunissement est décrit dans la littérature comme étant la conséquence d'une dégradation thermo-oxydative des composés aliphatiques du polyamide-6 [200]. Il est supposé que dans notre cas, la dégradation du polymère ne concerne que la surface et n'influence pas le comportement physico-chimique à l'interface. Pour confirmer les causes du jaunissement et éventuellement adapter le protocole, un test de fusion du polyamide-6 sous atmosphère d'azote a été effectué. Les vapeurs émises lors du chauffage ont été analysées en utilisant un spectromètre de masse (Figure III.69).

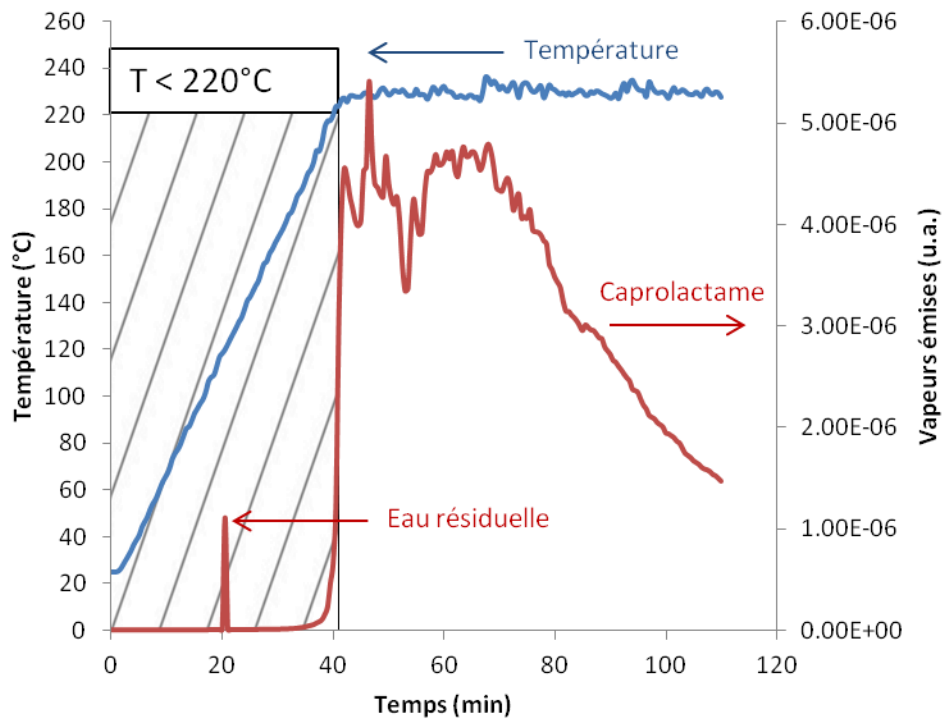


Figure III.69 : Résultat de l'analyse obtenue par spectroscopie de masse lors de la fusion d'un échantillon de polyamide-6. La courbe bleue correspond à la température. La courbe rouge correspond à l'enregistrement du spectromètre de masse.

Le pic observé à environ 20 minutes et une température de 100°C correspond à de l'eau résiduelle contenue dans l'échantillon de PA6. A partir de 40 minutes, ce qui correspond à une température supérieure à 220°C, un pic très large est observé. L'analyse des vapeurs émises grâce au spectromètre de masse montre que ces vapeurs correspondent essentiellement à du ϵ -caprolactame (aucun autre composé n'est observé). Il est donc

possible d'observer un dégagement de ϵ -caprolactame à partir du moment où la fusion du polyamide-6 débute.

Lors de cette expérience, un jaunissement du PA6 a été observé. Une hypothèse cohérente serait d'envisager que la formation de produits de dégradation thermique pendant la fusion du PA6 provoque le jaunissement du polymère. Les composés de dégradation pouvant provenir du PA6 et/ou du ϵ -caprolactame.

1.1.3. DEGRADATION DE LA VISCOSE HAUTE TENACITE

Un autre problème observé lors de ce protocole de formation de microgoutte est la dégradation des fibres de viscose haute ténacité (Figure III.68). Cette dégradation est provoquée par un traitement thermique trop intense pendant trop longtemps : 250°C jusqu'à fusion du PA-6. Le problème étant que la haute viscosité du PA6 utilisé implique la nécessité d'appliquer une température élevée ou un temps de traitement plus long. Chaque cas entraînant la dégradation de la viscose qui débute à environ 220°C (Figure II.23).

1.2. CONCLUSIONS

La première méthode utilisée est une méthode classique de préparation de microgoutte largement décrite dans la littérature. Cette méthode présente quelques inconvénients majeurs dans le cadre particulier de cette étude. Malgré une bonne efficacité pour former des microgouttes symétriques et de tailles contrôlées, cette méthode implique une dégradation des fibres de viscose et du PA6. Cette dégradation peut notamment provoquer un changement local de l'état de surface rendant difficile des conclusions futures sur l'interface. Il ressort de cette analyse qu'il serait intéressant, voire nécessaire, d'utiliser un protocole ne nécessitant pas une exposition à une température trop élevée des fibres de viscose.

II. MOUILLAGE AVEC LE MELANGE REACTIONNEL

Le mouillage des filaments dans le mélange réactionnel permet la formation de gouttes par capillarité. De cette manière, les fibres ne seront soumises qu'à deux traitements thermiques à des températures relativement basses de 110 ou 160°C. De plus, cette méthode permet une polymérisation directe du PA6 sur la surface des fibres, nous rapprochant alors

des conditions réelles d'injection de composites. Toutefois, ce changement de méthode implique (i) que différentes interactions peuvent prendre place à l'interface par rapport à un protocole de préparation plus classique et (ii) qu'il est nécessaire de vérifier que les microgouttes sont effectivement composées de PA6 et pas simplement de ϵ -caprolactame cristallisé.

II.1. FORME DES MICROGOUTTES

Grâce à ce nouveau protocole, des microgouttes ont pu être obtenues (Figure III.70).

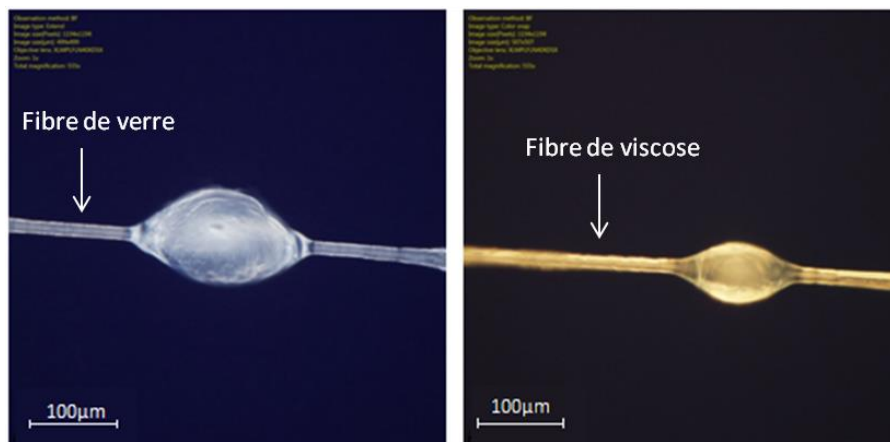


Figure III.70 : Microgouttes obtenues par mouillage dans le mélange réactionnel. A gauche pour une fibre de verre. A droite pour une fibre de viscose (la différence de couleur est due à un changement dans les conditions d'observations au microscope)

Les microgouttes semblent être adaptées pour effectuer des essais mécaniques. Toutefois, elles ne sont pas parfaitement symétriques, ce qui pourra entraîner un écart-type important sur la valeur moyenne de la résistance au cisaillement interfacial. Le second problème risque d'être une difficulté à déterminer un angle de contact, la méthode étant très sensible à toutes les variations de la forme des microgouttes.

Il est important de souligner qu'un nombre important de gouttes non « conformes » est obtenu lors de l'application de cette technique de préparation. Cela ne pose pas de problèmes d'un point de vue expérimental, mais il sera nécessaire de bien surveiller la forme de la goutte testée lors des essais de déchaussement des microgouttes.

Ainsi que précisé précédemment, la question principale qui se pose est la nature chimique des microgouttes. Pour répondre à cette question, plusieurs analyses ont été menées. La première a été un test préliminaire. Les fibres ont été mouillées avec du ϵ -

caprolactame puis soumises à un traitement thermique de 160°C. Le ϵ -caprolactame s'évapore à 68°C et il a été vérifié qu'après 5 minutes à 160°C, aucune trace de ϵ -caprolactame n'était présente sur les fibres. Ce premier essai tend à montrer que les microgouttes restantes après traitement thermique ne sont pas uniquement composées de ϵ -caprolactame.

II.2. VERIFICATION DE LA NATURE DES MICROGOUTTES

II.2.1. ANALYSE APRES POLYMERISATION PAR DSC

Le mouillage avec le mélange réactionnel a été effectué selon deux protocoles. L'un utilisant l'unité d'injection NCU et dont l'efficacité a été vérifiée dans le second chapitre, l'autre utilisant un protocole adapté de la littérature à l'échelle du laboratoire. L'analyse DSC présentée ici permet de vérifier que le polymère obtenu en laboratoire est bien du PA6 (Figure III.71).

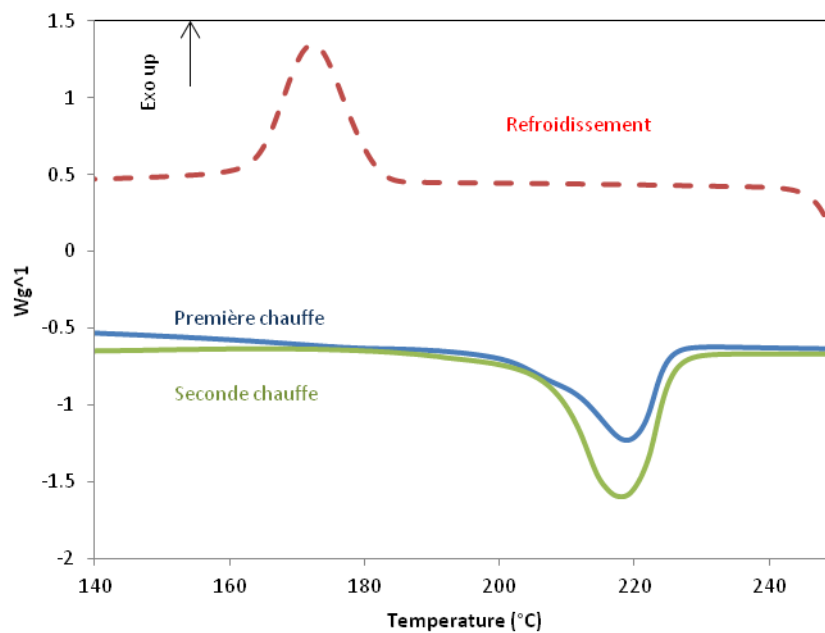


Figure III.71 : Courbes de DSC sur du polyamide-6 obtenu après polymérisation du mélange réactionnel

Les pics caractéristiques du PA6 peuvent être observés. Le premier pic de fusion se situe à 217°C, le pic de cristallisation est observé à 172°C et, durant le deuxième cycle de chauffe, la fusion est observée à 218°C. Ces résultats sont cohérents par rapport aux résultats attendus d'une analyse DSC du PA6 [46] et par rapport à ceux obtenus dans le premier chapitre.

II.2.2. ANALYSE APRES POLYMERISATION PAR ^{13}C RMN

Si la DSC permet de confirmer la structure du polymère obtenu après polymérisation, cette analyse ne sera pas adaptée à des analyses sur des faibles quantités typiques des microgouttes. La RMN du carbone peut cependant convenir pour ce type d'analyse, mais il est dans un premier temps nécessaire d'étudier les spectres du polyamide-6 et du ϵ -caprolactame.

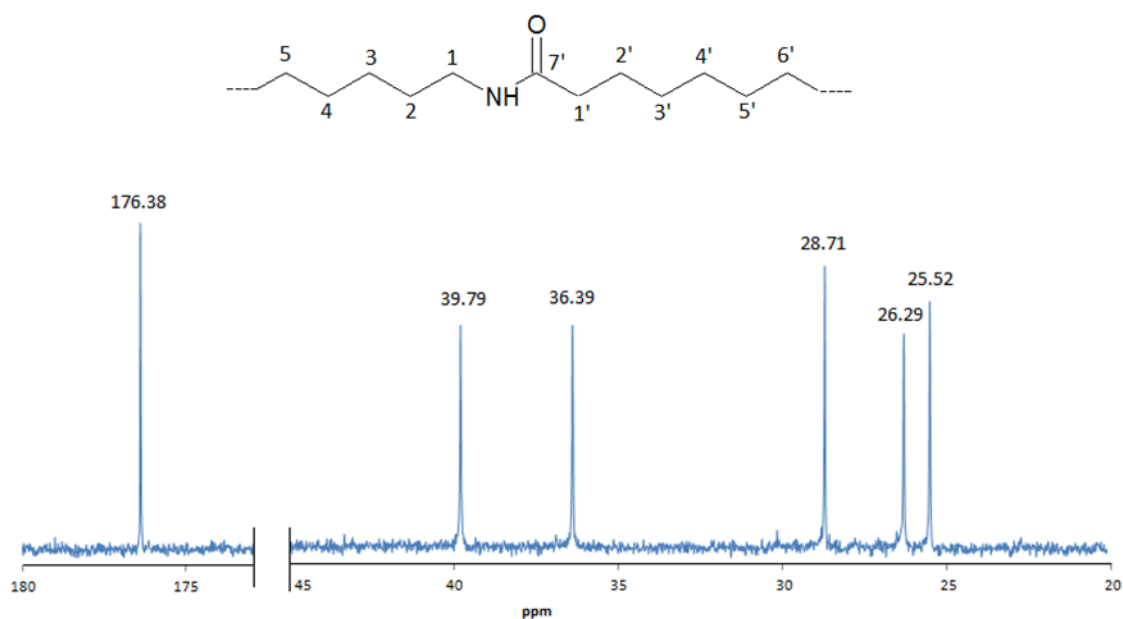


Figure III.72 : ^{13}C RMN du polyamide-6 obtenu par injection réactive

L'analyse en RMN du carbone du polyamide-6 obtenu par injection réactive permet d'analyser les déplacements chimiques caractéristiques (Figure III.72). D'après Davis *et al.* [184], les cinq premiers déplacements chimiques correspondent à une configuration trans des carbones 2', 3, 2, 1' et 1 de la chaîne principale du polyamide-6. Le pic observable à 176.38 ppm correspond au carbone 7'.

Les études de DSC et de ^{13}C RMN montrent que le polymère préparé est effectivement du polyamide-6. Le spectre du ϵ -caprolactame présentera un intérêt particulier pour la suite de l'étude, c'est pourquoi il est présenté ici (Figure III.73).

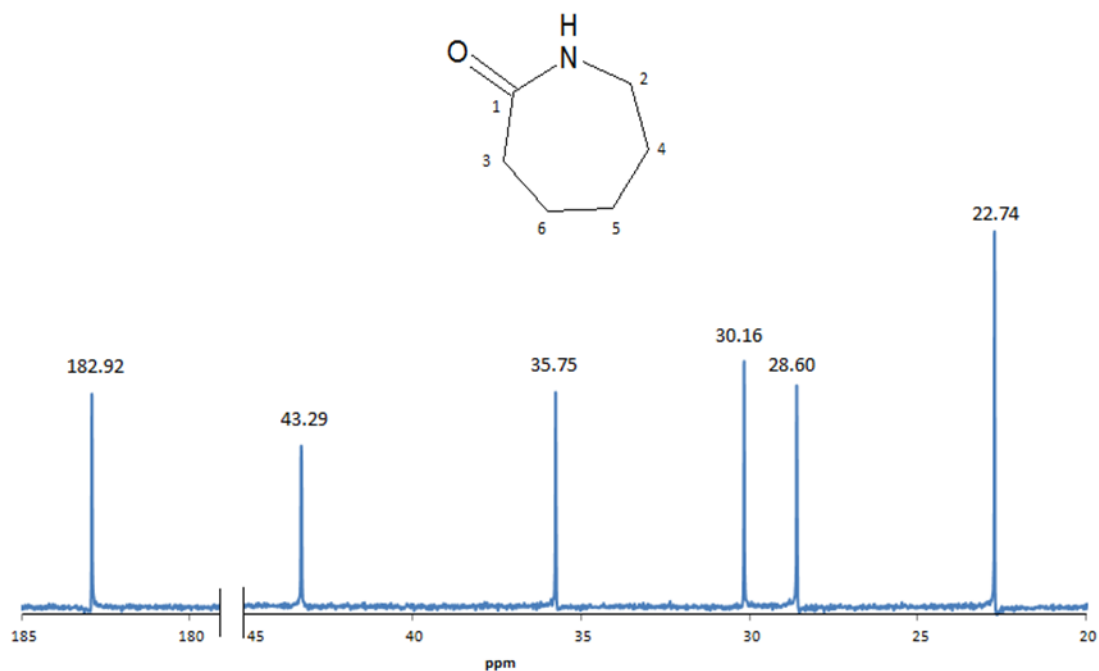


Figure III.73 : ^{13}C RMN du ϵ -caprolactame

Les déplacements chimiques sont observés à : 22.74 ; 28.60 ; 30.16 ; 35.75 ; 43.29 et 182.92 ppm. Les valeurs obtenues d'après la base de données Spectral Database for Organic Compounds (SDBS) pour du ϵ -caprolactame dans du CDCl_3 sont : 23.27 ; 29.74 ; 30.62 ; 36.81 ; 42.65 et 179.63 ppm et correspondent respectivement aux carbones 6, 5, 4, 3, 2, 1 du ϵ -caprolactame. Les différences entre la base de données et les valeurs obtenues ne sont pas significatives, excepté pour le pic à 182.92 ppm. La différence pourrait être due au TFE utilisé dans notre étude qui provoquerait un déplacement chimique.

II.2.3. MOUILLAGE DE MECHE DE CELLULOSE

La RMN du carbone permet de vérifier efficacement la structure du PA6 et celle du ϵ -caprolactame, mais aussi de les différencier car les déplacements chimiques sont différents. Cette technique se présente donc comme un outil efficace pour vérifier de façon qualitative si la polymérisation est complète ou non.

Dans le cas idéal, il faudrait analyser des microgouttes en RMN. Toutefois, au vu de la masse limitée d'une microgoutte et du nombre conséquent d'échantillons qui serait nécessaire, les analyses ont été effectuées sur une mèche de viscose haute ténacité. On suppose que les résultats discutés sont transférables d'une mèche à des microgouttes. Cette

mèche a été trempée dans le mélange qui a été polymérisé selon un protocole similaire à celui des microgouttes.

Dans un premier temps, l'analyse a été effectuée sur une mèche de fibres de verre extraite du tissu utilisé pour fabriquer les composites (Figure III.74).

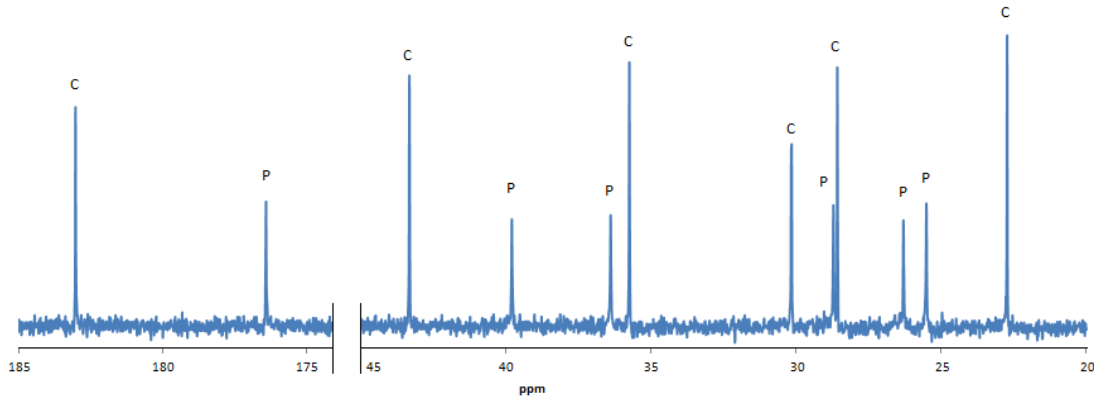


Figure III.74 : ^{13}C RMN d'une mèche de verre mouillée dans le mélange réactionnel puis mise à polymériser. C correspond aux pics caractéristiques du ϵ -caprolactame. P correspond aux pics caractéristiques du PA6.

La polymérisation a effectivement lieu, mais elle est incomplète comme le démontre la présence de pics caractéristiques du ϵ -caprolactame. Une polymérisation incomplète n'est pas forcément anormale puisqu'il est difficile d'atteindre 100% de taux de conversion, même lors de la polymérisation de PA6 sans renfort. Toutefois, tout taux de conversion inférieur à celui du PA6 seul démontrera une influence négative de la surface sur la polymérisation. Ces considérations seront discutées plus en détails dans la partie suivante.

Le même protocole a été appliqué pour une mèche de cellulose non séchée et non nettoyée (Figure III.75).

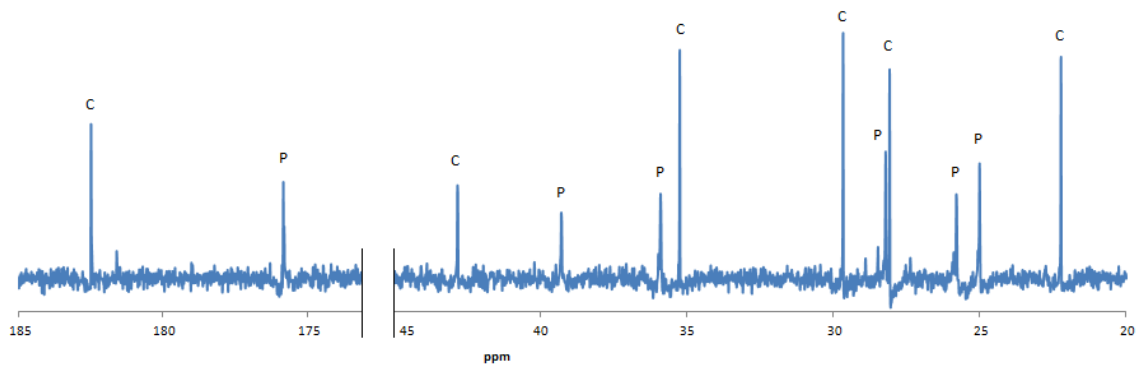


Figure III.75 : ^{13}C RMN d'une mèche de viscose mouillée dans le mélange réactionnel puis mise à polymériser. C correspond aux pics caractéristiques du ϵ -caprolactame. P correspond aux pics caractéristiques du Polyamide-6.

Les conclusions sont les mêmes que pour les fibres de verre. Cela montre les limitations d'une analyse uniquement qualitative. S'il est supposé que la surface d'une fibre de cellulose possède une influence négative sur le taux de conversion, seule une analyse quantitative permettra de le démontrer.

II.3. TAUX DE CONVERSION

Puisque le ϵ -caprolactame et le PA6 possèdent au moins une partie du spectre facilement différenciable (cf. partie 3A, matériel & méthode), il est possible de calculer les aires des pics et ainsi de déterminer un taux de conversion. La proportion totale de ϵ -caprolactame est définie à partir de l'aire du pic à 1.75ppm. La proportion totale du PA6 est définie à partir du pic à 1.32ppm (Tableau III.22).

Tableau III.22: Taux de conversion du PA6 seul et en présence de fibres

Echantillons	Fibres de verre	Mèche de cellulose	PA6
ϵ -caprolactame (%)	29	34	27
Polyamide-6 (%)	71	66	73

Le taux de conversion ne varie pas grandement entre les fibres de verre, les fibres de viscose haute ténacité et le PA6, puisque celui-ci est environ égal à 70% dans chaque cas. Des analyses préliminaires effectuées sur le PA6 injecté au Cetim-Cermat ont démontré un taux de conversion de 75% (par extraction dans l'acide formique). Dans une étude après extraction dans différents solvants pour le PA6 effectuée par Zhang et al. [176], le taux de conversion déterminé dans leur cas est d'environ 90%. Cependant, les extractions ont été effectuées dans de l'eau, du méthanol, du THF ou de l'acétone. Or, ces méthodes ne permettent pas la dissolution du PA6 et ne permettent d'accéder qu'à la quantité de ϵ -caprolactame présente en surface de l'échantillon. De plus, les activateurs et catalyseurs utilisés ne sont pas les mêmes, ce qui peut justifier la différence dans les taux de conversions mesurés.

Dans notre cas, il est intéressant de noter que la différence de taux de conversion entre les fibres de verre et les fibres de viscose est assez peu marquée (Tableau III.22). Pourtant, la surface cellulosique devrait avoir une influence sur la polymérisation, puisque les groupements hydroxyles libres peuvent influencer négativement la réaction par désactivation

de l'activateur [39]. Il est possible que la présence d'impuretés sur la surface soit favorable à la polymérisation, ce qui ne signifie pas pour autant que l'interface est bonne.

II.4. CONCLUSIONS

Une alternative intéressante à la méthode classique de préparation de microgouttes est le mouillage des fibres par le mélange réactionnel, mais il se pose alors la question de l'efficacité de la polymérisation dans de telles conditions.

Les analyses RMN sur des mèches montrent que la polymérisation peut se produire, mais aussi qu'il est possible de déterminer un taux de conversion dans chaque cas. On suppose que les résultats obtenus sur des mèches mouillées sont transférables aux microgouttes sur monofilaments.

III. ANGLE DE CONTACT

La mesure de l'angle de contact des microgouttes sur une fibre permet d'obtenir des informations sur la qualité de l'interface [180,201]. Cette technique est toutefois soumise à une théorie plutôt complexe dans laquelle des variations minimales dans les mesures effectuées peuvent aboutir à des écarts importants sur l'angle de contact calculé.

III.1. MOUILLAGE AVEC LE MELANGE REACTIONNEL

Les microgouttes obtenues par mouillage avec le mélange réactionnel sont exploitables d'un point de vue mécanique, mais ne sont pas toujours parfaitement symétriques (Figure III.70). La sensibilité dans la mesure des paramètres nécessaire au calcul de l'angle de contact implique qu'il n'est pas possible de mesurer des angles de contact dans ce cas.

III.2. FUSION DU PA6, CAPROLACTAME CRISTALLISE ET MELANGE REACTIONNEL CRISTALLISE

En utilisant la méthode de mouillage avec le mélange réactionnel, il est difficile d'obtenir des mesures d'angle de contact en suivant le protocole mis au point. C'est pourquoi, afin de mesurer l'angle de contact, le mélange réactionnel n'a pas été mis à polymériser à 160°C, mais a simplement été laissé à température ambiante après mouillage. Plusieurs types de microgouttes ont été mesurées (i) ϵ -caprolactame car c'est le composé principal du

mélange réactionnel, (ii) mélange réactionnel cristallisé et (iii) PA6 fondu en utilisant le protocole traditionnel de fusion sur les fibres.

Pendant la cristallisation, des microgouttes transparentes ou opaques ont été observées. Les deux types de microgouttes ont été pris en compte si le ménisque à la base des microgouttes était visible. Les écart-types observés sont relativement élevés, c'est pourquoi des tests statistiques ont été effectués afin de vérifier si la différence entre les moyennes est significative ou non.

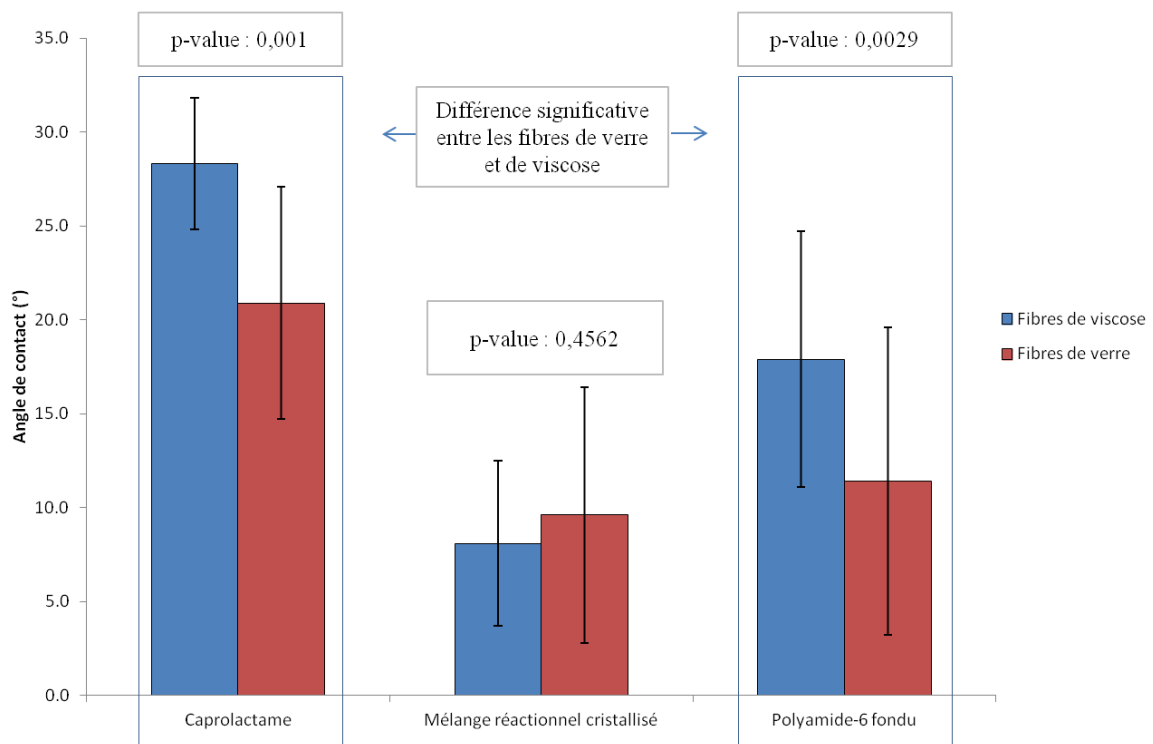


Figure III.76 : Mesure des angles de contact pour la viscose haute ténacité et les fibres de verre dans le cas d'un mouillage avec le ϵ -caprolactame, le mélange réactionnel cristallisé et le polyamide-6 fondu. Les p-values sont obtenues avec un t-test de Student

Les analyses statistiques ont été effectuées en utilisant le logiciel d'analyse statistique R. La normalité des données a été vérifiée en utilisant un test de Shapiro-Wilk. Dans tous les cas, si la p-value est supérieure à 0,01 (ce qui correspond à un degré de significativité $\alpha = 0,01$), la normalité est acceptée.

Un t-test de Student montre que les moyennes sont significativement différentes entre les fibres de viscose et les fibres de verre pour le ϵ -caprolactame et le PA6 fondu (Figure III.76).

Dans l'ensemble, les différences entre le comportement au mouillage des fibres de verre et de cellulose peuvent être dues aux différences des propriétés de surface. La fibre de verre présentant une meilleure compatibilité et donc un angle de contact plus faible. Cette observation n'est toutefois pas valable dans le cas du mélange réactionnel cristallisé où les valeurs d'angle de contact sont égales (environ 9° dans les deux cas).

Dans le cas de la viscosité haute ténacité, la valeur de l'angle évolue de $28 \pm 6^\circ$ pour le ϵ -caprolactame vers $18 \pm 8^\circ$ pour le PA6 fondu. Pour les fibres de verre, l'angle de contact passe de $21 \pm 4^\circ$ pour le ϵ -caprolactame à $11 \pm 7^\circ$ pour le PA6 fondu. Ces différences indiquent que la compatibilité avec le PA6 fondu est meilleure et suggèrent que différentes interactions prennent place à l'interface. La même observation peut être faite en comparant les valeurs d'angle de contact obtenues avec le ϵ -caprolactame et celles calculées avec le mélange réactionnel cristallisé, égales à $10 \pm 4^\circ$ pour les fibres de verre, et $8 \pm 7^\circ$ pour la viscosité haute ténacité. Au moins deux possibilités peuvent alors être considérées : (i) dans le mélange réactionnel, un composant qui n'est pas du ϵ -caprolactame migre à l'interface, *i.e.* C10 ou C20P, (ii) au moment du mouillage, le mélange réactionnel a déjà en partie réagi, et il est alors composé d'un mélange polyamide-6/ ϵ -caprolactame dont la réaction avec la surface des fibres est différente de celle avec le caprolactame seul et se rapproche de celle observée pour le PA6.

Dans le cas des fibres de verre, lorsque les angles de contact dans le cas du PA6 fondu ($11 \pm 7^\circ$) et du mélange réactionnel cristallisé sont comparés ($10 \pm 4^\circ$), aucune différence n'est mise en avant. Dans le cas de la viscosité haute ténacité, un t-test de Student permet de poser l'hypothèse que la différence entre l'angle de $8 \pm 7^\circ$ du mélange réactionnel cristallisé et l'angle de $18 \pm 8^\circ$ dans le cas du PA6 fondu n'est pas significative. Cette observation tend à montrer que les interactions physico-chimiques se produisant à l'interface sont similaires pour le mélange réactionnel et le PA6.

III.3. CONCLUSIONS

Malgré un manque de précision de l'analyse d'angle de contact dans notre cas, il est possible d'émettre des hypothèses sur le comportement au mouillage des fibres. Ainsi, en considérant les résultats, il semble que la fibre de verre possède une meilleure mouillabilité

avec le ϵ -caprolactame et le PA6 fondu, ce qui cohérent de par la présence de son ensimage. L'analyse de l'angle de contact ne met pas en avant de différence de mouillabilité entre la fibre de verre et la viscose haute ténacité pour le mélange réactionnel cristallisé.

IV. TEST DE DECHAUSSEMENT

IV.1. RESULTATS

L'un des problèmes expérimentaux qui se pose lors du test de déchaussement de microgoutte est de s'assurer que les valeurs observées correspondent effectivement à un déchaussement. Cependant, la combinaison de (i) l'étude des courbes force – déplacement, (ii) la microscopie pendant les tests et (iii) la microscopie après les tests permet de conclure sur le succès ou l'échec de l'expérience.

Pendant les tests, plusieurs phénomènes peuvent être observés : glissement de la microgoutte entre les mors (elle n'est pas retenue), cassure de la fibre car la longueur enchâssée est trop élevée et déchaussement de la microgoutte (Figure III.77).

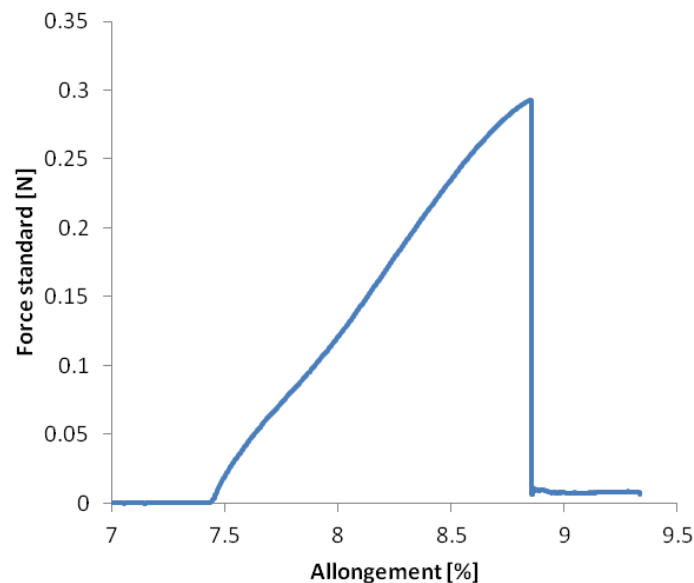


Figure III.77 : Exemple d'une courbe obtenue lors du déchaussement d'une microgoutte. La force est représentée en fonction de l'allongement

Les valeurs de déchaussement ont été déterminées pour une matrice de PA6 obtenue après fusion, une matrice de PA6 obtenue après polymérisation directement sur la fibre dans le cas de la viscose haute ténacité et des fibres de verre (Tableau III.23).

Tableau III.23 : Valeurs de résistance au cisaillement interfacial. Valeurs obtenues pour des microgouttes sur des monofilaments extraits de la mèche de viscose haute ténacité et du tissu de verre

Echantillons	Nombre d'échantillons	τ (MPa)
Fibre de verre – PA6 fondu	8	25 \pm 6
Fibre de verre – Mélange réactionnel	7	20 \pm 3
Viscose HT – PA6 fondu	7	Rupture de la fibre
Viscose HT – Mélange réactionnel	5	12 \pm 3

La distribution des valeurs n'est pas assez large pour déterminer la vraie valeur de la résistance au cisaillement interfacial τ selon une analyse de Greszczuk [202]. Dans le cas du PA6 fondu et des fibres de verre, le phénomène de cassure de filament a été observé lors de quelques essais. Ces observations sont discutées dans la section suivante.

L'analyse micromécanique a aussi été effectuée sur un échantillon traité 10W 5min 0,5%_m 2h, afin de vérifier l'efficacité du traitement sur l'interface, ainsi que sur des monofilaments extraits du tissu non traité. Cependant, dans les deux cas, l'étalement du mélange réactionnel sur les monofilaments a abouti à la formation d'un film en surface, ou à la formation de microgouttes trop étalées et de diamètres trop faibles pour permettre la réalisation d'un test de déchaussement (Figure III.78).

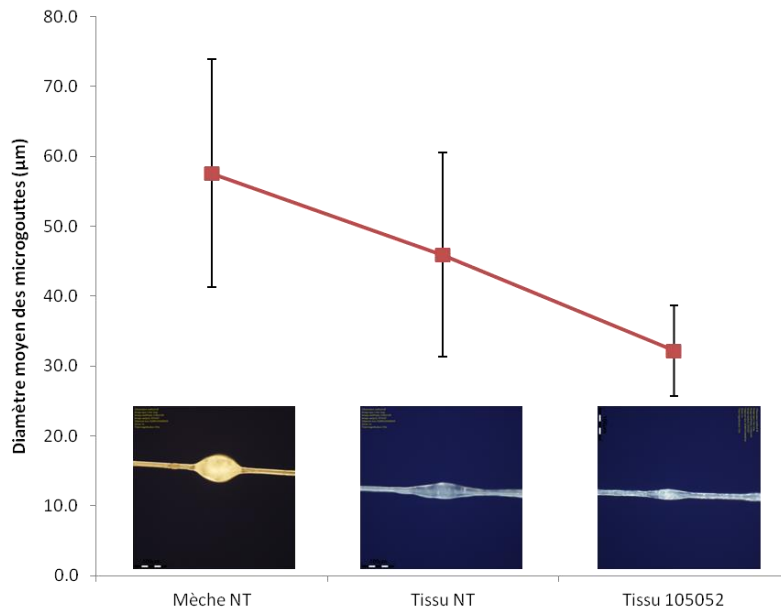


Figure III.78 : Diamètre moyen des microgouttes observées dans chaque cas, mèche non traitée (mèche NT), tissu non traité (tissu NT) et tissu traité 10W 5min 0,5% 2h (Tissu 105052). Les microgouttes montrées sur les images correspondent aux formes les plus fréquemment observées, certaines formes étalées peuvent être présentes sur la mèche non traitée.

Des microgouttes possédant une forme adaptée aux essais de déchaussement peuvent aussi être obtenues pour le tissu traité ou non. Cependant, leurs dimensions réduites empêchent un maintien efficace dans les mors lors de l'essai de déchaussement (Figure III.78).

Les essais de déchaussement menés sur des monofilaments extraits du tissu traité ou non traité n'ont pas permis de conclure avec exactitude sur la valeur de résistance au cisaillement interfacial dans ces deux cas.

IV.2. DISCUSSION

Un nombre d'échantillons faible est présenté en raison de la difficulté expérimentale pour obtenir des gouttes de longueurs assez faibles (entre 80 et 150 µm) pour éviter les phénomènes de cassure des fibres. La dispersion des valeurs mesurées peut avoir plusieurs causes expérimentales, par exemple le positionnement des mors durant les essais [203], une imprécision sur la mesure de la longueur enchâssée, la différence des caractéristiques de surface lorsqu'une très petite portion de la fibre est étudiée [197], ...

Dans le cas des fibres de verre, les deux protocoles de préparation de microgoutte ont été testés. En considérant l'erreur expérimentale, la valeur de résistance au cisaillement interfacial est similaire dans chacun des cas, ce qui permet de valider la méthode de

préparation des microgouttes par mouillage avec le mélange réactionnel. Des écarts de valeurs de cisaillement entre les deux protocoles peuvent toutefois être attendus, et sont peut être inclus dans l'erreur expérimentale. Premièrement, lors de la fusion du PA-6, l'évaporation du ϵ -caprolactame résiduel entraîne la formation de microgouttes presque uniquement composées de PA6. Toutefois, lorsque la polymérisation se produit directement sur la fibre, les RMN du proton et du carbone démontrent la présence de ϵ -caprolactame, ce qui change la structure des microgouttes. Deuxièmement, lorsque les échantillons sont préparés par fusion du PA6, des contraintes résiduelles sont appliquées sur la fibre lors du refroidissement. La présence de ces contraintes résiduelles peut alors provoquer une augmentation de la résistance au cisaillement interfacial mesurée. La présence de ces contraintes tend à être prouvée par la rupture des fibres de viscose ou de verre. En effet, lorsque la rupture a lieu avec cette méthode de préparation des échantillons, la rupture se produit toujours juste après la microgoutte. Ce type de rupture n'est pas systématiquement observé lorsque les gouttes sont préparées après mouillage avec le mélange réactionnel (Figure III.79).

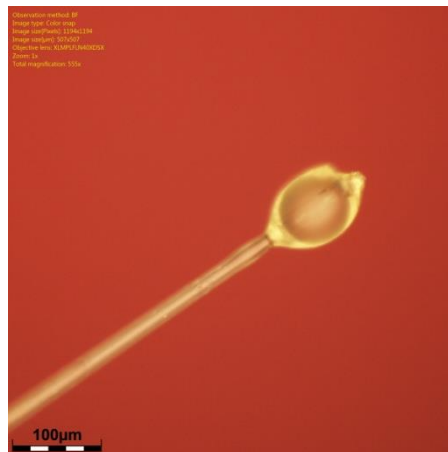


Figure III.79 : Rupture d'un monofilament extrait d'une fibre de verre lors d'un essai de déchaussement pour du PA6 obtenu après fusion.

L'avantage de la méthode de mouillage avec le mélange réactionnel est souligné dans le cas de la viscose haute ténacité (Tableau III.23). Alors qu'il est impossible d'obtenir des résultats avec du PA6 fondu, des mesures peuvent être effectuées avec ce nouveau protocole de préparation des échantillons. Dans le cas d'une fusion du PA6 en surface des filaments, la viscose est dégradée durant le procédé. Ce n'est pas le cas lors du mouillage avec le mélange réactionnel. De plus, les contraintes résiduelles sont au moins en partie évitées grâce à ce protocole.

Les différences de la résistance au cisaillement interfacial entre les fibres de verre et de viscose peuvent être expliquées par plusieurs phénomènes. La surface cellulosique pourrait avoir un effet négatif sur la polymérisation. Cependant, les analyses en RMN du proton et en angle de contact ne semblent pas démontrer une telle influence, à moins que la mauvaise polymérisation ne soit effective que dans une très faible épaisseur au voisinage de l'interface, et donc indétectable par RMN. Les phénomènes d'absorption en eau de la viscose haute ténacité pourraient eux aussi jouer un rôle et perturber la réaction de polymérisation. Encore une fois, les taux de conversion déterminés par RMN du proton ne semblent pas démontrer une telle influence. La structure du polyamide-6 étant la même pour les deux types de fibres, la différence dans les valeurs de résistance au cisaillement interfacial est causée par la présence d'ensimage sur les fibres de verre.

La comparaison des résultats avec la littérature est difficile pour ce type de test [124] en raison des problèmes expérimentaux pouvant se poser. Toutefois, une comparaison avec la littérature est effectuée pour confirmer les tendances observées. Pegoretti *et al.* [204] utilisent un test de fragmentation pour déterminer la résistance au cisaillement interfacial entre du PA6 et des fibres de verre avec différents ensimages. Avec un ensimage compatible PA6, la valeur déterminée est $\tau = 33 \pm 2,7$ MPa. Sans ensimage, la valeur déterminée est $\tau = 25 \pm 2,8$ MPa et pour un ensimage compatible avec l'époxy : $\tau = 24,4 \pm 2,5$ MPa. Dans notre cas, avec un ensimage correspondant probablement à un type compatible époxy sur les fibres de verre, les valeurs obtenues sont proches de celles de Pegoretti *et al.* [204] avec $\tau = 25 \pm 6$ MPa pour la fusion du PA6 et $\tau = 20 \pm 3$ MPa pour le mouillage avec le mélange réactionnel. Les travaux de Haspel *et al.* [53] sur la mise en œuvre de composites PA6 renforcés fibres de verre par injection réactive leur permettent de déterminer une valeur de résistance au cisaillement interfacial moyenne égale à 27,2 MPa par des tests de micro-indentation. Cette valeur est cohérente par rapport aux travaux de Pegoretti *et al.* [204] et par rapport aux nôtres dans le cas du PA6 fondu.

Ces résultats suggèrent que les fibres de verre utilisées possèdent une bonne compatibilité avec le PA6. Dans le cas des fibres de viscose, la compatibilité est plus faible ($\tau = 12 \pm 3$ MPa) et pourrait être améliorée avec un traitement de surface. Cependant, les problématiques de mouillabilité des échantillons traités rendent impossibles les tests de déchaussement de microgoutte dans ce cas particulier. Pour tirer des informations sur

l'interface dans le cas de fibres de viscose traitées, il sera nécessaire de se référer à des tests sur composites.

IV.3. CONCLUSIONS

A travers l'étude du déchaussement de microgouttes, les résultats suggérés par la RMN du proton ont pu être confirmés. La méthode de mouillage par le mélange réactionnel permet d'obtenir des microgouttes exploitables et les valeurs de résistance au cisaillement interfacial déterminées sont similaires à celles obtenues à l'aide d'un protocole plus classique de fusion du PA6 en surface des filaments.

Toutefois, les expériences effectuées afin de déterminer l'efficacité du traitement de surface sur un tissu de viscose haute ténacité n'ont pas permis de déterminer une valeur de résistance au cisaillement interfacial. Afin de permettre de démontrer l'efficacité du traitement, il est nécessaire, si possible, de se référer à d'autres types de tests.

Chapitre 3 C : Conclusions

La méthode traditionnelle de préparation des microgouttes pose des problèmes de mise en œuvre dans le cadre de la viscosité élevée de par la dégradation des propriétés mécaniques qu'elle implique.

Une nouvelle méthode de mise en œuvre de microgouttes a été mise au point. Les analyses en ^{13}C RMN ou ^1H RMN ont permis de confirmer la structure du polyamide-6 obtenu après polymérisation en surface de viscosité élevée. L'analyse en RMN du proton permet de plus d'accéder au taux de conversion du polyamide-6. Cette étude permet de poser l'hypothèse que la méthode de polymérisation sur monofilaments parfois employée dans la littérature avec de l'époxy est une méthode efficace pour obtenir un polymère sous forme de microgoutte.

La fibre de verre, utilisée en tant que témoin pour comparer la méthode classique et la méthode de mouillage dans le mélange réactionnel, permet de confirmer la cohérence des valeurs de cisaillement interfacial obtenues par le protocole de mouillage avec le mélange réactionnel. Cette nouvelle méthode se présente donc comme une alternative efficace à la préparation des microgouttes et permet non seulement d'obtenir des résultats exploitables mais aussi de se rapprocher des conditions expérimentales de mise en œuvre.

Caractérisation de l'interface : Conclusions du chapitre

Le premier chapitre de cette partie a permis d'identifier les meilleures conditions de nettoyage puis de traitement pour les fibres concernées. Les effets combinés du nettoyage et du traitement par le silane APTES, chacun mettant en jeu des phénomènes complexes (oxydation, hydrolyse, condensation, greffage, ...) rendent les conclusions théoriques difficiles. Toutefois, l'avantage de la méthode des plans d'expériences est qu'elle permet d'identifier les différentes interactions jouant un rôle prépondérant sur la réponse étudiée. Ainsi, les différentes interactions entre la puissance du plasma, le temps du traitement plasma, la concentration en APTES et le temps de traitement APTES ont pu être mises en avant et discutées. Malgré une analyse théorique complexe, il a tout de même été possible d'identifier des conditions de traitements intéressantes pour la mise en œuvre de composites.

Les analyses en RMN du carbone et du proton ont permis de démontrer que le mélange réactionnel peut polymériser sous forme de microgouttes en surface des monofilaments. Ces résultats suggèrent que cette technique de préparation est efficace dans le cas général, comme par exemple dans le cas de la préparation de microgouttes de résine époxy sur des monofilaments.

L'analyse structurale du polyamide-6 obtenu par mouillage de mèche a permis de mettre en œuvre une nouvelle technique de préparation de microgouttes par injection réactive. Les mesures micromécaniques de déchaussement de microgouttes ont permis de démontrer que cette méthode (i) donne des résultats similaires à une technique de préparation classique pour les fibres de verre, (ii) est adaptée à la viscosité haute ténacité, puisqu'elle a permis de déterminer une valeur de résistance au cisaillement interfacial pour un système viscosité haute ténacité - polyamide-6. Cependant la bonne mouillabilité du tissu traité ou non traité ne permet pas d'effectuer des tests de déchaussement sur les microgouttes obtenues pour ces deux types d'échantillons.

Chapitre 4 : Composites

Composites : Introduction

L'ensemble des études présentées dans les chapitres précédents a pour objectif de mieux comprendre les interactions entre le mélange réactionnel et les fibres de viscose haute ténacité. Afin de confronter la théorie à la pratique, des composites ont été mis en œuvre au Cetim-Cermat.

Si le procédé de mise en œuvre est optimisé pour des composites polyamide-6 renforcés fibres de verre, ce n'est pas le cas pour des composites polyamide-6 renforcés viscose haute ténacité. Ainsi, le premier objectif est l'identification des problématiques de mise en œuvre spécifiques à l'utilisation de la viscose haute ténacité. Une fois ces problématiques identifiées et des composites obtenus, des analyses MEB ou de flexion 3 points en appuis rapprochés sont effectuées afin d'étudier les propriétés de l'interface. Il est important de souligner que l'optimisation de la mise en œuvre est en cours. Les résultats sont toutefois présentés car ils permettent d'envisager des hypothèses intéressantes sur les différents mécanismes mis en jeu lors de la mise en œuvre de polyamide-6 renforcé viscose haute ténacité.

Chapitre 4A : Matériel & Méthodes

I. MATERIEL

La matériel utilisé est le même que dans les chapitres précédents : viscose haute ténacité, fibres de verre et polyamide-6 obtenu par injection réactive.

II. METHODES

II.1. INJECTION REACTIVE

II.1.1. MOULE FERME

Les plis de renforts sont positionnés dans le moule, puis celui-ci est refermé et placé sous une presse chauffante à 160°C. Dans le cas de la viscose haute ténacité, le tissu est séché pendant au moins 2 heures à 160°C avant d'être placé dans le moule. Une fois que le moule contenant les renforts a atteint la température de 160°C, 500 cm³ de mélange réactionnel est injecté à un débit de 8 cm³ / s. Lorsque la phase d'injection terminée, le moule est laissé en température sous la presse pendant 15 minutes avant d'être retiré et laissé à température ambiante. Le démoulage est effectué le lendemain.

II.1.2. MOULE OUVERT

Cette méthode est plus simple à mettre en œuvre et se rapproche de la technique de mouillage utilisée pour l'étude du taux de conversion dans le cas d'un tissu traité ou non (chapitre 3). Le moule ouvert incluant les renforts est placé dans l'étuve à 160°C, puis le mélange réactionnel est injecté à un débit de 8 cm³ / s sur les renforts jusqu'au remplissage du moule. Le moule est laissé en étuve pendant 15 minutes puis laissé à température ambiante. Le démoulage est effectué après environ 30 minutes à température ambiante.

II.2. COUPE TRANSVERSALE DES COMPOSITES

La surface des échantillons observés en microscopie a été découpée à l'aide d'un microtome Leica Jung RM 206. La surface a ensuite été observée en utilisant un microscope numérique Olympus DSX500.

Dans le cas de la viscosité haute ténacité, ces coupes permettent d'accéder aux diamètres des monofilaments selon la méthode présentée dans le chapitre 2.

III.3. FLEXION 3 POINTS EN APPUIS RAPPROCHÉS

La méthode de flexion 3 points en appuis rapprochés a été effectuée sur un appareil de traction INSTRON modernisé ZWICK, à une vitesse de 250 mm/min. Les échantillons sont découpés dans les plaques de composites, d'une épaisseur variant entre 4 et 6 mm, d'une longueur de 20 mm et une largeur de 10 mm.

La valeur de résistance au cisaillement interlaminaire est déterminée telle que (Équation IV.34) :

$$\tau = \frac{3F}{4bh} \quad \text{Équation IV.34}$$

avec F la force mesurée, b la largeur de l'échantillon et h l'épaisseur de l'échantillon.

Chapitre 4B - Résultats

Mise en œuvre de composites

Chapitre 4B : Introduction

Les résultats présentés dans cette partie représentent les premières expériences de mise en œuvre effectuées. Les conditions expérimentales d'injection des composites restent à optimiser dans le cas de la viscosité haute ténacité. Cependant, les premiers résultats obtenus sont exploités afin d'envisager divers axes d'amélioration.

Les études menées dans les chapitres précédents mettent en avant divers paramètres à surveiller avant la mise en œuvre (absorption en eau de la viscosité haute ténacité, état de surface), mais aussi des paramètres permettant de vérifier que le composite obtenu présente de bonnes propriétés (par exemple le taux de conversion). L'influence des paramètres soulignés dans les chapitres précédents sur les propriétés finales des composites sera vérifiée lorsque cela est possible, notamment par comparaison entre les composites polyamide-6/fibres de verre et les composites polyamide-6 / viscosité haute ténacité.

I. POLYAMIDE-6 RENFORCE FIBRES DE VERRE

La mise en œuvre en moule fermé pour des composites renforcés fibres de verre a été optimisée avant le début de la thèse. L'étude des plaques obtenues dans ce cas permet de servir de modèle à la mise en œuvre de composites renforcés viscosité haute ténacité.

L'état de surface permet de vérifier en première approche que la polymérisation du mélange réactionnel n'est pas perturbée. Le tissu de verre est utilisé sans autre ensimage que celui effectué par le fournisseur.

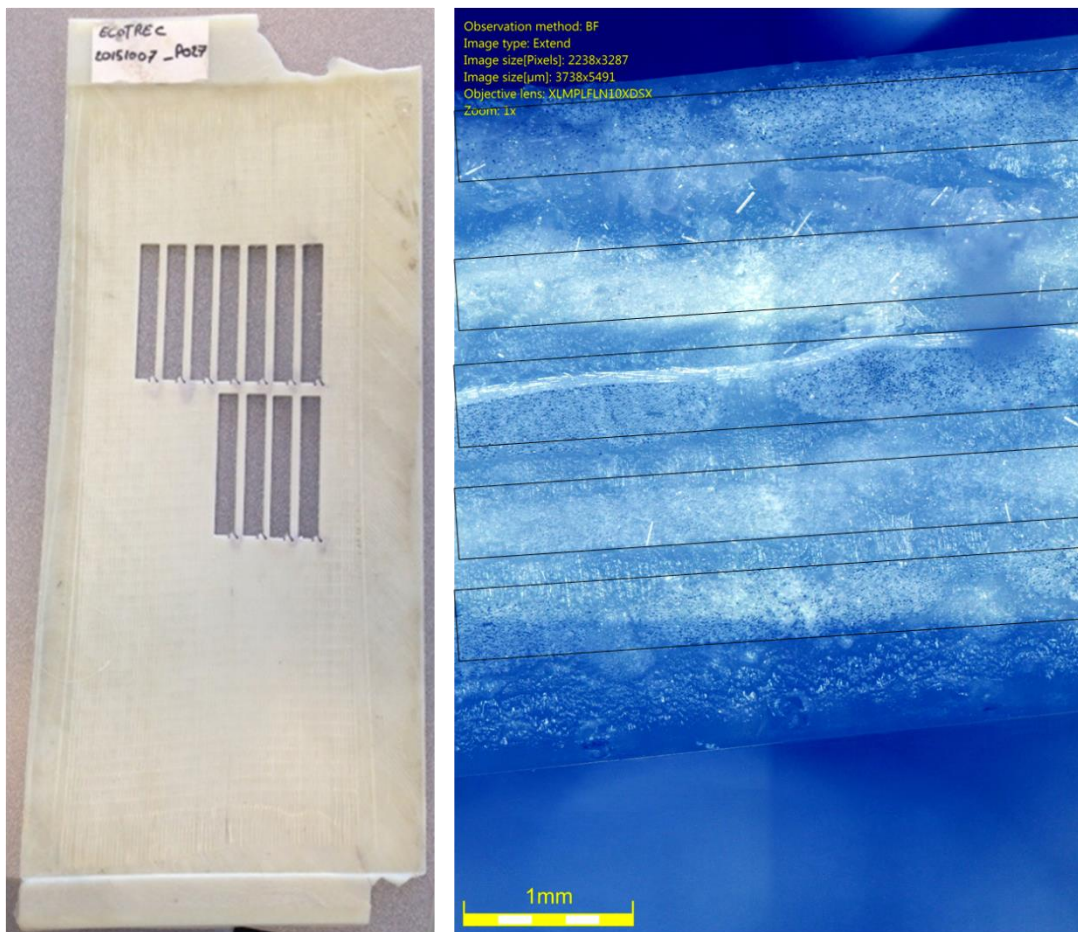


Figure IV.80 : Etat de surface d'un composite polyamide-6 renforcé fibres de verre, à un taux de renfort volumique de 27%. Coupe transversale du composite à droite, les fibres sont encadrées en noir.

La surface du composite est lisse et aucun défaut n'est observable en première approche. La coupe transversale permet d'effectuer des conclusions similaires puisqu'aucune trace de ϵ -caprolactame non polymérisé ne semble présente en première approche (Figure IV.80). Une analyse plus locale sur une mèche de fibre par microscopie numérique permet de

vérifier cette hypothèse, mais aussi de mesurer l'évolution du diamètre des fibres de verre après injection réactive (Figure IV.81).

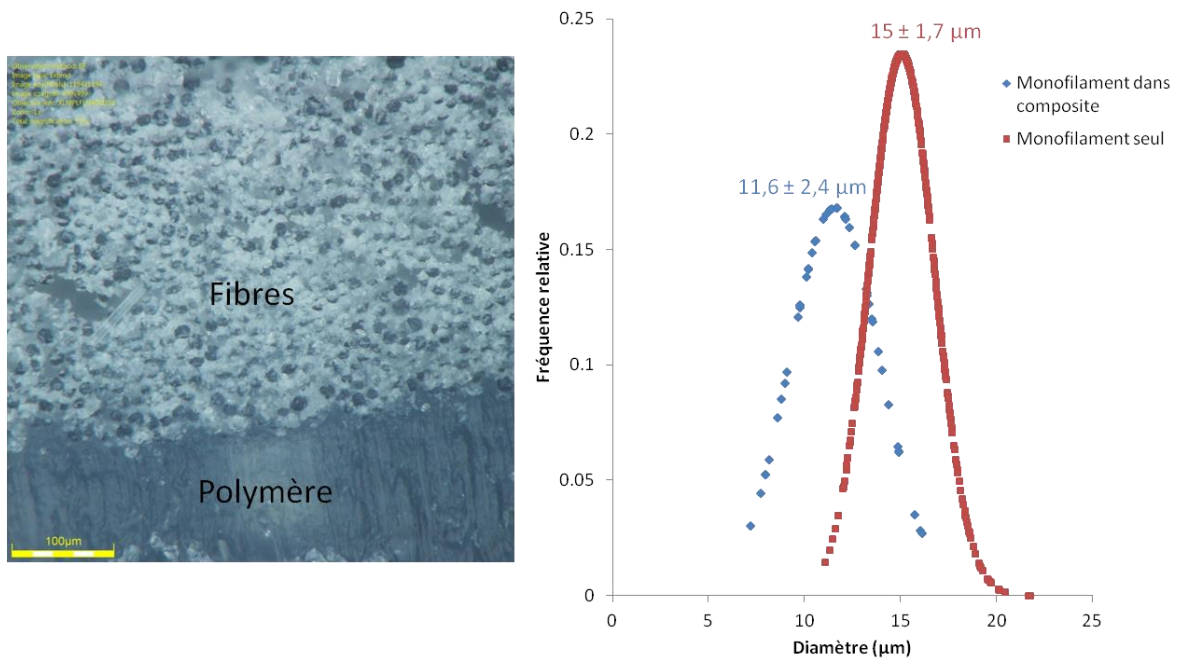


Figure IV.81 : Coupe transversale du composite polyamide-6 / fibres de verre et mesure du diamètre équivalent des monofilaments présents dans le composite.

D'après la coupe transversale, aucune interphase n'est visible entre les fibres de verre et le polyamide-6. Toutefois, il est intéressant de constater qu'en surface des fibres, des « cristaux » semblent visibles. Ceux-ci pourraient être provoqués par un effet optique dû à l'observation des fibres, à un artéfact causé par la découpe au microtome, ou encore un problème de polymérisation local en surface des fibres (Figure IV.81). Les deux premières hypothèses sont privilégiées car les études en RMN du proton (chapitre 3C) ne montrent pas de problème de polymérisation du mélange réactionnel en présence des fibres de verre.

Le diamètre des fibres de verre évolue de $15 \pm 1,7 \mu\text{m}$ pour des filaments non inclus dans un composite, vers $11,6 \pm 2,4 \mu\text{m}$ pour des filaments inclus dans un composite. En considérant la présence de « cristaux » en surface des monofilaments discutée précédemment, il est possible que ceux-ci cachent en partie la surface des filaments de verre, et entraînent alors une diminution de la valeur de l'aire mesurée. La diminution du diamètre lors de la mise en œuvre serait alors un artéfact de mesure.

II. POLYAMIDE-6 RENFORCE VISCOSE HAUTE TENACITE

Avant de chercher à optimiser l'interface, il est nécessaire de répondre aux problématiques de mise en œuvre. La première étape est de déterminer si les conditions de mise en œuvre employées pour les fibres de verre sont valables pour la viscosité haute ténacité. En effet, certaines propriétés spécifiques à la viscosité pourraient être un obstacle à sa processabilité, par exemple son adsorption en eau ou son état de surface. Dans cette partie, seul le procédé en moule fermé est étudié afin de déterminer des tendances permettant de tirer des informations sur la qualité de l'interface.

II.1. ETAT DE SURFACE

La première observation est l'état de surface du composite. Celui-ci a été observé dans différents cas : tissu non séché non nettoyé, tissu séché et non nettoyé, tissu séché et nettoyé mais non fonctionnalisé (rinçage à l'eau, puis séchage à 160°C). Tous ces composites ont été obtenus par injection en moule fermé (Figure IV.82). Les conditions d'injection employées sont les mêmes que pour les composites renforcés fibres de verre présentés précédemment.

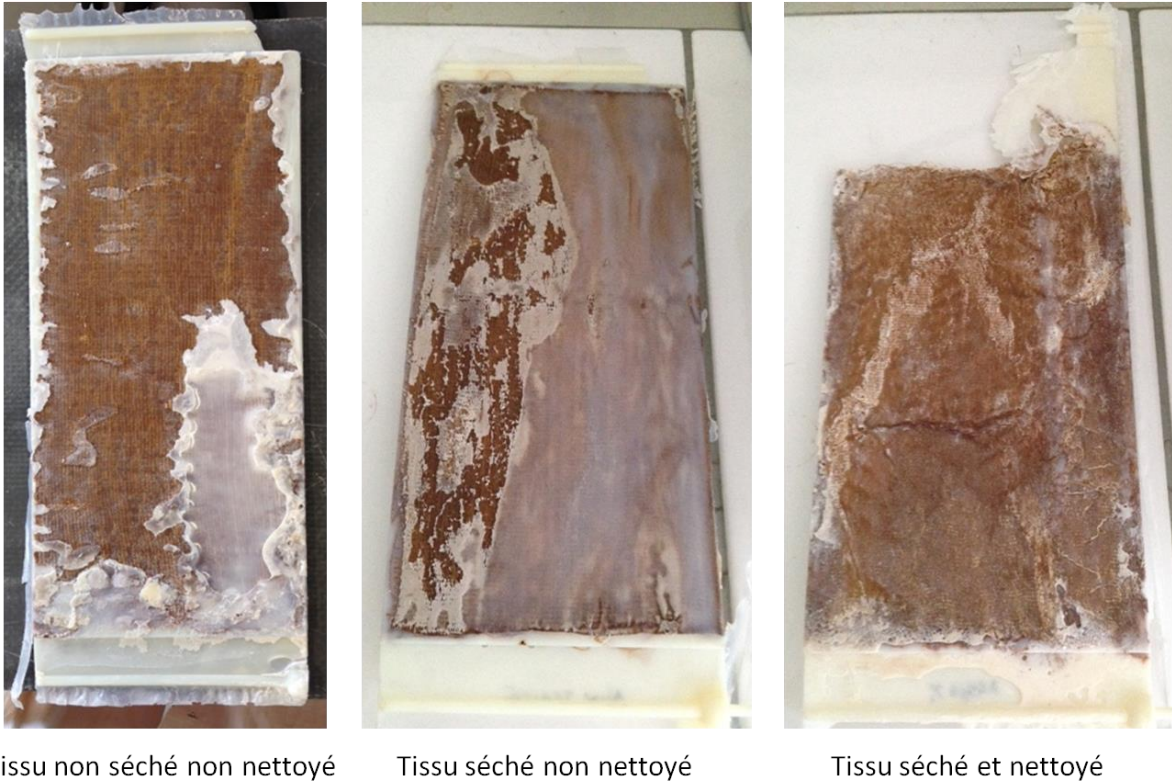


Figure IV.82 : Etat de surface des composites polyamide-6 / viscose haute ténacité en fonction du prétraitement effectué sur la viscose haute ténacité. Composites obtenus par le procédé en moule fermé

Dans les trois cas, la polymérisation du polyamide-6 est au moins en partie perturbée. Il est toutefois possible d'établir un classement qualitatif depuis la meilleure polymérisation vers la moins bonne : tissu séché non nettoyé, tissu non séché non nettoyé, tissu séché et nettoyé (Figure IV.82). Ainsi, la polymérisation semble en apparence moins perturbée dans le cas du tissu séché non nettoyé, qui ne contient donc pas d'eau résiduelle (ou très peu), et présente des impuretés en surface (Tableau III.17). Le tissu non séché non nettoyé présente en première approche une polymérisation moins bonne que le tissu séché non nettoyé. Il suit que la polymérisation semble effectivement dépendre de la quantité d'eau adsorbée en surface du tissu.

Le dernier composite, présentant la polymérisation la moins bonne, a été mis en œuvre avec un tissu séché et nettoyé. Il ne contient alors que peu d'eau résiduelle, et présente moins d'impuretés en surface, ce qui implique que le tissu présente des groupements hydroxyles libres à sa surface. Cette hypothèse peut être vérifiée par une analyse XPS (Tableau IV.24).

Tableau IV.24 : Analyse spectre large en XPS des différents tissus utilisés, complétée par les groupements C-C déterminé par une analyse haute définition. *correspond à l'état de surface du tissu non séché et du tissu séché non traité. **correspond au tissu nettoyé et séché

Echantillons	O/C (%)	C-C (%)	O	C	Zn	Si
Tissu*	32	48	24,4	74,9	0,2	0,43
Tissu nettoyé**	45	29	31,3	68,4	0,29	0

Le rapport O/C évolue de 32% pour les tissus non nettoyés vers 45% pour le tissu nettoyé. La quantité de groupements C-C passe de 48% à 29% après nettoyage. Ainsi, le tissu nettoyé présente effectivement moins d'impuretés en surface. D'après l'étude de l'état de surface (Figure IV.82) et confirmé par XPS (Tableau IV.24), il suit donc que la présence de groupements hydroxyles accessibles en surface de la viscose haute ténacité perturbe la réaction de polymérisation.

Un dernier phénomène intéressant à souligner est l'absorption du mélange réactionnel par la viscose haute ténacité. En effet, la quantité de mélange réactionnel injectée pour les composites polyamide-6 / viscose haute ténacité est la même que pour la préparation de composites polyamide-6 / fibres de verre (Figure IV.80 ; Figure IV.82). Cependant, dans le cas de la viscose haute ténacité, la surface observée n'est pas entièrement couverte de polymère, ce qui laisse supposer que le tissu absorbe le mélange réactionnel. Ce phénomène est encore plus marqué dans le cas du tissu nettoyé et séché. En effet, lors du nettoyage du tissu à l'eau, la surface du tissu a diminué. Toutefois, malgré la surface plus faible dans ce cas, le mélange réactionnel n'a pas recouvert l'ensemble du tissu pendant l'injection réactive.

II.2. ABSORPTION DU MELANGE REACTIONNEL

Afin de déterminer si le mélange réactionnel est effectivement absorbé, les composites ont été coupés transversalement pour mesurer le diamètre équivalent des monofilaments. La coupe transversale complète est présentée afin de mettre en avant les problèmes de polymérisation, mais les mesures de diamètre ont été effectuées à des grossissements plus importants (Figure IV.83).

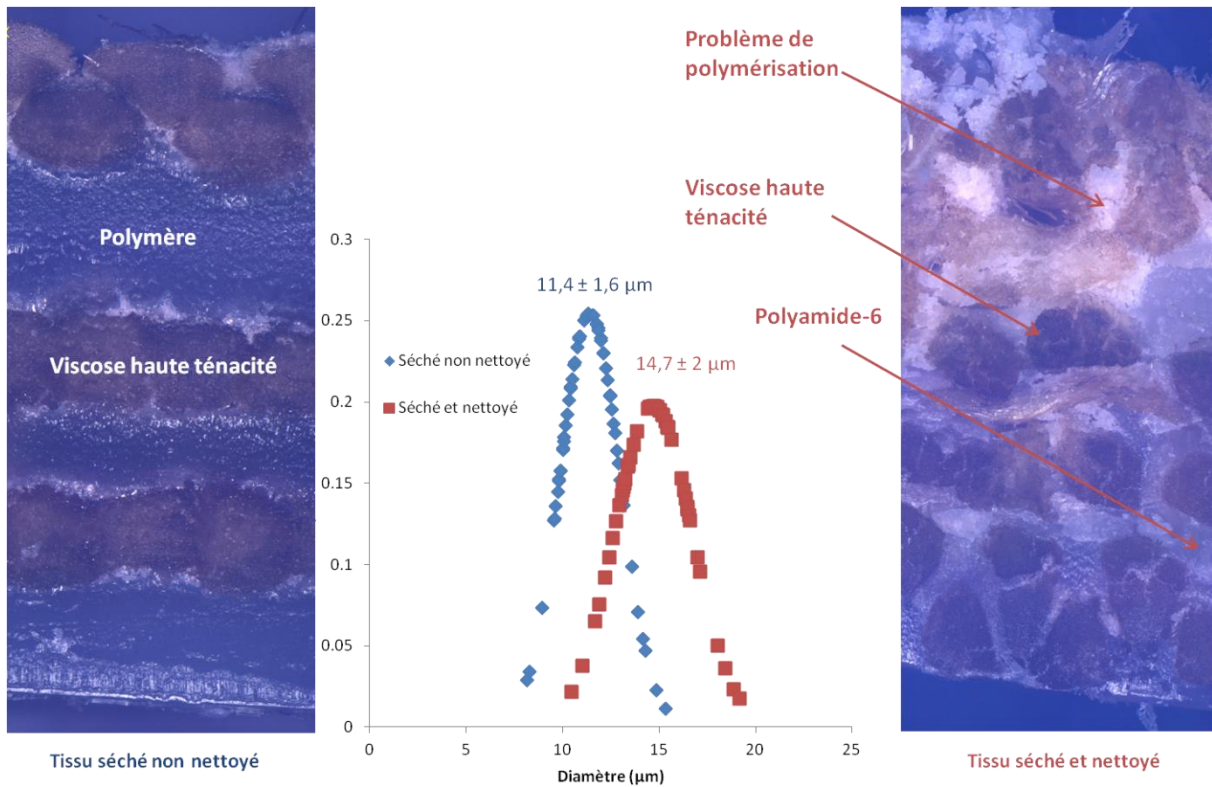


Figure IV.83 : Coupe transversale des composites polyamide-6/viscose haute ténacité et distribution des diamètres des monofilaments

Les coupes transversales effectuées permettent d’observer une augmentation du diamètre moyen des fibres de viscose haute ténacité en fonction de leur état de surface. Dans le cas du tissu séché non nettoyé, le diamètre moyen mesuré est de $11,4 \pm 1,6 \mu\text{m}$ contre $14,7 \pm 2 \mu\text{m}$ dans le cas du tissu séché et nettoyé, ce qui représente une augmentation de 28%. La valeur moyenne des diamètres mesurés dans le cas du tissu séché non traité suggère une légère compression des fibres à l’intérieur du mélange. En effet, d’après les discussions menées dans le chapitre 2, le diamètre devrait être environ égal à $12,5 \mu\text{m}$ en supposant un milieu à 0% d’humidité relative. Il est de plus surprenant de ne pas observer d’augmentation du diamètre des monofilaments du tissu séché non nettoyé. Il est possible que, dans ce cas, l’absorption du mélange réactionnel soit réduite de part la présence d’impuretés en surface (Tableau IV.24).

L’analyse des images obtenues en microscopie (Figure IV.83) permet d’observer visuellement les problèmes de conversion du PA6 dans les composites renforcés viscose haute ténacité. Dans le cas du tissu séché non traité, il est possible d’identifier une interphase entre les fibres et le tissu (Figure IV.84).

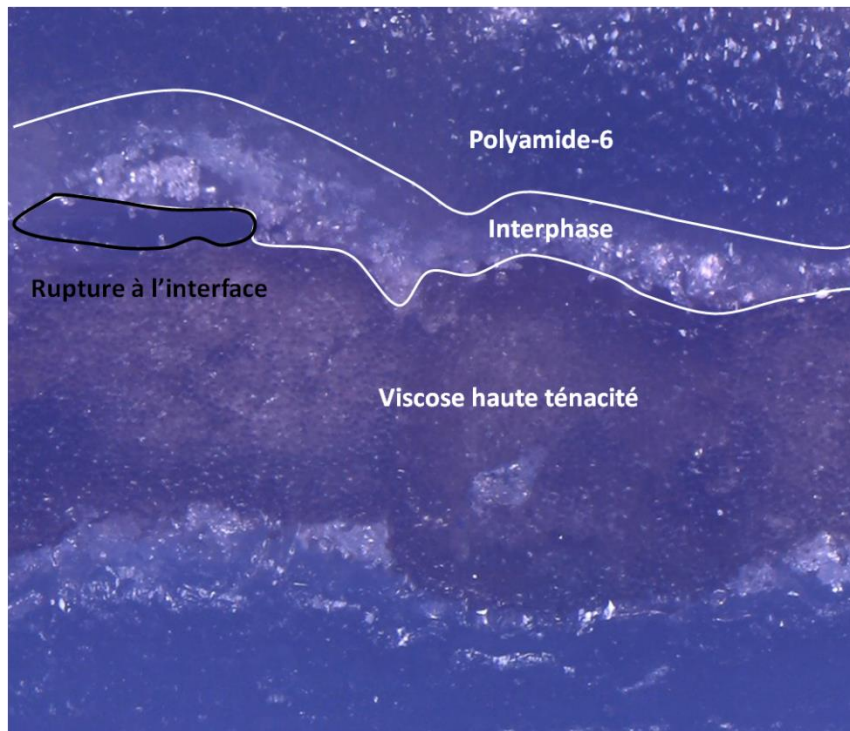


Figure IV.84 : Interphase au sein du composite polyamide-6 / viscose haute ténacité séchée non traitée. L'interphase est représentée dans la zone blanche. La zone de rupture à l'interface est située dans la zone entourée en noir.

La taille de l'interphase varie entre quelques micromètres et une centaine de micromètres selon l'endroit de la mesure (Figure IV.84). D'après les précédentes analyses en RMN du proton (chapitre 3), le taux de conversion ne devrait normalement pas varier grandement à proximité des fibres, ce qui implique que cette interphase ne correspond pas à une zone mal polymérisée. Il est possible que celle-ci soit cristalline, de par un effet nucléant des fibres de viscose haute ténacité. Ce type d'interphase peut parfois être observé lors de la mise en œuvre de composites à matrice thermoplastique semi-cristalline [205]. Si cette interphase est effectivement de ce type, alors elle pourrait indiquer en première approche la qualité de l'adhésion entre les fibres de viscose haute ténacité et la matrice de polyamide-6. Toutefois, il est possible que cette interphase soit simplement produite lors de la découpe au microtome, appliquant une contrainte transversale entraînant la rupture de l'interface, et donc une dégradation de la matrice à proximité des renforts.

III. FLEXION 3 POINTS APPUIS RAPPROCHES

La flexion 3 points en appuis rapprochés peut donner une information sur la qualité de l'interface lorsqu'un déchaussement interlaminaire des fibres est observé. Ces tests ont été effectués sur les différents composites mis en œuvre. Les valeurs sont données à titre indicatif,

mais les taux de renforts varient d'un échantillon à l'autre à cause des difficultés rencontrées pendant la mise en œuvre.

III.1. COMPOSITES ET MISE EN ŒUVRE

Deux procédés de mise en œuvre différents avec différents échantillons testés ont été caractérisés par des essais de flexion 3 points en appuis rapprochés. Dans tous les cas présentés, le tissu de viscose haute ténacité a été séché avant son utilisation en tant que renfort (Tableau IV.25).

Tableau IV.25 : Annotations utilisés pour la mise en œuvre des composites

Nom de l'échantillon	Procédé de mise en œuvre	Tissu utilisé	Etat de surface du tissu
CRNT	Moule fermé	Viscose haute ténacité	Non nettoyé, non traité
CRNet	Moule fermé	Viscose haute ténacité	Nettoyé, non traité
FV	Moule fermé	Fibres de verre	-
105052	Moule ouvert	Viscose haute ténacité	Nettoyé et fonctionnalisé 10W 5min 0,5% m 2h
CRNT-étuve	Moule ouvert	Viscose haute ténacité	Non nettoyé, non traité
FV-étuve	Moule ouvert	Fibres de verre	-

Le phénomène de déchaussement interlaminaire n'a pas été observé dans tous les cas étudiés. Afin de déterminer la valeur de résistance au cisaillement interlaminaire dans tous les cas et de permettre une comparaison, la valeur de force extrapolée est celle obtenue au premier pic, ou à la première bosse sur les courbes (Figure IV.85). Il est supposé que la partie de la courbe présente après cette bosse initiale correspond à la force nécessaire pour déformer la matrice uniquement.

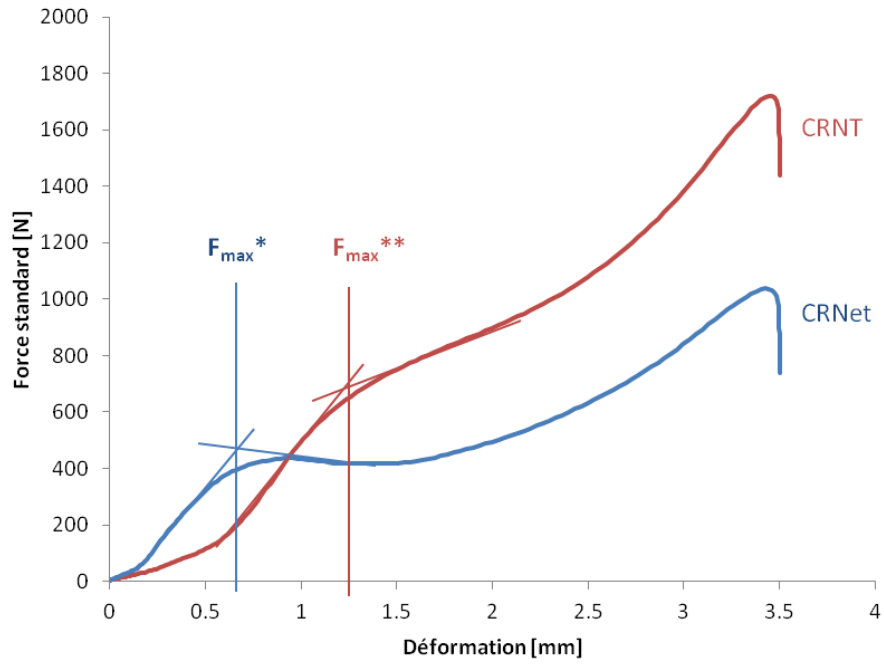


Figure IV.85 : Courbes obtenues après essai de flexion 3 points en appuis rapprochés pour les échantillons CRNT et CRNet. *le cisaillement est observable après essai. ** le cisaillement n'est pas observable après essai.

III.2. INJECTION EN MOULE FERME

Le premier type d'injection étudié est effectué en moule fermé. Ce procédé présente l'avantage d'être maîtrisé pour la mise en œuvre de composites PA6/fibres de verre, mais nécessite des quantités importantes de tissu.

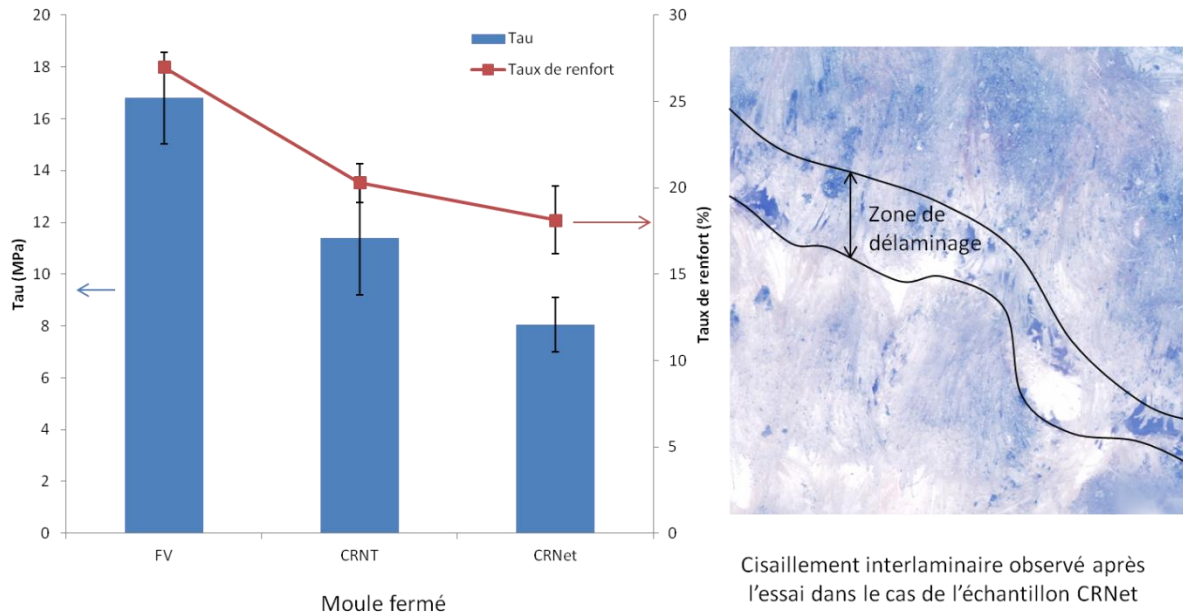


Figure IV.86 : Essais de flexion 3 points, détermination de τ et observation microscopique du cisaillement interlaminaire observé dans le cas des échantillons FV, CRNT et CRNet mis en œuvre avec un tissu de viscose nettoyé mais non traité

Le phénomène de déchaussement interlaminaire est observé uniquement dans le cas du tissu nettoyé non traité CRNet (Figure IV.86). La valeur de τ égale à 8 ± 2 MPa observée pour l'échantillon CRNet correspond effectivement à la résistance au cisaillement interlaminaire. Dans les cas des échantillons CRNT et FV, dont les valeurs respectives de τ sont égales à 11 ± 1 MPa et 17 ± 2 MPa, les valeurs sont extrapolées, mais aucun cisaillement n'est observable après les essais.

Malgré les problèmes de polymérisation et d'absorption du mélange réactionnel soulignés dans la partie précédente, il est surprenant de constater que la différence de la valeur de τ entre les échantillons CRNT et CRNet est assez peu marquée à taux de renfort équivalents. La comparaison avec le composite renforcé fibres de verre est rendue difficile par la différence entre les taux de renforts utilisés. Les valeurs numériques déterminées ici sont assez proches de celles obtenues par la technique de déchaussement de microgoutte présentée dans le chapitre 3C (20 ± 3 MPa pour les fibres de verre et 12 ± 3 MPa pour la viscose haute ténacité). Cette relation semble démontrer que la méthode d'exploitation des courbes permet effectivement d'obtenir des informations sur la qualité de l'interface.

III. 3. INJECTION EN MOULE OUVERT

Le procédé en moule ouvert possède un mode opératoire proche de celui utilisé pour les analyses RMN dans le chapitre 3. L'avantage est qu'il ne nécessite pas d'importantes quantités de tissu.

Des mesures de diamètre ont été effectuées par coupe transversale des composites dans le cas du tissu traité (105052) utilisé en tant que renfort. Le diamètre moyen des monofilaments mesurés est égal à $11,7 \pm 1 \mu\text{m}$, ce qui met en avant que le mélange réactionnel n'est pas absorbé dans ce cas. Ce diamètre est équivalent à celui mesuré dans le cas du tissu séché non nettoyé après injection en moule fermé ($11,4 \pm 1,6 \mu\text{m}$, Figure IV.83). Dans ces deux cas, le mélange réactionnel n'est pas absorbé. Cependant, d'après les discussions effectuées dans les sections précédentes, cette absence d'absorption peut être expliquée par deux phénomènes distincts. Dans le cas du tissu traité, la couche de silane en surface empêche l'absorption, alors que dans le cas du tissu séché non nettoyé, il est possible que ce soit la couche d'impuretés en surface qui limite l'absorption du mélange réactionnel. Les mesures de diamètre n'ont pas été possibles dans le cas du tissu de viscose haute ténacité non traité en moule ouvert (CRNTétuve). En effet, dans ce cas, des cristaux semblables à du ϵ -caprolactame sont présents en surface des fibres et ne permettent pas la mesure de l'aire des monofilaments.

Des essais de flexion 3 points en appuis rapprochés ont été effectués sur les composites obtenus après injection en moule ouvert afin de déterminer si le traitement permet d'améliorer la résistance au cisaillement interlaminaire (Figure IV.87).

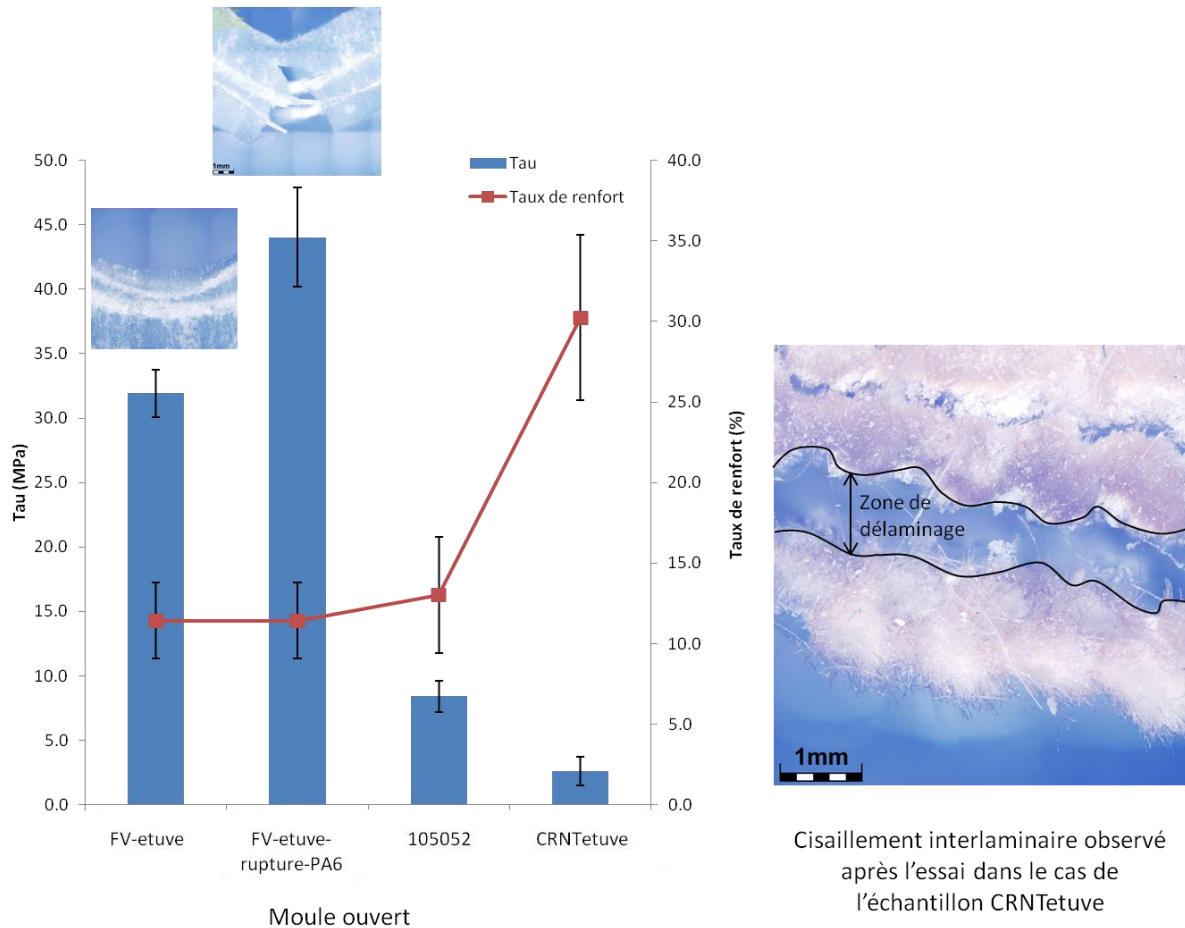


Figure IV.87 : Essais de flexion 3 points, détermination de τ pour les échantillons mis en œuvre en moule ouvert. Observation microscopique du cisaillement interlaminaire observé dans le cas du composite mis en œuvre avec un tissu de viscose non nettoyé non traité (CRNTetuve).

La valeur de résistance au cisaillement interlaminaire est égale à 3 ± 1 MPa dans le cas de la viscose non nettoyée non traitée (CRNTetuve), 8 ± 1 MPa dans le cas du tissu de viscose fonctionnalisé (105052) (Figure IV.87). En ce qui concerne la viscose haute ténacité, le traitement semble effectivement améliorer l'interface avec une augmentation significative de la valeur de résistance au cisaillement interlaminaire après traitement. Il est toutefois intéressant de noter que la valeur dans le cas du tissu traité en moule ouvert est équivalente à celle déterminée pour un tissu non traité en moule fermé. Cependant, le taux de renfort dans le cas du procédé en moule fermé est presque deux fois supérieur, ce qui influe aussi sur les valeurs obtenues.

Dans le cas du PA6 renforcé fibres de verre (FV-etuve), deux types de comportements sont observés lors des essais (i) emboutissage de la matrice et déformation du tissu, (ii) rupture en cisaillement de la matrice et du renfort. La valeur de cisaillement déterminée est

différente dans les deux cas. Dans le cas où la matrice est déformée, la valeur est de 32 ± 2 MPa. Dans le cas où la matrice atteint la rupture, la valeur est de 44 ± 4 MPa. Il est surprenant de constater une différence de comportement de résistance au cisaillement. Il est possible qu'une inhomogénéité du procédé entraîne la présence de défaut dans la matrice et provoque sa rupture. Dans le cas où la matrice se casse, aucun déchaussement des fibres de verre n'est observable, ce qui suggère une bonne interface.

III.4. CONCLUSIONS

Il est envisageable que le phénomène de cisaillement interlaminaire ne soit observable que lorsque l'interface est de mauvaise qualité, et donc lorsque la polymérisation est perturbée.

Dans le cas du procédé en moule ouvert, les valeurs numériques déterminées pour un renfort de fibres de verre sont significativement supérieures à celles obtenues pour la viscose haute ténacité. Pour le procédé en moule fermé, l'écart existe, mais est moins marqué. Il est donc nécessaire d'optimiser le procédé afin de déterminer si les différences observées sont significatives, et si elles sont effectivement des témoins de la qualité de l'interface ou seulement d'un procédé non maîtrisé dans le cas de la viscose haute ténacité.

Composites : Conclusions du chapitre

A travers l'étude des propriétés des composites polyamide-6/fibres de verre et polyamide-6/viscose haute ténacité, il est difficile de conclure précisément sur la qualité de l'interface, mais il est tout de même possible d'observer des tendances intéressantes. En effet, si le procédé possède une influence sur les propriétés finales des composites, c'est aussi le cas du traitement de la viscose haute ténacité, qui semble améliorer l'adhésion.

Malgré un protocole de mise en œuvre à optimiser pour la viscose haute ténacité, il est possible de mettre en avant plusieurs analyses intéressantes. En première approche, l'état de surface des composites permet d'évaluer si la polymérisation a été effectuée sans problèmes et met en avant différents phénomènes spécifiques au tissu de viscose haute ténacité comme l'absorption du mélange réactionnel. La coupe transversale des composites permet d'envisager l'hypothèse de la formation d'une interphase de taille plus ou moins importante en fonction de la compatibilité fibre/matrice. La méthode de flexion 3 points en appuis rapprochés semble être un outil adapté pour étudier l'interface même si les travaux doivent être poursuivis afin de confirmer les tendances observées.

Les diverses hypothèses mises en avant dans ce chapitre doivent toutefois être vérifiées après optimisation du procédé d'injection réactive lorsque la viscose haute ténacité est utilisée en tant que renfort.

Conclusions générales et perspectives

La première partie de la thèse correspondant à l'état de l'art a permis dans un premier temps d'identifier la viscosité haute ténacité comme un choix judicieux pour atteindre les objectifs fixés. De plus, l'analyse du procédé d'injection réactive a mis en avant l'intérêt de fonctionnaliser la surface de la viscosité haute ténacité, non seulement pour en améliorer la compatibilité avec le polyamide-6, mais aussi pour éviter de perturber la réaction de polymérisation. Cette notion a permis de souligner la nécessité de fonctionnaliser la surface de la viscosité haute ténacité, c'est pourquoi le chapitre suivant de l'état de l'art porte sur les traitements de nettoyage et la fonctionnalisation de la surface. Les différents traitements de nettoyage communément utilisés sont étudiés afin de permettre leur future mise en œuvre. Cette étude démontre l'intérêt que présente l'utilisation d'un agent de couplage de type amino-silane APTES, couramment utilisé et généreusement détaillé dans la littérature. Dans un dernier temps, l'étude s'est portée sur l'interface et sa définition. De nombreuses théories existent pour expliquer l'adhésion entre deux surfaces, mais seules la théorie thermodynamique et la théorie de la liaison chimique sont détaillées. En effet, la première correspond à la vision la plus fructueuse des phénomènes d'adhésion et la seconde est essentielle à la compréhension des mécanismes se produisant lors de l'utilisation d'un agent de couplage. Afin de caractériser expérimentalement l'interface, le test de déchaussement de microgoutte est choisi comme technique d'analyse, malgré une mise en œuvre pouvant s'avérer difficile.

La seconde partie de la thèse traite des résultats obtenus lors de la caractérisation physico-chimique des différents constituants des composites : la fibre de verre en tant que renfort témoin actuellement utilisé au Cetim-Cermat, la viscosité haute ténacité en tant que renfort innovant et biosourcé, et la matrice de polyamide-6 obtenue par injection réactive. L'analyse des propriétés mécaniques et surfaciques de la viscosité haute ténacité s'est révélée très utile pour mettre en évidence la nécessité d'un nettoyage de la surface, dont les groupements hydroxyles sont occultés par divers types d'impuretés. L'étude de la matrice démontre quant à elle une dépendance entre les propriétés du polymère et son taux de conversion. Ainsi, une mauvaise polymérisation implique la présence de ϵ -caprolactame résiduel au sein du polymère. La mise en avant de cette problématique spécifiquement liée à

la mise en œuvre par injection réactive démontre l'intérêt de l'étude du taux de conversion afin de s'assurer des bonnes propriétés du polymère.

La troisième partie discute du nettoyage et du traitement de la viscose haute ténacité. Le procédé plasma oxygène choisi permet le nettoyage et la fonctionnalisation de la surface pour la rendre plus réactive, tout en étant respectueux de l'environnement et facilement adaptable à l'échelle industrielle. Toutefois, ce procédé présente aussi l'inconvénient d'être difficile à caractériser au vu des réactions pouvant se produire ultérieurement avec l'air ambiant. C'est pourquoi, plutôt que d'envisager séparément les traitements de nettoyage et de fonctionnalisation, ceux-ci ont été traités simultanément grâce à l'utilisation d'un plan d'expérience. En contrepartie d'une interprétation complexe, ce type d'étude permet la détermination de conditions « optimales » de traitement au sein du système étudié. Des conditions de traitements ont ainsi pu être identifiées afin de traiter un tissu de viscose haute ténacité pour son utilisation en tant que renfort. Afin de vérifier que les traitements sont efficaces, le test de déchaussement de microgoutte a été mis au point. Une dégradation de la viscose haute ténacité a été mise en évidence lors de la fusion du polyamide-6 par un procédé de préparation de microgouttes communément utilisé dans la littérature. C'est pourquoi une nouvelle méthode de préparation des microgouttes par polymérisation réactionnelle directement sur les fibres a été testée et vérifiée en utilisant les fibres de verre comme témoin pour comparer cette méthode et la méthode classique. Une fois la problématique du procédé de mise en œuvre réglée, il a été possible de caractériser l'interface par des tests de déchaussement de microgoutte pour les couples polyamide-6/fibres de verre et polyamide-6/viscose haute ténacité. Cette analyse a permis de déterminer la valeur de résistance au cisaillement interfacial pour les fibres de verre et pour la viscose haute ténacité non traitée. Cependant, la mise en œuvre de microgouttes par polymérisation directe sur monofilaments est soumise à la mouillabilité du mélange réactionnel sur les fibres. Or, dans le cas d'un tissu non traité présentant de nombreuses impuretés à sa surface et d'un tissu traité pour améliorer sa compatibilité, les propriétés de mouillage entraînent la formation d'un film ainsi que de microgouttes de tailles très réduites. C'est pourquoi il n'a pas été possible de caractériser l'interface entre ces tissus et le polyamide-6.

La quatrième et dernière partie traite de l'obtention des composites avec un tissu traité ou non traité de viscose haute ténacité en utilisant le procédé d'injection réactive. La

mise en œuvre de polyamide-6 renforcé fibres de verre est au point, mais la mise en œuvre de composites polyamide-6 renforcés viscosse haute ténacité entraîne des difficultés spécifiques à ce type de tissu. En effet, l'absorption en eau des fibres ainsi que l'état de surface du tissu s'avèrent être des éléments à surveiller. Les analyses de taux de conversion et les premiers essais sur les composites démontrent que la couche d'impuretés ne pose pas de problèmes pour la polymérisation, mais un tissu nettoyé dont la surface comporte des groupements hydroxyles libres entraîne la perturbation des mécanismes réactionnels. Les conditions de mise en œuvre utilisées pour les fibres de verre ne sont pas adaptées à la viscosse haute ténacité car celle-ci peut absorber le mélange réactionnel dans des proportions variables selon son état de surface. Afin de caractériser l'interface dans les composites, des essais de flexion 3 points ont été effectués. Si ceux-ci permettent d'obtenir des valeurs cohérentes d'un traitement à l'autre, ces valeurs ne permettent de donner que des ordres de grandeur et d'observer des tendances au vu de la variété des échantillons testés.

Les perspectives de cette thèse sont multiples. La première concerne le transfert de technologie du procédé d'injection réactive avec la viscosse haute ténacité traitée APTES comme renfort. Le plan d'expérience utilisé dans cette thèse se présente comme une analyse viable pour la mise en place d'un traitement optimal. Toutefois, ce travail d'optimisation sera à effectuer en fonction du matériel disponible après le transfert de technologie. Si le plan d'expérience a été utilisé ici en première approche, cette analyse pourrait être approfondie en réalisant par exemple une surface de réponse présentant un optimum des conditions de traitement. Etablir un lien entre l'état de surface créé par le plasma et le greffage du silane en surface présenterait à la fois un intérêt théorique et appliqué dans le traitement des fibres naturelles.

Les problématiques de mise en œuvre des composites renforcés viscosse haute ténacité sont clairement identifiées, et des essais complémentaires permettront d'optimiser les propriétés finales en limitant les problèmes d'absorption du mélange réactionnel ou de polymérisation se produisant actuellement. De plus, l'intérêt du procédé d'injection réactive est de permettre la réalisation de pièces à géométrie complexe. Réaliser ce type de pièces avec de la viscosse haute ténacité traitée permettrait de se placer sur un marché peu exploité.

D'un point de vue théorique, il serait très intéressant d'étudier plus précisément le mécanisme de greffage du silane sur la viscose haute ténacité en identifiant clairement la part greffée et la part condensée du silane en surface. Malgré des modèles théoriques existants pour des surfaces modèles de silice, ceux-ci n'ont pas encore été développés pour des surfaces cellulosiques. Leur application serait pourtant importante dans le cadre du traitement de la surface des fibres naturelles ou artificielles.

Une autre perspective consisterait à remplacer la viscose haute ténacité par des fibres naturelles. Toutefois, malgré une utilisation de plus en plus commune des fibres naturelles (au stade laboratoire mais aussi industriel), il reste à déterminer une solution concernant leur variabilité afin d'envisager plus facilement la commercialisation de ce type de composites.

Références

- [1] B. Dahlke, H. Larbig, H.D. Scherzer, R. Poltrock, Natural fibers reinforced foams based on renewable resources for automotive interior applications, *J. Cell. Plast.* 34 (1998) 361–379.
- [2] T. Gurunathan, S. Mohanty, S.K. Nayak, A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 77 (2015) 1–25. doi:10.1016/j.compositesa.2015.06.007.
- [3] K.L. Pickering, M.G.A. Efendy, T.M. Le, A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 83 (2016) 98–112. doi:10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
- [4] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 3358–3393. doi:10.1002/anie.200460587.
- [5] D.N.-S. Hon, Cellulose: a random walk along its historical path, *Cellulose.* 1 (1994) 1–25.
- [6] P. Zugenmaier, Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1341–1417. doi:10.1016/S0079-6700(01)00019-3.
- [7] T. Rosenau, A. Potthast, H. Sixta, P. Kosma, The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process), *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1763–1837.
- [8] T. Röder, J. Moosbauer, K. Wöss, S. Schlader, G. Kraft, Man-made cellulose fibres—a comparison based on morphology and mechanical properties, *Lenzing. Berichte.* 91 (2013) 7–12.
- [9] J. George, M.S. Sreekala, S. Thomas, A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites, *Polym. Eng. Sci.* 41 (2001) 1471–1485.
- [10] L. Östberg, H. Hakansson, U. Germgard, Some aspects of the reactivity of pulp intended for high-viscosity viscose, *BioResources.* 7 (2012) 743–755.
- [11] C.V. Nikonovich, N.G. Kerimova, N.D. Burchanova, K.U. Usmanov, The supermolecular structure of viscose fibers and its dependence on spinning conditions, in: *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, Wiley Online Library, 1973: pp. 1625–1637.
- [12] J. Ganster, H.-P. Fink, M. Pinnow, High-tenacity man-made cellulose fibre reinforced thermoplastics – Injection moulding compounds with polypropylene and alternative matrices, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 37 (2006) 1796–1804. doi:10.1016/j.compositesa.2005.09.005.
- [13] L. CARAMARO, *Fibres et fils à usage technique*, Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [14] K. Stana-Kleinschek, T. Kreze, V. Ribitsch, S. Strnad, Reactivity and electrokinetical properties of different types of regenerated cellulose fibres, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 195 (2001) 275–284.
- [15] K. Kong, M. Hejda, R.J. Young, S.J. Eichhorn, Deformation micromechanics of a model cellulose/glass fibre hybrid composite, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 2218–2224. doi:10.1016/j.compscitech.2009.06.006.
- [16] S. Kalia, B.S. Kaith, I. Kaur, Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review, *Polym. Eng. Sci.* 49 (2009) 1253–1272. doi:10.1002/pen.21328.

- [17] D.N. Saheb, J.P. Jog, others, Natural fiber polymer composites: a review, *Adv. Polym. Technol.* 18 (1999) 351–363.
- [18] F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, Y. Xu, Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 90–98. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.012.
- [19] M. Müller, C. Riekkel, R. Vuong, H. Chanzy, Skin/core micro-structure in viscose rayon fibres analysed by X-ray microbeam and electron diffraction mapping, *Polymer*. 41 (2000) 2627–2632.
- [20] F. Carrillo, X. Colom, J.J. Suñol, J. Saurina, Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 2229–2234. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003.
- [21] A.M. Hindeleh, X-Ray Characterization of Viscose Rayon and the Significance of Crystallinity on Tensile Properties, *Text. Res. J.* 50 (1980) 581–589. doi:10.1177/004051758005001001.
- [22] X. Colom, F. Carrillo, Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 2225–2230.
- [23] K. Stana-kleinschek, T. Kreze, V. Ribitsch, Reactivity and electrokinetical properties of different types of regenerated cellulose fibres, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 195 (2001) 275–284.
- [24] T. Kreze, S. Malej, Structural characteristics of new and conventional regenerated cellulosic fibers, *Text. Res. J.* 73 (2003) 675–684.
- [25] G. Jiang, W. Huang, L. Li, X. Wang, F. Pang, Y. Zhang, H. Wang, Structure and properties of regenerated cellulose fibers from different technology processes, *Carbohydr. Polym.* 87 (2012) 2012–2018. doi:10.1016/j.carbpol.2011.10.022.
- [26] A.M. Hindeleh, D.J. Johnson, Crystallinity and crystallite size measurement in cellulose fibres: 2. Viscose rayon, *Polymer*. 15 (1974) 697–705.
- [27] A.M. Hindeleh, D.J. Johnson, The resolution of multippeak data in fibre science, *J. Phys. Appl. Phys.* 4 (1971) 259.
- [28] P.H. Hermans, A. Weidinger, The Degree of Crystallinity in Native and Regenerated Cellulose Fibres Following From X-Ray Analysis, *Bull. Sociétés Chim. Belg.* 57 (1948) 123–135.
- [29] M.L. Nelson, R.T. O'Connor, Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose, *J. Appl. Polym. Sci.* 8 (1964) 1311–1324.
- [30] M.L. Nelson, R.T. O'Connor, Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II, *J. Appl. Polym. Sci.* 8 (1964) 1325–1341.
- [31] M.G. Northolt, H. Boerstoel, H. Maatman, R. Huisman, J. Veurink, H. Elzerman, The structure and properties of cellulose fibres spun from an anisotropic phosphoric acid solution, *Polymer*. 42 (2001) 8249–8264.
- [32] D.F. Arseneau, Competitive reactions in the thermal decomposition of cellulose, *Can. J. Chem.* 49 (1971) 632–638.
- [33] J.J. Suñol, J. Saurina, F. Carrasco, X. Colom, F. Carrillo, Thermal degradation of lyocell, modal and viscose fibers under aggressive conditions, *J. Therm. Anal. Calorim.* 87 (2007) 41–44.
- [34] K. Varga, M.F. Noisternig, U.J. Griesser, L. Alja, T. Koch, THERMAL AND SORPTION STUDY OF FLAME-RESISTANT FIBERS, *Lenzing. Berichte.* 89 (2011) 50–59.

- [35] R.K. Agrawal, Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose I. The three reaction model, *Can. J. Chem. Eng.* 66 (1988) 403–412.
- [36] K. Udipi, R.S. Davé, R.L. Kruse, L.R. Stebbins, Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 1. Chemistry and some recent findings*, *Polymer*. 38 (1997) 927–938.
- [37] G. Stea, G.B. Gechele, Anionic polymerization of caprolactam. Influence of various initiators, *Eur. Polym. J.* 6 (1970) 233–240.
- [38] R. Mateva, O. Delev, Anionic polymerization of lactams in presence of activating and alloying additives, *Polymer*. 27 (1995) 449–460.
- [39] K. van Rijswijk, J.J.E. Teuwen, H.E.N. Bersee, A. Beukers, Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part I: The vacuum infusion process, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 40 (2009) 1–10. doi:10.1016/j.compositesa.2008.03.018.
- [40] K. van Rijswijk, A.A. van Geenen, H.E.N. Bersee, Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part II: Investigation on interfacial bond formation by short beam shear test, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 40 (2009) 1033–1043. doi:10.1016/j.compositesa.2009.02.018.
- [41] G. Van den Broek d’Obrenan, Adaptation du procédé RTM (Moulage par Transfert de Résine) à la mise en œuvre de matériaux composites à matrice thermoplastique, INSA de Lyon, 2011.
- [42] R.A. Cimini, D.C. Sundberg, A mechanistic kinetic model for the initiated anionic polymerization of ϵ -caprolactam, *Polym. Eng. Sci.* 26 (1986) 560–568.
- [43] K. Hashimoto, Ring-opening polymerization of lactams. Living anionic polymerization and its applications, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 1411–1462.
- [44] K. Khodabakhshi, M. Gilbert, P. Dickens, R. Hague, S. Fathi, Optimised polymerization conditions for inkjetting of caprolactam to produce polyamide parts, *Adv. Polym. Technol.* 29 (2010) 226–236. doi:10.1002/adv.20191.
- [45] K. Khodabakhshi, M. Gilbert, P. Dickens, R. Hague, Optimizing conditions for anionic polymerization of caprolactam for inkjetting, *Adv. Polym. Technol.* 29 (2010) 226–236. doi:10.1002/adv.20191.
- [46] K. Khodabakhshi, M. Gilbert, S. Fathi, P. Dickens, Anionic polymerisation of caprolactam at the small-scale via DSC investigations: A method to be used in an additive manufacturing process, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 383–391. doi:10.1007/s10973-013-3344-4.
- [47] C.-L. Zhang, L.-F. Feng, G.-H. Hu, Anionic polymerization of lactams: A comparative study on various methods of measuring the conversion of ϵ -caprolactam to polyamide 6, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 1972–1981. doi:10.1002/app.23659.
- [48] J. Chaichanawong, C. Thongchuea, S. Areerat, Effect of moisture on the mechanical properties of glass fiber reinforced polyamide composites, *Adv. Powder Technol.* (2016). doi:10.1016/j.apt.2016.02.006.
- [49] D. Teixeira, M. Giovanela, L.B. Gonella, J.S. Crespo, Influence of injection molding on the flexural strength and surface quality of long glass fiber-reinforced polyamide 6.6 composites, *Mater. Des.* 85 (2015) 695–706. doi:10.1016/j.matdes.2015.07.097.
- [50] R. Wongpajan, S. Mathurosemontri, R. Takematsu, H.Y. Xu, P. Uawongsuwan, S. Thumsorn, H. Hamada, Interfacial Shear Strength of Glass Fiber Reinforced Polymer Composites by the Modified Rule of Mixture and Kelly-Tyson Model, *Energy Procedia.* 89 (2016) 328–334. doi:10.1016/j.egypro.2016.05.043.

- [51] O. Faruk, A.K. Bledzki, H.-P. Fink, M. Sain, Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 1552–1596. doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003.
- [52] K. van Rijswijk, H.E.N. Bersee, Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites – An overview, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 666–681. doi:10.1016/j.compositesa.2006.05.007.
- [53] B. Haspel, C. Hoffmann, P. Elsner, K.A. Weidenmann, Characterization of the interfacial shear strength of glass-fiber reinforced polymers made from novel RTM processes, *Int. J. Plast. Technol.* 19 (2015) 333–346. doi:10.1007/s12588-015-9122-3.
- [54] P.A. Santos, M.A.S. Spinacé, K.K.G. Feroselli, M.-A. De Paoli, Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 2404–2411. doi:10.1016/j.compositesa.2007.08.011.
- [55] M. Feldmann, A.K. Bledzki, Bio-based polyamides reinforced with cellulosic fibres – Processing and properties, *Compos. Sci. Technol.* 100 (2014) 113–120. doi:10.1016/j.compscitech.2014.06.008.
- [56] A. Elsabbagh, L. Steuernagel, J. Ring, Natural Fibre/PA6 composites with flame retardance properties: Extrusion and characterisation, *Compos. Part B Eng.* 108 (2017) 325–333. doi:10.1016/j.compositesb.2016.10.012.
- [57] D. Klemm, ed., *Comprehensive cellulose chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim ; New York, 1998.
- [58] V. Köpcke, Improvement on cellulose accessibility and reactivity of different wood pulps, *Fiber- och polymerteknologi, Fibre and Polymer Technology*, Kungliga Tekniska högskolan, 2008.
- [59] N. Kvarnlöf, *Activation of dissolving pulps prior to viscose preparation*, Karlstads universitet, 2007.
- [60] S.R. Karmakar, *Chemical technology in the pre-treatment processes of textiles*, Elsevier, 1999.
- [61] M. George, P.G. Mussone, D.C. Bressler, Improving the accessibility of hemp fibres using caustic to swell the macrostructure for enzymatic enhancement, *Ind. Crops Prod.* 67 (2015) 74–80. doi:10.1016/j.indcrop.2014.10.043.
- [62] L. Sobczak, O. Brüggemann, R.F. Putz, Polyolefin composites with natural fibers and wood-modification of the fiber/filler-matrix interaction, *J. Appl. Polym. Sci.* 127 (2013) 1–17. doi:10.1002/app.36935.
- [63] P. Goswami, R.S. Blackburn, H.M. El-Dessouky, J. Taylor, P. White, Effect of sodium hydroxide pre-treatment on the optical and structural properties of lyocell, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 455–465. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.10.030.
- [64] S.K. Ramamoorthy, M. Skrifvars, M. Rissanen, Effect of alkali and silane surface treatments on regenerated cellulose fibre type (Lyocell) intended for composites, *Cellulose.* 22 (2015) 637–654. doi:10.1007/s10570-014-0526-6.
- [65] A. Jähn, M.W. Schröder, M. Fütting, K. Schenzel, W. Diepenbrock, Characterization of alkali treated flax fibres by means of FT Raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 58 (2002) 2271–2279.
- [66] S.Y. Oh, D.I. Yoo, Y. Shin, H.C. Kim, H.Y. Kim, Y.S. Chung, W.H. Park, J.H. Youk, Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, *Carbohydr. Res.* 340 (2005) 2376–2391. doi:10.1016/j.carres.2005.08.007.

- [67] C. Chung, M. Lee, E. Choe, Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy, *Carbohydr. Polym.* 58 (2004) 417–420. doi:10.1016/j.carbpol.2004.08.005.
- [68] H.-P. Fink, E. Walenta, J. Kunze, G. Mann, *Cellul. Cellul. Deriv. Phys.-Chem. Asp. Ind. Appl.* (1995) 523–528.
- [69] C. Roy, *ETUDE DE MELANGES DE CELLULOSE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES DE SOUDE*, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS, 2008.
- [70] Z. Persin, A. Vesel, K. Stana-Kleinschek, M. Mozetic, Characterisation of surface properties of chemical and plasma treated regenerated cellulose fabric, *Text. Res. J.* 82 (2012) 2078–2089.
- [71] N. Rjiba, M. Nardin, J.-Y. Dréan, R. Frydrych, A study of the surface properties of cotton fibers by inverse gas chromatography, *J. Colloid Interface Sci.* 314 (2007) 373–380. doi:10.1016/j.jcis.2007.05.058.
- [72] M.N. Belgacem, G. Czeremuszkin, S. Sapiuha, A. Gandini, Surface characterization of cellulose fibres by XPS and inverse gas chromatography, *Cellulose*. 2 (1995) 145–157.
- [73] M. Nerurkar, M. Joshi, R. Adivarekar, Bioscouring of Cotton using Lipase from Marine Bacteria *Bacillus sonorensis*, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 175 (2015) 253–265. doi:10.1007/s12010-014-1259-6.
- [74] S. Kalia, K. Thakur, A. Celli, M.A. Kiechel, C.L. Schauer, Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 97–112. doi:10.1016/j.jece.2013.04.009.
- [75] R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerck, P. Kiekens, C. Leys, Non-thermal plasma treatment of textiles, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3427–3449. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.12.027.
- [76] A. Vesel, M. Mozetic, S. Strnad, Z. Peršin, K. Stana-Kleinschek, N. Hauptman, Plasma modification of viscose textile *Vacuum*. 84 (2009) 79–82. doi:10.1016/j.vacuum.2009.04.028.
- [77] D. Sun, G.K. Stylios, Fabric surface properties affected by low temperature plasma treatment, *J. Mater. Process. Technol.* 173 (2006) 172–177. doi:10.1016/j.jmatprotec.2005.11.022.
- [78] K.N. Pandiyaraj, V. Selvarajan, Non-thermal plasma treatment for hydrophilicity improvement of grey cotton fabrics, *J. Mater. Process. Technol.* 199 (2008) 130–139. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.07.046.
- [79] H.U. Poll, U. Schladitz, S. Schreiter, Penetration of plasma effects into textile structures, *Surf. Coat. Technol.* 142 (2001) 489–493.
- [80] H. Callum A.S., H.A. Khalil, M.D. Hale, A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres, *Ind. Crops Prod.* 8 (1998) 53–63.
- [81] M.S. Sreekala, M.G. Kumaran, S. Joseph, M. Jacob, S. Thomas, Oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibre surface modifications on the mechanical performance, *Appl. Compos. Mater.* 7 (2000) 295–329.
- [82] N.A. Rosli, I. Ahmad, I. Abdullah, F.H. Anuar, F. Mohamed, Hydrophobic modification of cellulose isolated from *Agave angustifolia* fibre by graft copolymerisation using methyl methacrylate, *Carbohydr. Polym.* 125 (2015) 69–75. doi:10.1016/j.carbpol.2015.03.002.

- [83] A.A. Al-Hoqbani, E.S. Abdel-Halim, S.S. Al-Deyab, Extraction of palm tree cellulose and its functionalization via graft copolymerization, *Int. J. Biol. Macromol.* 70 (2014) 275–283. doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.07.009.
- [84] N.A. Abdelwahab, N.S. Ammar, H.S. Ibrahim, Graft copolymerization of cellulose acetate for removal and recovery of lead ions from wastewater, *Int. J. Biol. Macromol.* 79 (2015) 913–922. doi:10.1016/j.ijbiomac.2015.05.022.
- [85] M.N. Belgacem, A. Gandini, Surface modification of cellulose fibres, *Polímeros.* 15 (2005) 114–121.
- [86] A.K. Bledzki, J. Gassan, Composites reinforced with cellulose based fibres, *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999) 221–274.
- [87] M. Abdelmouleh, S. Boufi, A. ben Salah, M.N. Belgacem, A. Gandini, Interaction of silane coupling agents with cellulose, *Langmuir.* 18 (2002) 3203–3208.
- [88] M.-C. Brochier Salon, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Gandini, Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions, *J. Colloid Interface Sci.* 289 (2005) 249–261. doi:10.1016/j.jcis.2005.03.070.
- [89] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A.P. Duarte, A. Ben Salah, A. Gandini, Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties, *Int. J. Adhes. Adhes.* 24 (2004) 43–54. doi:10.1016/S0143-7496(03)00099-X.
- [90] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Dufresne, A. Gandini, Modification of cellulose fibers with functionalized silanes: Effect of the fiber treatment on the mechanical performances of cellulose-thermoset composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 974–984. doi:10.1002/app.22133.
- [91] M.-C. Brochier Salon, M.N. Belgacem, Hydrolysis-Condensation Kinetics of Different Silane Coupling Agents, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 186 (2011) 240–254. doi:10.1080/10426507.2010.494644.
- [92] F. Beari, M. Brand, P. Jenkner, R. Lehnert, H.J. Metternich, J. Monkiewicz, H.W. Siesler, Organofunctional alkoxysilanes in dilute aqueous solution: new accounts on the dynamic structural mutability, *J. Organomet. Chem.* 625 (2001) 208–216. doi:10.1016/S0022-328X(01)00650-7.
- [93] J.W. McBain, D.G. Hopkins, *J Phys Chem.* 29 (1925) 88.
- [94] D.N.U. Lan, A. Abu Bakar, B. Azahari, Z.M. Ariff, Y. Chujo, Effect of interlocking between porous epoxy microparticles and elastomer on mechanical properties and deformation modes, *Polym. Test.* 31 (2012) 931–937. doi:10.1016/j.polymertesting.2012.06.004.
- [95] W.-S. Kim, I.-H. Yun, J.-J. Lee, H.-T. Jung, Evaluation of mechanical interlock effect on adhesion strength of polymer–metal interfaces using micro-patterned surface topography, *Int. J. Adhes. Adhes.* 30 (2010) 408–417. doi:10.1016/j.ijadhadh.2010.05.004.
- [96] B.V. Deryagin, V.P. Smilga, (1970) 152–163.
- [97] S.S. Voyutskii, *Rubber Chem Technol.* 30 (1971) 449–455.
- [98] L.H. Sharpe, H. Schonhorn, *Chem Eng News.* 15 (1963) 67.
- [99] G. Lefebvre, Modification de surface de particules de talc par de la silice nanométrique hydrophobe (par enrobage à sec): influence sur leurs propriétés physico-chimiques et leur dispersibilité dans une phase aqueuse, 2010.
- [100] V. Dutschk, Surface forces and their contribution to adhesion and adherence in glass fibre-reinforced polymer composites, University of Technology Dresden, 2000.

- [101] J. Schultz, M. Nardin, Theories and Mechanisms of Adhesion, in: *Adhes. Promot. Tech. Technol. Appl.*, 2002.
- [102] A. Dupré, *Théorie Mécanique de la Chaleur*, Gauthier-Villars, Paris, 1889.
- [103] M. Nardin, J. Schultz, Relationship between work of adhesion and equilibrium interatomic distance at the interface, *Langmuir*. 12 (1996) 4238–4242.
- [104] T. Young, *Phil Trans Roy Soc.* 95 (1805) 65.
- [105] J. Schultz, K. Tsutsumi, J.B. Donnet, Surface Properties of High-Energy Solids, *J. Colloid Interface Sci.* 59 (1977) 277–282.
- [106] F.M. Fowkes, Role of acid-base interfacial bonding in adhesion, *J. Adhes. Sci. Technol.* 1 (1987) 7–27.
- [107] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747.
- [108] A. Ahagon, A.N. Gent, Effect of interfacial bonding on the strength of adhesion, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 13 (1975) 1285–1300.
- [109] A. Godara, L. Gorbatikh, G. Kalinka, A. Warrier, O. Rochez, L. Mezzo, F. Luizi, A.W. van Vuure, S.V. Lomov, I. Verpoest, Interfacial shear strength of a glass fiber/epoxy bonding in composites modified with carbon nanotubes, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 1346–1352. doi:10.1016/j.compscitech.2010.04.010.
- [110] B. Miller, P. Muri, L. Rebenfeld, A Microbond Method for Determination of the Shear Strength of a Fiber/Resin Interface, *Compos. Sci. Technol.* 28 (1987) 17–32.
- [111] M.J. Lodeiro, Single fibre fragmentation test for the characterization of interfacial phenomena in PMCs, *NPL Rep. MATC MN.* 7 (2004).
- [112] A. Paipetis, C. Galiotis, Y.C. Liu, J.A. Nairn, Stress transfer from the matrix to the fibre in a fragmentation test: Raman experiments and analytical modeling, *J. Compos. Mater.* 33 (1999) 377–399.
- [113] A.W. Christiansen, J. Lilley, J.B. Shortall, A three point bend test for fibre-reinforced composites, *Fibre Sci. Technol.* 7 (1974) 1–13.
- [114] S. Yu, W.M. Yek, S.Y. Ho, S.A.D. Rannou, S.H. Lim, Microstructure and impact strength of polyamide 6 composites, *Mater. Today Commun.* 4 (2015) 199–203. doi:10.1016/j.mtcomm.2015.08.004.
- [115] L.J. Broutman, Measurement of the fiber-polymer matrix interfacial strength, *Interfaces Compos.* (1969) 27–41.
- [116] M.J. Pitkethly, J.B. Doble, Characterizing the fibre/matrix interface of carbon fibre-reinforced composites using a single fibre pull-out test, *Composites.* 21 (1990) 389–395.
- [117] E. Pisanova, S. Zhandarov, E. Mäder, I. Ahmad, R.J. Young, Three techniques of interfacial bond strength estimation from direct observation of crack initiation and propagation in polymer–fibre systems, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 32 (2001) 435–443.
- [118] S. Zhandarov, E. Mäder, Analysis of a pull-out test with real specimen geometry. Part I: matrix droplet in the shape of a spherical segment, *J. Adhes. Sci. Technol.* 27 (2013) 430–465. doi:10.1080/01694243.2012.715730.
- [119] S. Sockalingam, M. Dey, J.W. Gillespie, M. Keefe, Finite element analysis of the microdroplet test method using cohesive zone model of the fiber/matrix interface, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 56 (2014) 239–247. doi:10.1016/j.compositesa.2013.10.021.
- [120] R.J. Scheer, J.A. Nairn, A comparison of several fracture mechanics methods for measuring interfacial toughness with microbond tests, *J. Adhes.* 53 (1995) 45–68.

- [121] R.J. Scheer, J.A. Nairn, Variational mechanics analysis of stresses and failure in microdrop debond specimens, *Compos. Eng.* 2 (1992) 641–654.
- [122] S.F. Zhandarov, E. Mäder, O.R. Yurkevich, Indirect estimation of fiber/polymer bond strength and interfacial friction from maximum load values recorded in the microbond and pull-out tests. Part I: local bond strength, *J. Adhes. Sci. Technol.* 16 (2002) 1171–1200. doi:10.1163/156856102320256837.
- [123] C. DiFrancia, T.C. Ward, R.O. Claus, The single-fibre pull-out test. 1: Review and interpretation, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 27 (1996) 597–612.
- [124] M.J. Pitkethly, J.P. Favre, U. Gaur, J. Jakubowski, S.F. Mudrich, D.L. Caldwell, L.T. Drzal, M. Nardin, H.D. Wagner, L. Di Landro, A. Hampe, J.P. Armistead, M. Desaegeer, I. Verpoest, A round-robin programme on interfacial test methods, *Compos. Sci. Technol.* 48 (1993) 205–214. doi:10.1016/0266-3538(93)90138-7.
- [125] N.-S. Choi, J.-E. Park, Fiber/matrix interfacial shear strength measured by a quasi-disk microbond specimen, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1615–1622. doi:10.1016/j.compscitech.2009.03.012.
- [126] S. Zhandarov, E. Mäder, Analysis of a pull-out test with real specimen geometry. Part II: the effect of meniscus, *J. Adhes. Sci. Technol.* 28 (2014) 65–84. doi:10.1080/01694243.2013.827092.
- [127] U. Gaur, B. Miller, Microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface : evaluation of experimental parameters., *Compos. Sci. Technol.* 34 (1989) 35–51.
- [128] C.T. Chou, U. Gaur, B. Miller, THE EFFECT OF MICROVISE GAP WIDTH ON MICROBOND PULL-OUT TEST RESULTS, *Compos. Sci. Technol.* 51 (1994) 111–116.
- [129] H.D. Wagner, H.E. Gallis, E. Wiesel, Study of the interface in Kevlar 49-epoxy composites by means of microbond and fragmentation tests: effects of materials and testing variables, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 2238–2244.
- [130] A.K. Bledzki, A. Jaszkiwicz, D. Scherzer, Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 40 (2009) 404–412. doi:10.1016/j.compositesa.2009.01.002.
- [131] B.K. Daniels, N.K. Harakas, R.C. Jackson, SHORT BEAM SHEAR TESTS OF GRAPHITE FIBER COMPOSITES, *Fibre Sci. Technol.* 3 (1971) 187–208.
- [132] J.V. Westwater, *Am Soc Test Mater.* 49 (1949) 1092.
- [133] B.V. BabuKiran, G. Harish, *International journal of research in aeronautical and mechanical engineering*, (2014).
- [134] J.M. Whitney, C.E. Browning, On short-beam shear tests for composite materials, *Exp. Mech.* 25 (1985) 294–300.
- [135] E. Sideridis, G.A. Papadopoulos, Short-beam and three-point-bending tests for the study of shear and flexural properties in unidirectional-fiber-reinforced epoxy composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 63–74. doi:10.1002/app.20382.
- [136] E.M. Asloun, J.B. Donnet, G. Guilpain, M. Nardin, J. Schultz, On the estimation of the tensile strength of carbon fibres at short lengths, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3504–3510.
- [137] E.M. Asloun, Etude thermodynamique et mécanique de l'interface et de l'interphase fibre de carbone - Poly (Ether Ether Cetone) (PEEK) dans les matériaux composites à hautes performances., Haute alsace, 1991.
- [138] M.K. Kompella, J. Lambros, Micromechanical characterization of cellulose fibers, *Polym. Test.* 21 (2002) 523–530. doi:10.1016/S0142-9418(01)00119-2.

- [139] J. Andersons, E. Spārniņš, R. Joffe, L. Wallström, Strength distribution of elementary flax fibres, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 693–702. doi:10.1016/j.compscitech.2004.10.001.
- [140] W. Weibull, *A statistical theory of the strength of materials*, Ingeniörsvetenskapsakademiens. (1939).
- [141] K. Trustrum, A.D.S. Jayatilaka, On estimating the Weibull modulus for a brittle material, *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 1080–1084.
- [142] A. Kelly, N.H. Macmillan, *Strong Solids*. (1986).
- [143] J.D. Sullivan, P.H. Lauzon, Experimental probability estimators for Weibull plots, *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 1245–1247.
- [144] A.S. Watson, R.L. Smith, An examination of statistical theories for fibrous materials in the light of experimental data, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 3260–3270.
- [145] J. Andersons, R. Joffe, M. Hojo, S. Ochiai, Glass fibre strength distribution determined by common experimental methods, *Compos. Sci. Technol.* 62 (2002) 131–145. doi:10.1016/S0266-3538(01)00182-8.
- [146] L. Greenspan, Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 81 (1977) 89–96.
- [147] P.K. Gupta, Combined effect of flaw distribution and diameter variation on the statistics of glass fiber strength, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 486–492.
- [148] C. Lorbach, U. Hirn, J. Kritzinger, W. Bauer, Automated 3D measurement of fiber cross section morphology in handsheets, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 27 (2012) 264.
- [149] E. Lara-Curzio, C.M. Russ, On the relationship between the parameters of the distributions of fiber diameters, breaking loads, and fiber strengths, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 2041–2044.
- [150] M.D. Petry, T.-I. Mah, R.J. Kerans, Validity of using average diameter for determination of tensile strength and Weibull modulus of ceramic filaments, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2741–2744.
- [151] M.G. Northolt, H. Boerstoel, H. Maatman, R. Huisman, J. Veurink, H. Elzerman, The structure and properties of cellulose fibres spun from an anisotropic phosphoric acid solution, *Polymer.* 42 (2001) 8249–8264.
- [152] W. Gindl, M. Reifferscheid, R.-B. Adusumalli, H. Weber, T. Röder, H. Sixta, T. Schöberl, Anisotropy of the modulus of elasticity in regenerated cellulose fibres related to molecular orientation, *Polymer.* 49 (2008) 792–799. doi:10.1016/j.polymer.2007.12.016.
- [153] P. Wambua, J. Ivens, I. Verpoest, Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 1259–1264.
- [154] G. Jiang, W. Huang, L. Li, X. Wang, F. Pang, Y. Zhang, H. Wang, Structure and properties of regenerated cellulose fibers from different technology processes, *Carbohydr. Polym.* 87 (2012) 2012–2018. doi:10.1016/j.carbpol.2011.10.022.
- [155] M. Estrada, D.L. Linero, F. Ramírez, Constitutive relationship of the fiber cluster of bamboo *Guadua angustifolia*, determined by means of a Weibull probability function and a model of progressive failure, *Mech. Mater.* 63 (2013) 12–20. doi:10.1016/j.mechmat.2013.04.007.
- [156] A. Roy, S. Chakraborty, S.P. Kundu, R.K. Basak, S. Basu Majumder, B. Adhikari, Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali treatment as demonstrated by utilisation of the Weibull distribution model, *Bioresour. Technol.* 107 (2012) 222–228. doi:10.1016/j.biortech.2011.11.073.

- [157] W. Weibull, A statistical distribution function of wide applicability, *J. Appl. Mech.* 18 (1951) 293–7.
- [158] M.-H. Berger, D. Jeulin, Statistical analysis of the failure stresses of ceramic fibres: Dependence of the weibull parameters on the gauge length, diameter variation and fluctuation of defect density, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2913–2923.
- [159] J. Andersons, E. Poriķe, E. Spārniņš, Modeling strength scatter of elementary flax fibers: The effect of mechanical damage and geometrical characteristics, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 42 (2011) 543–549. doi:10.1016/j.compositesa.2011.01.013.
- [160] B.P. Revol, M. Thomassey, F. Ruch, M. Nardin, Influence of the sample number for the prediction of the tensile strength of high tenacity viscose fibres using a two parameters Weibull distribution, *Cellulose.* (2016). doi:10.1007/s10570-016-0974-2.
- [161] F.R. Jones, N.T. Huff, Structure and properties of glass fibres, *Handb. Text. Fibre Struct. Nat. Regen. Inorg. Spec. Fibres.* 2 (2009) 307.
- [162] B.S. Westerlind, J.C. Berg, Surface energy of untreated and surface-modified cellulose fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 36 (1988) 523–534.
- [163] N.E. Zafeiropoulos, D.R. Williams, C.A. Baillie, F.L. Matthews, Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 33 (2002) 1083–1093.
- [164] J. Široký, R.S. Blackburn, T. Bechtold, J. Taylor, P. White, Attenuated total reflectance Fourier-transform Infrared spectroscopy analysis of crystallinity changes in lyocell following continuous treatment with sodium hydroxide, *Cellulose.* 17 (2010) 103–115. doi:10.1007/s10570-009-9378-x.
- [165] L. Fras, L.-S. Johansson, P. Stenius, J. Laine, K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch, Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 260 (2005) 101–108. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.01.035.
- [166] N. Rjiba, M. Nardin, J.-Y. Drean, R. Frydrych, Comparison of surfaces properties of different types of cotton fibers by inverse gas chromatography, *J. Polym. Res.* 17 (2010) 25–32. doi:10.1007/s10965-009-9286-7.
- [167] C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C. Pascoal Neto, A. Gandini, P. Fardim, B. Holmbom, Surface characterization by XPS, contact angle measurements and ToF-SIMS of cellulose fibers partially esterified with fatty acids, *J. Colloid Interface Sci.* 301 (2006) 205–209. doi:10.1016/j.jcis.2006.04.074.
- [168] J.L. Thomason, The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 3. Characterization of fibre surface coatings and the interphase, *Composites.* 26 (1995) 487–498.
- [169] J.L. Thomason, D.W. Dwight, The use of XPS for characterisation of glass fibre coatings, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 30 (1999) 1401–1413.
- [170] S.N. Sathe, G.S. Rao, S. Devi, Grafting of maleic anhydride onto polypropylene: Synthesis and characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* 53 (1994) 239–245.
- [171] M. Porubská, O. Szöllős, A. Kóňová, I. Janigová, M. Jašková, K. Jomová, I. Chodák, FTIR spectroscopy study of polyamide-6 irradiated by electron and proton beams, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 523–531. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.017.
- [172] K. Zarshenas, A. Raisi, A. Aroujalian, Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications, *RSC Adv.* 5 (2015) 19760–19772. doi:10.1039/C4RA15547E.
- [173] H. Arimoto, α - γ Transition of nylon 6, *J. Polym. Sci. A.* 2 (1964) 2283–2295.

- [174] N. Vasanthan, D.R. Salem, FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide-6 fibers during annealing and drawing, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 39 (2001) 536–547.
- [175] A. Krzyżak, J. Gąska, B. Duleba, Water absorption of thermoplastic matrix composites with polyamide 6, *Zesz. Nauk. Morska W Szczecinie.* (2013).
- [176] C.-L. Zhang, L.-F. Feng, G.-H. Hu, Anionic polymerization of lactams: A comparative study on various methods of measuring the conversion of ϵ -caprolactam to polyamide 6, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 1972–1981. doi:10.1002/app.23659.
- [177] N. Barhoumi, Polyamide from lactams by reactive rotational molding via anionic ring-opening polymerization: Optimization of processing parameters, *Express Polym. Lett.* 7 (2012) 76–87. doi:10.3144/expresspolymlett.2013.7.
- [178] S.-H. Wu, F.-Y. Wang, C.-C.M. Ma, W.-C. Chang, C.-T. Kuo, H.-C. Kuan, W.-J. Chen, Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites, *Mater. Lett.* 49 (2001) 327–333. doi:10.1016/S0167-577X(00)00394-3.
- [179] B. Mouhmid, Etude de l'endommagement et de la rupture d'un polyamide 66 chargé en fibres de verre courtes, Université des sciences et technologies de lille, 2007.
- [180] B.J. Carroll, The accurate measurement of contact angle, phase contact areas, drop volume, and Laplace excess pressure in drop-on-fiber systems, *J. Colloid Interface Sci.* 57 (1976) 488–495.
- [181] B.C. Carlson, Numerical computation of real or complex elliptic integrals, *Numer. Algorithms.* 10 (1995) 13–26.
- [182] B.C. Carlson, Computing elliptic integrals by duplication, *Numer. Math.* 33 (1979) 1–16.
- [183] S. Kang, D. Lee, N. Choi, Fiber/epoxy interfacial shear strength measured by the microdroplet test, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 245–251. doi:10.1016/j.compscitech.2008.10.016.
- [184] R.D. Davis, W.L. Jarrett, L.J. Mathias, Solution ^{13}C NMR spectroscopy of polyamide homopolymers (nylons 6, 11, 12, 66, 69, 610 and 612) and several commercial copolymers, *Polymer.* 42 (2001) 2621–2626.
- [185] D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, Cationic Ring Opening polymerization of ϵ -caprolactam by a Montmorillonite Clay Catalyst, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 9 (2014). doi:10.9767/bcrec.9.1.5555.74-80.
- [186] Z. Persin, P. Stenius, K. Stana-Kleinschek, Estimation of the surface energy of chemically and oxygen plasma-treated regenerated cellulosic fabrics using various calculation models, *Text. Res. J.* 81 (2011) 1673–1685. doi:10.1177/0040517511410110.
- [187] R. France, R. Short, Plasma treatment of polymers effects of energy transfer from an argon plasma on the surface chemistry of poly (styrene), low density poly (ethylene), poly (propylene) and poly (ethylene terephthalate), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 3173–3178.
- [188] Z.Q. Hua, R. Sitaru, F. Denes, R.A. Young, Mechanisms of oxygen-and argon-RF-plasma-induced surface chemistry of cellulose, *Plasmas Polym.* 2 (1997) 199–224.
- [189] N. Majoul, S. Aouida, B. Bessaïs, Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations, *Appl. Surf. Sci.* 331 (2015) 388–391. doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.107.
- [190] N. Aissaoui, L. Bergaoui, J. Landoulsi, J.-F. Lambert, S. Boujday, Silane Layers on Silicon Surfaces: Mechanism of Interaction, Stability, and Influence on Protein Adsorption, *Langmuir.* 28 (2012) 656–665. doi:10.1021/la2036778.

- [191] D. Vollhardt, U. Retter, Nucleation in insoluble monolayers. 1. Nucleation and growth model for relaxation of metastable monolayers, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3723–3727.
- [192] D.K. Schwartz, Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 52 (2001) 107–137.
- [193] E. Metwalli, D. Haines, O. Becker, S. Conzone, C.G. Pantano, Surface characterizations of mono-, di-, and tri-aminosilane treated glass substrates, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 825–831. doi:10.1016/j.jcis.2006.03.045.
- [194] C.G. Pantano, T.N. Wittberg, XPS Analysis of Silane Coupling Agents and Silane-treated E-glass Fibers, *Surf. Interface Anal.* 15 (1990) 498–501.
- [195] Z. Liu, X. Yuan, A.J. Beck, F.R. Jones, Analysis of a modified microbond test for the measurement of interfacial shear strength of an aqueous-based adhesive and a polyamide fibre, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 1529–1534. doi:10.1016/j.compscitech.2011.06.001.
- [196] L. Yang, J.L. Thomason, Interface strength in glass fibre–polypropylene measured using the fibre pull-out and microbond methods, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 1077–1083. doi:10.1016/j.compositesa.2009.10.005.
- [197] P.J. Herrera-Franco, L.T. Drzal, Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites, *Composites.* 23 (1992) 2–27.
- [198] K.H. Wong, D. Syed Mohammed, S.J. Pickering, R. Brooks, Effect of coupling agents on reinforcing potential of recycled carbon fibre for polypropylene composite, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2012) 835–844. doi:10.1016/j.compscitech.2012.02.013.
- [199] S. Sockalingam, G. Nilakantan, Fiber-Matrix Interface Characterization through the Microbond Test, *Int. J. Aeronaut. Space Sci.* 13 (2012) 282–295. doi:10.5139/IJASS.2012.13.3.282.
- [200] D. Fromageot, A. Roger, J. Lemaire, Thermooxidation yellowing of aliphatic polyamides, *Angew. Makromol. Chem.* 170 (1989) 71–85.
- [201] G. McHale, M.I. Newton, B.J. Carroll, The shape and stability of small liquid drops on fibers, *Oil Gas Sci. Technol.* 56 (2001) 47–54.
- [202] L.B. Greszczuk, Theoretical studies of the Mechanics of the Fiber-Matrix interface in composites, *American Society for Testing and Materials* (1969) 42–58.
- [203] M. Nishikawa, T. Okabe, K. Hemmi, N. Takeda, Micromechanical modeling of the microbond test to quantify the interfacial properties of fiber-reinforced composites, *Int. J. Solids Struct.* 45 (2008) 4098–4113. doi:10.1016/j.ijsolstr.2008.02.021.
- [204] A. Pegoretti, M. Fidanza, C. Migliaresi, A.T. DiBenedetto, Toughness of the fiber/matrix interface in nylon-6/glass fiber composites, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 29A (1998) 283–291.
- [205] N.E. Zafeiropoulos, C.A. Baillie, F.L. Matthews, A study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 32 (2001) 525–543.

Annexe 1 : Publication sur Weibull

Cellulose
DOI 10.1007/s10570-016-0974-2



ORIGINAL PAPER

Influence of the sample number for the prediction of the tensile strength of high tenacity viscose fibres using a two parameters Weibull distribution

B. P. Revol · M. Thomassey · F. Ruch · M. Nardin

Received: 5 January 2016 / Accepted: 27 May 2016
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

Abstract The objective of this work is to determine an adequate number of samples for an accurate prediction of tensile strength of fibres using a Weibull distribution. Theory will be compared to experimental results in order to know the effect of experimental errors on the theoretical expectations. The diameter and strength distribution of high tenacity viscose were evaluated. The chosen Weibull distribution was with two parameters. First, the best probability estimator for Weibull was determined using a random selection of experimental datas. Then, in order to be able to predict the number of sample knowing the variation of the Weibull modulus m , different relationship between the coefficient of variation of m and the number of sample n were tested. The relationship $CV = 0.78/\sqrt{n}$ presented good agreement with experimental datas. The influence of the variation of m on the predicted value of strength was studied in order to determine an adequate number of sample to obtain limited variation of the predicted strength. The last part focus on experimental verification of the points previously developed. It was shown that it is possible to determine the influence of the

variation of the Weibull modulus on the predicted strength. However, no correlation was found between the variations of the Weibull modulus and the error on the predicted strength.

Keywords Regenerated cellulose · High tenacity viscose · Weibull distribution · Tensile strength prediction

Introduction

Creation of composites with man-made cellulosic fibres requires an effective knowledge of the properties and structure of the fibres. The fibre-matrix interface plays an important role in the transfer of mechanical stress from the often fragile matrix to the more resistant fibres. Works on composites made with man-made cellulosic fibres has already been done, with matrix such as polylactic acid (PLA) (Graupner et al. 2009), polypropylene (PP) (Ganster et al. 2008), polyethylene (PE) (Karlsson et al. 1996). An important part of the composite studies is related to the micromechanical characterization of the interface. This characterization can be done using a fragmentation test on single fibre model composites, which allows us to quantify the level of the stress transfer from the matrix to the fibre more precisely to determine an interfacial shear strength (Kelly and Tyson 1965). However, to calculate such a

B. P. Revol (✉) · M. Thomassey · F. Ruch
Pôle Ingénierie des Polymères et Composites, Cetim-Ceramat, 21 Rue de Chemnitz, 68200 Mulhouse, France
e-mail: baptiste.revol@gmail.com

B. P. Revol · M. Nardin
UMR-CNRS 7361, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France

Published online: 18 June 2016

Springer

micromechanical property, it is necessary to know the fibre tensile strength at a particular critical gauge-length. Most of the time, this critical length is too small to be experimentally studied. This leads to the necessity of using a Weibull model (Weibull 1939) to calculate the tensile strength at this critical length. For the measurement of tensile strength of fibres at different gauge-lengths, one of the main question is the number of samples to be tested. A too small number will lead to false values of estimators and tensile strength, a too high number will be time consuming.

Using experimental values of high tenacity viscose and after confirming the validity of the Weibull model, this paper aims to find a way to determine an adequate number of samples to be tested according to the acceptable variations of the predicted tensile strength. Many authors used Monte Carlo simulation to study the parameters of the Weibull distribution (Bergman 1984), the importance of the choice between two or three parameters Weibull distribution (Thomason 2013), or diameter distribution (Lara-Curzio and Russ 1999). The first part of this paper focuses on the application of these approaches when considering experimental values for high tenacity viscose. First, diameter distribution is studied in order to determine the best way to calculate tensile strength in our case. Then, the Weibull model is studied, asking the following questions: which Weibull model needs to be used, two parameters, three parameters (Weibull 1939) or modified model (Watson and Smith 1985)? Which estimator is the best for high tenacity viscose?

Once the Weibull model is chosen, the second part of the paper focuses on the sample number study and tensile strength prediction. When predicting the tensile strength at short length using a Weibull model, the main drawbacks usually are that a high number of sample may be required, and significant differences may be observed when comparing predicted and experimental values (Pickering and Murray 1999; Ganster et al. 2008). The influence of the sample number on the quality of parameters estimation was already studied (Glandus and Boch 1984; Van der Zwaag 1989; Thomason 2013), however, this study will focus on the influence of the parameters variations for the prediction of tensile strength using experimental values of high tenacity viscose.

We will check if the variations of the Weibull modulus due to sampling can be used to predict the error on calculated tensile strengths at short length. Theoretical relationships between the number of

samples and the variation of the Weibull modulus will be tested in order to accurately predict the Weibull modulus variations for high tenacity viscose. Such relationship will lead to the possibility of choosing the number of samples according to the acceptable variations defined by the user.

Theoretical aspects

The three parameter Weibull distribution is given by Weibull (1939):

$$P = 1 - \exp \left[-l \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (1)$$

where P is the cumulative probability of failure of a fibre of length l at applied stress σ , m is the Weibull modulus, i.e. a shape parameter describing the homogeneity of a material, σ_u a threshold stress below which the failure probability is zero, σ_0 a scale parameter. This equation is based on the weakest link theory, meaning that the failure of one element will lead to the failure of the material. It is assumed that there is a single flaw population and a time independent strength.

In order to determine the parameters m , σ and σ_0 , Eq. (1) can also be written as:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right] = m \ln(\sigma - \sigma_u) + (\ln l - m \ln \sigma_0) \quad (2)$$

where $(1 - P)$ is the probability of survival at a stress σ . When experimental data is plotted in the form of $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right] = f(\ln(\sigma - \sigma_u))$, a straight line will be observed if the Weibull treatment is appropriate. The easiest way to determine σ is to consider first that $\sigma_u = 0$ (Weibull 1939). If the plot gives a straight line, then $\sigma_u = 0$. On the contrary, different values of σ_u have to be tried in order to obtain a straight line. For brittle materials, it is often considered and verified that $\sigma_u = 0$ (Trustrum and Jayatilaka 1979).

The mean strength σ_w is given by:

$$\sigma_w = \sigma_u + \sigma_0 l^{-\frac{1}{m}} \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) \quad (3)$$

where Γ is the gamma function. It follows from Eq. (3) that the mean failure strengths σ_1 and σ_2 for two samples with respective gauge-lengths l_1 and l_2 , are related according to:

$$\sigma_2 = \sigma_u + (\sigma_1 - \sigma_u) \left(\frac{l_1}{l_2} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (4)$$

And for $\sigma_u = 0$:

$$\sigma_2 = \sigma_1 \left(\frac{l_1}{l_2} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (5)$$

Therefore, from Eq. (5), the tensile strength of the fibre at a gauge length l can be estimated from the knowledge of the tensile strength of this fibre at a different gauge length.

The Weibull modulus is related to the coefficient of variation CV by the expression (Asloun et al. 1989):

$$CV = \frac{\left[\Gamma\left(1 + \frac{2}{m}\right) - \Gamma^2\left(1 + \frac{1}{m}\right) \right]^{1/2}}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right)} \quad (6)$$

For $m > 8$, the coefficient of variation can be estimated using the equation $CV = 1.2/m$ (Kelly and Macmillan 1986).

For the determination of experimental parameters m , σ and σ_0 , it is needed to know the probability of failure P_i for the i th strength. The most used estimators are the followings (Asloun et al. 1989):

$$P_i = \frac{i}{N+1} \quad (7)$$

$$P_i = \frac{i-0,5}{N} \quad (8)$$

$$P_i = \frac{i-0,3}{N+0,4} \quad (9)$$

$$P_i = \frac{i-3/8}{N+0,25} \quad (10)$$

where N is the total number of elements.

It should be noted that another formula has been suggested (Watson and Smith 1985) in order to improve the reduction of data (Eq. 11).

$$P = 1 - \exp \left[- \left(\frac{l}{l_0} \right)^{\gamma} \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (11)$$

The exponent γ reflects the interfibre variability of strength characteristics (diameter variations, different density of flaws, ...). This equation is often used for glass fibres or lignocellulosic fibres (Andersons et al. 2002, 2005).

Experimental parts

Materials

High tenacity viscose fibres commercialised under the trade name "Viscord Bohemia Super 2" were kindly supplied by TextilCord, Steinfort, Luxembourg. They were non treated fibres in the form of a yarn of 2440 dtex containing 1320 filaments in the bundle. The density of viscose is 1.5 g/cm^3 . The theoretical fibre diameter can therefore be calculated, and is equal to $12.5 \text{ }\mu\text{m}$.

Methods

Mechanical testing

Mechanical properties of the fibres were determined on monofilaments manually extracted from the 1320 filaments bundle. There was no failure of fibres during extraction. Mechanical properties were tested using an INSTRON testing machine with a 10 N sensor at 1 mm/min. Presented strain was determined from the movement of the cross-head of the machine. System compliance was determined to be 0.02 % and was thus ignored. Testing protocole was the same as Asloun et al. (1989). Each filament was glued on a card board frame, cut at a span length equal to the given gauge length and maintained in its initial shape by means of two clips. The frame was then carefully put into the clamps of the testing machine. Tested gauge lengths were: 8, 17, 34, 50, 100 and 150 mm. When considering a testing speed of 1 mm/min, this respectively corresponds to the following strain rate: 12.5, 5, 2, 2, 1 and 1 %/min. It was assumed in this paper that these differences in strain rate has no significant influence on the measured mechanical properties of the fibres. About 20 filaments were tested for each length, except for 34 mm where the number of tested samples was $n = 107$.

Diameter measurements

Fibres diameters were measured by optical microscopy. Two different methods were used. The first method was a transversal cut. A yarn of fibres was embedded with a small tension into an epoxy matrix. After polymerisation of the matrix, the sample was then cut perpendicularly to the fibre axis, polished, and

observed with an optical microscope. For the diameter determination, it was assumed that fibres had a circular shape. The area of each fibre cross-section was measured using ImageJ software. An equivalent diameter was determined. The second method was a direct microscopical measurement of the apparent diameter at different locations along a fibre. In this case, it was also assumed that fibres had a circular shape.

Results and discussion

Fibre diameter

In order to use the modified Weibull equation (Eq. 11), it is necessary to know two types of variations of diameter for each fibre, i.e. (i) along the fibre, (ii) from one fibre to another. Most of the time, optical microscopy can be used (Xia et al. 2009). One drawback is that fibres need to be circular for measurements. Variations along the fibre can be determined by direct microscopical measurement of the apparent diameter at different locations along a fibre. This will be discussed in a next section. Variations of the diameter from one fibre to another can be easily observed with a transversal cut (Fig. 1).

It appears in Fig. 1 that the shape of the cross section of fibres is not perfectly circular but really close to it. This was verified when calculating the roundness of the fibres $R = 4\pi A/P^2$ where A is the area and P the perimeter. When the roundness value is close to 1, then the shape is close to a circle. Roundness value ranged between 0.81 and 0.97 with an average of 0.9 ± 0.03 . Therefore, it could be assumed that fibres are circular. This approach leads to a diameter value of $14.6 \pm 0.8 \mu\text{m}$. The standard deviation is representative of diameters variations from one fibre to another. The measured value is higher than the $12.5 \mu\text{m}$ given by the manufacturer. This could be due to (i) water absorbed by the fibres, (ii) fibres orientation in the epoxy matrix (Lorbach et al. 2012).

Those experimental variations when measuring fibres show that using a theoretical value of diameter may be better when calculating stress value of the fibres. This point will be discussed later in the work.

The diameter variations from fibre to fibre follows a gaussian distribution (Fig. 2). Normality of the data

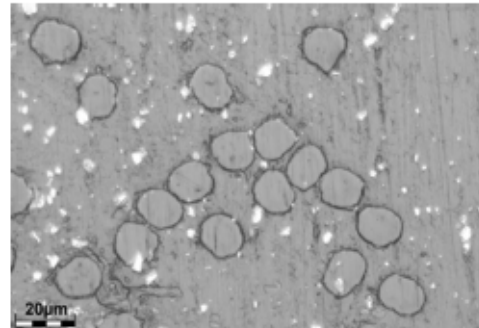


Fig. 1 Transversal cut of high tenacity viscose fibres embedded in an epoxy matrix. Blank points are assumed to be particles encrusted during polishing

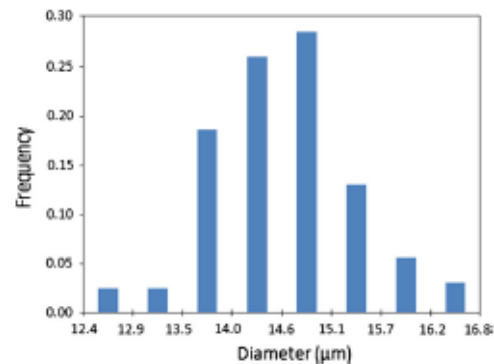


Fig. 2 Diameter distribution between different fibres

was confirmed using a Shapiro–Wilk test, p value was 0.17. Considering an error $\alpha = 0.05$, data are normally distributed. The distribution function of the diameter may have an effect on the determined Weibull modulus. The importance of studying the diameter distribution will be highlighted in the next section.

Is the Weibull model applicable for high tenacity viscose?

In order to use the Weibull model, it is necessary to accept the weakest link theory, or in other words the rupture of a material is due to the failure of his weakest element. Experimentally, this theory can often be verified by a brittle rupture of the studied sample. It is therefore necessary to study the mechanical behaviour of high tenacity viscose under traction (Fig. 3).

The mechanical behavior was the same for all tested gauge lengths, and it was not strictly brittle (Fig. 3). The same observation was made by other authors for man-made cellulosic fibres (Northolt et al. 2001; Gindl et al. 2008).

For the calculation of tensile strength, it is quite common to use the average diameter. It was proved by Gupta (1987) that the diameter distribution has an influence on the cumulative strength distribution for glass fibres. The diameter distribution influence was also studied by Lara-Curzio and Russ (1999) for ceramic fibres. It was proved that using an average diameter could lead to underestimate the Weibull modulus m and the variation of the tensile strength σ : the wider the distribution of diameters, the wider the strength distribution. However, another work by Petry et al. (1997) for ceramic fibres indicated that using a good estimate of the diameter can give a good estimate of the Weibull modulus calculated when the diameter of every single fibre was measured. The condition is that the average diameter used is representative of all fibres from the same batch. According to these observations, and to the previous study of the diameter distribution ("Fibre diameter" section), an average diameter of $12.5 \mu\text{m}$ was used for our study. Indeed, the diameter variation are small enough to consider that the error described by Lara-Curzio and Russ is small. The second point is that, with such a small standard error on the fibre diameter, using an average diameter is a good estimate for every filament of the batch. Moreover, it should be noted that high tenacity viscose may not have a similar behaviour as ceramic fibres. The last point is that our focus in this study will be about the variation of m . Underestimating m should

not be a problem since it would have no effect on its variations.

In order to check that the flaw density along a fibre has an influence on the rupture, i.e. sample length has an effect on the tensile strength, different gauge lengths were tested: 8, 17, 34, 50, 100 and 150 mm. If the flaw density has an influence, we should observe a decrease of the fibre tensile strength if the gauge length increases. The number of tested samples were set to 20 for every gauge length, except for 34 mm where 107 samples were tested.

The tensile strength decreases when the gauge length increases (Fig. 4). This decrease means that the probability of finding a major defect leading to rupture is higher for longer lengths, thus leading to a lower tensile strength. This observation tends to prove that the Weibull model can be used for high tenacity viscose fibres (Weibull 1939). However, the Weibull model can be applied with two or three parameters (Eq. 1) or modified (Eq. 11) as seen above.

Two parameters, three parameters or modified Weibull approach?

First, data were treated using the two parameters Weibull equation for each lengths. The value of σ_u was fixed to 0 in order to check the validity of this two parameters model, as suggested by Weibull (1951). The estimator given by Eq. (8) was used. The choice of the best estimator is analysed in the next section.

The two parameters equation leads to a good fit of the experimental values, with a R^2 correlation factor superior to 0.95 for every gauge lengths, except for

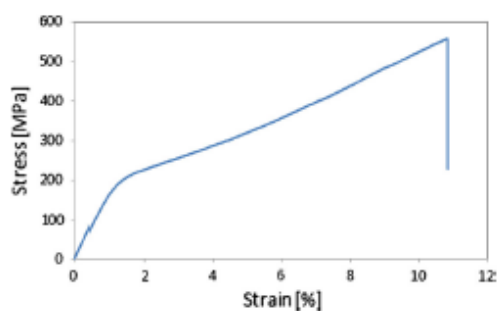


Fig. 3 Stress–strain curve obtained for high tenacity viscose fibres

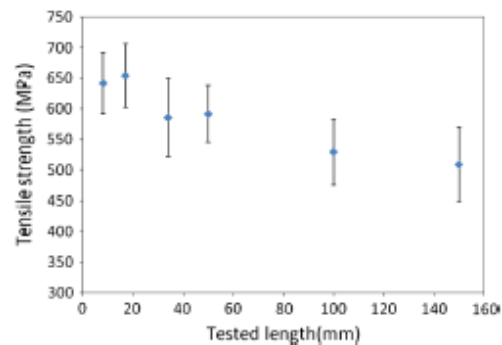


Fig. 4 Variation of the tensile strength versus gauge lengths

8 mm with a R^2 value of 0.9. The results are presented in Fig. 5 for a 34 mm gaugelength, and are similar for every gaugelength. Detailed results of the two parameters Weibull distribution are presented in a following section.

In a recent work, Thomason (2013) suggested that the lower limit has a strong influence on the choice of the model. Adding a lower limit is similar to censoring all values of the fibres which are too weak to be tested, and do not resist the extraction from the bundle for the sample preparation. It is also noted that when the number of studied samples is too small, this lower limit will not appear and choosing a two parameters model may not be a good choice. In our study, there were not many fibres that broke during sample preparation. It is also assumed that 107 tested samples are enough to see the effect of the lower limit in our case. Figure 5 shows that the two parameters Weibull approach can be applied to high tenacity viscose fibres with a good linear fitting ($R^2 = 0.98$).

It can be observed that the three parameters model (Fig. 6) leads to a very good linear fitting ($R^2 = 0.99$), but not significantly better than this for the two parameters model. However, in order to obtain such a good fit for the three parameters model, the value of σ_w had to be set to a value of almost half the measured tensile strength. The same observation was made by Asloun et al. (1989) for high tenacity carbon fibres. Since σ_w is a threshold stress below which the failure probability is zero, one can wonder about the physical meaning of such a high value. Both models give a good estimation of σ and then σ_w .

Two coefficient of variation are presented (Table 1), the first value CV_{exp} is determined using experimental tensile strengths values with the formula: $CV = \text{mean}/\text{standard distribution}$. The other coefficient of variation is calculated using Eq. (6). It should be noted that the coefficient of variation calculated using Eq. (6) is higher for the three parameter function. The chosen model also has to be efficient when predicting the tensile strength at

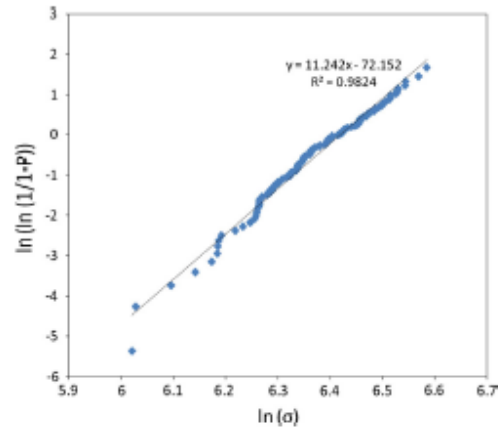


Fig. 5 Two parameters Weibull applied to high tenacity viscose fibres (gaugelength = 34 mm)

unknown gaugelength. Joffe et al. (2009) discussed this matter for similar cellulosic fibres and concluded that the three parameters model give a better prediction. However, in our case, both models were compared and no significant difference was observed. For a two parameters Weibull distribution, the error between measured and predicted values will be discussed with more details in a following section.

The two parameters model will be used for this study as it presents more advantages than the three parameters one, especially an easy use and a lower CV (Eq. 6).

The value of m varies as the model changes (Table 1), which is logical since a specific fitting is used for the three parameters model. Values of m calculated with a two parameter model can only be compared to other values determined with the same model. A point has to be specially discussed: is it necessary to use the modified Weibull model which takes diameter variations and flaw distribution into account?

One way to answer is to study the diameter variations of high tenacity viscose and to check if

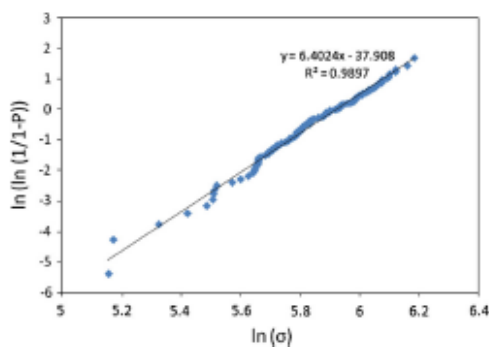
Table 1 Weibull parameters for 34 mm gaugelength

	m	σ_0 (MPa)	σ_w (MPa)	CV_{exp}	CV (Eq. 6)	σ_w (MPa)	σ (MPa)
Two parameters	11.2	838.8	0	0.11	0.11	586	586 ± 64
Three parameters	6.4	646.5	239	0.11	0.18	586	586 ± 64

Cellulose

Table 2 Weibull parameters for different gauge lengths

Gauge length (mm)	m	σ_0	CV (exp)	CV (1.2/m)	σ_w (MPa)	σ (MPa)
8	15.2	761.9	0.08	0.08	641	642 ± 50
17	15.2	815.9	0.08	0.08	650	654 ± 52
34	11.2	838.8	0.11	0.11	586	586 ± 64
50	15.6	786.1	0.08	0.08	592	592 ± 46
100	11.6	820.6	0.10	0.10	528	529 ± 54
150	9.8	892.0	0.12	0.12	509	509 ± 60

**Fig. 6** Three parameters Weibull applied to high tenacity viscose fibres (gauge length = 34 mm)

those variations are high enough to have an influence on the failure. In order to verify this hypothesis, fibre diameters were measured along the axis for 10 fibres. The diameter was measured by optical microscopy at selected distances (3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30 and 33 mm) in order to obtain the diameter distribution along the fibre. Diameter variation along the fibres were never superior to 7 % of the average diameter. When the variations are reported to be significant, measured variation are usually more important (Xia et al. 2009). Measured samples were then tested with an INSTRON testing machine according to the testing procedure precedently described. There was no correlation found between the failure and the diameter variations along the fibre axis, leading us to think that the failure is probably due to the flaw repartition inside the fibre and that the diameter variations have a small influence on its failure. Considering the adequation of the two parameter Weibull model (Fig. 5), the small diameter variations along the fibre and the absence of correlation between diameter variation and rupture, the two parameter Weibull model is chosen for this study. However, it could be interesting to study the

mechanism of failure of high tenacity viscose in order to check that it is indeed the flaw repartition that influences the failure.

Choice of a good estimator

After choosing the Weibull equation, the next concern is to choose a good estimator. It should give a constant value of the Weibull modulus m for every sample value. An analysis had to be lead using a similar approach than Sullivan and Lauzon (1986). Values were randomly selected from the tensile strengths obtained for the 107 samples in the case of the 34 mm gauge length. Each value may be selected more than once. The number n of randomly selected values was: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 and 90. For every selection of random values, the Weibull modulus was calculated using a 2 parameters Weibull model. This selection was repeated until the standard error was inferior to 0.1. It should be noted that selecting only one time each value may be statistically better. However, this random selection needs to be as close to experimental observations as it can be under these conditions. Obtaining more than once a value upon testing is not physically incorrect.

The experimental value of m was determined for 107 tested samples, i.e. $m = 11.2$. As stated before, a good estimator should give a constant value of m . The curves m versus n observed for high tenacity viscose (Fig. 7) are essentially similar to the one of Sullivan and Lauzon (1986). However, a major difference is that the estimator $P_1 = \frac{i}{N+1}$ leads to an asymptotic value of m for $n \approx 80$, which does not seem to be the case for the results presented by Sullivan and Lauzon. In both cases, this estimator is the worst when n is low. The best estimator is $P_1 = \frac{i-0.5}{N}$, which is also recommended by Bergman (1984) when using linear regression for two parameters Weibull. It should be

noted that the two other estimators give a good approximation of m for high number of samples.

This work was done using experimental data of the Weibull modulus. However, experimental data is subjected to errors such as the bias and this may have an influence on the conclusions previously made. In order to check the influence of the experimental bias, data were corrected using the correlation factor presented by Trustrum and Jayatilaka (1979) but its effect on the data was low. That is why the Weibull modulus value presented in this article are not bias-corrected.

Results for two parameters Weibull distribution

Weibull parameters were estimated for 20 samples for gaugelengths of: 8, 17, 50, 100 and 150 mm; and 107 samples for 34 mm gaugelength (Table 2).

The experimental coefficient of variation of σ was calculated using the formula $CV = \text{mean}/\text{standard deviation}$. It can be seen that the value of m is not constant when the gaugelength changes. This observation was made by other authors, for regenerated cellulose (Ganster et al. 2008) or other fibres (Kulkarni et al. 1983; Asloun et al. 1989). The Weibull modulus m is a parameter that is supposed to represent the homogeneity of the fibres, and to reflect the shape of the defect population (Van der Zwaag 1989). In our study, when considering the coefficient of variation of m for 20 tested samples, the observed variations of m may be due to sampling (see next section). Variation of the scale parameter σ_0 may be related to the

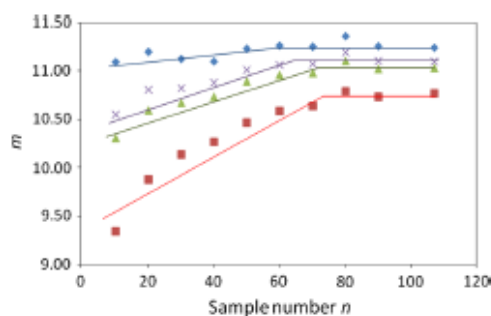


Fig. 7 Value of m against the number of samples n . Diamond $P_i = \frac{i-0.5}{N}$, square $P_i = \frac{i}{N+1}$, triangle $P_i = \frac{i-0.3}{N+0.4}$, times $P_i = \frac{i-3/8}{N+0.25}$. Lines are drawn just for a better view of the tendencies

variation of m . Considering the standard deviation on the experimental σ , the model gives really accurate values σ_w for every tested gaugelength. Now that the two parameters Weibull model has been effectively used, the next part of the study will focus on predicting the influence of Weibull modulus variation on the predicted tensile strength using Eq. (5).

Are the variations of the Weibull modulus m and the number of tested samples experimentally related?

One possible way to estimate the number of samples to be tested is to find a criterion that this number should respect. In this case, we will consider that the number of tested samples should lead to a good value of m . That is to say a value which variations due to sampling would not affect the prediction of the fibre tensile strength using Eq. (5). The sample number should also be as small as possible in order to avoid unnecessary mechanical testing. Our purpose in this part of the study will be to find a good relationship between the number of samples n and the coefficient of variation of m . This relation will allow us to determine an acceptable coefficient of variation, and determine an appropriate number of samples. This study focuses on the variation of the Weibull modulus m since the experimental variation of the tensile strength σ_1 (Eq. 5) will rarely be inferior to 10 %, even for high number of samples.

The effect of sample size on the Weibull modulus has already been studied by Van der Zwaag (1989) showing that a small sample size increases the risk to get a false value of the Weibull modulus. The works of Glandus and Boch (1984) on an alumina batch shows a similar trend. More recently, Thomason (2013) quickly studied the sample size effect on the Weibull parameters with a Monte Carlo simulation and came to the same conclusion.

The coefficient of variation of the Weibull modulus m was calculated using different methods (Fig. 8). The first CV is named experimental CV and it was obtained with the random selection of values previously presented for the choice of the best estimator. One relationship was proposed by Thoman et al. (1969) and corresponds to the Cramer-Rao lower bound for unbiased estimates: $CV = 0.78/n^{1/2}$. Another relationship was proposed by Ritter et al. (1981) as follows: $CV = 1/n^{1/2}$. Those relations were compared

to the experimental CV in order to observe which estimator could give the best fit.

It should be noted that an experimental fit of the data can be obtained: $CV = 0.80/n^{0.51}$. Experimental values are really in good agreement with the estimator $CV = 0.78/n^{1/2}$. From these results, it is possible to find an experimental relationship between CV and n using random selection of experimental values.

It is also possible to use an estimator. Since this study aims to find an easy way to determine the number of samples from the study of CV for high tenacity viscose, the formula $CV = 0.78/n^{1/2}$ will be used. Therefore, it is now needed to determine an acceptable coefficient of variation of m for the prediction of tensile strength values at really short gauge length.

A theoretical solution to minimize the variation of the predicted tensile strength

A quick study of the function described in Eq. (5) can be done when separating at least three kinds of situations: (i) $\frac{l_1}{l_2} \rightarrow 1$; (ii) $l_1 \gg l_2$ or $\frac{l_1}{l_2} \rightarrow +\infty$; and (iii) $l_2 \gg l_1$ or $\frac{l_1}{l_2} \rightarrow 0$. Those situations respectively imply: (i) The closer the values of l_1 and l_2 are, the smaller influence m and its variations will have; (ii) when $l_1 \gg l_2$, variations of σ_2 become more important as the value of m decreases and a limit value λ of m should exist. If $m > \lambda$, the variations of m will have a limited influence on the value of σ_2 . The value of λ depends of the acceptable error determined by the user, and also depends of l_1 and l_2 . λ can be determined relatively easily in a general case by plotting the value of m against σ_2 for some values of $\frac{l_1}{l_2}$. Situation (iii) is

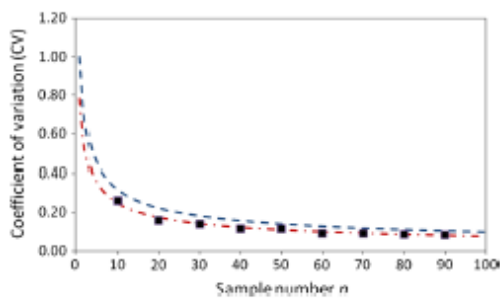


Fig. 8 Study of the coefficient of variation of m . Dashed line $CV = 1/\sqrt{n}$, solid with dashed line $CV = 0.78/\sqrt{n}$ and square experimental results after random selection (selection of the estimator previously presented, with estimator $P_i = \frac{i-0.5}{N}$)

not studied because we assume that there is not any interest in predicting the tensile strength for really high lengths.

In order to experimentally check those observations, the influence of the variations of m was calculated using two different relationships. The first one is obtained using Eq. (12):

$$\frac{\Delta\sigma_2}{\sigma_2} = \frac{\sigma_2 - \sigma_{2i}}{\sigma_{2i}} \quad (12)$$

where σ_{2i} is obtained with the experimental value of m and σ_2 is obtained using Eq. (5) with a modified m . The modified value of m was obtained using the relationship $CV = 0.78/n^{1/2}$ for $n = 20$. The main drawback with this formula is that m variations can lead to a higher or a lower value of m . If the value gets lower, and inferior to the limit value λ , variation will get more significant for this case than for the other. It means that this equation should be used for the calculation using a higher value of m ($m+ = m + CV \times m$) and a lower value ($m- = m - CV \times m$). When the difference between variation of σ_2 for $m+$ and $m-$ begins to get high for the number of studied samples, then the value of m is close to λ .

The second formula is the equation of σ_2 relative variation obtained when derivating Eq. (5) with m .

$$\frac{\Delta\sigma_2}{\sigma_2} = \frac{\Delta m}{m^2} \ln \frac{l_1}{l_2} \quad (13)$$

It can also be written as:

$$\frac{\Delta\sigma_2}{\sigma_2} = \frac{0.78}{m \times \sqrt{n}} \ln \frac{l_1}{l_2} \quad (14)$$

It appears from this approach that the relative variation of σ_2 will decrease as the value of m increases. It is also possible to limit the variation by increasing the number of tested samples.

Theoretical considerations previously described are represented with experimental results in Fig. 9 for 34 and 50 mm gauge lengths. The shape of the curves is the same for both Eqs. (12) and (14), and is coherent with the form of the function. Having the values of l_1 and l_2 as close as possible is an effective way to limit the influence of m variations. When the value of m is higher ($m = 15.6$ for 50 mm gauge length), the variations are lower. When the value of m is lower ($m = 11.2$ for 34 mm gauge length) the variations are higher.

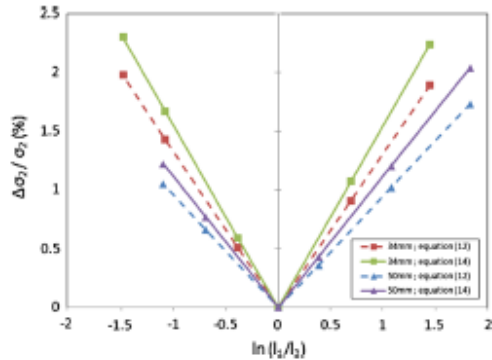


Fig. 9 Relative variation of σ_2 related to the variations of m against $\ln(l_1/l_2)$. Two types of data are represented, points are calculated using Eqs. (12) and (14), lines are drawn to help visual evaluation. Solid lines represent Eq. (14), dotted lines represent Eq. (12)

Differences between Eqs. (12) and (14) can be explained as follows. The curve calculated using Eq. (12) was obtained using the value of $m+$ for $n = 20$, leading to an overestimation of the m value. As stated in the study of the function $\sigma_2 = f(m)$, a higher value of m will lessen the effect of its variation on σ_2 . Equation (14) takes into account the variation of m , but it will lessen the influence of the m value. Equation (12) may be used for a safer estimation of m expected variations, since it will overestimate them when $m-$ is used. Equation (14) may give a general approximation.

Variation of tensile strength values can be calculated from m variations (Fig. 9). However, these theoretical considerations have to be compared with experimental results in order to check the validity of this approach. Next section will focus on the comparison between experimental calculations of σ_2 and theoretical expectations. The most evident theoretical

conclusion is that it is necessary to keep l_1 as close as experimentally possible to l_2 . However, our purpose is to determine a number of sample from the acceptable variations of m . To answer this problem, one should study each situation individually. An example will be developed in “An experimental way to determine an adequate number of samples to be tested” section.

Experimental verification of expected theoretical variations for high tenacity viscose

The main problem with Eq. (5) is the error it can generate on the results. It was shown by Pickering and Murray (1999) that an error up to 25 % can be found for carbon fibres. For cellulosic fibres, errors up to 9 % were found by Ganster et al. (2008). In order to determine the error in our study, and to find out if this error can be predicted with the knowledge of variations due to m , this equation was used to predict values at different gaugelengths (Table 3). The predicted value and the experimentally measured value were compared to obtain the error. As an example, with a given gaugelength of 17 mm, predicting the tensile strength for a 8 mm length will lead to an error of 6.7 %. With a given gaugelength of 50 mm, predicting the tensile strength for a 8 mm length will lead to an error of 4.1 %.

If we consider the previous conclusion, the best predictions should be obtained when values of l_1 and l_2 are the closest, and when the number of tested sample is higher. If we first consider the case of $l_1 = 34$ mm, where the number of samples is $n = 107$, it can be observed that the predicted values are not significantly better than for other lengths values. Then, if we study the situations where the values of l_1 and l_2 are close, again, the predicted values in these cases are not significantly better. Even when both favorable

Table 3 Prediction of tensile strength showing the differences between the experimental strength and the predicted strength

	Length (l_2) (mm)	Length (l_1)					
		8 mm	17 mm	34 mm	50 mm	100 mm	150 mm
8	8	–	6.7 %	0.6 %	4.1 %	2.4 %	3.6 %
17	17	7.3 %	–	6.6 %	2.9 %	9.9 %	11.1 %
34	34	4.0 %	4.7 %	–	4.3 %	0.6 %	0.9 %
50	50	3.9 %	3.0 %	3.5 %	–	6.9 %	8.3 %
100	100	2.8 %	5.7 %	0.9 %	5.0 %	–	0.3 %
150	150	7.1 %	2.8 %	1.1 %	3.8 %	0.3 %	–

Columns fixed length, lines length at which the tensile strength is calculated

conditions are obtained, $l_1 = 34$ mm (sample number of 107) and $l_2 = 17$ or 50 mm, the predicted values have an error close to the other values.

This leads us to think that errors do not only come from the variations of the Weibull modulus, but from other factors as well. The error may be explained by (i) a different repartition of flaws in the fibres, (ii) an imprecise experimental value (the error would not come from the predicted value but from the measured tensile strength). It should be noted that increasing the number of samples ($n = 107$ for 34 mm gauge length) does not lead to an improvement of the prediction in every situation.

In this experimental study, there was no correlation found between the influence of the variations of the Weibull modulus and the error presented in Table 3. However, the experimental error on the tensile strength was obtained during mechanical testing of the samples, and equal to: 8 % for 8, 17 and 50 mm gauge lengths, 10 % for 34 and 100 mm gauge lengths, and 12 % for 150 mm gauge length. Considering this error, in every case presented in Table 3, there is no difference higher than the experimental variation of the measured tensile strength. Thus, in every presented case, the predicted value is correct.

Assuming that the experimentally determined tensile strength standard deviation can not be controlled, study of the Weibull modulus variation is the only experimental way to determine an adequate sample number. Thus, m variations should not be neglected. Moreover many parameters influence the predicted value, it is better to reduce the number of possible variations.

An experimental way to determine an adequate number of samples to be tested

Figure 10 presents a way to determine an adapted number of samples based on the coefficient of variation of m , determined by using the formula $CV = 0.78/\sqrt{n}$. This figure describes an experimental example with the following data: the shortest measured gauge length l_1 is 8 mm, m value is 15.16 after a preliminary test on 20 samples. After a fragmentation test, the critical length l_2 is evaluated to 1 mm.

With these values and the formula $CV = 0.78/\sqrt{n}$, it is possible to know the error on σ_2 . For 20 samples, $CV = 0.17$, meaning that the variation on σ_2 is 2.94 %

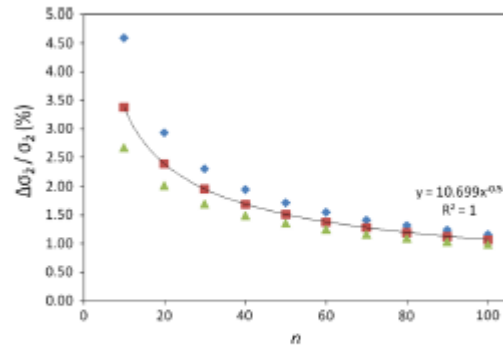


Fig. 10 Variation of σ_2 against the number of samples n . Diamond variation of σ_2 using Eq. (12) with $m-$, square variation of σ_2 using Eq. (12) and $m+$, triangle variation of σ_2 using Eq. (14). Data fitting was done for values calculated using Eq. (14)

for experimental formula with $m-$, 2.02 % for experimental formula with $m+$ and 2.39 % for the theoretical formula. It is up to the user to choose the number of samples according to Fig. 10. As the number of samples increases, it will have less and less influence on the variation of σ_2 . The fitting of the data can be done for each case, and help the user in making a decision on the number of samples to be tested. This does not mean that the error will be predicted with precision, but it means that the predicted value can not be experimentally more precise, assuming there is no effective way to control the experimental variation of σ_1 . In the presented case, a sample number of 30 or 50 would be a good compromise between expected error and time consuming experimentations.

Conclusion

In this study, the determination of the tensile strength of high tenacity viscose and its gauge length dependence was analysed using a Weibull distribution. It was first shown that a two parameters Weibull distribution can give a good representation of experimental datas. Secondly, the best estimator was chosen using a random selection of experimental values, and presented a good agreement with literature. The third part lead to a good relationship between the number of samples and the coefficient of variation of the Weibull modulus m . Then, the prediction of the tensile strength was studied in order

to evaluate the influence of m variations. It was shown that this question cannot be answered in a general way. However, this study leads us to think that it is possible to reduce the influence of m by choosing a testing gaugelength close the unknown length, if possible, or eventually by increasing the number of samples, but the effect will be limited. One important conclusion is that for high tenacity viscose, as long as the Weibull model is used to predict tensile strengths at short lengths, it is not needed to test high number of samples.

From this work, a general method can be used to experimentally check if it is necessary to test more samples or to reduce the tested gaugelength. First, a preliminary test can be done on 20 samples. The coefficient of variation of m can be deduced using the equation $CV = 0.78/\sqrt{n}$. The variation of σ_2 due to the variation of m can then be deduced using Eqs. (12) or (14). It has to be noted that variations caused by m are not the only reason for the variation of predicted tensile strength. However, the standard deviation of the measured tensile strength can not be precisely controlled. Therefore, the easiest way to control the error on the predicted value is to control the variations of m , assuming the values of l_1 and l_2 are chosen as close as experimentally possible. If m variations are proved to be negligible, then the error between the predicted and the true value is due to either the error on the tensile strength σ_1 or to an imprecise model. That is why, even with an optimized sample size and tested gaugelength, the predicted value should be used with care.

It would be interesting to apply the same method to glass or carbon fibres in order to check if a correlation can be found between the variations of predicted tensile strength and the experimental variations of the Weibull modulus.

Acknowledgments The authors acknowledge Carnot Institute "MICA" for financial funding. The authors would like to thank the French National Association of Research and Technology (ANRT) for funding the research through the Ph.D. Grant awarded to B.P. Revol. The authors would also like to thank the reviewers for their useful comments which helped in improving this work.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- Andersons J, Joffe R, Hojo M, Ochiai S (2002) Glass fibre strength distribution determined by common experimental methods. *Compos Sci Technol* 62:131–145. doi:10.1016/S0266-3538(01)00182-8
- Andersons J, Spämiņš E, Joffe R, Wallström L (2005) Strength distribution of elementary flax fibres. *Compos Sci Technol* 65:693–702. doi:10.1016/j.compscitech.2004.10.001
- Asloun EM, Donnet JB, Guilpain G et al (1989) On the estimation of the tensile strength of carbon fibres at short lengths. *J Mater Sci* 24:3504–3510
- Bergman B (1984) On the estimation of the Weibull modulus. *J Mater Sci Lett* 3:689–692
- Ganster J, Fink H-P, Uihlein K, Zimmerer B (2008) Cellulose man-made fibre reinforced polypropylene—correlations between fibre and composite properties. *Cellulose* 15:561–569. doi:10.1007/s10570-008-9204-x
- Gindl W, Reifferscheid M, Adusumalli RB et al (2008) Anisotropy of the modulus of elasticity in regenerated cellulose fibres related to molecular orientation. *Polymer* 49:792–799. doi:10.1016/j.polymer.2007.12.016
- Glandus JC, Boch P (1984) Uncertainty on the mean strength and Weibull's modulus of an alumina batch as a function of the number of samples. *J Mater Sci Lett* 3:74–76
- Graupner N, Herrmann AS, Müssig J (2009) Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: an overview about mechanical characteristics and application areas. *Compos Part Appl Sci Manuf* 40:810–821. doi:10.1016/j.compositesa.2009.04.003
- Gupta PK (1987) Combined effect of flaw distribution and diameter variation on the statistics of glass fiber strength. *J Am Ceram Soc* 70:486–492
- Joffe R, Andersons J, Spämiņš E (2009) Applicability of Weibull strength distribution for cellulose fibers with highly non-linear behaviour. In: ICCM 17, Edinburgh: 17th international conference on composite material. Edinburgh, UK. IOM communications, London
- Karlsson JO, Gatenholm P, Blachot J-F, Peguy A (1996) Improvement of adhesion between polyethylene and regenerated cellulose fibers by surface fibrillation. *Polym Compos* 17:300–304
- Kelly A, Macmillan NH (1986) *Strong solids*. Clarendon, Oxford
- Kelly A, Tyson WR (1965) Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum. *J Mech Phys Solids* 13:329–350
- Kulkarni AG, Satyanarayana KG, Rohatgi PK (1983) Weibull analysis of strengths of coir fibres. *Fibre Sci Technol* 19:59–76. doi:10.1016/0015-0568(83)90032-5
- Lara-Curzio E, Russ CM (1999) On the relationship between the parameters of the distributions of fiber diameters, breaking loads, and fiber strengths. *J Mater Sci Lett* 18:2041–2044
- Lorbach C, Him U, Kritzing J, Bauer W (2012) Automated 3D measurement of fiber cross section morphology in hand-sheets. *Nord Pulp Pap Res J* 27:264
- Northolt MG, Boerstool H, Maatman H et al (2001) The structure and properties of cellulose fibres spun from an anisotropic phosphoric acid solution. *Polymer* 42:8249–8264

Cellulose

- Petry MD, Mah T-I, Kerans RJ (1997) Validity of using average diameter for determination of tensile strength and Weibull modulus of ceramic filaments. *J Am Ceram Soc* 80:2741–2744
- Pickering KL, Murray TL (1999) Weak link scaling analysis of high-strength carbon fibre. *Compos Part Appl Sci Manuf* 30:1017–1021
- Ritter J, Bandyopadhyay N, Jakus K (1981) Statistical reproducibility of the dynamic and static fatigue experiments. *Bull Am Ceram Soc* 60:798–806
- Sullivan JD, Lauzon PH (1986) Experimental probability estimators for Weibull plots. *J Mater Sci Lett* 5:1245–1247
- Thomason JL (2013) On the application of Weibull analysis to experimentally determined single fibre strength distributions. *Compos Sci Technol* 77:74–80. doi:10.1016/j.compscitech.2013.01.009
- Thoman DR, Bain LJ, Antle CE (1969) Inferences on the parameters of the Weibull distribution. *Technometrics* 9:445–460
- Trustrum K, Jayatilaka ADS (1979) On estimating the Weibull modulus for a brittle material. *J Mater Sci* 14:1080–1084
- Van der Zwaag S (1989) The concept of filament strength and the Weibull modulus. *J Test Eval* 17:292–298
- Watson AS, Smith RL (1985) An examination of statistical theories for fibrous materials in the light of experimental data. *J Mater Sci* 20:3260–3270
- Weibull W (1939) A statistical theory of the strength of materials. *Ingenjörsvetenskapsakademiens Handlingar* 151:1–45
- Weibull W (1951) A statistical distribution function of wide applicability. *J Appl Mech* 18:293–297
- Xia ZP, Yu JY, Cheng LD et al (2009) Study on the breaking strength of jute fibres using modified Weibull distribution. *Compos Part Appl Sci Manuf* 40:54–59. doi:10.1016/j.compositesa.2008.10.001

Annexe 2 : Plan d'expérience

Dans le cas général, il est possible d'écrire le plan d'expérience selon une matrice factorielle complète. Le plan d'expérience décrit dans la thèse correspond au plan complet pour 4 facteurs A, B, C et D. Dans ce cas, le nombre d'expériences à effectuer est de 2^k , avec k le nombre de facteurs (Tableau A.26).

Tableau A.26 : Matrice factorielle complète du plan d'expérience

n°	Facteurs				Interaction	Réponse
	A	B	C	D	AB	Y
1	-	-	-	-	+	Y ₁
2	+	-	-	-	-	Y ₂
3	-	+	-	-	-	Y ₃
4	+	+	-	-	+	Y ₄
5	-	-	+	-	+	Y ₅
6	+	-	+	-	-	Y ₆
7	-	+	+	-	-	Y ₇
8	+	+	+	-	+	Y ₈
9	-	-	-	+	+	Y ₉
10	+	-	-	+	-	Y ₁₀
11	-	+	-	+	-	Y ₁₁
12	+	+	-	+	+	Y ₁₂
13	-	-	+	+	+	Y ₁₃
14	+	-	+	+	-	Y ₁₄
15	-	+	+	+	-	Y ₁₅
16	+	+	+	+	+	Y ₁₆
a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	A ₅	

Les niveaux des différents facteurs sont normalisés afin que la valeur minimale choisie soit égale à -1 et que la valeur maximale choisie soit égale à +1. Ainsi, l'ensemble des variations

du facteur étudié sont incluses dans l'intervalle $[-1 ; +1]$. Par exemple, dans le cas d'une concentration c (Équation A.35) :

$$c = \frac{C - C_0}{\Delta C} \quad \text{Équation A.35}$$

avec c la concentration normalisée, C la valeur de la concentration à normaliser, C_0 le milieu de l'intervalle du domaine d'étude et ΔC la moitié de la largeur du domaine d'étude. Les signes des interactions sont déterminés en multipliant les signes des facteurs intervenants. Dans le cas de l'interaction AB pour l'expérience 1 par exemple, le signe de AB est égal au signe de A (-1) multiplié par le signe de B (-1), donc +1.

Le coefficient a_0 se calcule comme la moyenne de toutes les réponses. Les autres coefficients a_i se calculent comme la moyenne des différentes réponses en y assignant le signe du niveau du facteur correspondant (Équation A.36).

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{n} \quad \text{Équation A.36}$$

Afin d'analyser la cohérence de ces coefficients, il est nécessaire de déterminer l'erreur expérimentale. Une méthode couramment employée est d'effectuer des expériences en fixant tous les facteurs au niveau 0 (Tableau A.27).

Tableau A.27: Réponses obtenues au niveau 0

Répétitions au niveau 0	
i	Réponse
1	Y_1
2	Y_2
3	Y_3
Moyenne	\hat{Y}_t
Ecart-type	Y_{ec}

Il est alors possible de déterminer S^2 , la variance expérimentale (Équation A.37).

$$\sigma^2 = S^2 = \frac{\sum(Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n - 1} \quad \text{Équation A.37}$$

avec Y_i la valeur expérimentale pour une répétition, \hat{Y}_i la valeur moyenne obtenue avec toutes les répétitions au niveau 0, n le nombre de répétitions et p le nombre de coefficients dans le modèle.

Il est alors possible de déterminer l'écart-type sur les coefficients $e. t (b_i)$ (Équation A.38).

$$e. t (b_i) = \sqrt{\frac{\sigma^2}{n}} \quad \text{Équation A.38}$$

avec σ^2 la variance expérimentale et n le nombre de coefficients dans le modèle.

En incluant l'erreur expérimentale, il est donc possible de représenter les coefficients b_i tels que (Équation A.39):

$$b_i = x \pm t_c * e. t (b_i) \quad \text{Équation A.39}$$

avec b_i la « vraie » valeur du coefficient, x la valeur du coefficient déterminée sans prendre l'erreur en compte, $e.t(b_i)$ l'écart type déterminé (Équation A.38). t_c est le coefficient de Student, dépendant du degré de liberté. Dans notre cas, le degré de liberté est égal à 0, on extrapole la valeur de t_c à 2 afin d'obtenir une estimation de l'erreur.

Les coefficients b_i peuvent donc désormais être comparés entre eux en considérant l'erreur expérimentale. Afin de vérifier que les coefficients sont significatifs, il est possible de calculer t_{obs} (Équation A.40).

$$t_{obs} = \frac{b_i}{e. t (b_i)} \quad \text{Équation A.40}$$

Si $t_{obs} \in [-t_c ; +t_c]$ alors le coefficient n'est pas significatif. Sinon, il est significatif.

Annexe 3 : Calcul de l'angle de contact des microgouttes

L'objectif est de déterminer l'angle de contact selon la théorie développée par Carroll [180], tel que (Équation A.41).

$$L = 2 [aF(\varphi, k) + nE(\varphi, k)] \quad \text{Équation A.41}$$

La résolution de cette équation implique la résolution d'intégrales elliptiques F du premier et E du second ordre. La méthode de résolution de ces intégrales est présentée dans les parties suivantes.

I. INTEGRALES ELLIPTIQUES

Une intégrale elliptique incomplète de premier ordre peut s'écrire sous la forme de Legendre (Équation A.42) :

$$F(\varphi, k) = \int_0^\varphi \frac{d\theta}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2(\theta)}} \quad \text{Équation A.42}$$

Avec k le module, et φ l'angle modulaire. Cette intégrale peut aussi s'écrire sous la forme de Carlson, qui sera plus intéressante pour une résolution numérique (Équation A.43).

$$R_f(x, y, z) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{\sqrt{(t+x)(t+y)(t+z)}} \quad \text{Équation A.43}$$

On peut alors écrire que (Équation A.44) :

$$F(\varphi, k) = (\sin \varphi) R_F(\cos^2 \varphi, 1 - k^2 \sin^2 \varphi, 1) \quad \text{Équation A.44}$$

Les facteurs x , y et z respectivement égaux à $\cos^2 \varphi$, $1 - k^2 \sin^2 \varphi$, 1 permettront la résolution numérique de l'intégrale puisqu'ils correspondront aux conditions initiales des itérations (cf. II.).

Une intégrale elliptique de second ordre peut elle aussi s'écrire sous la forme de Legendre (Équation A.45):

$$E(\varphi, k) = \int_0^\varphi \sqrt{1 - k^2 \sin^2(\theta)} d\theta \quad \text{Équation A.45}$$

Et de Carlson :

$$R_D(x, y, z) = \frac{3}{2} \int_0^\infty \sqrt{(t+x)} \sqrt{(t+y)} \sqrt{(t+z)} dt \quad \text{Équation A.46}$$

On peut alors écrire que :

$$E(\varphi, k) = (\sin \varphi) R_F(\cos^2 \varphi, 1 - k^2 \sin^2 \varphi, 1) - \frac{1}{3} k^2 (\sin \varphi)^3 R_D(\cos^2 \varphi, 1 - k^2 \sin^2 \varphi, 1) \quad \text{Équation A.47}$$

Les intégrales elliptiques de troisième ordre ne sont pas traitées, mais détaillées dans les travaux de Carlson [181,182].

II. RESOLUTION

Les intégrales elliptiques peuvent être résolues, ou tout du moins approchées, grâce à des méthodes numériques telles que les transformées de Gauss ou les séries infinies.

Les travaux de Carlson [182] proposent des algorithmes permettant de résoudre les intégrales elliptiques, impliquant la connaissance du module et de l'angle modulaire. L'intégrale elliptique du premier ordre peut alors être résolue telle que :

$$R_f(x_0, y_0, z_0) = \sqrt{\mu_n} \left[1 + \frac{1}{5} S_n^{(2)} + \frac{1}{7} S_n^{(3)} + \frac{1}{6} (S_n^{(2)})^2 S_n^{(3)} + r_n \right]$$

Avec :

$$\begin{aligned} \mu_n &= (x_n + y_n + z_n) / 3 & \lambda_n &= \sqrt{x_n y_n} + \sqrt{x_n z_n} + \sqrt{y_n z_n} \\ x_{n+1} &= (x_n + \lambda_n) / 4 & y_{n+1} &= (y_n + \lambda_n) / 4 & z_{n+1} &= (z_n + \lambda_n) / 4 \\ X_n &= 1 - \frac{x_n}{\mu_n} & Y_n &= 1 - \frac{y_n}{\mu_n} & Z_n &= 1 - \frac{z_n}{\mu_n} \end{aligned}$$

$$\varepsilon_n = \max\{|X_n|, |Y_n|, |Z_n|\} \quad S_n^{(m)} = (X_n^m + Y_n^m + Z_n^m) / 2m \text{ et } m = (2,3)$$

$$r_n \sim \frac{5}{26} (S_n^{(2)})^3 + \frac{3}{26} (S_n^{(3)})^2 \text{ quand } n \rightarrow \infty$$

Les valeurs de x_0, y_0, z_0 peuvent être calculées telles que :

$$x_0 = \cos^2 \varphi \quad y_0 = 1 - k^2 \sin^2 \varphi \quad z_0 = 1 \quad \text{D'après (Équation A.44)}$$

$$\text{Et } \varphi = \sin^{-1} \sqrt{\frac{n^2-1}{n^2-a^2}} \quad L = \frac{l}{x_1} ; n = \frac{x_2}{x_1} ; a = \frac{(x_1 \cos \theta - x_2)}{x_2 - x_1 \cos \theta} ; k = \sqrt{1 - \frac{a^2}{n^2}} \quad [180]$$

L'intégrale elliptique du second ordre peut être résolue de manière similaire selon un algorithme plus complexe détaillé pour calculer R_D dans la publication de Carlson [182]

Résumé

Des composites polyamide-6 renforcés fibres de verre obtenus par injection réactive ont été caractérisés afin de remplacer ces fibres synthétiques par des fibres biosourcées de viscose haute ténacité. La première étape a été l'étude physico-chimique des fibres et de la matrice polymère thermoplastique par des techniques multiples : DSC, ATG, essais mécaniques, FTIR, RMN et mesure d'angle de contact.

Afin d'améliorer l'interface entre la viscose haute ténacité et le polyamide-6, les fibres de viscose ont été fonctionnalisées en deux étapes. Premièrement, un traitement plasma oxygène a permis le nettoyage de la surface de ces fibres. Elles ont été ensuite fonctionnalisées par un agent de couplage silane. Une nouvelle méthode de dépôt de microgouttes de polymère sur les fibres a été développée, dans des conditions représentatives de l'injection réactive, afin de vérifier l'avantage d'un traitement de surface des fibres. Cette approche permet de déterminer la résistance au cisaillement interfacial entre les fibres et le polyamide-6, par déchaussement des microgouttes. Par la suite, des composites polyamide-6 renforcé viscose traitée ou non traitée ont été obtenus.

Abstract

Polyamide-6 / glass fibers composites were studied in order to replace glass fibers with high tenacity viscose as a reinforcement, using a reactive injection process. The first step was the physico-chemical characterization of fibers and matrix using different techniques such as: DSC, TGA, mechanical testing, FTIR, NMR and contact angle measurements.

In order to improve the interface between high tenacity viscose and polyamide-6, the viscose fibers were functionalized using a two-step method. First, oxygen plasma was applied as a cleaning process to remove impurities. Secondly, the fibers were functionalized using an aminosilane. A new deposition technique of polymer microdroplets onto fibers, in conditions similar to these of reactive injection process, was developed in order to confirm the advantages of the silane treatment. Moreover, a pull-out test of these microdroplets led to the determination of the interfacial shear strength between polyamide-6 and high tenacity viscose fibers. Then, polyamide-6 composites reinforced with high tenacity viscose were obtained.