



**HAL**  
open science

# Étude et optimisation des interfaces fibre-matrice polymère de composites structuraux à base thermoplastique

Yann Gabet

► **To cite this version:**

Yann Gabet. Étude et optimisation des interfaces fibre-matrice polymère de composites structuraux à base thermoplastique. Polymères. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1244 . tel-02073608

**HAL Id: tel-02073608**

**<https://theses.hal.science/tel-02073608>**

Submitted on 20 Mar 2019

**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.



N°d'ordre NNT : 2018LYSE1244

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein de  
**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale** : Matériaux ED34

**Spécialité de doctorat** : Matériaux polymères et composites

**Discipline** : Physique-Chimie

Soutenue publiquement le 16/11/2018, par :

**Yann Gabet**

---

# **Etude et optimisation des interfaces fibre-matrice polymère de composites structuraux à base thermoplastique**

---

Devant le jury composé de :

BERGERET Anne	Professeure	Mines d'Alès	Rapporteuse
BREARD Joël	Professeur	Université du Havre	Rapporteur
CASSAGNAU Philippe	Professeur	Université Lyon 1	Examineur
ORANGE Gilles	Ingénieur de recherche	Solvay	Examineur
ESPUCHE Eliane	Professeure	Université Lyon 1	Directrice de thèse
AL AKHRASS Samer	Maître de conférences	Université Lyon 1	Co-directeur de thèse
GAIN Olivier	Ingénieur de recherche	Université Lyon 1	Co-directeur de thèse



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	M. le Professeur Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directeur Général des Services	M. Alain HELLEU

## *COMPOSANTES SANTE*

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

## *COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE*

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y. VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E. PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE



A ceux qui ont pris part à cette aventure...  
et qui l'ont rendue possible

*It's dangerous to go alone!*



# Remerciements

---

Vous qui lisez ce mémoire, sachez que la réalisation de ce qui suit n'aurait en aucun cas été possible sans la participation de l'ensemble des personnes citées ci-dessous, voire plus.

Je souhaite dans un premier temps remercier ma directrice de thèse, Eliane. Merci pour ta disponibilité, ta confiance et ton encadrement exemplaire. Merci aussi à mes deux autres encadrants, Olivier et Samer. Olivier, tu m'as beaucoup aidé dans mon travail quotidien. Ton humour, ta sympathie et ta disponibilité n'ont jamais été de trop pour m'aider à avancer. Samer, tu m'as apporté tes connaissances dans le domaine des interfaces et je t'en remercie. Enfin, merci à Gilles qui m'a encadré chez Solvay et qui est à l'origine du projet. Merci pour tout ce que tu m'as appris, tes encouragements et ta sympathie. Ce fut un réel soulagement de me sentir soutenu et encadré par une équipe aussi intéressante et compétente.

Je souhaite ensuite remercier les membres du jury, qui ont accepté de juger de mon (notre) travail et quelque part d'y apporter leur pierre. Merci aux professeurs Anne Bergeret des Mines d'Alès et Joël Bréard de l'Université du Havre d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ces travaux, ainsi qu'à Philippe Cassagnau d'avoir accepté de prendre part au jury.

Ensuite, je souhaite remercier les directeurs de l'IMP Eliane Espuche, Thierry Delair et Philippe Cassagnau, pour avoir permis la réalisation de ce travail dans de bonnes conditions au sein du laboratoire IMP. Merci à Eric Larrey, directeur d'IDEEL, pour m'avoir accueilli au sein d'IDEEL lors de ma première année de thèse, ainsi qu'à Sylvain Chaumard et toutes les personnes que j'ai pu rencontrer lors de mon année passée avec IDEEL. Merci aussi à Jean-Marc Pujol chez Solvay d'avoir permis de continuer la thèse avec Solvay par la suite.

Merci à tous ceux que j'ai croisés lors de mes passages à la plateforme Axel'One PMI et tout particulièrement à Christiane, Olivier G, Olivier B et Didier pour leur sympathie et leur aide lors de mes passages, ainsi que les doctorants et stagiaires que j'ai côtoyés à PMI.

Merci aux collègues et amis de l'IMP@INSA, permanents et étudiants, que j'ai eu la chance de rencontrer lors de ma thèse, et plus particulièrement à ceux que j'ai côtoyé régulièrement ou qui m'ont aidé ponctuellement dans mon travail, à savoir Camille, Thibaut, Quentin, Johanna, Baptiste, Amel, David ainsi que Guilhem et Frédéric.

Un grand merci à l'équipe de l'IMP@Lyon1, et plus particulièrement à Pierre, Gisèle, Véronique, Irina, Laurent C, Agnès, Valentin, Florian, Eric, Matthieu, Fabrice, Catherine, Flavien, Sylvie, Sabine, Nathalie, Guillaume, Thierry et Noëllie, que ce soit pour l'aide précieuse que vous m'avez apportée à un moment de ma thèse, pour les discussions amicales et/ou professionnelles que nous avons eues ou tout simplement pour vos sourires qui ne rendent les journées que plus agréables.



Merci aux très nombreux collègues thésards et autres post-doc ou stagiaires de l'IMP@Lyon1 que j'ai croisés durant cette très longue période. Je pense en particulier à (dans le désordre) Marine, Quanyi, Afef, Maikeul, Soline, Flo, Anatole, Jim, Nico, Gôt, Gui, Imed, Fab, Cyrille, Marjo, Marga, Thibaud, Manue, Alice, Bastien, M-C, Baptiste, Antoine L, Dark Pierre, Renaud, Amani, Dim, Mathilde, Anaïs, Christoche, Jiji, Amira, Pierre, Thomas, Bryan, Maxime, Mamoudou, Antoine J, Lolo, Mona, Anthony, Mo, Oriane, Clémence, Benjamin, Manon, Iurii, Oleksii, Loïc, Xiao, Paula, Noémie, Luisa, Laura, Clément, Chloé, Hubert, Thibaut...

Au passage, j'en profite pour remercier Thibaut Brunel de chez Verre Equipements pour sa sympathie et son aide ainsi que Frédéric VanHoof et Xavier Drooghaag de chez 3B pour les très bons moments partagés aux Diablerets et pour les échanges qui m'ont énormément aidé pour avancer. Merci à l'atelier méca de l'Université Lyon1 pour les nombreuses pièces fabriquées sur mesure et enfin merci à Gilles le Moigne et à Michelman de nous avoir aidés sur le projet en fournissant leurs produits.

Merci à mes vieux copains, Matthias, Manu, Nizar, Thibault, Nico Gavant, Momo, Alex Boni, Isa et John. A ceux de la bande à Jojo : Ludivine Berthouloux (si vous ne connaissez pas, allez voir, elle fait de superbes dessins animés), Joris, Coline, Pierre, Steven, Marion, Yow (petite pub pour Juicy Beast), Didier, Bruno, Léon, Mini Ju, Koko, Miouk, Shad, Cora, Micka, Anais, Deline, Steph, Debbie, Cora, Séverine, Estelle et ceux qui ont gravité autour. Merci aux copains de prépa et aux déglingos : Cyril, Ponsard, Barge, Loïc, Clem, Vivi, Darnis, Manon, Tiftouf, Etienne, Hugo, Lucile, Ugo, Maud, Robinou et Julia (félicitations !!!!!). Viennent ensuite les CPEens : Philippot, Lau, Yannick, Mathilde, Mickouze, Cez, Dédé, Ju, PQ, Nico, Audrey, Nathou, Gigi, Dounia, Gwen... Merci aux amis que j'ai croisés au détour d'un stage d'un verre, d'un congrès, d'un terrain : Cédric, John, Thomas, Yoann, Aude, Phil, Gaëlle, mes amis du PJAB à l'UdeM, les footeux de MyGo, les footeux de l'ALSIP, les amis d'aventures à Montréal, à Lyon et partout ailleurs. Merci aux gars de TGT, Gus, Ben et à ceux qu'on a rencontrés pendant cette aventure musicale qui nous a menés vers les sommets de la scène internationale... Nineless, Discent, Revival, TWAYM, Punch In, ZbandZai et tous les autres.

Puis, j'ai une pensée pour tous ceux que j'ai pu oublier durant la rédaction de cette liste...

Pour terminer, merci à toute ma grande famille (que je résumerai ainsi pour ne pas avoir à écrire deux pages de plus), et plus particulièrement à mes parents, mes sœurs et Mel. Merci de m'avoir supporté, soutenu, aidé, suivi, pendant cette thèse et les années qui ont précédé.

*Je rajoute un petit dernier merci à mon compte Spotify, qui m'a suivi de très près, au bureau, au labo, à l'appart', en soirées, en voiture et ailleurs, et sans qui je n'aurai pas survécu pendant ces années qui, quoi qu'il en soit, auront été **rock'n'roll** !*

Bonne lecture.



# Abstract

---

## **Analysis and optimisation of fibre-matrix interface in thermoplastic polymer based composites**

This work is devoted to the study and optimisation of glass/PA 6-6 interfacial properties for the conception of structural composite materials. A method to clean and reactivate glass surface was first developed. It allowed us to work with glass fibres and model substrates (glass plates), aiming to get controlled surfaces before the application of new coatings. Controlling the interface between the reinforcement and the matrix requires the optimisation of the sizing, which is mainly composed of film formers and coupling agents. This study consisted in the characterisation of thermal, mechanical and surface properties of the new coatings applied to the glass substrates. Different film former bases, selected for their compatibility with the processing conditions of PA 6-6, and two usual coupling agents were studied. This work allowed to identify different parameters that play a role in the improvement of interfacial properties. By working with a wide range of film formers, we could show that the use of a film former with close chemical composition from the matrix allows to reach better interfacial properties. Increasing the surface roughness of coatings also participates in this improvement. The grafting of coupling agents was more efficient after 150°C thermal treatment than 110°C, and a synergistic effect was obtained by their association to a film former. The use of film formers with high thermal resistance provided very interesting interfacial properties, also improved, for some, by the addition of silica nanoparticles. Finally, DCB mode I mechanical test was adapted to our system, allowing to estimate the fracture toughness of the glass/PA 6-6 interface which is a complementary result to the estimation of the adhesion force measured by pull-off and pull-out tests.

**Key words:** Glass fibres, Thermoplastics, PA 6-6, Interface, Interphase, Sizing, Mechanical properties, Surface characterisation, Physicochemical characterisation

# Résumé

---

## **Étude et optimisation des interfaces fibre-matrice polymère de composites structuraux à base thermoplastique**

Ces travaux de thèse portent sur l'étude et l'optimisation des propriétés interfaciales verre/PA 6-6 pour la conception de matériaux composites de structure. Une méthode visant à nettoyer et réactiver la surface du verre a dans un premier temps été développée. Elle permet de travailler avec des substrats de type fibres ou substrats modèles (plaques de verre) et d'obtenir des surfaces « contrôlées » avant l'application de nouveaux revêtements. La maîtrise de l'interface entre renfort et matrice nécessite l'optimisation de l'ensimage, dont les principaux constituants sont des agents filmogènes et des agents de couplage. Au cours de ce travail, nous avons donc étudié les propriétés thermiques, mécaniques et de surface des nouveaux revêtements appliqués sur les substrats de verre. Différents agents filmogènes, sélectionnés pour être compatibles avec les conditions de mise en œuvre du PA 6-6, ainsi que deux agents de couplages usuels ont été étudiés. Par le choix d'une large gamme de familles d'agents filmogènes, nous avons montré que l'utilisation d'un agent filmogène de composition chimique proche de celle de la matrice permet d'atteindre de meilleures propriétés interfaciales. L'augmentation de la rugosité de surface du revêtement contribue également à cette amélioration. Le greffage des agents de couplage sur le verre s'est révélé bien plus efficace avec un traitement thermique à 150°C qu'à 110°C et un effet de synergie a pu être observé lors de leur association avec un agent filmogène. L'utilisation d'agents filmogènes à haute résistance thermique a permis d'obtenir des propriétés interfaciales très intéressantes, renforcées pour certains systèmes par l'ajout de nanoparticules. Enfin, afin d'accéder à une estimation de la ténacité de l'interface, un test de DCB en mode I a été adapté à notre problématique. Les résultats obtenus ont été complémentaires à ceux obtenus par les tests du plot et de la microgoutte.

***Mots clés: Fibre de verre, Thermoplastique, PA 6-6, Interface, Interphase, Ensimage, Propriétés mécaniques, Caractérisation physico-chimique et de surface***

### **Intitulé et adresse du laboratoire :**

Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR CNRS 5223

Université de Lyon – Université Lyon 1

Bâtiment Polytech'Lyon

15 boulevard Latarjet

69622 VILLEURBANNE

Discipline : *Physique-Chimie*



# Table des matières

---

Introduction.....	1
Références - Introduction.....	4
Chapitre I – Bibliographie .....	7
I. Introduction.....	9
II. Généralités sur les matériaux composites .....	9
III. Renfort et matrice .....	10
III.1. Renfort.....	10
III.1.1. Introduction aux renforts .....	10
III.1.2. Constitution, fabrication et propriétés de la fibre de verre.....	10
III.2. Matrice.....	14
III.2.1. Introduction sur les matrices.....	14
III.2.2. Les polyamides .....	15
III.2.3. Le polyamide 6-6 .....	16
IV. Généralités sur l’interface et théories de l’adhésion.....	18
IV.1. Introduction.....	18
IV.2. Théories de l’adhésion, mouillabilité et énergie de surface .....	18
V. Ensimages.....	21
V.1. Formulation classique d’ensimage.....	22
V.1.1. Généralités .....	22
V.1.2. Agents de couplage .....	25
V.1.2.1. Présentation .....	25
V.1.2.2. Mécanisme et méthodes de greffage .....	26
V.1.2.3. Alcoxysilanes classiquement utilisés dans les ensimages.....	28
V.1.2.4. Structure du réseau alcoxysilane à la surface du verre .....	29
V.1.2.5. Propriétés physico-chimiques des surfaces greffées.....	32
V.1.2.6. Conclusion .....	34

V.1.3. Agents filmogènes .....	34
V.1.4. Conclusion .....	36
V.2. Nouvelles tendances d'ensimages .....	37
V.2.1. Utilisation d'agents filmogènes thermostables .....	37
V.2.2. Utilisation de nanoparticules .....	38
V.2.3. Conclusion .....	40
VI. Caractérisation mécanique de l'interphase .....	40
VI.1. Tests sur substrats modèles .....	40
VI.1.1. Test du plot.....	41
VI.1.2. Test de peeling à 90° .....	42
VI.1.3. Test DCB .....	43
VI.2. Tests sur monofilaments de verre.....	45
VI.2.1. Pull-out .....	45
VI.2.2. Microgoutte.....	47
VI.2.3. Fragmentation .....	49
VI.3. Conclusion sur les tests mécaniques.....	50
VII. Conclusion .....	51
Références .....	53
Chapitre II - Matériel et méthodes .....	67
I. Introduction .....	69
II. Matériaux.....	69
II.1. Les substrats et fibres de verre .....	69
II.1.1. Présentation des matériaux .....	69
II.1.2. Méthode de préparation du verre .....	69
II.1.2.1. Introduction .....	69
II.1.2.2. Traitement de référence .....	70
II.1.2.3. Nettoyage .....	71
II.1.2.4. Activation.....	72
II.1.2.5. Conclusion .....	73

II.2. Matrice polymère .....	73
II.3. Agents de couplage .....	74
II.4. Agents filmogènes .....	74
II.4.1. Présentation .....	74
II.4.2. Stabilité des agents filmogènes vis-à-vis du pH et de l'ajout d'agents de couplage .....	75
II.5. Nanoparticules.....	76
III. Méthodes d'analyse .....	76
III.1. Analyses physico-chimiques et thermiques .....	76
III.1.1. Mesure de pH .....	76
III.1.2. Analyse infrarouge.....	77
III.1.3. Analyses thermiques .....	77
III.1.3.1. Analyse thermogravimétrique.....	77
III.1.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage.....	78
III.1.4. Analyse de surface.....	79
III.1.4.1. Profilométrie.....	79
III.1.4.2. AFM.....	80
III.1.4.3. Détermination des angles de contact et énergies de surface à température ambiante.....	80
III.1.4.4. Angle de contact du PA 6-6 fondu.....	80
III.1.4.5. Microscopie .....	81
III.2. Tests mécaniques .....	81
III.2.1. Test du plot (pull-off).....	82
III.2.2. Test de la microgoutte.....	83
III.2.3. DCB .....	84
IV. Conclusion .....	87
Références .....	88
Chapitre III - Étude comparative de différents agents filmogènes de type PU, Ep et copo PA.....	91
I. Abstract.....	93



II. Introduction .....	94
III. Experimental section .....	95
III.1. Materials .....	95
III.2. Preparation of reference and coated substrates .....	95
III.2.1. Reference glass substrates preparation .....	95
III.2.2. Glass substrates coating .....	96
III.3. Characterisation .....	96
III.3.1. Thermal characterisation of the matrix and film formers.....	96
III.3.2. Surface analysis .....	96
III.3.3. Adhesion tests .....	97
IV. Results .....	97
IV.1. Thermal analysis of the matrix and film former products .....	97
IV.2. Glass substrate characterisation .....	98
IV.2.1. Reference substrates.....	98
IV.2.2. Dip-coated glass substrates.....	100
IV.2.2.1. Coated glass slides characterisation .....	100
IV.2.2.2. Coated glass fibres characterisation .....	103
IV.3. Impact of the sizing nature on PA 6-6/glass adhesion properties .....	104
IV.3.1. Pull-off test .....	104
IV.3.2. Microdroplet testing (pull-out) .....	105
V. Discussion .....	106
VI. Conclusion .....	107
Références .....	108
Chapitre IV - Étude de l'influence d'agents de couplage, seuls et associés à cPA .....	113
I. Introduction .....	115
II. Influence of copolyamide film-former and alkoxy silane association on the surface and adhesion properties of PA 6-6/glass .....	116
II.1. Abstract.....	116
II.2. Introduction .....	117

II.3. Experimental section .....	118
II.3.1. Materials .....	118
II.3.2. Preparation of surface modified substrates .....	118
II.3.3. Characterisation .....	118
II.3.3.1. Thermal characterisation .....	118
II.3.3.2. Surface analysis .....	119
II.3.3.3. Adhesion tests .....	119
II.4. Results.....	119
II.4.1. Surface characterisation of the different coatings.....	120
II.4.2. Adhesion properties .....	126
II.4. Conclusion .....	127
III. Transposition sur fibres et influence de l'extrait sec .....	128
III.1. Influence du traitement alcoxysilane sur la fibre de verre .....	116
III.2. Influence de la diminution de l'extrait sec à 5% .....	131
III.2.1. Caractérisation de surface des substrats .....	131
III.2.2. Influence de l'extrait sec sur les propriétés d'adhésion et discussion .....	133
IV. Conclusion .....	135
Références .....	137

Chapitre V - Nouvelles voies d'amélioration de l'interface PA 6-6/verre et mise au point d'un test de DCB en mode I.....	141
I. Introduction.....	143
II. Étude d'agents filmogènes thermostables.....	143
II.1. Positionnement et rappels bibliographiques .....	143
II.2. Systèmes étudiés .....	144
II.3. Caractérisation thermique et chimique des formulations .....	145
II.4. Caractérisation de surface des revêtements.....	153
II.5. Influence de l'agent filmogène sur les propriétés interfaciales verre/PA 6-6 ...	158
II.6. Conclusion .....	160
III. Etude de l'ajout de nanoparticules .....	162

III.1. Rappels bibliographiques .....	162
III.2. Systèmes étudiés .....	163
III.3. Caractérisation de surface des revêtements.....	163
III.4. Influence de l'ajout de nanoparticules sur les propriétés interfaciales verre/PA 6-6 et discussion .....	167
III.5. Conclusion .....	168
IV. Mise en place d'un test mécanique de type DCB en mode I .....	169
IV.1. Introduction.....	169
IV.2. Méthodologie et systèmes étudiés .....	170
IV.2.1. Systèmes.....	170
IV.2.2. Méthode de revêtement des substrats de verre .....	171
IV.2.3. Méthode de réalisation des assemblages.....	171
IV.2.4. Méthode d'analyse des éprouvettes .....	172
IV.3. Résultats .....	173
IV.3.1. Etude des résultats de DCB .....	173
IV.3.2. Comparaison avec les résultats de pull-off et pull-out .....	177
IV.4. Conclusion .....	178
V. Conclusion .....	180
Références .....	181
Conclusions et perspectives .....	185





# Introduction

De plus en plus soumis aux contraintes réglementaires, économiques et environnementales, les constructeurs automobiles se trouvent aujourd'hui confrontés à une question de taille : « Quelle solution économiquement viable permettrait d'alléger les véhicules afin de réduire leur consommation et donc leurs émissions polluantes ? ». En effet, conformément à la proposition de modification des règlements applicables, validée par le Conseil de l'Union Européenne le 7 mars 2014, les véhicules neufs vendus dans l'Union Européenne à partir de 2020 devront émettre moins de 95 g de CO<sub>2</sub>/km sous peine de sanctions financières [1]. L'évolution est sur la bonne voie depuis quelques années, avec des baisses de 4 à 8 g de CO<sub>2</sub>/km chaque année entre 2007 et 2015, mais a eu tendance à ralentir ces dernières années (-1 g de CO<sub>2</sub>/km de 2015 à 2017), rendant l'effort nécessaire d'ici à 2020 encore plus important (Figure 1).

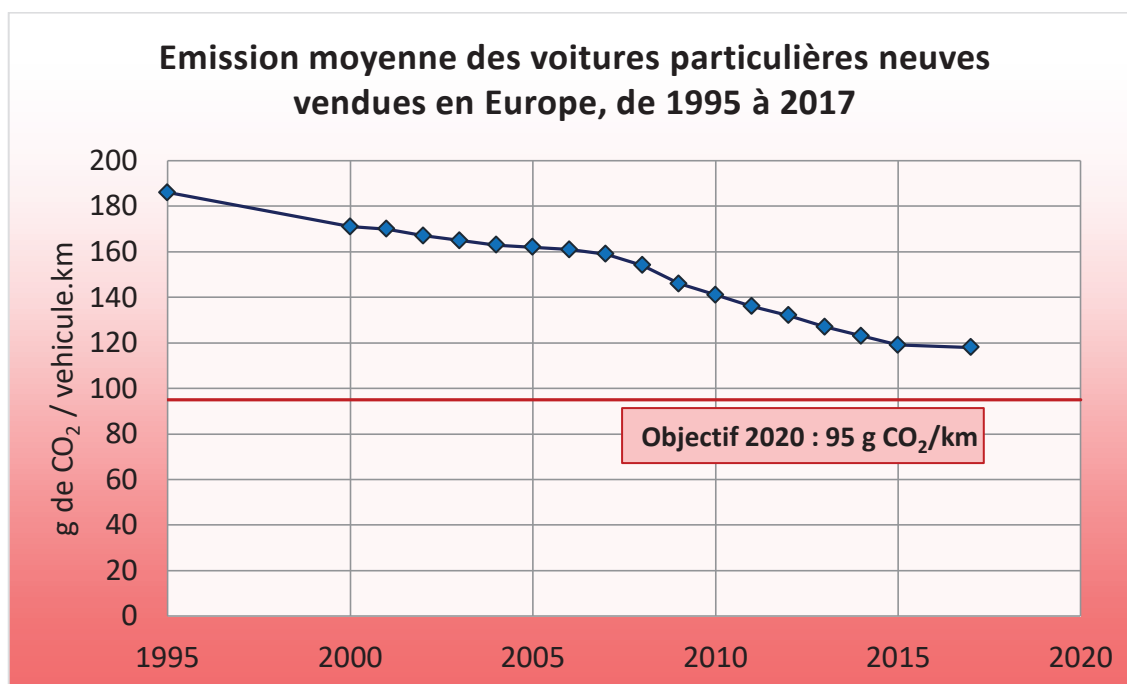


Figure 1 - Evolution des émissions de CO<sub>2</sub> des voitures particulières neuves vendues en France de 1995 à 2017 et objectif pour 2020 – Adapté à partir des données du CCFA et de l'EEA [2–4]

Le secteur automobile est représentatif de la demande industrielle actuelle d'avoir des matériaux de structure légers, économiques, durables et écologiques. Dans ce contexte, les matériaux composites à matrice polymère thermoplastique ont tous les atouts pour représenter le matériau idéal, mais d'importants défis restent à relever. En effet, on attendra d'eux qu'ils permettent des temps de production de l'ordre de quelques minutes tout en ayant un rapport performance/coût compétitif, sans oublier la nécessité pour les constructeurs de réorganiser les lignes de production, d'adapter les procédés de mise en

forme des pièces, de revoir les techniques d'assemblage et de prendre en compte le recyclage. Concernant le renfort, la fibre de verre reste le choix préférentiel puisque, grâce à son rapport qualité-prix très intéressant, elle est utilisée dans la grande majorité de la production mondiale de composites.

Il est cependant reconnu que la maîtrise de l'interface entre la fibre et la matrice thermoplastique est un problème majeur, notamment dans la conception de composites à renfort continu destinés à la réalisation de pièces de structure. En effet, les ensimages de fibre de verre ont dans un premier temps été développés pour une utilisation avec les matrices thermodurcissables et ne sont pas adaptés aux matrices thermoplastiques, puisque celles-ci présentent en général une très faible voire aucune réactivité chimique et sont parfois mises en œuvre à des températures élevées. Si des études se développent depuis quelques années autour de cette thématique, on peut néanmoins remarquer que le nombre de publications concernant l'étude des interfaces entre renfort continu de fibre de verre et matrice thermoplastique reste faible avec seulement quelques publications annuelles, l'essentiel des développements concernant les ensimages pour matrice thermoplastiques étant essentiellement dédiés aux fibres courtes. Il s'avère donc nécessaire aujourd'hui de trouver des solutions efficaces permettant d'améliorer les propriétés interfaciales entre renforts continus et matrices thermoplastiques afin que ces matériaux puissent atteindre des propriétés mécaniques élevées.

Le récent développement de grades de polyamide 6-6 à basse viscosité, ainsi qu'entre autres les qualités mécaniques et thermiques de ce polymère, en font une matrice adaptée au développement de matériaux composites à propriétés de structure. Le but de ce travail de thèse, réalisé dans le cadre d'un partenariat entre Solvay et le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP – UMR CNRS 5223), consiste à identifier et caractériser les paramètres pouvant avoir une influence sur les propriétés interfaciales afin de mieux les comprendre et de les maîtriser. Ceci dans le but d'optimiser les propriétés mécaniques de l'interface verre/polyamide 6-6 dans les matériaux composites, en recherchant un compromis entre l'adhérence et la ténacité de l'interphase. En effet, les ensimages utilisés à l'interface entre le verre et la matrice sont des formulations complexes, composées principalement d'agents filmogènes et d'agents de couplages. Peu d'études ont consisté à étudier l'impact de ces constituants séparément puis en association, ce qui sera notre premier objectif. Différents agents filmogènes et agents de couplage usuels seront initialement choisis afin de caractériser leurs influences mécanique et physico-chimique. Puis l'utilisation d'agents filmogènes à plus haute résistance thermique, ainsi que la contribution apportée par l'ajout de nanoparticules dans l'ensimage, seront étudiées. Nous chercherons notamment à identifier des formulations en adéquation avec le procédé de mise en œuvre des composites verre/polyamide 6-6 et présentant des intérêts pour les applications visées.

Ce manuscrit sera organisé de la manière suivante :

- Le **Chapitre I** fera état de la bibliographie existante sur le sujet, présentant dans un premier temps quelques généralités sur les matériaux composites ainsi qu'une description plus détaillée des fibres de verre et du polyamide 6-6 qui seront les éléments de base de cette thèse. Les principaux mécanismes mis en jeu aux interfaces ainsi que la composition des ensimages usuels et le rôle de leurs différents constituants seront introduits. Enfin, une description de plusieurs méthodes permettant de caractériser l'adhérence entre un substrat et une matrice polymère sera exposée.

- Les matériaux (renfort, matrice, composants d'ensimages) ainsi que les méthodes de caractérisation (de surface, physico-chimiques et mécaniques) utilisés dans cette thèse seront présentés en détail dans le **Chapitre II**. La méthode de préparation des substrats de verre, mise au point au cours de ces travaux, permettant d'éliminer la majorité de l'ensimage des tissus de verre industriels et utilisée afin d'avoir des surfaces reproductibles et maîtrisées préalablement à l'application de nouvelles solutions d'ensimage, sera aussi présentée dans ce chapitre.

- Le **Chapitre III** présentera dans un premier temps la caractérisation physico-chimique des surfaces de verre références préparées. L'étude de l'influence de trois types d'agents filmogènes sur les propriétés de surface des substrats ainsi que sur les propriétés interfaciales vis à vis de la matrice polyamide 6-6 constituera le cœur de ce chapitre. Ainsi, un agent usuel, de type copolymère polyamide, sera étudié pour sa proximité chimique avec la matrice et sera comparé à des agents de type polyuréthane et époxy, choisis pour leur utilisation classique dans le domaine des composites. Cette étude permettra de dégager le choix d'un agent filmogène, le copolymère polyamide, présentant d'intéressantes propriétés interfaciales.

- Les conditions de greffage d'agents de couplage de type alcoxy-silanes sur le verre seront étudiées dans le **Chapitre IV**. Leur influence sur les propriétés physico-chimique de la surface du verre et sur l'adhérence avec le polyamide 6-6 sera aussi observée, dans un premier temps seuls, puis en association avec l'agent filmogène sélectionné dans le chapitre précédent. Ces résultats permettront de mettre en avant les potentiels effets de synergie entre les constituants et les facteurs gouvernants.

- Pour terminer, le **Chapitre V** sera divisé en trois parties. En premier lieu, nous étudierons l'influence de l'utilisation d'agents filmogènes à haute stabilité thermique, en référence aux conditions de mise en œuvre utilisées pour les composites à matrice polyamide 6-6. Ces résultats seront comparés à ceux obtenus avec l'agent filmogène copolymère polyamide, sélectionné dans le Chapitre III. L'influence de l'ajout de nanoparticules de silice dans les formulations d'ensimage sur les propriétés de surface des revêtements ainsi que sur les propriétés interfaciales vis-à-vis de la matrice polyamide 6-6 sera ensuite étudiée. Enfin la troisième partie présentera la mise au point d'un test



## *Introduction*

mécanique de DCB en mode I, adapté à notre problématique, ainsi que les résultats obtenus permettant d'évaluer la ténacité de l'interphase.

Une conclusion générale reprendra les principaux résultats issus de ces travaux et des perspectives seront présentées.

# Références - Introduction

---

- [1] European Commission, Reducing CO2 emissions from passenger cars, (n.d.). [https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/cars\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/cars_en) (accessed November 29, 2017).
- [2] Average carbon dioxide emissions from new passenger cars, (2017). [https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/average-emissions-for-new-cars-3#tab-chart\\_1](https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/average-emissions-for-new-cars-3#tab-chart_1) (accessed August 21, 2018).
- [3] No improvements on average CO2 emissions from new cars in 2017, (2018). <https://www.eea.europa.eu/highlights/no-improvements-on-average-co2> (accessed August 21, 2018).
- [4] The french automotive industry - Analysis & Statistics 2016, Comité des Constructeurs Français d'Automobiles, 2016. [http://ccfa.fr/wp-content/uploads/2016/09/pdf\\_ccfa-en-web.pdf](http://ccfa.fr/wp-content/uploads/2016/09/pdf_ccfa-en-web.pdf) (accessed August 21, 2018).



# **Chapitre I - Bibliographie**

---



## I. Introduction

Dans ce chapitre consacré à l'état de l'art, nous nous attacherons à définir en premier lieu en quoi consiste un matériau composite, avant de décrire les principales caractéristiques des composants ayant un intérêt pour ce travail, à savoir la fibre de verre et le polyamide 6-6 (PA 6-6). Ensuite, les problématiques générales liées au contrôle de l'interface/interphase entre la fibre et la matrice seront exposées. Dans ce cadre, nous présenterons tout d'abord une synthèse bibliographique générale concernant les ensimages, leurs rôles et leurs compositions, avant d'aborder plus spécifiquement les composites à matrice thermoplastique et de présenter les tendances récentes dans ce domaine. Enfin, différentes méthodes de caractérisation mécanique de l'interface seront détaillées en mettant en avant leurs intérêts respectifs et leur complémentarité. L'objectif global est ici de mieux appréhender les facteurs clés et les verrous à lever pour nous permettre de mieux comprendre les mécanismes d'adhérence à l'interface entre la fibre de verre et la matrice polyamide 6-6 afin de proposer, dans la suite de ces travaux, des solutions visant à améliorer cette dernière.

## II. Généralités sur les matériaux composites

Un matériau composite est un assemblage constitué au minimum de deux phases, appelées respectivement renfort et matrice. Il est aussi possible, selon les circonstances, d'y trouver des charges et/ou additifs supplémentaires. Le matériau obtenu suite à l'assemblage de ces constituants a pour intérêt de présenter des propriétés supérieures à celles des phases prises séparément. En effet le renfort a pour rôle d'assurer une tenue mécanique aux efforts tandis que la matrice permet de maintenir la cohésion entre les divers éléments (fibres, charges, etc.). Pour permettre un transfert des contraintes entre les phases, le renfort et la matrice doivent être intimement liés. Ce transfert se fait plus particulièrement via une zone de contact appelée interface (bidimensionnelle) ou interphase (tridimensionnelle). L'interface/interphase entre les constituants revêt donc une importance primordiale tant pour la cohésion du multimatériau que pour le transfert des contraintes et le contrôle de l'endommagement.

Il existe plusieurs types de renfort qui peuvent être disposés de différentes manières dans le matériau, différents types de matrice, mais aussi de nombreux procédés de mise en œuvre des composites ainsi que des méthodes permettant d'optimiser les interactions interfaciales. Avant de nous focaliser sur les problématiques spécifiques à l'interface/interphase, nous allons tout d'abord nous attacher à présenter les composants de base des composites, à savoir le renfort et la matrice.

## III. Renfort et matrice

### III.1. Renfort

#### III.1.1. Introduction aux renforts

Les renforts ont pour rôle principal d'optimiser la résistance mécanique du matériau en tension, torsion, flexion et dans une moindre mesure en compression. Plusieurs types de renfort peuvent être utilisés en fonction des besoins auxquels le matériau doit répondre tels que le prix de revient et les propriétés physiques. Nous nous focaliserons ici sur les renforts fibreux dont l'utilisation est la plus répandue.

Les fibres peuvent être courtes (<1 mm), longues (1-50 mm) ou continues (>50 mm). Les fibres longues et continues peuvent être utilisées sous la forme de mats ou de tissus. Elles peuvent être disposées de manière unidirectionnelle, selon des angles prédéfinis ou encore aléatoirement. La fraction volumique de renfort sera le plus souvent comprise entre 30 et 70%. On attend généralement des renforts qu'ils aient de bonnes propriétés mécaniques, une bonne résistance thermique, qu'ils soient légers, adaptables aux procédés de mise en œuvre, et de faible coût. Les renforts les plus répandus sont les fibres de verre ou de carbone, mais certaines applications peuvent par exemple nécessiter l'utilisation de renforts fibreux de type aramides, céramiques ou naturels.

Etant donné ses propriétés mécaniques intéressantes et son coût attractif, nous nous intéresserons plus particulièrement au renfort de fibre de verre dont nous allons décrire plus précisément les différentes familles ainsi que leurs caractéristiques.

#### III.1.2. Constitution, fabrication et propriétés de la fibre de verre

Les fibres de verre représentent aujourd'hui environ 95% des renforts de composites. De nature inorganique et amorphe, elles sont généralement considérées comme ayant des propriétés isotropes. Elles sont obtenues à partir d'un mélange d'oxydes « formateurs » (les vitrifiants) et d'oxydes « modificateurs » (les fondants et les stabilisants). Les oxydes formateurs constituent le squelette du verre et sont essentiellement de la silice ( $\text{SiO}_2$ ), de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de l'anhydride borique ou oxyde de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). La silice est l'élément formateur du réseau, ayant une température de fusion de  $1730^\circ\text{C}$ , elle apporte la dureté au verre. Plus le pourcentage de silice augmente, plus le coefficient de dilatation du verre diminue et plus le verre est résistant. L'anhydride borique, avec un point de fusion à  $2300^\circ\text{C}$ , contribue aussi à diminuer le coefficient de dilatation du verre et lui procure une résistance aux chocs thermiques et à l'eau. Les fondants sont l'oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), l'oxyde de potassium ( $\text{K}_2\text{O}$ ) et l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ). Comme leur nom l'indique, ils ont pour rôle d'abaisser la température de fusion du verre aux environs de  $1400^\circ\text{C}$  et d'améliorer l'éclat du verre. La contrepartie est qu'ils ont tendance à fragiliser le réseau en rompant des liaisons Si-O et en laissant des oxygènes non-pontants. Les stabilisants, enfin, sont des

oxydes alcalino-terreux comme l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou l'oxyde de plomb (PbO). Ils servent à compenser la fragilisation induite par les fondants, rendant généralement le verre plus résistant chimiquement et moins sensible à l'eau.

Pour la fabrication des fibres de verre, la technique la plus courante est la fusion directe [1] du mélange des divers composants, en proportions définies, à environ  $1500^\circ\text{C}$  dans un four (Figure ). Le four alimente plusieurs postes de filage (filières). En sortie de filières, les filaments sont étirés à haute vitesse (plusieurs mètres par seconde) et refroidis extrêmement rapidement à l'aide d'un spray d'eau. Ils sont ensuite ensimés, assemblés en mèches et enroulés en bobines aussi appelées "rovings" (Figure 3). L'étape d'ensimage est déterminante car elle conditionne l'ensemble de la vie du filament de verre. L'ensimage permet d'aider à la cohésion du fil, de protéger les fibres des frottements qui pourraient les dégrader, d'éviter la présence d'eau entre les filaments et de faciliter le tissage. En plus de tout ceci, on attend aussi de l'ensimage qu'il puisse, par la suite, aider à améliorer l'adhérence entre la matrice et le renfort. Les propriétés de l'ensimage seront présentées plus en détail dans la partie V de ce chapitre.

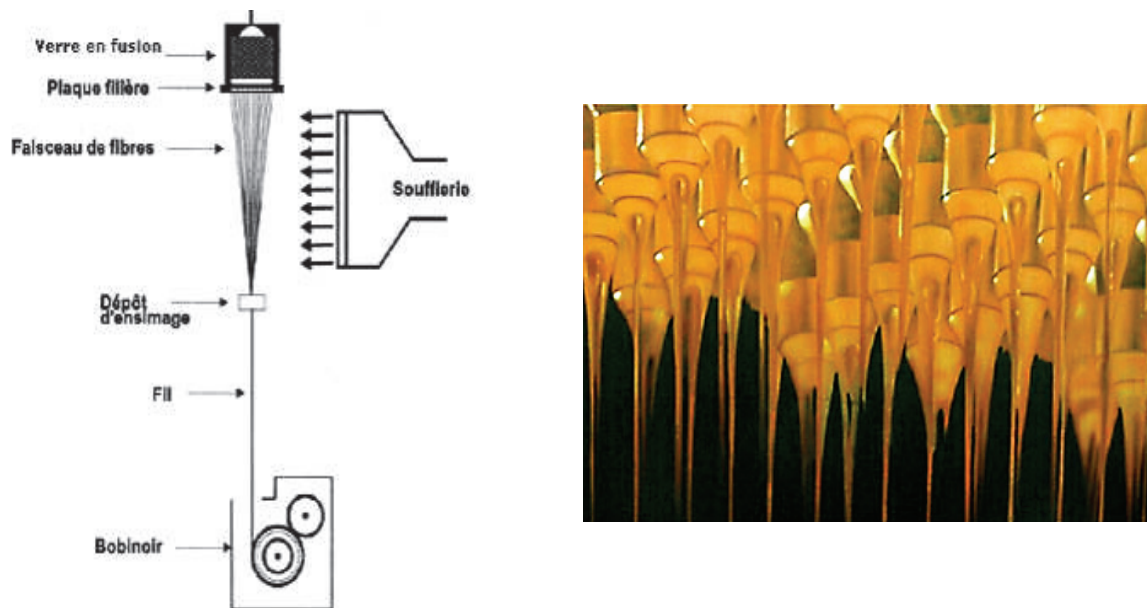


Figure 2 - Schéma de la méthode de fabrication des fibres de verre et image de sortie de filières [2,3]



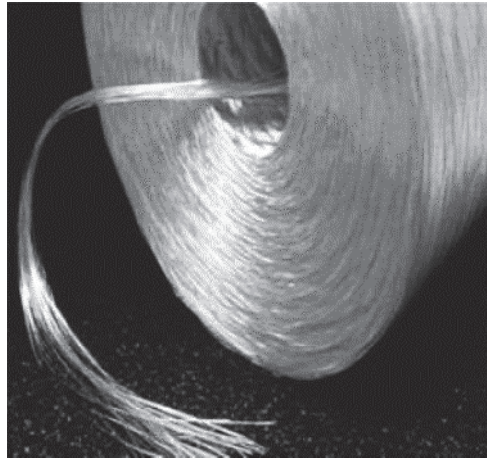


Figure 3 - Type de roving obtenu en sortie de filières [3]

Il existe plusieurs types de verre dont la composition est détaillée dans la norme ASTM D578 [4]. Les caractéristiques générales des types de verre les plus courants sont présentées dans le Tableau 1. Parmi ces différents types de verre, trois seront détaillés ici. Le verre E qui est le plus couramment utilisé dans le domaine des composites de par ses propriétés mécaniques intéressantes et son prix relativement faible. Le verre R qui est utilisé dans des matériaux de très haute résistance mécanique. Enfin, le verre A qui est le verre le plus classiquement utilisé pour des applications générales étant donné son très faible coût et ses propriétés mécaniques honorables. Les compositions en oxydes de ces types de verre sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 1 - Caractéristiques générales des types de verre les plus courants [3]

Type	Indications générales
E	Usage général - Bonnes propriétés électriques
D	Hautes propriétés diélectriques
A	Haute teneur en alcalins
C	Résistance chimique en milieu acide
R, S, S <sub>2</sub> , H, HS	Haute résistance mécanique
AR	Résistant en milieux acide et basique
E-CR	Pour usage en milieu acide

Tableau 2 - Compositions élémentaires massiques des trois types de verre retenus pour notre étude (exprimées en % de masse) [5–7]

Constituants (%m)		E	R	A
Silice	SiO <sub>2</sub>	52-56	60	63-72
Alumine	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12-16	25	0-6
Oxyde de Bore	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-10		0-6
Chaux	CaO	16-25	9	6-10
Magnésie	MgO	0-5	6	0-4
Oxydes de Sodium et Potassium	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0-2		14-16
Oxyde de Titane	TiO <sub>2</sub>	0-1,5		0-0,6
Oxyde de Fer	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-0,8		0-0,5
Difluor	F <sub>2</sub>	0-1		0-0,4

Quel que soit le type de verre, le diamètre des fibres est généralement de 5-30  $\mu\text{m}$  et plus particulièrement de 9-25  $\mu\text{m}$  dans le cas des composites [8]. Il est principalement contrôlé par la vitesse de refroidissement et dans une moindre mesure, par la vitesse de bobinage. En revanche, le bobinage a une forte incidence sur la densité, le module élastique ainsi que la résistance chimique des fibres [9–11]. Les principales propriétés mécaniques des fibres de verre E, R et A sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 - Caractéristiques mécaniques des verres E, R et A [2,7,8,12]

Type de verre	E	R	A
Masse volumique $\rho_f$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,6	2,5	2,5
Module de Young $E_f$ (GPa)	73	86	73
Contrainte à rupture $\sigma_f$ (GPa)	3,5	3,5-4,5	3
Allongement à rupture $\varepsilon_f$ (%)	3,5-4,5	3,5-5	-
Tm (°C)	1200	-	1280°C

On peut observer que les verres E, R et A ont des masses volumiques proches malgré leurs compositions en oxydes assez différentes. Le verre R a néanmoins un module d'élasticité et une contrainte à rupture bien plus élevés que les verres E et A qui eux sont à des niveaux proches. Les résistances chimique et mécanique intéressantes du verre E en ont fait un matériau de choix dans la fabrication de matériaux composites. Ces fibres sont donc bien adaptées à une utilisation comme renfort de résines à haute résistance thermique. En outre, elles présentent un coût bien moins élevé que le verre R qui est généralement destiné à des applications de très haute résistance mécanique comme pour les domaines

aéronautique ou spatial. Le verre A, aussi appelé verre « sodocalcique », est bien moins cher à produire que les verres E et R mais présente une résistance mécanique moindre. Il est intéressant de relever que les fibres de verre E conservent leurs propriétés mécaniques intactes jusqu'à des températures de l'ordre de 200°C à 300°C selon leur composition exacte en oxydes [13]. Il faut toutefois rester attentif aux conditions de préparation, d'utilisation voire de recyclage de ces fibres car certaines expositions thermiques et/ou chimiques peuvent en dégrader fortement les propriétés physiques [14].

## III.2. Matrice

### III.2.1. Introduction sur les matrices

La matrice a pour rôle d'assurer la résistance du matériau en compression et de maintenir la cohésion. Dans la plupart des cas la matrice est une résine polymère. Dans des applications où une tenue de la structure à très haute température est requise, il peut être fait appel à des matrices métalliques, céramiques ou carbone. Nous nous intéresserons dans ces travaux uniquement aux matrices polymères.

Il existe deux types de matrice polymère : les matrices thermodurcissables (TD) qui ont été et sont toujours largement utilisées et les matrices thermoplastiques (TP) pour lesquelles on note un regain d'intérêt dans les applications composites ces dernières décennies.

Les résines TD, telles que par exemple les résines polyesters insaturés, époxydes, vinylesters ou encore phénoliques présentent un intérêt de par leurs propriétés mécaniques élevées et leurs masses volumiques généralement faibles. Sous forme de précurseurs (monomères, pré-polymères), elles sont peu visqueuses à température ambiante, ce qui facilite l'imprégnation. L'ajout d'un catalyseur permet en général de favoriser et d'ajuster la réactivité. Ces matrices présentent, après réticulation, d'excellentes propriétés mécaniques pour un coût relativement faible. Elles ont aussi comme avantage d'avoir des conductibilités thermique et électrique très faibles (bons isolants). Cependant les TD présentent plusieurs inconvénients: la faible durée de vie en pot des précurseurs, leur fragilité, leur sensibilité à l'humidité, le fait qu'ils ne puissent être mis en forme qu'une seule fois et la complexité d'assemblage de leurs pièces composites [15]. De plus, les composites à base de résine TD sont peu voire non-recyclables. Néanmoins, quelques entreprises parviennent désormais à les réutiliser sous forme de granulats dans des matériaux de construction.

Les polymères TP ont une tenue mécanique généralement plus faible que les TD mais une meilleure tenue à la fissuration (ténacité) et ont pour avantage d'être facilement modelables et remodelables ainsi que d'être recyclables. Ces polymères sont mis en forme à haute température et se solidifient par refroidissement de la matière car ce sont des macromolécules linéaires ou assez peu ramifiées. Pour ces matériaux, la cohésion est assurée par des liaisons intermoléculaires de type hydrogène ou « Van der Waals ». On distingue deux types de thermoplastique : les amorphes et les semi-cristallins.

Les thermoplastiques les plus répandus sont, pour les amorphes, le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS), le polycarbonate (PC) et, pour les semi cristallins, les polyamides (PA), le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP). On voit se développer depuis quelques années l'utilisation de thermoplastiques de très haute résistance thermique, aussi bien amorphes : polyamideimide (PAI), polyetherimide (PEI), que semi-cristallins : polyétheréthercétone (PEEK), polysulfure de phénylène (PPS) ou polyphthalamide (PPA). Ces TP disposent généralement de cycles aromatiques dans leur structure.

Historiquement, dans le domaine automobile, les matrices TD étaient principalement utilisées pour les parties extérieures tandis que l'usage des TP était réservé aux pièces intérieures. Or, avec le développement de nouveaux polymères thermoplastiques plus performants, leur utilisation pour des pièces extérieures et de structures est en plein développement.

Nous nous intéresserons dans ce travail à une des familles de thermoplastiques techniques les plus répandues : les polyamides. Il existe de nombreux types de polyamide dont certains présentent de très bonnes résistances aux sollicitations mécaniques et thermiques. Nous allons présenter brièvement ce qu'est un polyamide et plus particulièrement le PA 6-6, qui est l'un des plus utilisés.

### III.2.2. Les polyamides

Par le volume annuel de production, la variété des polymères et des applications, la famille des polyamides aliphatiques est la plus importante des polymères dits techniques. Préparés le plus souvent par polycondensation de monomères difonctionnels, les polyamides sont des macromolécules linéaires semi-cristallines contenant des motifs amides ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ) qui assurent la liaison entre les unités de répétition [16]. Leur formule chimique générale peut être de deux types, tel que présenté sur les exemples de la Figure .

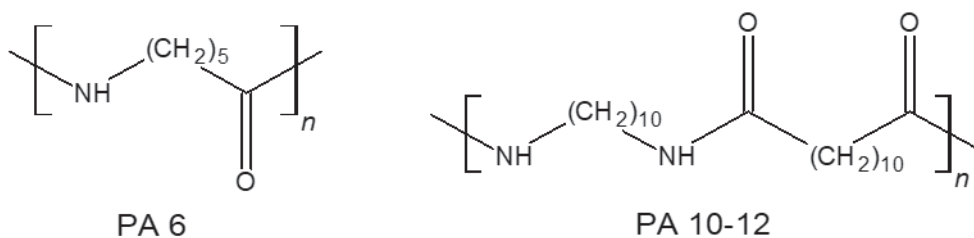


Figure 4 - Exemples de structures de polyamides aliphatiques

Dans le cas des polyamides aromatiques, des cycles benzéniques 1,4 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ) seront présents en lieu et place des chaînes carbonées  $(\text{CH}_2)_i$  [17].

Synthétisés pour la première fois par Carothers *et al.* [18–20] en 1935 et brevetés dans les années suivantes pour le compte de la société américaine Du Pont de Nemours, les polyamides sont depuis devenus l'une des familles de polymères techniques les plus utilisées

dans l'industrie. Commercialisés dès 1938 sous le nom de « Nylon », les polyamides aliphatiques ont été les premiers polymères synthétiques. Les polyamides représentaient, en 2016, approximativement 2% de la production totale des polymères avec 7,4 millions de tonnes. Presque 75% des polyamides sont utilisés comme fibres et environ 15% comme thermoplastiques techniques dans différents secteurs industriels tels que l'automobile, le médical, les sports et loisirs, l'électrique et électronique, l'agro-alimentaire, etc. [21]. Les PA 6 et PA 6-6 représentaient en 2017, à eux seuls, environ 85% de la production globale de polyamides [22]. Le PA a comme inconvénient majeur d'être un polymère qui présente une forte reprise en eau. Ceci est dû à la forte polarité induite par les groupements électronégatifs C=O et électropositifs N-H. L'eau agit comme un plastifiant pour les PAs, impliquant une diminution importante de la température de transition vitreuse. Ainsi, la présence d'eau modifie de façon importante l'interface matrice/verre et ses caractéristiques. Le résultat est une diminution importante des propriétés mécaniques du composite. De fait, la maîtrise de l'interface devient, entre autres, pour cette raison un élément clef dans l'étude des composites.

### III.2.3. Le polyamide 6-6

Comme mentionné précédemment, nous nous intéresserons plus particulièrement dans cette étude au PA 6-6 dont la structure est présentée sur la Figure .

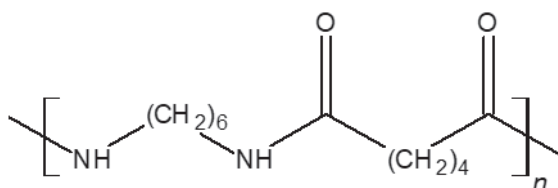


Figure 5 - Structure d'un motif de répétition du PA 6-6

La structure régulière du PA 6-6 lui confère des taux de cristallinité élevés, de l'ordre de 40 à 50%, contrairement à d'autres PAs comme le PA 11 ou le PA 12 dont le taux de cristallinité ne dépasse pas les 20-30% [22]. Quelques propriétés physico-chimiques des polyamides les plus fréquents sont présentées dans le Tableau 4. On peut observer que la température de fusion ( $T_f$ ) du PA 6-6 est de l'ordre de 265°C ce qui en fait l'un des polyamides aliphatiques les plus résistants thermiquement. Sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est de l'ordre de 57°C mais celle-ci est fortement tributaire du taux d'humidité et/ou de la teneur en eau du milieu [23]. Ses propriétés de résistance en contrainte à la rupture et de module de flexion élevés en font l'un des polyamides aliphatiques les plus intéressants mécaniquement avec le PA 4-6. On observe cependant que le PA 6-6 présente une absorption d'eau élevée, due à sa forte « concentration » en motifs amide. L'eau présente dans le polymère a une incidence importante, d'une part sur la température de transition vitreuse et d'autre part sur les propriétés mécaniques du matériau [22]. C'est pourquoi il est généralement préconisé de travailler avec un PA parfaitement sec afin de ne

pas le modifier lors du processus de mise en œuvre ou de reformage. En cas de reprise d'humidité, un séchage à 70-90°C dans une étuve sous vide durant 6 à 12h est nécessaire.

Tableau 4 - Propriétés de différents polyamides [22]

Type de polyamide	PA 6	PA 6-6	PA 11	PA 12	PA 4-6	PA 6-10
T <sub>f</sub> (°C)	215	265	187	178	295	215
T <sub>g</sub> (°C)	50	57	46	37	80	50
Absorption d'eau à saturation (23°C, 100% HR)	9,5 %	8,5 %	1,9 %	1,5 %	13,6 %	3,8 %
Contrainte à la rupture (MPa)	80	85	60	55	100	70
Module de flexion (GPa)	3,0	3,2	1,2	1,4	3,3	2,4

Lors de l'utilisation d'un composite à base de PA 6-6, celui-ci est sujet au vieillissement dans certaines conditions de température, d'atmosphère ou d'exposition à des solvants [24–27]. Ce travail de thèse ne s'intéressant pas au vieillissement du PA 6-6, ces phénomènes ne seront donc pas discutés. Toutefois, il est intéressant de relever que le PA 6-6, non stabilisé, devient fragile après 2h d'exposition à l'air à 250°C et que des mécanismes de dégradation apparaissent au-delà de 330°C [22]. On retiendra aussi que les PA ont, de manière générale, une bonne résistance au contact d'un grand nombre de produits chimiques courants tels que les carburants, les huiles de lubrification, les aldéhydes, cétones, esters, éthers ainsi que les bases faibles à moyennement fortes.

Les polyamides permettent, en modifiant notamment la masse molaire, le développement de grades de fluidité très étendus. Les valeurs de viscosité du PA 6-6 à 280°C peuvent, par exemple, s'étendre de quelques Pa.s pour les moins visqueux à plusieurs milliers de Pa.s pour les plus visqueux [28]. Le développement récent de grades de basse viscosité, tout en maintenant une masse molaire suffisamment élevée, permet une meilleure imprégnation du renfort par la matrice en conservant néanmoins une bonne résistance mécanique.

## IV. Généralités sur l'interface et théories de l'adhésion

### IV.1. Introduction

L'interface est définie comme la limite de séparation entre deux phases, ici la fibre et la matrice. Ce concept sous-entend une frontière nette et d'épaisseur nulle entre les deux phases. Dans le cas des composites, cette frontière est caractérisée par une zone d'une certaine épaisseur, qui joue un rôle prépondérant dans le transfert de charge entre les deux

phases. Cette zone est souvent considérée, pour les composites fibres de verre/matrice, comme composée de différentes sous-structures que nous détaillerons dans la partie V.

Ainsi, le terme interphase, introduit dans les années 1970, désigne une couche intermédiaire entre la fibre et la matrice. Elle a une dimension finie et présente des propriétés physico-chimiques distinctes de chacun des matériaux, tout en dépendant de ceux-ci [29]. La considération de cette interphase est indispensable à la compréhension du comportement du composite ainsi qu'à la prévision de ses propriétés physiques et mécaniques. Les propriétés mécaniques des composites sont majoritairement dépendantes des propriétés en traction, de la fraction volumique ainsi que de l'orientation et de la longueur des fibres de renfort. Cependant, la prise en compte de l'interphase et des interactions qui y ont lieu est primordiale si l'on souhaite conférer des propriétés mécaniques élevées au composite.

La capacité de transfert de charge de l'interphase dépend de « l'affinité » fibre-matrice, qui peut faire intervenir des paramètres physico-chimiques et/ou mécaniques [30]. Les notions de base des théories de l'adhésion ainsi que les concepts d'énergie de surface et de mouillabilité permettant d'appréhender cette « affinité » sont développés dans la suite de cette partie.

## **IV.2. Théories de l'adhésion, mouillabilité et énergie de surface**

La science des interfaces s'intéresse aux phénomènes de frottement, d'adhésion et de mouillabilité entre un fluide et un solide ou entre deux fluides immiscibles. L'adhésion entre deux surfaces est définie par les phénomènes d'ordre physique et/ou chimique ayant lieu à différentes échelles (interatomique à microscopique) lorsque l'on met en contact intime deux matériaux. L'adhérence correspond quant à elle à la force ou à l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune. La plupart des théories majeures de l'adhésion sont présentées dans le livre de Lee [31] et les concepts les plus intéressants pour cette étude sont résumés ci-dessous.

L'ancrage mécanique est la théorie d'adhésion la plus ancienne. Elle remonte à 1926 avec l'étude de McBain et Hopkins [32], qui la définissent comme le remplissage des porosités de surface par un adhésif. Cette approche n'est toutefois valable que dans le cas d'une surface poreuse ou rugueuse. Plus la rugosité est importante plus on augmente la surface disponible, donc potentiellement on augmente le travail nécessaire à la séparation de ces deux surfaces. Cependant, ce modèle ne prend en compte que l'aspect frictionnel du contact entre les surfaces et néglige les interactions physico-chimiques pouvant avoir lieu. L'analyse de l'ancrage mécanique est donc un point de départ mais reste insuffisante pour comprendre l'adhérence dans son ensemble.

Plusieurs études ont été publiées lors des décennies suivantes parmi lesquelles celle de Buchan et Rae [33] en 1946. Ils proposent la théorie de l'adsorption chimique qui considère

la possibilité de création de liaisons covalentes et/ou ioniques entre les matériaux mis en contact. Les liaisons interatomiques, covalentes et ioniques, sont parmi les interactions les plus fortes existantes et peuvent aller de 100 à 1000 kJ/mol selon le type d'atomes en jeu [34]. Cependant la création d'une liaison covalente ne sera possible que si des groupements réactifs compatibles sont présents dans chacun des matériaux mis en contact. La force d'adhérence sera alors proportionnelle au nombre de fonctions réactives disponibles ainsi qu'à la qualité du contact entre les matériaux. La formation de liaisons ioniques nécessite, quant à elle, la présence de polarités opposées (anion et cation) sur les matériaux en contact.

Le modèle diffusionnel proposé par Voyutskii [35] en 1960 considère que l'adhérence entre polymères est gouvernée par l'interdiffusion de leurs chaînes. Ce phénomène implique néanmoins la compatibilité des espèces polymères ainsi que la mobilité des chaînes. En effet, pour maximiser les mouvements de chaînes, il faut se situer, pour un thermoplastique amorphe, au-dessus de la  $T_g$  et pour un polymère semi-cristallin, au-dessus de la  $T_f$  [36]. Les chaînes polymères peuvent alors s'interpénétrer et créer une interphase à l'échelle moléculaire. Une séparation des surfaces initiales implique alors une rupture des chaînes ou des mécanismes de désenchevêtrement complexes [37]. Ce phénomène fera plus tard écho au modèle de reptation des chaînes de polymères, introduit par De Gennes [38] en 1971, décrivant le mouvement de chaînes de polymères entremêlées en fonction de nombreux paramètres tels que la masse molaire, la viscosité, la concentration du milieu ou encore le type de groupements présents dans la chaîne polymère. Ainsi, l'interphase se présente sous la forme d'un gradient dont les propriétés varient avec le taux d'interpénétration des polymères l'un dans l'autre.

Parallèlement au modèle diffusionnel, une approche thermodynamique a été menée par Schonhorn et Sharpe [39]. Celle-ci prend en compte les interactions physiques ayant lieu lorsque deux surfaces sont en contact étroit. Ces interactions sont dues aux forces de Van der Waals et sont donc plus faibles que les liaisons covalentes (jusqu'à 50 kJ/mol). L'influence de ces liaisons permet d'introduire les concepts d'énergie de surface et de mouillabilité. Les propriétés de mouillage et d'angles de contact sont développées en détail par Yuan et Lee dans le livre *Surface Science Technologies* [40]. Nous ne présenterons ici que les concepts essentiels pour la suite de cette étude.

Le mouillage peut être défini comme l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface solide. L'énergie de surface correspond au travail nécessaire pour augmenter l'aire de l'interface [41]. Les liquides dont l'énergie de surface est élevée ont tendance à former des gouttes sphériques stables afin de minimiser le nombre de molécules en surface, tandis que les liquides de faible énergie de surface ont plus tendance à s'étaler. Si un liquide est mis en contact avec un substrat d'énergie de surface élevée, les forces d'attraction font que le



liquide aura plutôt tendance à s'étaler. Ainsi, l'angle de contact que forme un fluide à la surface d'un substrat est directement tributaire de l'énergie de surface du substrat.

L'angle de contact ( $\theta$ ) d'un liquide déposé à la surface d'un solide est régi par 3 paramètres (Figure) :

- La tension interfaciale solide-liquide  $\gamma_{SL}$
- La tension interfaciale solide-vapeur  $\gamma_{SV}$
- La tension interfaciale liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$

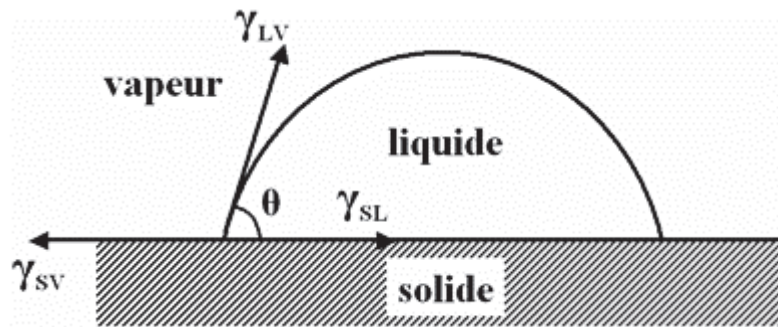


Figure 6 - Schéma définissant les tensions interfaciales au point triple entre les phases solide, liquide et vapeur.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur un substrat dans une atmosphère définie, on distingue différents états de mouillage selon la valeur que prend l'angle de contact :

- $\theta = 0^\circ$  : le liquide mouille parfaitement, il s'étale complètement
- $0^\circ < \theta < 90^\circ$  : le liquide mouille partiellement la surface
- $\theta > 90^\circ$  : le liquide ne mouille pas la surface (avec l'eau on dit de la surface qu'elle est hydrophobe)

L'équation de Dupré permet d'exprimer l'énergie réversible d'adhérence solide-liquide ( $W_{SL}$ ) selon l'équation 1 :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (\text{Équation 1})$$

Young et Dupré ont ensuite été les premiers à établir une formule décrivant l'équilibre thermodynamique d'une goutte de liquide déposée sur un substrat solide. En supposant que la goutte est assez petite pour que les effets de la gravité soient négligés, à l'équilibre les trois valeurs de tension interfaciale sont reliées par l'équation de Young [42] :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{Équation 2})$$

Ainsi, pour des solides d'énergie de surface suffisamment faible pour pouvoir négliger la pression d'étalement, l'association de ces deux équations donne l'équation de Young-Dupré [43] :

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad (\text{Équation 3})$$

L'équation de Fowkes [44,45] propose d'exprimer le travail réversible d'adhérence sous la forme d'une composante dispersive et d'une composante non-dispersive selon l'équation :

$$W_{SL} = W_{SL}^d + W_{SL}^{nd} \quad (\text{Équation 4})$$

A partir du modèle de Fowkes, Owens et Wendt [46] proposent d'exprimer le travail d'adhérence solide-liquide par l'équation :

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^{nd} \gamma_L^{nd}} \quad (\text{Équation 5})$$

Où  $\gamma_S^d$  et  $\gamma_S^{nd}$  sont les composantes dispersive et non-dispersive de l'énergie de surface du solide (idem pour le liquide), avec :

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{nd} \quad (\text{Équation 6})$$

Dans notre cas, une bonne mouillabilité de la surface de la fibre est nécessaire afin d'assurer le contact le plus étroit possible avec la matrice. Attention cependant, la mouillabilité est une condition nécessaire mais pas suffisante pour obtenir une bonne adhérence. En effet, les forces de Van der Waals ne sont souvent pas assez importantes pour permettre, à elles seules, une adhérence suffisante à la conception de composites de structures [30]. Ces interactions restent néanmoins nécessaires pour favoriser les autres mécanismes d'adhérence.

Dans un matériau composite de type fibre de verre/matrice polymère, les propriétés de l'interphase sont principalement régies par celles de l'ensimage déposé sur la fibre de verre. La partie suivante présentera en détails la composition d'un ensimage ainsi que l'influence de ses composants sur l'adhérence.

## V. Ensimages

Dans un premier temps, nous présenterons les formulations classiques d'ensimage et leur composition. Puis, l'accent sera porté sur les composants principaux que sont l'agent de couplage et l'agent filmogène. Leurs propriétés, leurs influences dans la formulation d'ensimage ainsi que leurs comportements vis-à-vis de la matrice et des conditions de procédé (quantité déposée, température...) seront abordés. Dans un second temps, deux nouvelles voies, développées dans le but d'améliorer les propriétés d'adhérence des ensimages, seront présentées : l'utilisation d'agents filmogènes thermostables ainsi que l'incorporation de nanoparticules.

### V.1. Formulation classique d'ensimage

#### V.1.1. Généralités

Durant de la fabrication des fibres de verre, en sortie de filière, la surface de la fibre est recouverte d'un ensimage aussi appelé « sizing » par pulvérisation ou passage sur un rouleau

applicateur. Le temps d'application est très court. Ainsi, le contact sur le rouleau s'effectue en moins de 0,5 ms sur une zone de moins de 10 mm, à une température inférieure à 100°C [9]. L'ensimage devra remplir deux rôles. Le premier concerne notamment la protection, la lubrification et l'isolation statique des fibres afin de faciliter les étapes, quasi-immédiates, de débitage ou de bobinage et ultérieurement de tissabilité. Par la suite, ce même ensimage devra, lors de la mise en œuvre du matériau composite, apporter d'autres propriétés telles que l'amélioration de l'imprégnation pour minimiser la porosité, ou encore l'optimisation des performances (résistance mécanique, résistance chimique, vieillissement...) du composite. Cela implique que l'ensimage doit être stable thermiquement pour ne pas être dégradé ni lors de l'application, ni lors l'imprégnation par la matrice. Il est aussi important de relever qu'un ensimage destiné à une application sur fibres courtes sera différent d'un ensimage pour fibres continues car des propriétés différentes sont généralement recherchées entre ces types matériaux composites. Un ensimage doit donc à la fois savoir répondre à ces contraintes techniques d'applicabilité et de performance, tout en étant rentable économiquement [47]. Il est un des facteurs les plus discriminants lorsqu'il s'agit de choisir un renfort et a un impact prépondérant sur le coût de la fibre.

L'ensimage est une formulation complexe dont le choix des composants permet d'ajuster la qualité des interactions physico-chimiques entre le renfort et la matrice. La diversité non seulement des matrices polymères utilisées dans la fabrication des composites, mais également des applications fait qu'il y a de nombreuses formulations d'ensimage possibles pour optimiser l'interface en fonction des propriétés désirées. Les ensimages ont principalement été développés pour une utilisation avec des matrices thermodurcissables, mais l'intérêt croissant pour les matrices thermoplastiques pose un nouveau défi pour le développement de formulations d'ensimage permettant d'améliorer la résistance mécanique à l'interface. Ce point est en effet primordial pour le développement de matériaux composites à matrice thermoplastique de haute résistance. De manière générale, les formulations d'ensimage sont des solutions, émulsions ou dispersions aqueuses et sont principalement composées des éléments suivants (Figure 77) [9,48,49]:

- Des agents filmogènes qui représentent le matériau de base de l'ensimage. Ce sont des oligomères compatibles avec la matrice choisie (généralement du même type) qui permettent d'assurer la cohésion des filaments, protègent les fibres en créant une gaine et favorisent l'imprégnation par la matrice. Ils représentent en général 70 à 90% de la masse d'extrait sec de l'ensimage.

- Des organosilanes fonctionnels aussi appelés agents de couplage. Ce sont des molécules de type trialkoxysilane qui favorisent l'adhésion par hydrolyse/condensation du groupement silane sur le verre d'une part, mais également par réaction chimique ou interaction avec d'autres constituants de l'ensimage et/ou de la matrice. Ils peuvent représenter 1 à 10% de la masse d'extrait sec de l'ensimage.

- Des lubrifiants de type tensioactifs, cationiques ou non-ioniques, qui contribuent à la protection des fibres contre l'abrasion, mais aussi à la bonne répartition de l'ensimage sur la fibre.

- Selon les cas, des agents de réticulation, antimoussants, antioxydants, ajusteurs de pH, agents antistatiques, émulsifiants, agents hydrophiles/hydrophobes, etc. peuvent être ajoutés à la formulation.

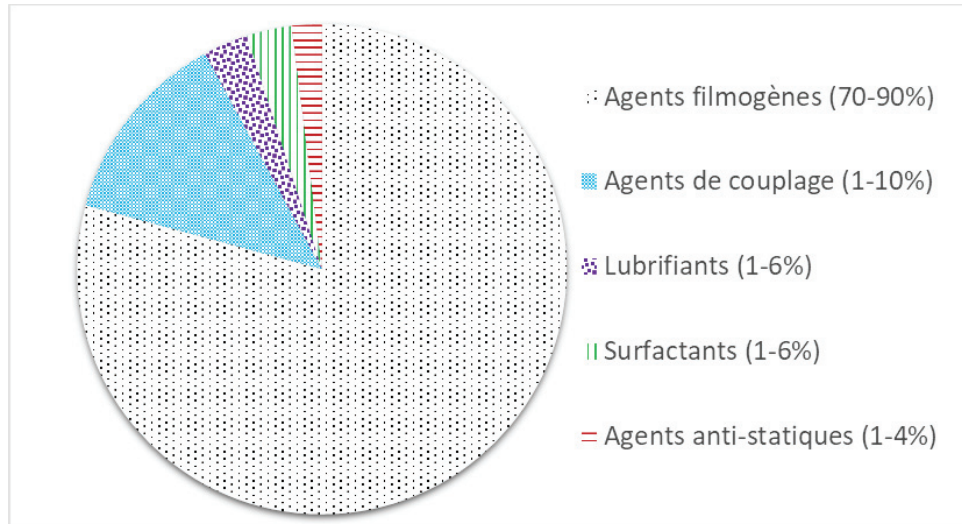


Figure 7 - Répartition usuelle des composants d'un ensimage (en extraits-secs) [50]

Ces formulations d'ensimage contiennent une quantité de matière « solide », appelée extrait sec, allant de 0,05 à 10% [51]. Ainsi, on obtient après application sur la fibre, une quantité d'ensimage atteignant au maximum 0,2 à 2% en masse [52,53]. L'eau est ainsi utilisée en grands volumes, d'une part pour refroidir les fibres et d'autre part comme vecteur de l'ensimage car l'eau mouille facilement le verre et aide à la distribution de l'ensimage sur la surface. Cependant, plusieurs études ont démontré que l'ensimage a tendance à ne pas imprégner les fibres de manière homogène et ce malgré une bonne mouillabilité et la présence de lubrifiants [9,52,53].

Thomason et Adzima [9] ont proposé une réflexion sur les différents paramètres de la formulation d'un ensimage ayant un impact sur l'imprégnation des fibres. Il y est relaté que l'abaissement de la viscosité de la formulation, mais aussi la diminution de la fraction volumique et du nombre de fibres en contact avec l'applicateur, ainsi que des vitesses de passage plus faibles sont des facteurs propices à une meilleure imprégnation de l'ensimage sur les fibres. Ceci conduisant à de meilleurs résultats d'adhérence fibre/matrice dans le matériau composite. Il est cependant logique de penser que ces paramètres sont ajustés afin de répondre à la demande commerciale visant à l'augmentation de la cadence de production et à la réduction des coûts (augmentation de la vitesse d'ensimage, diminution de la concentration de l'ensimage, augmentation de la fraction volumique de fibres sur l'applicateur...). Il est nécessaire de s'attarder sur les mécanismes d'adsorption à la surface

du verre entrant en jeu lors de la fraction de seconde précédant l'assemblage des fibres, puis lors des heures suivantes. En effet, des phénomènes de réaction chimique à l'interface avec le verre ou d'évaporation de l'eau peuvent encore avoir lieu. D'autres auteurs ont également proposé de mieux comprendre ou d'anticiper l'impact de nombreux paramètres (capillarité, mouillabilité, température, viscosité, procédé...) sur la qualité de l'imprégnation du tissu de renfort par un polymère thermoplastique [54–60]. L'influence de la tension de surface de l'ensimage a été mise en évidence dans les travaux de Quéré [193–195] par l'intermédiaire du nombre capillaire (rapport viscosité\*vitesse d'étirage/tension de surface). Ce dernier a aussi proposé dans ses travaux une approche par modélisation du mouillage dynamique des fibres, avec un modèle d'enduction. Il existe en effet un antagonisme des phénomènes entre des phénomènes d'inertie, liée à la vitesse d'entraînement de la solution d'ensimage, et des phénomènes de mouillage, liés à l'énergie de surface.

Petersen *et al.* [49] ont évalué l'épaisseur moyenne d'ensimage sur la surface du verre à environ 60 nm, tandis que Thomason [47] proposait plus généralement de 1 nm à 1 µm. L'ensimage ainsi constitué peut conduire à la formation d'une interphase avec la matrice dans laquelle il y a interdiffusion de la matrice dans les pores créés par la migration d'oligomères et inversement (Figure ).

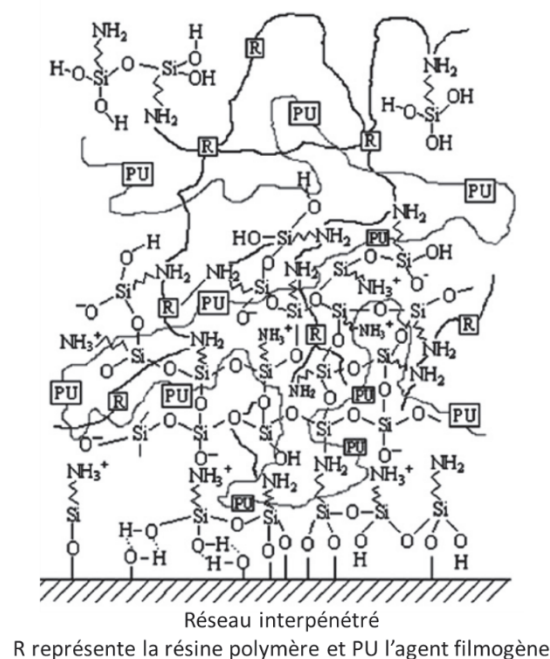


Figure 8 - Structure schématisée de l'interpénétration entre agents de couplage, agent filmogène et matrice à l'interphase [61]

Chacun des constituants apporte certaines propriétés à l'ensimage et leur assemblage en fait un mélange extrêmement complexe. Si les agents de couplage ont fait l'objet de nombreuses recherches, assez peu d'études traitent de l'influence spécifique des agents filmogènes et l'influence des autres constituants est rarement mentionnée. Aussi, nous nous

intéresserons particulièrement dans cette étude bibliographique à l'incidence de l'agent de couplage, mais également de l'agent filmogène sur l'adhérence fibre-matrice.

## V.1.2. Agents de couplage

### V.1.2.1. Présentation

L'adhérence d'un polymère adsorbé à la surface d'une fibre de verre est déterminée par l'intensité des forces d'attraction intermoléculaires à l'interface entre ces deux phases. En l'absence de liaison chimique, ce sont généralement des liaisons hydrogène ou polaires qui ont lieu à cette interface [62] comme montré sur la Figure 9 (a). Le greffage de molécules appelées « agents de couplage » à la surface du verre, comme schématisé sur la Figure 9 (b), permet de favoriser les réactions chimiques avec la matrice polymère ou dans une moindre mesure d'augmenter l'affinité avec celle-ci. L'utilisation de ces agents pour fonctionnaliser la surface du verre est étudiée depuis les années 50 [62]. Leur capacité à promouvoir l'adhésion de la matrice sur le renfort est leur propriété la mieux connue à ce jour.

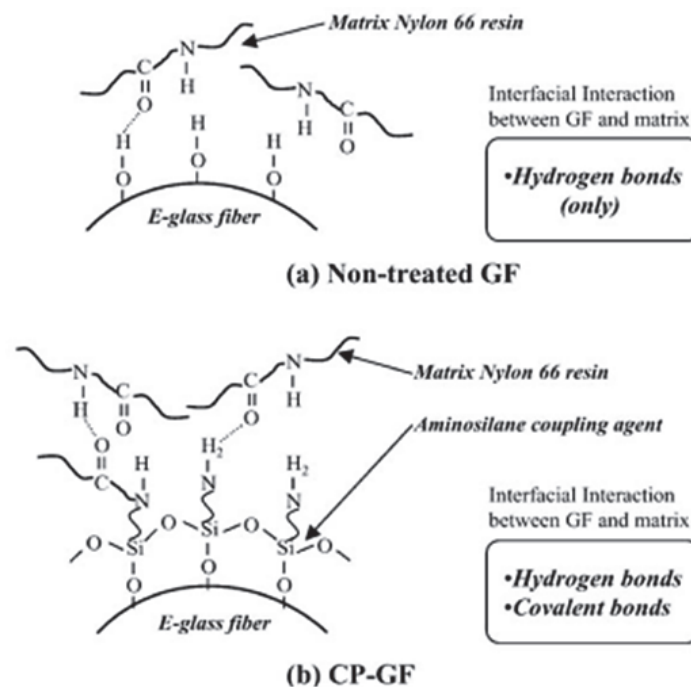


Figure 9 - Représentation schématique de l'interface fibre de verre-PA 6,6 avec (a) des fibres sans ensimage et (b) des fibres traitées avec un agent de couplage de type aminosilane [63]

Comme précisé précédemment, les agents de couplage sont le plus souvent des trialkoxysilanes, comprenant une chaîne carbonée de taille variable, terminée par une fonction chimique choisie pour permettre si possible une réactivité chimique ou au moins des interactions de type hydrogène ou Van des Waals avec la matrice polymère. Leur formule générale est du type  $X-Si(OR)_3$ , R étant le plus souvent un groupement méthyle ou éthyle et X représentant le ligand organique portant une fonction réactive ou ayant une affinité vis-à-vis de la matrice utilisée. Des chlorosilanes ( $X-SiCl_3$ ) sont aussi parfois utilisés et

peuvent se montrer très performants [64] mais nous ne nous y intéresserons pas dans ce travail afin de nous focaliser sur l'analyse de formulations plus classiques.

### V.1.2.2. Mécanisme et méthodes de greffage

Le mécanisme d'action de l'agent de couplage se déroule en 3 étapes décrites sur la Figure . La première étape consiste en l'hydrolyse des groupes alcoxy- (ici Si-O-éthyle, qui peuvent aussi selon les molécules être Si-O-méthyle) en silanols (Si-OH). Afin de favoriser l'hydrolyse, la maîtrise du pH lors de cette étape est importante [65]. Il est de coutume d'ajuster le pH par ajout d'acide acétique dans la solution aqueuse de silane jusqu'à atteindre des valeurs voisines de 3 à 5 [66–72]. Cependant, pour les molécules à fonction glycidoxy- un tel pH provoquerait l'ouverture du cycle. Dans ce cas un pH de 5-6 sera préféré. Il est à noter que la formation du premier groupement silanol améliore la solubilité de l'alcoxysilane dans l'eau et facilite ainsi l'hydrolyse des groupements restants [71]. Une fois le silane hydrolysé, des interactions fortes de type hydrogène lient les silanols à la surface du substrat (physisorption) [73,74]. L'instabilité des silanols les amène alors soit à se condenser [75] à la surface des fibres par élimination d'une molécule d'eau, formant des liaisons covalentes de type siloxane (chimisorption), soit à former des oligomères si la longueur de la chaîne carbonée ainsi que la concentration et la nature du groupe fonctionnel le permettent [71]. Cette étape de condensation est plutôt favorisée par un milieu basique. Un travail en milieu acide, s'il aura favorisé l'hydrolyse de l'alcoxysilane, entrainera donc une condensation lente en surface [76]. Outre l'influence du pH, la température, la concentration du silane en solution et la nature de la fonction réactive jouent un rôle dans la maîtrise des cinétiques d'hydrolyse et de condensation des organosilanes sur le verre [52,62,77–82].

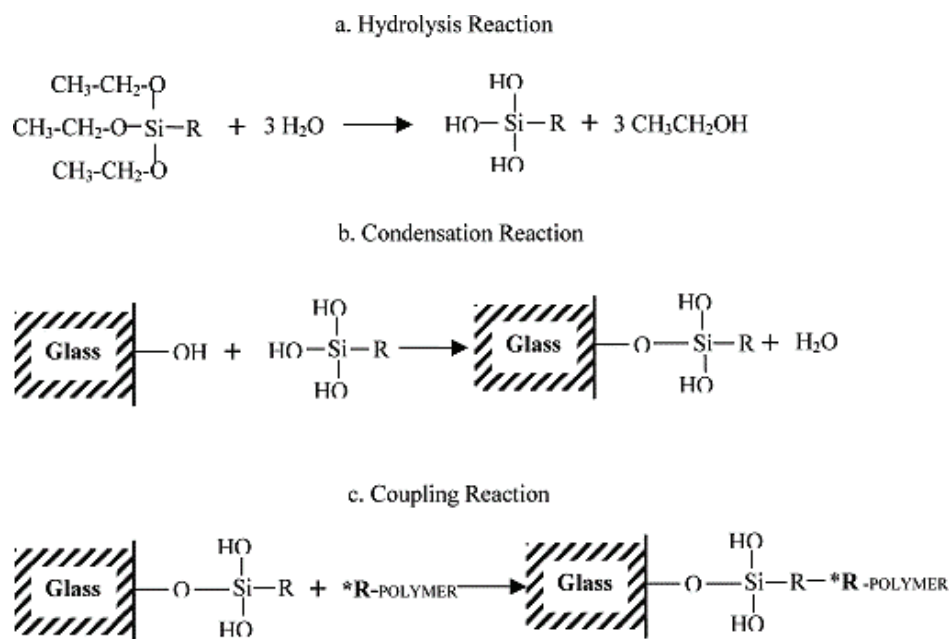


Figure 10 - Hydrolyse/condensation du trialkoxysilane. R est une chaîne carbonée terminée par une fonction compatible ou pouvant réagir avec la fonction R\* du polymère de la matrice [83]

Il arrive que les organosilanes soient greffés en surface du verre à l'aide de solvants organiques [83–96] ou par application en phase vapeur [88,89,97–100]. Nous nous focaliserons dans ce travail sur les dépôts en milieu aqueux car c'est l'utilisation qui est souhaitée dans un but industriel et écologique. Plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature pour réaliser le greffage d'un alcoxy silane sur du verre en milieu aqueux. Il est généralement proposé de préparer une solution de silane dans l'eau, avec une concentration comprise entre 0,1 et 5%, puis de la laisser reposer entre 15 et 120 min à température ambiante pour permettre l'hydrolyse [64–69,83,86,94,99,101–106]. Sever *et al.* [66] indiquent que l'augmentation de la concentration de 0,1 à 0,5% améliore les propriétés mécaniques, aussi, la grande majorité des travaux sont réalisés entre 0,5% et 1% de concentration en silane. Le substrat de verre est alors plongé dans le bain de solution aqueuse silanée pendant 10 à 60 min à température ambiante [65–69,82,83,86,94,99,102,103,105,106]. Le plus souvent, une immersion de 10 à 15 min est suggérée. Différentes méthodes sont ensuite proposées, allant de l'essorage, au rinçage à l'eau et/ou avec un solvant alcoolique. Puis, une ou plusieurs étapes de séchage, allant de la température ambiante à 200°C, avec des durées de 15 minutes à 48h sont préconisées [65–69,82,83,86,94,99,101–106]. En moyenne, on relève que les températures les plus classiques vont de 100 à 150°C pour des temps de séchage de 15 à 60 min. Il est à noter que Caravajal *et al.* [94] ont montré que le greffage de l'alcoxy silane pouvait être optimisé par un séchage à des températures à partir de 150°C.

### ***V.1.2.3. Alcoxy silanes classiquement utilisés dans les ensimages***

De nombreux alcoxy silanes existent mais le monde de l'industrie et de la recherche a plus particulièrement porté attention à ceux dont la chaîne fonctionnelle contient une fonction amino-, époxy-, méthacryl- ou vinyl- [62,107]. Les aminosilanes en sont les plus usités car ils sont les plus à même de réagir avec la plupart des matrices thermodurcissables les plus courantes. De plus les aminosilanes se distinguent par une bonne solubilité et une grande stabilité en phase aqueuse [62]. Nous relèverons également, d'après les publications et brevets analysés, que les aminosilanes sont aujourd'hui utilisés de manière quasi-universelle dans les ensimages compatibles avec les thermoplastiques [23]. Les agents de couplage les plus cités dans la littérature et qui semblent également les plus compatibles avec des polymères de type polyamide sont recensés dans le Tableau 5 :



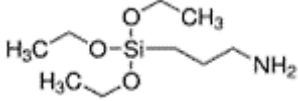
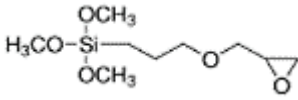
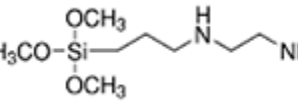
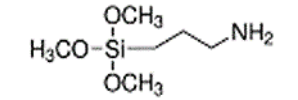
Nom	Abréviation	CAS	Formule développée	Références
(3-Aminopropyl) triéthoxysilane	APTES	919-30-2		[44–46,62,65,68–70,83,88,89,91–94,96,99,101–106,108–111]
(3-Glycidyloxypropyl) triméthoxysilane	GLYMO / GPTMS	2530-83-8		[64–67,69,84,107,110,112]
N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyl triméthoxysilane	AEAPTMS	1760-24-3		[46,64,88,99,109]
(3-Aminopropyl) triméthoxysilane	APTMS	13822-56-5		[88,109,113]

Tableau 5 - Dénominations, formules et références des agents de couplage les plus adaptés aux PA

On constate que trois des quatre alcoxysilanes les plus utilisés sont des aminosilanes. L'intérêt réside dans le fait qu'une terminaison amine permettrait de créer des interactions de type hydrogène avec les carbonyles de la résine polyamide, ou de réagir avec une terminaison acide carboxylique non bloquée pour former une fonction amide [114]. Parmi ces aminosilanes, une molécule possède des groupements -ethoxy (APTES) et deux ont des groupements -methoxy (AEAPTMS et APTMS). L'APTES est très largement utilisé industriellement car il est reconnu pour ses propriétés d'amélioration de l'interface entre le verre et les matrices thermoplastiques [51]. L'AEAPTMS semble très intéressant car il serait moins susceptible de se cycliser sur lui-même, par rapport à l'APTES (Figure 11), pour des raisons d'encombrement stérique. Il serait donc à priori plus apte à maximiser le taux de greffage sur le verre. En revanche, la possibilité de se cycliser pour agents de couplage est aussi un point positif pour la résistance au vieillissement des composites, évitant ainsi à un agent de couplage n'ayant pas réagi avec l'ensimage ou la matrice de pouvoir réagir avec de l'eau ayant pénétré le matériau, par exemple. Il a également été constaté que les greffages de triéthoxysilanes sont moins sensibles à l'eau que les triméthoxysilanes [88]. Ceci pourrait avoir une importance considérable pour une utilisation avec des matériaux composites et notamment avec une matrice polyamide, elle-même sensible à l'eau. Le quatrième alcoxysilane est un époxysilane, classiquement utilisé avec les matrices thermodurcissables pour la grande réactivité de son groupement époxyde. De plus, Lennon *et al.* [115] ont montré des propriétés d'adhérence importantes entre polyamide et epoxy à des températures élevées (110-160°C), ce qui pourrait présenter un attrait vis-à-vis de notre étude. Castellano *et al.* [116] proposent aussi l'utilisation d'un agent de couplage de type

epoxy avec une matrice de type PA 6-6, évoquant la réactivité potentielle de la fonction époxy avec les fonctions amine et carboxyl du polyamide.

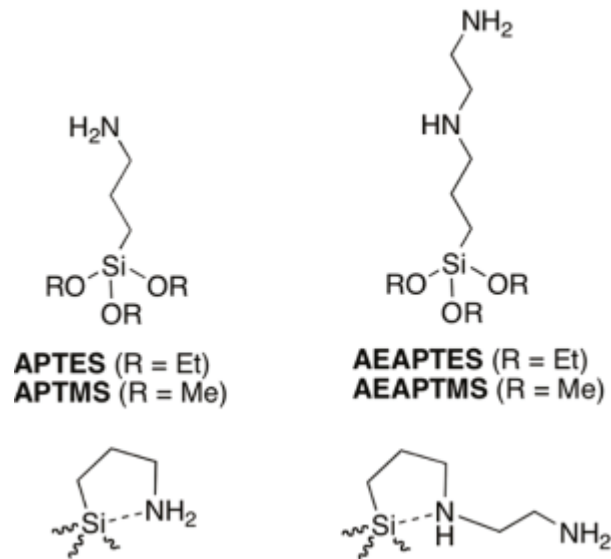


Figure 11 - Schémas de catalyse intramoléculaire de différents aminosilanes [88]

#### V.1.2.4. Structure du réseau alcoxysilane à la surface du verre

La structure du réseau organominéral, formé à partir d'une solution aqueuse de silane appliquée sur la fibre, dépend de nombreux paramètres dont la structure du silane, les conditions de séchage, la topologie et les propriétés de surface du verre [62,79]. Généralement les dépôts en phase vapeur ou en solvant organique, évoqués précédemment, auront tendance à créer une monocouche à la surface du verre. Le greffage en monocouche peut être utile pour apporter certaines propriétés de surface au verre (super-hydrophobicité par exemple), pour réaliser soit des greffages de nanoparticules, soit une polymérisation directement à partir de la surface du verre [84,91,92]. En revanche, un dépôt en milieu aqueux crée une couche de l'ordre de quelques nanomètres [82,88,89,94–96,106,111,113,117]. Le modèle généralement utilisé pour représenter l'agent de couplage lié au verre et présenté sur les Figure 9 et 10 est en réalité plus complexe. En effet, des réseaux bidimensionnels auront tendance à se former à la surface proche du verre grâce aux liaisons latérales possibles entre les silanols comme décrit sur la Figure 12. Plusieurs théories évoquent des épaisseurs de dépôt d'organosilanes sur la surface du verre de l'ordre de quelques nanomètres (1-20 nm) [54,118].

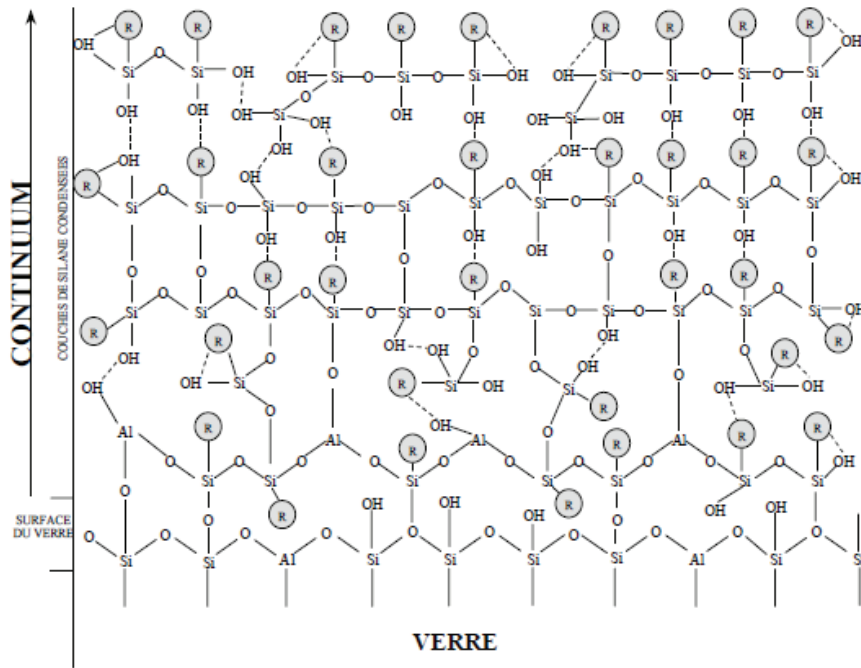


Figure 12 - Représentation schématique du réseau APTES en surface du verre : (- - -) représente une liaison hydrogène ; R correspond à un groupement  $-(CH_2)_3-NH_2$  [118]

L'APTES est ainsi connu pour former des réseaux complexes en surface du verre [48,103,119]. Des études [48,68,120,121], ayant trait à l'extractibilité de l'aminosilane hydrolysé en surface du verre, ont mis en avant une densité de réticulation croissante au fur et à mesure que l'on se rapprochait de la fibre. Un lavage à l'eau à 50°C permettrait d'extraire les éléments solubles ainsi que les oligomères faiblement adsorbés en surface, alors qu'un lavage à l'eau à 100°C ne laisserait à la surface du verre qu'une monocouche. Il serait ainsi possible de distinguer, selon la « résistance » aux extractions, trois types de couches : une monocouche greffée en surface, une zone oligomères/réseau chimisorbé et une zone d'oligomères physisorbés. Les éléments solubles seraient ceux susceptibles de pénétrer la matrice lors de la formation du composite. Ils laisseraient derrière eux des pores dans lesquels pourraient s'insérer l'agent filmogène et la résine. L'APTES se déposerait essentiellement sous forme cyclisée à la surface du verre [62], engendrant dans ces conditions un encombrement stérique qui ne permettrait pas de greffer parfaitement l'ensemble de la surface du verre. La Figure 13 propose une schématisation (a) du réseau formé par l'hydrolyse et la condensation d'un aminosilane en surface du verre, (b) du même système contenant un agent filmogène (ici PU), puis (c) de l'interphase suite à l'ajout de la matrice pour la formation du matériau composite [48]. Il en résulte un mécanisme d'adhésion complexe mêlant couplages chimiques et enchevêtrements physiques. Les études de Wang *et al.* [121] ainsi que de Liu *et al.* [106] confirment la structure multicouche à base d'aminosilane. La composition du verre et la présence de certains oxydes en surface serait discriminante dans le greffage de silanes sur la surface [104,106]. Aussi, il a été proposé par Zinck [118] que l'extraction d'ions issus de la surface du verre créerait des pores

qui seraient comblés par le greffage d'agents de couplage et que ces ions participeraient à la formation des complexes siloxanes, comme il est possible de l'observer sur la Figure 12 avec l'aluminium. Par ailleurs, des ions calcium auraient aussi été détectés dans la couche de surface de silane mais ceux-ci, ne formant pas de liaison covalente avec les silanes, pourraient être éliminés par l'eau. Il a aussi été montré que, au-delà d'une certaine épaisseur, l'interphase aurait tendance à se fragiliser et qu'un réseau trop réticulé pourrait aussi réduire l'adhésion. Cela augmenterait également la sensibilité à la pénétration de l'eau étant donné le taux d'hydrolyse plus élevé des liaisons siloxane (Si-O-Si) entre deux alcoxy-silanes qu'entre un alcoxy-silane et le verre [87,103,122]. La quantité de silane présent sur la surface du verre s'avère donc être un facteur important [9].

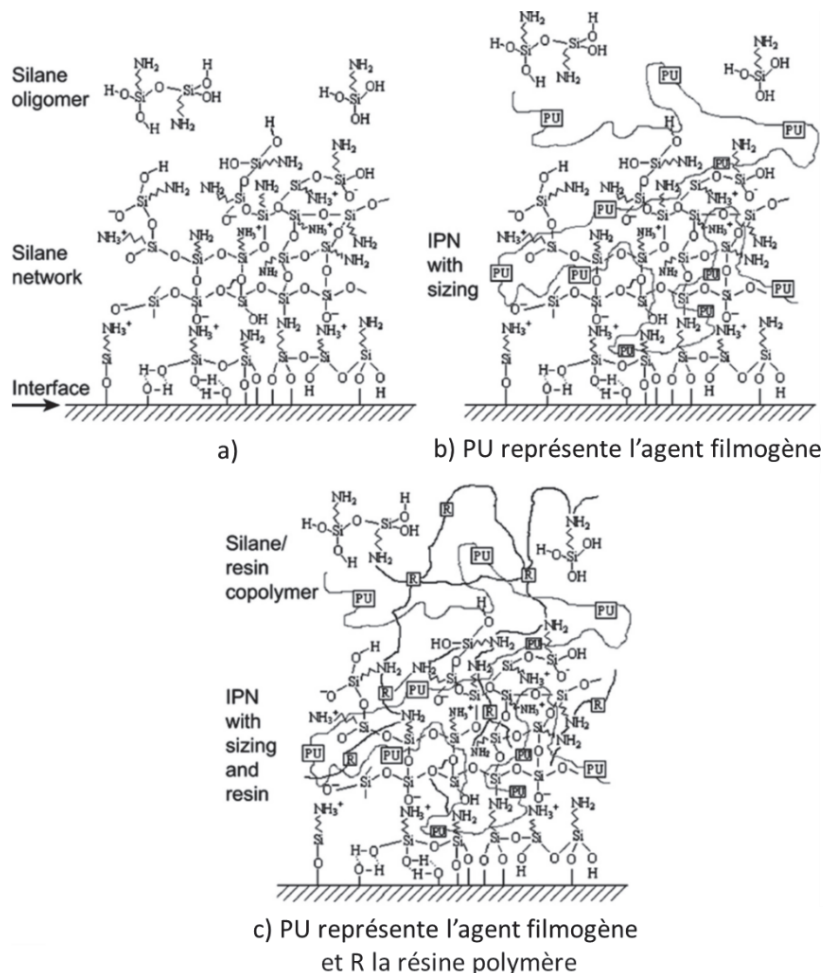


Figure 13 - Structure schématisée (a) des greffages d'aminosilane en surface du verre, (b) de leurs interactions avec l'agent filmogène de l'ensimage et (c) de leurs interactions avec l'agent filmogène et la matrice polymère [61]

Il est supposé que l'agent de couplage, contenu dans la formulation d'ensimage globale (agent filmogène + agent de couplage + additifs), a tendance à migrer à la surface du verre créant une interphase de structure et de composition proches de celle obtenue avec l'agent de couplage seul [123].

D'après Culler *et al.* [124], les conditions thermiques propres au séchage ont une influence considérable sur la structure moléculaire du réseau minéral en surface. En effet, ils indiquent qu'augmenter la température et le temps de réaction des silanes pourraient améliorer le taux de condensation des alcoxy-silanes entre eux mais aussi dégrader la fonction amine en bout de chaîne, pour des temps trop longs ou des températures au-delà de 120°C.

#### V.1.2.5. Propriétés physico-chimiques des surfaces greffées

Quelques études physico-chimiques de surfaces de verre greffées par des alcoxy-silanes, recensées dans la littérature, sont présentées dans ce paragraphe. Dans la grande majorité des cas, ces études concernent un greffage APTES sur fibres ou sur substrat modèle de verre ou de silicium.

Concernant la rugosité des surfaces greffées, Plonka *et al.* [101] ont constaté, par AFM, la diminution de la rugosité d'une fibre greffée APTES après immersion dans l'eau à 110°C (de  $R_a = 67$  nm à  $R_a = 8$  nm). Cette observation confirme la possibilité d'extraire une partie des espèces formées suite au greffage d'alcoxy-silane par voie aqueuse. D'après Repovsky *et al.* [125] on passe d'une rugosité de  $R_a = 0,6$  nm sur la fibre de verre brute à  $R_a = 6,5$  nm avec le greffage APTES (Figure 14).

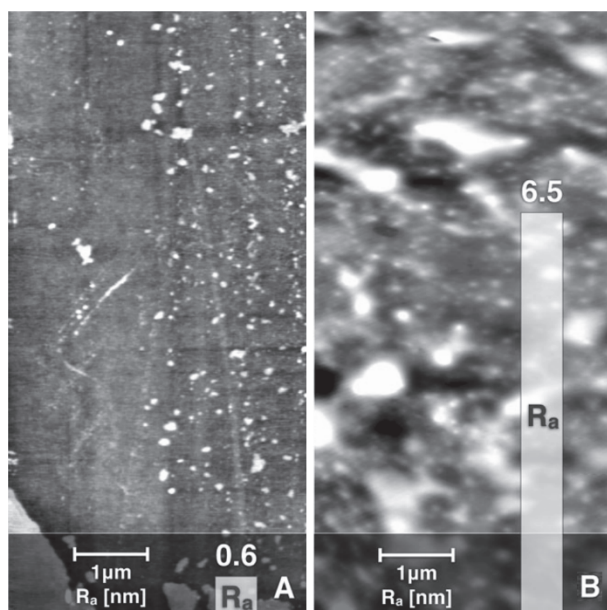


Figure 14 - Observations AFM d'une fibre de verre (A) brute et (B) ayant subi un greffage APTES, avec indication des valeurs de rugosité moyenne  $R_a$  en nm [125]

Plusieurs études ont eu pour objet d'évaluer les angles de contact et énergies de surface de verre ou de silicium après un greffage alcoxy-silane. Chepyala et Panda [96] ont mesuré des angles de contact de 65° pour l'eau et de 24° pour le diiodométhane, sur une surface de silicium greffée par voie solvant, alors que les angles de contact étaient respectivement de 12° et 24° sur la surface initiale hydrolysée. Plonka *et al.* [101] ont observé que le greffage

industriel d'APTES sur fibre de verre, avec ou sans ajout d'agent filmogène et de lubrifiant cationique, procurait une énergie de surface de l'ordre de 40-46 mJ/m<sup>2</sup>, alors que Zhuang *et al.* [126] mesurent cette énergie à 64-68 mJ/m<sup>2</sup> sur des fibres greffées APTES. La complexité de cette estimation est mise en avant par Chibowski [127], qui indique que l'énergie de surface suite au greffage est très complexe à estimer à l'aide de liquides modèles (ici l'eau, le diiodométhane et le n-hexadécane) et que ces mesures devraient uniquement être considérées comme des énergies de surface « apparentes ».

De nombreuses publications s'appuient sur des observations AFM de surfaces de verre greffées par des agents de couplage en solution aqueuse, à des concentrations allant généralement de 1 à 2% (Figure 15). Ainsi, Turrion *et al.* [102] ont mis en évidence des îlots de 40-80 nm répartis sur la surface de fibres greffées APTES. La présence d'îlots et de domaines de quelques dizaines de nanomètres sur les surfaces greffées a été confirmée par d'autres études [99,106,113,125]. Il est conclu, de manière générale, que le greffage d'alcoxysilanes sur le verre ne fournit pas une surface homogène, ceci étant probablement dû à la formation d'oligomères. Ces oligomères auraient tendance à former des nodules de quelques dizaines à centaines de nanomètres répartis sur la surface.

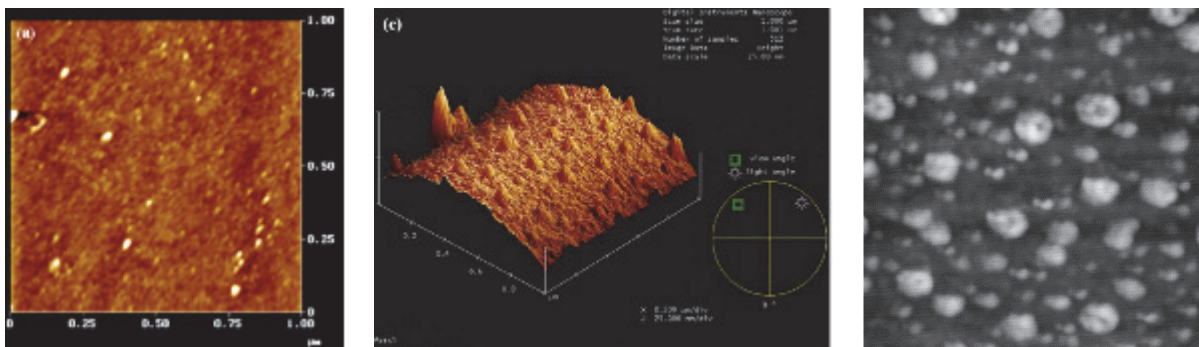


Figure 15 - Images AFM de greffages APTES en milieu aqueux (à gauche) concentration 1% sur fibre de verre 1\*1 μm d'après Liu *et al.* [106], (au centre) concentration 2% sur fibre de verre 1\*1 μm d'après Turrion *et al.* [102], (à droite) concentration 1% sur lame de verre sodocalcique 5\*5μm d'après Metwalli *et al.* [99]

Plusieurs travaux ont démontré l'amélioration des propriétés d'adhérence de la fibre de verre vis-à-vis de différentes matrices par le greffage d'organosilanes en surface. Rudzinski *et al.* [128] ont observé que le seul ajout d'un agent de couplage à une formulation d'agent filmogène augmentait la résistance en traction, d'un matériau composite fibre de verre/PA 6-6, de 43%. D'après Sever *et al.* [66], le cisaillement interlaminaire (ILSS ou « interlaminar shear strength ») entre la fibre de verre et une matrice epoxy serait amélioré de 30% avec une solution de GLYMO concentrée à 0,1% et de 60% avec une solution concentrée à 0,3% ou 0,5%. On relève aussi que le greffage favoriserait la résistance intrinsèque de la fibre, ce qui apporterait une utilité supplémentaire à l'emploi d'un agent de couplage dans l'ensimage du tissu de verre [47,87]. Enfin, l'adhérence entre le verre greffé

aminosilane et le PA 6-6 serait optimisée avec une matrice PA 6-6 dont les bouts de chaînes seraient réactifs [63].

#### **V.1.2.6. Conclusion**

Les alcoxysilanes n'étant pas utilisés uniquement pour la fonctionnalisation de fibres de verre dans le renforcement de matériaux composites, de nombreuses études ont été réalisées quant à la nature des interactions ayant lieu entre ces alcoxysilanes et différents substrats de type verre, silice ou silicium. Les études les plus proches de nos travaux sont celles réalisées sur des lames ou fibres de verre calcinées. Il faut néanmoins prendre de grandes précautions dans l'extrapolation de ces résultats aux conditions particulières d'application de l'ensimage à échelle industrielle (verre fraîchement refroidi et extrait à très grande vitesse, application de l'ensimage en quelques millièmes de secondes, bobinage immédiat de la fibre...). Ceci étant, nous avons pu mettre en avant le rôle primordial que joue l'agent de couplage dans l'adhésion interfaciale, par la formation d'une structure multicouche. Celle-ci permet d'une part une interpénétration entre le réseau silané, l'agent filmogène de l'ensimage et la matrice et d'autre part apporte une réactivité, ou au moins une affinité, entre la surface du verre et la matrice. En effet, bien qu'il soit reconnu que la création de liaisons covalentes agent de couplage-matrice ait lieu avec l'utilisation de polymères thermodurcissables, les interactions avec les thermoplastiques sont encore mal maîtrisées [112,129]. L'efficacité du silane est tributaire de la qualité de son greffage à la surface, qui elle-même dépend des conditions de greffage. Ainsi, il est important que l'agent filmogène et la matrice soient capable de diffuser dans ce réseau afin de former un réseau interpénétré permettant d'améliorer l'adhérence mécanique dans l'interphase. Cette interpénétration paraît en effet indispensable avec une matrice thermoplastique, étant donné l'absence de réactivité de cette dernière [82,103]. Il est à noter que, dans les applications industrielles, il est courant d'associer plusieurs agents de couplages dans la formulation de l'ensimage afin d'en cumuler les différents avantages et d'optimiser la compatibilité avec le reste de l'ensimage et/ou la matrice. Outre le caractère indispensable des agents de couplage à l'interface entre la fibre de verre et la matrice, l'association à un agent filmogène est néanmoins nécessaire afin de protéger les fibres lors de leur fabrication puis de leur mise en forme (roving, mat, tissus, découpage...).

#### **V.1.3. Agents filmogènes**

L'agent filmogène représente la majeure partie de la formulation d'ensimage. Les plus utilisés sont les polyvinylacétates, polyuréthanes, polyoléfines, polyesters et epoxy [130]. Le film formé à l'interface verre-matrice a pour rôle initial de protéger le verre contre l'abrasion en formant une gaine autour des fibres. Il permet aussi de « coller » les filaments les uns aux autres afin de maintenir la cohésion de la fibre et faciliter sa mise en œuvre (bobinage,

tissage, etc.). Dans tous les cas, l'agent filmogène doit être capable de créer un lien fort avec la matrice utilisée [72, 197].

Comme proposé par Wang *et al.* [121], Jones [48] ainsi que Liu *et al.* [106], selon la théorie des multicouches formées par l'agent de couplage, l'agent filmogène pénètre les couches d'agents de couplage aidant à combler les interstices, maintenant ainsi la cohésion du film protecteur de la fibre (cf. Figure 8). Le comportement de l'agent filmogène, dans la formulation d'ensimage, pourrait éventuellement perturber l'action de l'agent de couplage par effet d'encombrement stérique en l'empêchant de se greffer de manière homogène à la surface du verre. Des études montrent que l'utilisation d'agents filmogènes réactifs, notamment vis-à-vis des agents de couplage, pourrait influencer les propriétés de l'interphase [50,131,132]. Il faudrait cependant, pour avoir une réelle efficacité, que la réaction ne se produise qu'après application de l'ensimage sur le verre. Les recherches de Scholtens et Brackman [133] ainsi que Dey *et al.* [110] suggèrent qu'une masse molaire de l'agent filmogène trop faible dégraderait l'adhérence à l'interface et que le choix d'un agent filmogène réactif chimiquement vis-à-vis de la matrice pourrait avoir beaucoup plus d'importance que le choix de l'agent de couplage.

Concernant les propriétés mécaniques, Zinck *et al.* [132] ont relevé que la résistance en traction d'une fibre de verre seule, évaluée à 1,42 GPa, pouvait être dégradée de 23% avec un agent filmogène PU ou améliorée de 28% avec un agent filmogène PP. En revanche, l'association d'un agent de couplage de type APTES à la formulation d'ensimage de la fibre améliore dans les deux cas la résistance en traction de la fibre (respectivement de 28% et 42%). Ceci montre que le choix de l'agent filmogène, tout autant que celui de l'agent de couplage, a un rôle primordial à jouer dans la résistance intrinsèque de la fibre, permettant de pallier d'éventuelles fragilités de celle-ci.

Il faut porter une attention particulière au choix de l'agent filmogène à associer à un agent de couplage et à une matrice. D'après Plonka *et al.* [101], un même agent de couplage, utilisé seul ou associé à différents types d'agents filmogènes, peut conduire à des résultats d'adhérence très différents pour une même matrice. Ainsi, les auteurs relèvent qu'un greffage APTES, de concentration 0,3%, fournit un IFSS de 56 MPa avec une matrice epoxy et que l'ajout d'un agent filmogène de type PU réduit l'IFSS de 13% tandis que l'utilisation d'un agent filmogène de type epoxy améliore ce résultat de 23%. Une autre étude, menée par Mäder *et al.* [131], a mis en évidence un comportement similaire sur les propriétés mécaniques de matériaux composites à matrice polypropylène (PP). Ainsi, pour des formulations avec APTES, le cisaillement à l'interface (ISS ou « interfacial shear strength ») passe de  $10,9 \pm 5,9$  MPa avec un agent filmogène PU, à  $21,7 \pm 4,4$  MPa avec un agent filmogène PP. Ces deux études suggèrent que l'utilisation d'un agent filmogène de nature chimique similaire à la matrice apporterait de bien meilleures propriétés mécaniques qu'un agent filmogène d'un autre type. Ceci serait dû selon Mäder *et al.* [134] à un phénomène de



co-cristallisation à l'interphase entre l'agent filmogène et la matrice. En effet, les modules à l'interphase, mesurés dans cette étude, sont de 0,67 GPa avec l'ensimage PU et 5,27 GPa avec l'ensimage PP. Dans leur étude sur les influences du choix de l'agent filmogène sur le comportement de matériaux composites fibre de verre/PA6-6, Rudzinski *et al.* [128] ont relevé que l'ajout de 25% d'agent filmogène de type polyacrylate ou epoxy dans une base d'agent filmogène PU avait assez peu d'impact sur la résistance en traction du matériau. Cette remarque ouvre la voie à l'étude de mélanges d'agents filmogènes dans la formulation d'ensimage afin d'obtenir éventuellement de meilleures propriétés de résistance mécanique ou thermique de l'interphase. Enfin, Zhang *et al.* [135] indiquent que la compatibilité entre un agent filmogène PU et une matrice PA 6 permet d'améliorer l'interface de composites à base de fibre de carbone.

Dans leurs travaux, Zhuang *et al.* [126] associent un ensimage à base PP et un agent de couplage APTES pour une utilisation avec une matrice PP. Ils observent que, l'application de l'agent de couplage et de l'agent filmogène l'un après l'autre, plutôt qu'en une seule et même formulation, a tendance à abaisser la résistance en traction transverse d'éprouvettes réalisées avec un renfort unidirectionnel. En effet la résistance est de 23 MPa avec un dépôt classique du mélange de l'agent de couplage et de l'agent filmogène, alors que cette valeur est de 13 à 40% inférieure si l'application de l'agent de couplage est effectuée en premier ou en second, respectivement.

Cette étude bibliographique révèle que les informations fournies par la littérature, concernant l'impact du choix de l'agent filmogène dans la formulation d'ensimage, sont relativement rares et ce d'autant plus si l'on se focalise sur les matériaux composites à matrice polyamide avec renfort continu de fibre de verre. Toutefois, les paramètres essentiels au choix de l'agent filmogène sont principalement liés à sa compatibilité avec la matrice. On relève l'intérêt d'utiliser un agent filmogène de type PU pour une application avec une matrice PA mais aussi des agents filmogènes de composition chimique analogue à celle de la matrice utilisée. Enfin, il apparait que le développement d'une interphase cristalline puisse jouer un rôle sur les propriétés finales du composite.

#### **V.1.4. Conclusion**

Malgré l'importance critique et reconnue de l'ensimage dans l'industrie des composites à renforts fibre de verre, le peu de publications sur le sujet est flagrant. En effet, si des connaissances générales sur les formulations d'ensimage sont connues du monde académique et si certains industriels déposent des brevets de leurs formulations [72,136–138], les informations dans ce domaine restent encore, de manière générale, limitées. Cela étant, il ressort que l'optimisation de l'interface/interphase est primordiale car c'est par cet intermédiaire que s'effectue le transfert de contrainte entre la matrice et le renfort dans le composite. Cette optimisation passe nécessairement par une meilleure compréhension des différents mécanismes et comportements de chacun des composants de l'ensimage, non

seulement individuellement, mais également entre eux ainsi qu'avec la surface de verre et la matrice. Aujourd'hui, si l'on comprend mieux le rôle et le comportement des agents de couplage sur la surface du verre, peu d'études sont menées concernant leur comportement dans une formulation d'ensimage réelle, qui par nature est complexe. Il en va de même de l'influence du choix de l'agent filmogène dans la formulation d'ensimage dont seulement quelques travaux traitent. Sans compter que beaucoup d'autres produits (lubrifiants, ajusteurs de pH, antioxydants...) sont ajoutés à ces formulations déjà complexes, rendant les ensimages d'autant plus difficiles à étudier [198]. Au-delà des aspects de tissabilité, de stabilité thermique et d'adhérence fibre/matrice, d'autres aspects peuvent encore être recherchés dans les propriétés des ensimages, tels que l'amélioration du caractère hydrophobe/hydrophile de la surface du revêtement (ayant un impact sur la mouillabilité et l'imprégnation du tissu, ainsi que sur la tenue au vieillissement de l'interphase et donc du composite) ou encore la recherche de compromis entre raideur et ductilité de l'interphase (permettant d'optimiser les propriétés mécaniques du matériau).

## **V.2. Nouvelles tendances d'ensimages**

L'augmentation du besoin en matériaux composites à matrice thermoplastique a donné lieu au développement de polymères thermoplastiques à hautes propriétés mécaniques et thermiques. De ce fait, de nouveaux besoins sont apparus concernant la formulation d'ensimage. Il a fallu d'une part développer des formulations d'ensimage ne se dégradant pas aux températures élevées de mise en œuvre des matrices à hautes performances et d'autre part améliorer la résistance de l'interface pour obtenir des matrices à hautes propriétés mécaniques. De nouvelles voies sont ainsi récemment apparues, mettant en avant, notamment, l'utilisation d'agents filmogènes de hautes performances, mais aussi l'incorporation de nanocharges dans la formulation d'ensimage. Ces deux voies d'amélioration seront développées dans cette partie.

### **V.2.1. Utilisation d'agents filmogènes thermostables**

Le questionnement concernant le développement d'ensimages thermostables est apparu dès les années 90 avec l'apparition des matériaux composites à matrice thermoplastique thermostable. Les polyétherimides (PEI), les polyamideimides (PAI), les polyphthalamides (PPA), les polysulfones (PSU) ou les polymères de la famille des polyaryléthercétone (PAEK), ouvrent alors la possibilité d'accéder à des composites thermoplastiques de très hautes performances mécaniques. Toutefois, ces polymères présentent des températures de mise en œuvre qui se situent au-delà de 275°C voire au-delà de 350°C. Ainsi, la plupart des formulations d'ensimage, développées initialement pour une utilisation avec des thermoplastiques de moindre résistance thermique, se dégradent lors de la mise en œuvre du composite, perdent leurs propriétés et fragilisent donc l'interface entre la fibre et la matrice.

Il est alors nécessaire, dans ce cas, d'utiliser des agents filmogènes thermostables. L'une des problématiques principales pour le développement de ces nouvelles formulations est d'obtenir des dispersions aqueuses de ces polymères. Pour cela, on peut recourir à des méthodes de polymérisation en émulsion, d'émulsion puis évaporation du solvant, de diffusion/extraction du solvant ou de coacervation complexe [139]. Il existe encore assez peu d'études sur ce sujet dans la littérature et les seules proposant l'utilisation d'oligomères thermostables dans les formulations d'ensimages sont généralement dédiées à une utilisation avec des fibres de carbone [140–143]. Au début des années 2000, Solvay a déposé un brevet concernant le développement d'une base aqueuse de PAI dans une optique d'utilisation en tant qu'ensimage notamment [144]. A la même période, Gao *et al.* [145] commençaient à pointer du doigt l'importance de la résistance thermique des ensimages destinés à une association avec des matrices thermoplastiques à haute température de mise en œuvre. Plus récemment, Rudzinski *et al.* [128] ont évoqué la nécessité d'utiliser des ensimages résistant à des températures d'au moins 300°C pour leur utilisation avec une matrice PA 6-6, et ont proposé l'utilisation d'ensimages à base de polyuréthane, d'époxy ou de polyacrylate. Giraud *et al.* [146,147] présentent aussi, dans leurs travaux, des voies de dispersion d'oligomères de PEKK et de PEI pour créer des formulations d'ensimage compatible avec une matrice PEEK, répondant aux contraintes environnementales actuelles. Que ce soit par diffusion de solvant ou par émulsion/évaporation de solvant, les dispersions obtenues permettent d'utiliser différents tensioactifs à des concentrations diverses, favorisant le contrôle de la concentration en PEKK ou en PEI de la dispersion ou encore l'obtention de formulations stables non seulement dans le temps, mais aussi thermiquement. De plus, ces dispersions ont montré une aptitude à améliorer la répartition de l'ensimage sur les fibres et ainsi à former un film homogène à la surface de celles-ci après évaporation de l'eau. Plusieurs travaux recensés relèvent en effet la propension de ces ensimages thermoplastiques thermostables (notamment polyacideamique PAA, poly(phthalazine éther cétone) PPEK et polyimide PI) à recouvrir de manière homogène la surface des fibres [140–142]. On peut relever que Yuan *et al.* [140] ont mesuré un IFSS de 49,7 MPa entre une fibre de carbone ensimée par une solution de PAA et une matrice polyether sulphone, tandis que Liu *et al.* [141] ont obtenu un IFSS de 51,5 MPa entre des fibres de carbones ensimées PPEK et une matrice du même type.

Le PEI étant soluble dans plusieurs solvants organiques, il est aisé de le formuler, ce qui présente un intérêt indéniable. Par ailleurs l'utilisation d'oligomères des polymères citées précédemment semble être une solution pertinente de par leur stabilité thermique et la compatibilité qu'ils présenteraient avec des matrices de type semblable.

### V.2.2. Utilisation de nanoparticules

Bien que la contribution physico-chimique semble jouer un rôle bien plus important dans l'adhérence à l'interface fibre/matrice que la contribution mécanique, des études montrent

que l'augmentation de la rugosité, à la surface des fibres, permet d'augmenter la surface disponible pour des interactions physico-chimiques et améliore ainsi les propriétés interfaciales. Cette augmentation de rugosité peut être apportée par le greffage d'organosilanes en surface, comme nous en avons discuté précédemment (V.1.2). Une nouvelle voie, proposée depuis quelques années, consiste à ajouter des nanoparticules dans la formulation d'ensimage.

L'incorporation de nanoparticules dans les formulations d'ensimage a été développée pour trois principales raisons [148] : augmenter la rugosité de la fibre, augmenter le module local et ainsi la résistance en cisaillement, et enfin jouer sur les possibilités de structuration des nanocharges pour, par exemple, les applications de détection de défauts dans le matériau (par l'utilisation de nanoparticules semi-conductrices [149]). L'incorporation de nanoparticules dans l'ensimage permet aussi de ne pas modifier la viscosité de la matrice polymère lors de la mise en œuvre. Ce sont ici les aspects de renforcement mécanique qui nous intéressent. L'augmentation de la rugosité de surface permet d'augmenter la contribution des effets de frottement sur l'adhérence. Par ailleurs, la présence de nanoparticules conduirait à ce que la fracture se propage dans l'interphase en suivant un chemin tortueux. Les nanoparticules agissent alors comme des obstacles à la propagation, augmentant ainsi l'énergie de dissipation interfaciale ( $G_I$ ). L'ajout de nanoparticules à l'interface fibre-matrice peut être réalisé selon deux voies principales. Soit en ajoutant les charges directement à la formulation d'ensimage, soit en greffant les charges à la surface de la fibre par l'intermédiaire d'alcoxy-silanes.

De nombreux travaux ont étudié l'ajout de nanocharges, de différents types, dans les formulations d'ensimage ces dernières années. Yang *et al.* [150] ont proposé d'ajouter des nanoparticules de silice, de taille 20 nm, traitées par un agent de couplage en surface, à raison de 3% en masse dans un ensimage epoxy. Cela leur a permis d'observer une amélioration d'ILSS de 5% entre des fibres de carbone et une matrice epoxy. Chen *et al.* [151] aussi ont proposé l'ajout de nanoparticules de silice, de taille 20-40 nm, traitées APTES en faisant varier le taux entre 1 et 3% en masse dans un ensimage de base vinylester. Avec l'ajout de 2% de silice en masse, ils obtiennent 14% d'amélioration d'ILSS entre des fibres de verre et une matrice vinylester. Ils constatent par contre, au-delà de 2%, qu'un excès de charges pourrait nuire aux propriétés mécaniques de l'interphase. Gao *et al.* [152] ont obtenu une augmentation d'IFSS de 38%, entre la fibre de verre et une résine epoxy, grâce à l'ajout d'1% de silice colloïdale, de taille 22 nm, dans leurs formulations d'ensimage (dispersion epoxy contenant des agents de couplage). Ils ont aussi pu caractériser par MEB une importante augmentation de la rugosité de surface liée à l'ajout de nanoparticules. Enfin, Rausch *et al.* [153] ont proposé l'ajout de nanoparticules de silice, de  $TiO_2$  ou de nanotubes de carbone à des concentrations allant de 0,1 à 2% en masse dans une formulation de film former à base PP pour des matériaux composites fibre de verre/PP. Dans tous les cas, ils constatent que de faibles quantités permettent d'augmenter les

performances mécaniques des composites. Ils relèvent notamment une augmentation de 15% des propriétés de résistance en traction transversale. Outre les raisons précédemment évoquées pour l'amélioration des propriétés mécaniques, Rausch propose l'hypothèse d'une augmentation de la transcristallinité à l'interface du verre, les nanoparticules agissant comme sites de nucléation, qui aurait un impact direct sur cette amélioration.

Le greffage de nanoparticules sur la surface des fibres de verre implique généralement l'utilisation d'agents de couplage. Chen *et al.* [92] ont ainsi montré que le graphène greffé sur la surface du verre à l'aide d'APTES améliorerait la résistance interlaminaire de leur composite fibre de verre/matrice epoxy de 20% par rapport à l'ajout de graphène directement dans la formulation d'ensimage et jusqu'à 40% par rapport à la fibre ensimée sans ajout de nanoparticules.

### V.2.3. Conclusion

De nouvelles possibilités de formulation d'ensimages à base de polymères ou oligomères thermostables, permettent d'envisager leur utilisation dans des applications composites nécessitant de hautes températures de mise en œuvre. Par ailleurs, l'incorporation de nanoparticules dans les formulations d'ensimage semble une approche intéressante dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques de l'interface fibre-matrice.

## VI. Caractérisation mécanique de l'interphase

Les propriétés d'adhérence liées aux matériaux composites préparés peuvent être caractérisées par différents tests selon le type de substrat utilisé. En effet, des tests sur substrats modèles de type plaques de verre peuvent être réalisés, ainsi que des tests sur monofilaments et enfin des tests sur composites. Ces différents tests ont largement été utilisés dans la littérature. Plusieurs d'entre eux seront décrits dans cette partie et nous discuterons leurs intérêts et inconvénients.

### VI.1. Tests sur substrats modèles

Parmi différents tests de mesure d'adhérence sur des substrats de type plaque, trois tests normés, relativement classiques à l'échelle industrielle, ont été identifiés comme adaptables à la problématique verre/polyamide. Il s'agit du test du plot, du test du peeling à 90° et du test de double poutre encastrée en mode I.

On note que toute fissuration peut être ramenée à l'un des trois modes élémentaires représentés sur la Figure 16 ou à leur association. Le mode I correspond à une ouverture de fissure dont le déplacement des extrémités est perpendiculaire à la direction de propagation. Le mode II est un mode de cisaillement dans le plan dont le déplacement des extrémités est parallèle à la direction de propagation de la fissure. Enfin, le mode III est un

mode de cisaillement hors du plan dont le déplacement des extrémités est parallèle à la ligne de fond de fissure.

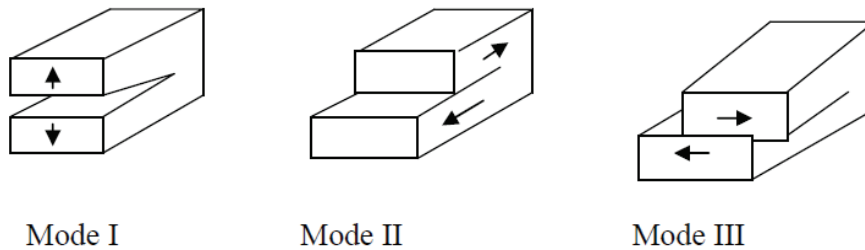


Figure 16 - Schéma des différents modes élémentaires de fracture

### VI.1.1. Test du plot

Ce premier test, usuellement réalisé pour le contrôle de l'adhérence de peintures et vernis, est aussi appelé test de traction de plot. Il est réalisé suivant la norme ISO 4624 [154] qui consiste à revêtir la surface d'un substrat d'une épaisseur uniforme de produit (peinture, vernis, adhésif) puis de coller un plot sur la surface (Figure 17).

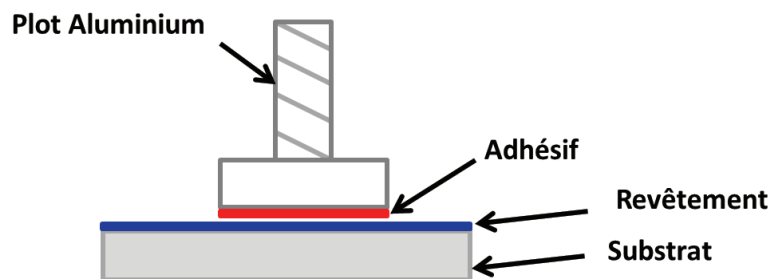


Figure 17 - Schéma d'éprouvette de traction de plot

Une fois préparées, les éprouvettes sont placées dans une machine de traction appropriée, permettant de tirer sur le plot tout en maintenant le substrat immobile. Pour obtenir des informations sur l'adhérence, il est bien entendu nécessaire que l'interface entre le plot et le revêtement soit plus forte que l'interface revêtement-substrat ou que la cohésion du revêtement. L'essai de traction permet alors de déterminer la force nécessaire pour désolidariser le plot du substrat, ainsi que le type de rupture : adhésive, cohésive ou mixte. La norme préconise l'utilisation de plots en acier ou en aluminium de diamètre 20 mm. Les substrats doivent, quant à eux, présenter un diamètre minimal de 30 mm (afin de laisser au minimum 5 mm autour du plot).

Il est préférable, avant de réaliser la traction, de détourner la couche de revêtement à la périphérie du plot afin que le revêtement extérieur au collage n'ait pas d'incidence sur l'arrachement. Il est cependant toléré de ne pas réaliser ce détournage si le revêtement a une épaisseur inférieure à 150  $\mu\text{m}$ . Lors de l'essai, l'opérateur doit s'assurer que la traction est

bien effectuée de manière parfaitement perpendiculaire à la surface. Enfin il est conseillé, pour l'exploitation des résultats, de réaliser le même essai sur au moins 6 éprouvettes. En effet, ce test peut être, parfois, considéré comme assez peu reproductible [155].

Ce test a été repris et adapté pour diverses applications. Ainsi, Airbus [155] propose, dans un brevet, d'améliorer le protocole de collage des plots afin de rendre l'essai moins dépendant de l'opérateur. Badey *et al.* [156] ont effectué des essais d'adhésion sur des substrats PTFE en utilisant une résine époxy comme adhésif. Ils ont mesuré, en fonction des traitements de surface, des valeurs maximales de traction avant arrachement allant de quelques dizaines de Newtons à environ 200 N. Les travaux menés avec des substrats de verres sont assez rares. Fiore *et al.* [157] proposent néanmoins des tests de différents adhésifs sur une plaque de verre et obtiennent des contraintes d'arrachement allant de quelques MPa à 50 MPa.

L'avantage de ce test est qu'il est relativement simple à mettre en place et permet de réaliser, rapidement, des essais fournissant des informations sur la propension d'un ensimage à améliorer l'adhérence verre/PA 6-6. Il permet aussi de mesurer la force à la rupture et d'observer si la rupture est de type adhésive ou cohésive. La maîtrise de l'épaisseur de dépôt sur le substrat reste le point critique de ce test.

### VI.1.2. Test de peeling à 90°

Ce second test est également un test normé : ISO 8510-1 [158]. Il permet de déterminer la résistance au pelage d'un assemblage collé constitué de deux supports, dont l'un au moins est flexible (un film) comme proposé sur la Figure 18. C'est un test à priori relativement simple et qui est régulièrement utilisé dans l'industrie aéronautique. Il nécessite néanmoins l'utilisation d'un montage permettant de maintenir la traction du film en permanence à 90°. Le point critique est que le film doit être assez résistant pour ne pas rompre ou s'étirer lors de la traction.

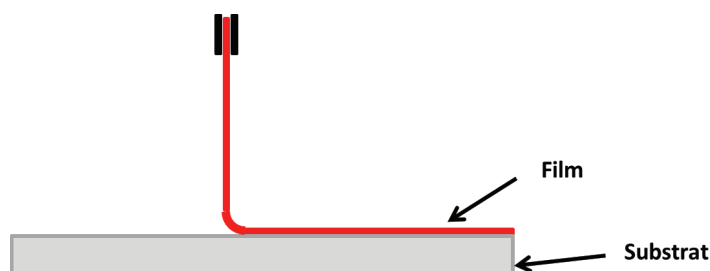


Figure 18 - Schéma d'une éprouvette de peeling à 90°

La norme prescrit une épaisseur de collage de 1,5 à 3 mm en fonction du type de substrat utilisé et une longueur minimale de 250 mm. La largeur et la longueur de collage suggérées sont respectivement de 25 mm et 150 mm. La vitesse de traction recommandée est de 50 mm/min et la mesure doit être menée jusqu'à ce que l'avancement de la fracture soit

d'au moins 100 mm. La norme suggère un minimum de 5 éprouvettes pour chaque essai. Le film doit être initialement collé sur la surface du substrat tout en laissant une partie non collée d'une longueur suffisante pour permettre d'amorcer la traction. La partie « libre » ne doit pas être endommagée par la flexion à 90°. Ce test a pour finalité de mesurer la force nécessaire à la propagation du déchirement du collage et permettre de calculer la contrainte liée à la surface à décoller. Pour chaque éprouvette on détermine la courbe de force en fonction de la longueur de décollement. La force moyenne obtenue lors d'un arrachement est considérée comme caractéristique de l'adhérence entre les matériaux.

Pour ce test, aucune étude conduite avec un film de polyamide sur un substrat verre n'a été relevée. Toutefois, Lee *et al.* [159] proposent une étude avec un substrat verre et un film de PP, en utilisant comme adhésif un copolymère à base de polypropylène. L'adhésif a été déposé, soit par casting en voie solvant du copolymère liquide sur le substrat de verre puis évaporation du solvant à température ambiante puis à 50°C sous vide (film de 20 µm), soit par pressage de poudre du copolymère sur le substrat à 180°C pendant 25 min (film de 25 µm). Ceci étant fait, le film de PP est pressé sur le substrat pour obtenir un film d'épaisseur totale 170-180 µm. Les forces de traction mesurées sont de l'ordre de 220 à 1400 N/m en fonction du type de collage et du traitement du verre. Il est indiqué qu'un traitement de préparation acide du verre, favorisant la présence de fonctions silanols, permet d'améliorer les résultats d'adhésion. Ceci grâce à l'interdiffusion et la co-cristallisation entre le copolymère et le PP qui sont de compositions chimiques proches. Dans une étude plus récente, Pelfrene *et al.* [160] proposent la modélisation d'un test de peeling, sur substrat de verre, d'un film de poly-vinyl butyral (PVB) renforcé d'un film d'aluminium. Assez peu de détails expérimentaux sont fournis concernant la préparation des éprouvettes si ce n'est l'épaisseur des films de PVB qui est d'environ 1 mm. Les forces de traction relevées sont de l'ordre de 2500 à 3500 N/m.

### VI.1.3. Test DCB

Le test de double poutre encastree, aussi appelé « double cantilever beam » ou DCB en mode I est également normé [161,162]. Initialement proposé dans les années 60 [163] pour l'étude de la rupture de joints collés, il est aujourd'hui très utilisé dans le domaine des matériaux composites. Le protocole d'application aux matériaux composites a été repris et détaillé dans la publication de Blackman et Kinloch [164].

Dans sa configuration la plus simple, l'échantillon est constitué de deux substrats de même nature et de même géométrie, assemblés par un adhésif. Les substrats sont séparés en appliquant, à une extrémité, une traction symétrique par rapport au plan de joint (Figure 19). Il est conseillé que les éprouvettes aient une largeur de 20 mm, une longueur minimale de 125 mm et une épaisseur de 3 à 5 mm. Un film anti adhésif est inséré entre les deux substrats à une extrémité avant le processus de stratification et cet insert ne doit pas



excéder  $13\ \mu\text{m}$  d'épaisseur afin d'initier une préfissure acérée et de minimiser les perturbations au sein du stratifié.

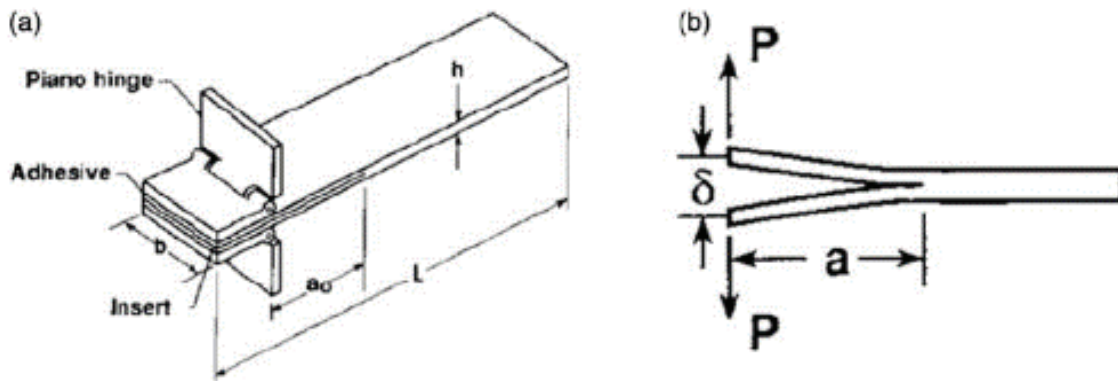


Figure 19 - Schémas d'une éprouvette DCB [165]

Le chargement d'ouverture de fissure est appliqué perpendiculairement au plan de délaminage à une vitesse constante. Les valeurs correspondant à l'amorçage et à la propagation sont relevées et, idéalement, un contrôle de la longueur de propagation de fissure doit être réalisé à différents instants de la traction. La réalisation d'au moins cinq éprouvettes, fournissant des résultats cohérents, par essai est recommandée pour réaliser une exploitation correcte. Une courbe classique de charge en fonction du déplacement est présentée en Figure 20.

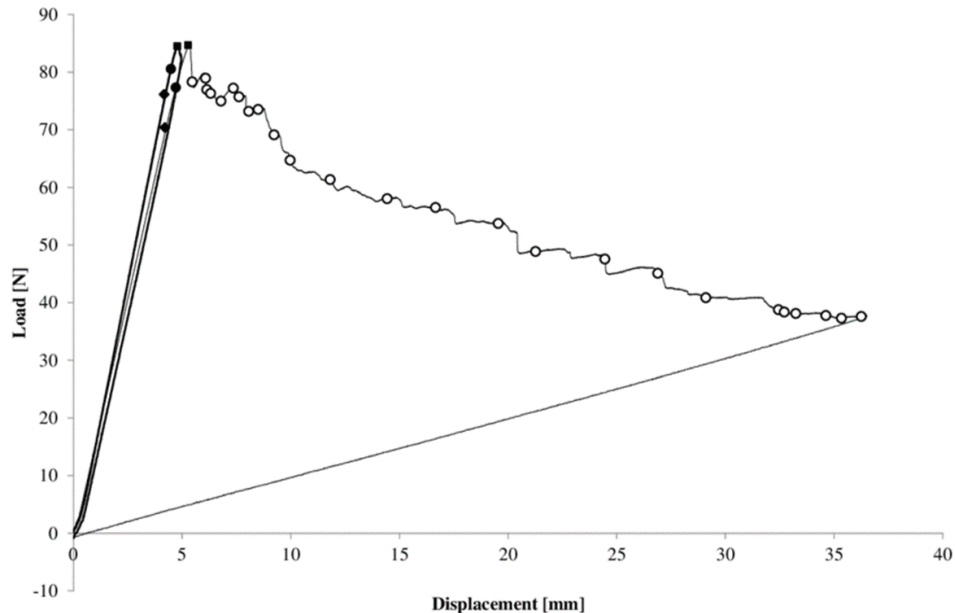


Figure 20 - Exemple de courbe de charge en fonction du déplacement obtenu par traction d'éprouvette DCB en mode I [166]

Ce test a pour objet de déterminer la ténacité à la rupture interlaminaire ( $G_{IC}$ ), à l'amorçage et en propagation, entre les deux substrats. Le calcul de  $G_{IC}$  est généralement réalisé par la méthode SBT (« simple beam theory ») selon la formule suivante :

$$G_{IC} = \frac{P^2}{2B} \times \frac{dC}{da} \quad (\text{Équation 7})$$

$$\text{Avec } C = \frac{\delta}{P}$$

*P* : Charge appliquée et mesurée par la cellule de traction

*B* : Largeur d'éprouvette

*C* : Complaisance de l'échantillon

*a* : Longueur de propagation de fissure (distance entre le centre d'application de la force de traction et l'extrémité de la propagation de fissure)

$\delta$  : Déplacement du mors de traction

La difficulté réside ici dans l'évaluation théorique ou expérimentale du rapport  $dC/da$ . Une courbe de calibration (équation du second degré) peut être réalisée grâce aux pentes  $(\delta/P)$  obtenues lors du chargement d'éprouvettes présentant des longueurs de fissure initiale ( $a_0$ ) différentes. Cette courbe donne alors, pour le type d'éprouvette étudié, la valeur de la complaisance en fonction de la longueur de propagation de fissure et permet ainsi de déterminer la valeur de  $dC/da$  dans le calcul de la valeur de  $G_{IC}$ .

Dans la littérature, une seule étude proposant un test s'approchant du DCB en mode I sur des substrats de verre a été identifiée [167]. Celle-ci propose des résultats de  $G_c$  allant jusqu'à  $1800 \text{ J/m}^2$  dans le cas d'un greffage unique d'agent de couplage sur la surface du verre. Pour avoir un ordre d'idée de résultats obtenus par la méthode DCB en mode I, on peut se référer à des essais sur des éprouvettes de composites unidirectionnels fibre de verre-epoxy ou fibre de verre-polyester pour lesquels une force maximale de l'ordre de 30 à 80 N, conduit à des valeurs de  $G_{IC}$  de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{J/m}^2$  jusqu'à plus de  $800 \text{ J/m}^2$  [168–170].

## VI.2. Tests sur monofilaments de verre

A l'échelle de la fibre de verre, de nombreux tests ont été mis en place pour étudier l'interface fibre-polymère et la plupart d'entre eux proposent d'étudier cette interface sur un monofilament. Ces tests visent tous à reproduire, à différents niveaux, les contraintes pouvant être subies dans le matériau composite. La complexité de ces contraintes est reflétée par la diversité des analyses existantes permettant d'interpréter les résultats obtenus avec ces essais de micromécanique [171]. Nous nous sommes intéressés aux trois tests les plus utilisés : le pull-out, la microgoutte et la fragmentation. Des études, telles que celles de Herrera-Franco et Drzal [172], Piggott [173] ou Pitkethly [19], permettent d'identifier les avantages et inconvénients de chaque méthode.

### VI.2.1. Pull-out

Développé par Broutman puis Favre et Perrin [174,175] entre 1969 et 1972, période correspondant au début de l'étude des composites, ce test consiste à incorporer un monofilament, verticalement et à une profondeur contrôlée, dans un bloc de matrice polymère (Figure 21). Une fois la matrice réticulée ou refroidie, l'éprouvette est placée dans un dispositif de traction adapté permettant de tirer la fibre, tout en maintenant le bloc polymère immobile. La force et le déplacement sont mesurés, jusqu'à la rupture de la fibre ou jusqu'à ce que la fibre soit extraite du bloc de polymère. En cas de rupture de la fibre, le test n'est pas pris en considération. Le diamètre de fibre est, en général, contrôlé par microscopie et la longueur enchâssée est obtenue grâce au déplacement mesuré lors de la traction entre l'amorce du déchaussement et l'extraction totale de la fibre. En fonction du diamètre de la fibre, de la longueur enchâssée et de la force nécessaire à l'extraction de la fibre, l'IFSS (« interfacial shear strength ») peut être calculée [134,176] d'après l'équation de Miller *et al.* [177]:

$$IFSS = \frac{F_d}{\pi \times \varnothing_f \times L_e} \text{ (Équation 8)}$$

$F_d$  : Force de déchaussement de la goutte

$\varnothing_f$  : Rayon de la fibre de verre

$L_e$  : Longueur enchâssée

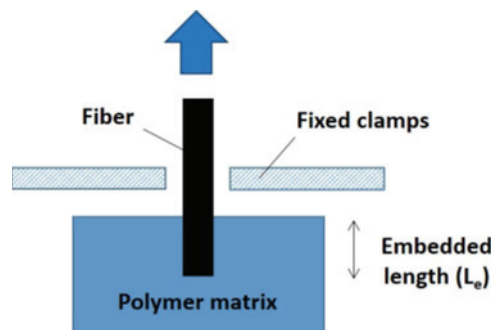


Figure 21 - Schéma représentant le test de pullout

Cette équation suppose que la sollicitation est uniformément répartie sur la surface de contact entre la matrice et la fibre. On détermine ainsi la qualité de l'interface du composite lors d'une sollicitation en cisaillement. Ce test nécessite la réalisation de très nombreux essais pour fournir des données exploitables. Il est complexe et très délicat à réaliser manuellement. Si la fibre est enfoncée trop profondément dans la matrice, elle cassera avant le déchaussement. La longueur enchâssée recommandée se situe autour d'une centaine de microns et les forces alors mesurées sont de l'ordre de quelques dixièmes de Newtons. Des appareils spécifiques permettent cependant aujourd'hui de réaliser les éprouvettes de manière semi-automatique.

Mäder *et al.* [134] ont pu mesurer, grâce à ce test, des valeurs d'IFSS de l'ordre de 20 à 50 MPa sur des systèmes fibre de verre/PA 6, en fonction de l'ensimage déposé sur la fibre. Meretz *et al.* [178] indiquent que, sur des systèmes fibre de carbone/PPS, les valeurs peuvent atteindre jusqu'à 120 MPa.

### VI.2.2. Microgoutte

Il est à noter que ce test est parfois aussi appelé « pull-out », comme le test précédent. Proposé par Miller [177] en 1987 comme alternative au test de pull-out, il consiste à déposer une goutte de polymère sur un monofilament. La fibre est ensuite tirée tandis que la goutte est maintenue en place, jusqu'à déchaussement (Figure 22). Manuellement, ce test est un peu plus simple à mettre en place que le test de pull-out. Il nécessite cependant, lui aussi, la réalisation d'un grand nombre d'échantillons pour fournir des données exploitables. Comme le test précédent, il permet d'accéder à la force d'adhésion en cisaillement de l'interface (mode II).

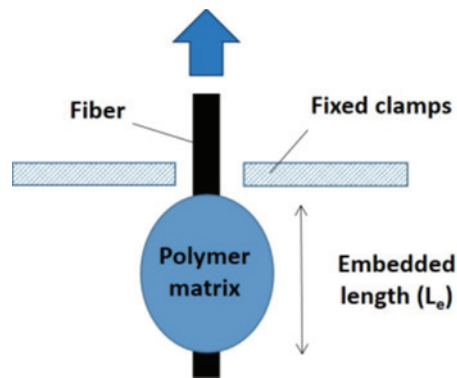


Figure 22 - Schéma représentant le test de microgoutte

Si l'étape de préparation est relativement simple avec l'utilisation d'une résine thermodurcissable [110,112,152], qui permet de déposer une petite goutte de liquide sur la fibre puis de la faire réticuler, c'est en revanche une manipulation bien plus complexe avec une matrice thermoplastique. Il faut en effet déposer sur le filament une quantité de polymère solide qui ne soit ni trop importante ni trop faible, puis la faire fondre afin d'obtenir une goutte de taille exploitable. En outre, la goutte doit être axisymétrique autour de la fibre pour être prise en compte lors du test, sinon les résultats de traction pourraient être faussés (Figure 23). Pour faciliter le dépôt du polymère sur la fibre, certains auteurs proposent de le dissoudre à l'aide d'un solvant [179], de travailler avec des fils de polymère noués à la fibre [180] ou encore de suspendre sur les fibres tendues des morceaux de polymère de forme adaptée avant de fondre celui-ci [181].

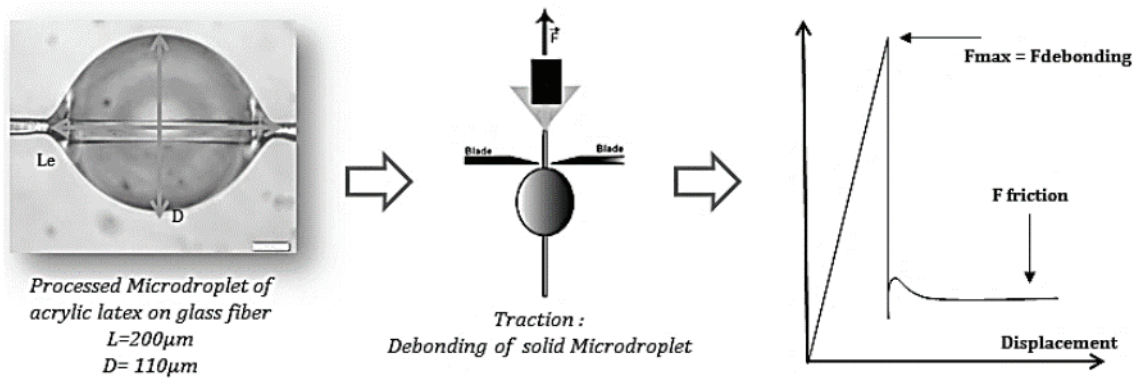


Figure 23 - Image d'une microgoutte, schéma de la méthode de déchaussement de la microgoutte et représentation graphique des données obtenues lors du test de traction [182]

Une fois la goutte formée, la longueur enchâssée et le diamètre de la fibre sont mesurés à l'aide d'un microscope optique puis la fibre est généralement fixée sur un morceau de papier ou de carton servant de support pour aider à la manipulation et permettant de l'attacher verticalement au mors supérieur de l'appareil de traction. Un dispositif, usuellement constitué de deux lames de rasoir contrôlées par des microvis, est fixé sur la partie inférieure de la machine de traction. Ce dispositif permet, lors de la traction de la fibre vers le haut, de bloquer la goutte jusqu'à son déchaussement (Figure 23). La manipulation est très délicate car il faut positionner chaque goutte précisément et ajuster les lames de rasoir au plus près de la fibre de verre, sans la sectionner, afin d'avoir un maintien de la goutte optimal. Une fois la goutte déchaussée, la force maximale nécessaire est relevée (Figure 23). Les forces mesurées sont généralement de l'ordre des quelques dixièmes de Newton, voire du Newton dans les meilleurs cas. Lors de ce test, la rupture sous tension et la résistance de la fibre en cisaillement sont directement mises en compétition. En effet, le risque de rupture de la fibre augmente avec la taille de la goutte et les valeurs d'IFSS atteignent un plateau lorsque les longueurs enchâssées sont trop importantes, ce qui limite en général les longueurs d'enchâssement de gouttes à 50-200 µm [177].

Plusieurs paramètres tels que la distance entre les mors, la non uniformité de la surface des fibres, la forme de la goutte et de son ménisque, la longueur enchâssée ou encore l'axisymétrie peuvent être à l'origine de déviations dans la mesure [118,182,183].

Quelques valeurs d'IFSS sont disponibles dans la littérature. Downes et Thomason [180] proposent un résultat d'IFSS, fibre de verre/PA 6, à 22,5 MPa. Il faut souligner que, dans cette étude, la fibre de verre est recouverte d'un ensimage dont la composition n'est pas précisée. Revol *et al.* [184] obtiennent des valeurs allant de 20 à 25 MPa en fonction de la méthode de dépôt de la goutte de PA 6 sur le verre. Ici aussi il est fait usage de fibres ensimées via une formulation non détaillée. Li *et al.* [179] relèvent des valeurs de 19 MPa avec des fibres de verre déensimées et de 21 MPa si la fibre a subi un greffage APTES, la matrice étant toujours du PA 6. Bernet *et al.* [181] observent quant à eux des valeurs d'IFSS

pouvant aller de 8 à 18 MPa entre la fibre de verre et le PA 12 en fonction du type d'ensimage recouvrant la fibre et remarquant une corrélation forte entre les valeurs d'IFSS et d'angle de contact de la goutte polymère sur la fibre. Une étude comparative des techniques de pull-out et de microgoutte a montré que les deux tests fournissaient des résultats comparables [185].

### VI.2.3. Fragmentation

Développé en 1965 par Kelly et Tyson [186], c'est le plus ancien des tests proposés. Il est basé sur la différence d'élongation à la rupture entre la fibre et la matière. Il consiste à insérer un monofilament au centre d'une éprouvette de traction (Figure 24). Un test de traction est ensuite réalisé et le monofilament à l'intérieur de l'éprouvette va se rompre en plusieurs fragments jusqu'à atteindre une longueur critique ( $l_c$ ). Ainsi la contrainte en cisaillement peut être obtenue par la formule suivante :

$$\text{IFSS} = \frac{\sigma_{f_r} d}{2l_c} \quad (\text{Équation 9})$$

$d$  : Diamètre de la fibre

$\sigma_{f_r}$  : Contrainte de traction à la rupture de la fibre

$l_c$  : Longueur critique de fibre

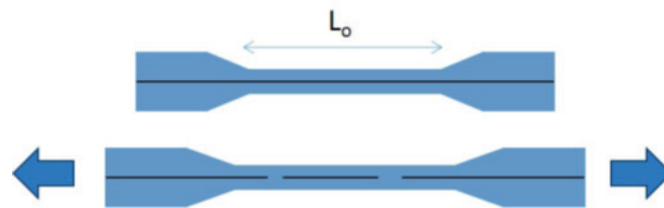


Figure 24 - Schéma représentant le test de fragmentation

L'évolution de la fracture peut être suivie par microscopie optique à transmission ou par émission acoustique. Le nombre de fragments et leur longueur sont mesurés après le test. Ce test a pour avantage de fournir des informations sur le comportement d'un filament entièrement inclus dans la matrice et non pas seulement sur une faible longueur, comme pour les deux tests précédents. Plus le nombre de fragments après la traction est important, plus l'interface fibre-matrice a un IFSS important et donc une bonne résistance à la sollicitation en cisaillement.

Les éprouvettes sont complexes à préparer avec une matrice thermoplastique car il est difficile d'obtenir non seulement une position parfaitement centrée du fil, mais également une épaisseur permettant d'observer le fil à travers la matrice. Si la matrice ne permet pas l'observation du fil, il est nécessaire de trouver une autre méthode pour avoir accès au nombre ainsi qu'à la longueur des fragments après traction (par émission acoustique ou calcination de l'éprouvette pour récupérer les fragments par exemple). Ce test est donc plus

généralement réalisé avec des résines thermodurcissables comme les systèmes époxy [187–189] du fait de la facilité de préparation des éprouvettes et de leur transparence. Il arrive toutefois que des essais soient effectués avec des matrices thermoplastiques comme dans le travail de Pegoretti [190] avec une matrice PA 6.

Trois études menées sur des systèmes fibre de verre/polyamide, relevées dans la littérature, ont permis de mettre en avant que ce test ne présente pas de méthodologie rigoureuse concernant l'analyse des résultats et que l'étude de l'IFSS n'est pas systématique [190–192]. En effet, certains se contentent d'observer la longueur des fragments ou la longueur de déchaussement entre la fibre et la matrice de chaque côté d'une fracture, tandis que d'autres s'intéressent au ratio  $l_c/d$ , à l'énergie dissipée durant la fracture (G) ou à l'énergie potentielle pour la propagation de la fissure (U).

Les inconvénients de cette méthode sont que la contrainte en cisaillement à l'interface pourrait être plus élevée que celle mesurée, étant donné l'effet de striction (rétrécissement d'une éprouvette en son centre lors de la traction), et que la mesure du nombre de fragments et de leur longueur reste un outil statistique ne prenant pas en compte la répartition des contraintes à l'interphase sur l'ensemble de la fibre [172].

### **VI.3. Conclusion sur les tests mécaniques**

Cette étude menée sur les différents tests mécaniques permettant d'évaluer l'adhérence potentielle entre le verre et le polyamide à différentes échelles nous a permis d'identifier deux types de tests : ceux réalisés sur substrats modèles et ceux réalisés sur monofilaments de verre.

Parmi les tests sur substrats modèles, le test du plot semble être le plus aisé à mettre en œuvre, malgré des résultats qui ne sont pas toujours considérés comme reproductible. Le test de peeling à 90° semble intéressant mais nécessite un film qui soit suffisamment résistant ou qui soit renforcé pour ne pas se déchirer ou s'étirer lors de la traction. Enfin, si le test de DCB paraît relativement complexe à mettre en œuvre avec des substrats de verre, il permettrait d'obtenir des résultats de mécanique pure en mode I qui pourraient être intéressants.

Parmi les tests sur monofilament de verre, les tests de pull-out et de microgoutte sont très proches et fournissent des résultats relativement comparables d'adhérence fibre/matrice en mode II, bien que la microgoutte semble plus aisément adaptable à des systèmes à base de matrice polymère thermoplastique. La fragmentation, en revanche, paraît à la fois complexe dans sa réalisation et dans l'analyse des résultats.

## VII. Conclusion

Les matériaux composites sont de plus en plus utilisés dans l'industrie pour leurs propriétés mécaniques élevées et leur légèreté par rapport à des pièces métalliques. Notre étude porte sur les composites à renforts continus de fibre de verre et matrice PA 6-6 car le verre est un renfort peu coûteux aux propriétés mécaniques très intéressantes et le PA 6-6 est une matrice thermoplastique, dont la recyclabilité et les possibilités de mise en forme présentent un intérêt croissant dans l'industrie. Le développement de ce type de matériaux à haute résistance mécanique est aujourd'hui freiné par la méconnaissance de l'interface fibre-matrice et notamment des ensimages, dont assez peu de données sont disponibles dans la littérature.

On sait que l'ensimage est un mélange complexe classiquement composé d'un agent filmogène, d'un agent de couplage et de nombreux autres constituants. Cet ensimage a, dans un premier temps, pour rôle de protéger la fibre lors de sa préparation (bobinage, tissage, coupage...) et est généralement ajusté pour, dans un second temps, aider à l'amélioration de l'adhérence entre la fibre de verre et certaines matrices. Il est cependant nécessaire d'améliorer ses propriétés de compatibilité avec la matrice pour atteindre des propriétés mécaniques élevées.

Les agents de couplage ont été largement étudiés pour leurs propriétés de fonctionnalisation de la surface de verre. Leur chimie à la surface du verre est bien connue et il est accepté que ces molécules forment un réseau tridimensionnel lorsqu'elles sont greffées en milieu aqueux. Ce réseau d'une épaisseur de quelques dizaines à centaines de nanomètres serait de moins en moins réticulé au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface et permettrait une interpénétration avec l'agent filmogène ainsi que la matrice. Il est supposé que dans la formulation d'ensimage, ces agents de couplage tendent à migrer vers la surface du verre afin de former un réseau tridimensionnel comparable à celui observé avec l'agent de couplage seul. Le choix de l'agent filmogène est aussi primordial dans la recherche d'une compatibilité optimale de l'ensimage avec la matrice. Il est généralement constaté que des agents filmogènes dont la structure chimique est proche de celle de la matrice auront tendance à améliorer les interactions et donc l'adhérence à l'interface. La cristallinité induite de la matrice via l'agent filmogène pourraient aussi jouer un rôle important dans l'amélioration des propriétés de l'interphase. L'interphase est constituée de l'interpénétration de l'ensimage présent sur la fibre de verre avec la matrice. Il a aussi été remarqué que de nouvelles possibilités d'améliorer les bases d'ensimage d'un point de vue de la résistance thermique et de la résistance mécanique sont apparues récemment notamment à travers l'utilisation d'agents filmogènes thermoplastiques thermostables ou par l'ajout de nanoparticules dans les solutions d'ensimage.

Finalement des méthodes d'analyse mécanique de l'interphase verre polyamide ont été identifiées à la fois à l'échelle du substrat de verre modèle qu'à l'échelle du filament de



verre, permettant d'évaluer les possibilités d'amélioration de l'adhérence à l'interphase de différentes manières.

Cette étude bibliographique nous a permis d'établir, pour la suite de cette thèse, une stratégie d'étude concernant les constituants principaux de l'ensimage, à savoir les agents filmogènes, qui peuvent être de stabilités thermiques différentes, les agents de couplage, voire l'utilisation de nanocharges. Elle a aussi permis de guider le choix des tests d'adhérence qui seront utilisés dans ces travaux. Ainsi, nous chercherons à définir l'influence que peuvent avoir ces différents composants sur les propriétés d'adhérence entre le verre et le PA 6-6 et nous essayerons de mieux comprendre leur comportement à l'interface en fonction de différents paramètres tels que la température de traitement thermique des ensimages, la température de mise en œuvre de la matrice, ou la concentration de ces composants dans la formulation d'ensimage par exemple. L'ensemble sera traité dans les chapitres expérimentaux suivants (Chapitres III, IV et V).

# Références

---

- [1] A. Berthereau, E. Dallies, Matériaux composites : Présentation et renforts, Techniques de l'Ingénieur, 2008.
- [2] M.B. Heman, Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre, Ph.D. Thesis, Université du Sud Toulon-Var - MAPIEM, 2008.
- [3] J.M. Stickel, M. Nagarajan, Glass Fiber-Reinforced Composites: From Formulation to Application, *Int J Appl Glass Sci.* 3 (2012) 122–136.
- [4] Standard Specification for Glass Fiber Strands - ASTM D578, ASTM International, 2011.
- [5] J. Vilfayeau, Modélisation numérique du procédé de tissage des renforts fibreux pour matériaux composites, Ph.D. Thesis, INSA Lyon, LaMCoS, 2014.
- [6] D. Hartman, M. Greenwood, D. Miller, High strength glass fibers, Owens Corning Corp., 1996.
- [7] J.-M. Berthelot, Matériaux composites - Comportement mécanique et analyse des structures, 5e ed., Éd. Tec & Doc, Paris, 2012.
- [8] F.R. Jones, N.T. Huff, The structure and properties of glass fibres, in: *Handbook of Textile Fibre Structure*, Woodhead Publishing, 2009: pp. 307–352.
- [9] J.L. Thomason, L.J. Adzima, Sizing up the interphase: an insider's guide to the science of sizing, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* 32 (2001) 313–321.
- [10] D.W. Dwight, Glass Fiber Reinforcements, in: *Comprehensive Composite Materials*, Kelly A., Zweiben C., 2000: pp. 231–261.
- [11] F.R. Jones, Glass fibres, in: J.W.S. Hearle (Ed.), *High-Performance Fibres*, Woodhead Publishing, 2001: pp. 191–238.
- [12] F. Dal Maso, J. Meziere, Calcul des propriétés élastiques des tissus utilisés dans les matériaux composites, *Rev. Inst. Fr. Pét.* 53 (1998) 857–870.
- [13] J.L. Thomason, C.C. Kao, J. Ure, L. Yang, The strength of glass fibre reinforcement after exposure to elevated composite processing temperatures, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 153–162.
- [14] J.L. Thomason, P. Jenkins, L. Yang, Glass Fibre Strength—A Review with Relation to Composite Recycling, *Fibers.* 4 (2016) 18.
- [15] S. Beland, *High Performance Thermoplastic Resins and Their Composites*, William Andrew, 2012.
- [16] J. Zimmerman, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz, H.F. Mark, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, 2nd edition, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, 1988.
- [17] C. El Mazary, Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 6,6, Ph.D. Thesis, Arts et Métiers ParisTech - Centrale Paris, 2013.

- [18] W.H. Carothers, Linear polyamides and their production, US2130523 A, 1935.
- [19] W.H. Carothers, Diamine-dicarboxylic acid salts and process of preparing same, US2130947 A, 1938.
- [20] W.H. Carothers, Synthetic fiber, US2130948 A, 1938.
- [21] <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyamide/>, consulté le 30 Janvier 2019.
- [22] Global Polyamides Market - Segmented by product type, end-user industry and geography - Trends and forecast (2017-2022), Report 4390268, Mordor Intelligence, 2017.
- [23] A. Launay, Y. Marco, M.H. Maitournam, I. Raoult, Modelling the influence of temperature and relative humidity on the time-dependent mechanical behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide, *Mechanics of Materials*. 56 (2013) 1–10.
- [24] J.L. Thomason, G. Porteus, An investigation of glass–fiber reinforced polyamide 66 during conditioning in various automotive fluids, *Polym Compos*. 32 (2011) 1369–1379.
- [25] J.L. Thomason, Structure–property relationships in glass-reinforced polyamide, Part 3: Effects of hydrolysis ageing on the dimensional stability and performance of short glass–fiber-reinforced polyamide 66, *Polym Compos*. 28 (2007) 344–354.
- [26] J.L. Thomason, J.Z. Ali, The dimensional stability of glass–fibre reinforced polyamide 66 during hydrolysis conditioning, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 40 (2009) 625–634.
- [27] L.H. Peebles, M.W. Huffman, Thermal degradation of nylon 66, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem*. 9 (1971) 1807–1822.
- [28] G. Cazaux, Faisabilité des procédés LCM pour l’élaboration de composites renfort continu à matrice thermoplastique polyamide, Ph.D. Thesis, Normandie Université - LOMC, 2016.
- [29] G.C. Papanicolaou, S.A. Paipetis, P.S. Theocaris, Concept of Boundary Interphase in Composite Mechanics, *Colloid Polym. Sci*. 256 (1978) 625–630.
- [30] W.T.Y. Tze, D.J. Gardner, C.P. Tripp, S.C. O’Neill, Cellulose fiber/polymer adhesion: effects of fiber/matrix interfacial chemistry on the micromechanics of the interphase, *J. Adhes. Sci. Technol*. 20 (2006) 1649–1668.
- [31] L.-H. Lee, ed., *Fundamentals of Adhesion*, Springer US, Boston, MA, 1991.
- [32] J. McBain, D. Hopkins, *Second Report of the Adhesives Research Committee HMSO*, London, 1926.
- [33] S. Buchan, W.D. Rae, Chemical nature of the rubber-to-brass bond, *Rubber Chemistry and Technology*. 19 (1946) 968–986.
- [34] D.A. McQuarrie, J.D. Simon, *Physical Chemistry : A Molecular Approach*, University Science Books, Sausalito, CA, 1997.
- [35] S.S. Voyutskii, The Diffusion Theory of Adhesion, *Rubber Chemistry and Technology*. 33 (1960) 748–756.

- [36] H. Lebrun, Compréhension des mécanismes d'adhésion dans un composite à matrice thermoplastique lors de sa mise en œuvre par consolidation en continu, Ph.D. Thesis, INSA Lyon - Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), 2014.
- [37] H.R. Brown, The Adhesion of Polymers: Relations Between Properties of Polymer Chains and Interface Toughness, *The Journal of Adhesion*. 82 (2006) 1013–1032.
- [38] P.G. de Gennes, Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles, *The Journal of Chemical Physics*. 55 (1971) 572–579.
- [39] H. Schonhorn, L.H. Sharpe, Theory given direction to adhesion work: new theory is based on surface energetics, helps predict what constitutes a good adhesive, *Chemical and Engineering News*. (1963).
- [40] Y. Yuan, T.R. Lee, Contact angle and wetting properties, in: *Surface Science Techniques*, B. Holst, Springer, Berlin, 2013.
- [41] K.L. Mittal, in: *Adhesion Science and Technology*, Plenum Press, L. H. Lee, New York, 1975: pp. 129–171.
- [42] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 95 (1805) 65–87.
- [43] J.C. Berg, The importance of acid-base interactions in wetting, coating, adhesion and related phenomena, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 8 (1993) 75–85.
- [44] F.M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, *Ind. Eng. Chem*. 56 (1964) 40–52.
- [45] F.M. Fowkes, in: *Treatise on Adhesion and Adhesives*, Marcel Dekker Inc., Robert L. Patrick, New York, 1967: p. 325.
- [46] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci*. 13 (1969) 1741–1747.
- [47] J.L. Thomason, The influence of fibre properties of the performance of glass-fibre-reinforced polyamide 6,6, *Composites Science and Technology*. 59 (1999) 2315–2328.
- [48] F.R. Jones, A Review of Interphase Formation and Design in Fibre-Reinforced Composites, *Journal of Adhesion Science and Technology*. 24 (2010) 171–202.
- [49] H.N. Petersen, Y. Kusano, P. Brøndsted, K. Almdal, Preliminary characterization of glass fiber sizing, in: *Risoe International Symposium on Materials Science. Proceedings*, 2013: pp. 333–340.
- [50] R.L. Gorowara, W.E. Kosik, S.H. McKnight, R.L. McCullough, Molecular characterization of glass fiber surface coatings for thermosetting polymer matrix/glass fiber composites, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf*. 32 (2001) 323–329.
- [51] J.L. Thomason, *Glass Fibre Sizings: A review of the scientific literature*, James Thomason, Glasgow, UK, 2015.
- [52] H.F. Wu, D.W. Dwight, N.T. Huff, Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass-fiber-reinforced polymer composites, *Composites Science and Technology*. 57 (1997) 975–983.
- [53] J.L. Thomason, D.W. Dwight, The use of XPS for characterisation of glass fibre coatings, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 30 (1999) 1401–1413.

- [54] J.-M. Senecot, Etude de l'imprégnation capillaire de tissus de verre, Ph.D. Thesis, Université de Mulhouse, 2002.
- [55] P.J. Bates, J.M. Charrier, Effect of Process parameters on melt impregnation of glass roving, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 12 (1999) 276–296.
- [56] S.H. Han, H.J. Oh, S.S. Kim, Evaluation of the impregnation characteristics of carbon fiber-reinforced composites using dissolved polypropylene, *Composites Science and Technology.* 91 (2014) 55–62.
- [57] H. Bijsterbosch, R.J. Gaymans, Impregnation of glass rovings with a polyamide melt. Part 2: Wipe-off die, *Composites Manufacturing.* 4 (1993) 133–137.
- [58] C. Mayer, X. Wang, M. Neitzel, Macro- and micro-impregnation phenomena in continuous manufacturing of fabric reinforced thermoplastic composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 29 (1998) 783–793.
- [59] M. Connor, S. Toll, J. Manson, On Surface-Energy Effects in Composite Impregnation and Consolidation, *Compos. Manuf.* 6 (1995) 289–295.
- [60] S. Koubaa, S. Le Corre, C. Burtin, Thermoplastic pultrusion process: Modeling and optimal conditions for fibers impregnation, *J. Reinf. Plast. Compos.* 32 (2013) 1285–1294.
- [61] X.M. Liu, J.L. Thomason, F.R. Jones, XPS and AFM Study of Interaction of Organosilane and Sizing with E-Glass Fibre Surface, *The Journal of Adhesion.* 84 (2008) 322–338.
- [62] E.P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1982.
- [63] K. Noda, M. Tsuji, A. Takahara, T. Kajiyama, Aggregation structure and molecular motion of (glass-fiber/matrix nylon 66) interface in short glass-fiber reinforced nylon 66 composites, *Polymer.* 43 (2002) 4055–4062.
- [64] D. Cho, S.H. Yun, J. Kim, S. Lim, M. Park, S.-S. Lee, G.-W. Lee, Influence of silane coupling agents on the interlaminar and thermal properties of woven glass fabric/nylon 6 composites, *Macromol. Res.* 12 (2004) 119–126.
- [65] Y.T. Liao, A study of glass fiber–epoxy composite interfaces, *Polym Compos.* 10 (1989) 424–428.
- [66] K. Sever, M. Sarikanat, Y. Seki, I.H. Tavman, Concentration effect of  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane on the mechanical properties of glass fiber–epoxy composites, *Polym Compos.* 30 (2009) 1251–1257.
- [67] K. Sever, Y. Seki, I.H. Tavman, G. Erkan, V. Cecen, The Structure of  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane on glass fiber surfaces: characterization by FTIR, SEM, and contact angle measurements, *Polym. Compos.* 30 (2009) 550–558.
- [68] D. Wang, F.R. Jones, ToF-SIMS and XPS studies of the interaction of silanes and matrix resins with glass surfaces, *Surf. Interface Anal.* 20 (1993) 457–467.
- [69] X.M. Liu, J.L. Thomason, F.R. Jones, Differentiation of silane adsorption onto model E-glass surfaces from mixed solutions of amino and glycidyl silanes, in: *Silanes and Other Coupling Agents*, VSP International Science Publishers, 2007: pp. 17–28.

- [70] A.R. Erdogan, I. Kaygusuz, C. Kaynak, Influences of aminosilanization of halloysite nanotubes on the mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites, *Polym. Compos.* 35 (2014) 1350–1361.
- [71] H. Ishida, Controlled Interphases in Glass Fiber and Particulate Reinforced Polymers: Structure of Silane Coupling Agents in Solutions and on Substrates, in: G. Akovali (Ed.), *The Interfacial Interactions in Polymeric Composites*, Springer Netherlands, 1993: pp. 169–199.
- [72] D. Hartman, L. Peters, J. Antle, Sizing for high performance glass fibers and composite materials incorporating same, US 2006/0204763 A1, 2006.
- [73] C.P. Tripp, M.L. Hair, An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica, *Langmuir.* 8 (1992) 1120–1126.
- [74] N. Nishiyama, K. Horie, R. Shick, H. Ishida, Influence of Adsorption Behavior of a Silane Coupling Agent Onto Silica, *Polymer Communications.* 31 (1990) 380–383.
- [75] M.J. Azzopardi, H. Arribart, In Situ FTIR Study of the Formation of an Organosilane Layer at the Silica/Solution Interface, *The Journal of Adhesion.* 46 (1994) 103–115.
- [76] A.T. DiBenedetto, Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review, *Materials Science and Engineering: A.* 302 (2001) 74–82.
- [77] H. Ishida, C.H. Chiang, J.L. Koenig, The structure of aminofunctional silane coupling agents: 1.  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane and its analogues, *Polymer.* 23 (1982) 251–257.
- [78] H. Ishida, S. Naviroj, S.K. Tripathy, J.J. Fitzgerald, J.L. Koenig, The structure of an aminosilane coupling agent in aqueous solutions and partially cured solids, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 20 (1982) 701–718.
- [79] H. Ishida, A Review of Recent Progress in the Studies of Molecular and Microstructure of Coupling Agents and Their Functions in Composites, Coatings and Adhesive Joints, *Polym. Compos.* 5 (1984) 101–123.
- [80] F.D. Osterholtz, E.R. Pohl, Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review, *Journal of Adhesion Science and Technology.* 6 (1992) 127–149.
- [81] N. Suzuki, H. Ishida, A review on the structure and characterization techniques of silane/matrix interphases, *Macromol. Symp.* 108 (1996) 19–53.
- [82] H. Ishida, J.L. Koenig, An investigation of the coupling agent/matrix interface of fiberglass reinforced plastics by fourier transform infrared spectroscopy, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 17 (1979) 615–626.
- [83] G. Ozkoc, G. Bayram, E. Bayramli, Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach, *Polymer.* 45 (2004) 8957–8966.
- [84] Y. Han, Y. Xu, Y. Liu, Q. Wang, Z. Zhang, Z. Wang, An efficient interfacial flame-resistance mode to prepare glass fiber reinforced and flame retarded polyamide 6 with high performance, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 10228–10233.

- [85] J.J. Cras, C.A. Rowe-Taitt, D.A. Nivens, F.S. Ligler, Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization, *Biosens. Bioelectron.* 14 (1999) 683–688.
- [86] S.J. Park, J.S. Jin, Effect of silane coupling agent on mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 41 (2003) 55–62.
- [87] W.A. Fraser, F.H. Ancker, A.T. Dibenedetto, B. Elbirli, Evaluation of surface treatments for fibers in composite materials, *Polym Compos.* 4 (1983) 238–248.
- [88] M. Zhu, M.Z. Lerum, W. Chen, How To Prepare Reproducible, Homogeneous, and Hydrolytically Stable Aminosilane-Derived Layers on Silica, *Langmuir.* 28 (2012) 416–423.
- [89] E. Asenath Smith, W. Chen, How To Prevent the Loss of Surface Functionality Derived from Aminosilanes, *Langmuir.* 24 (2008) 12405–12409.
- [90] G.M. Nishioka, Interaction of organosilanes with glass fibers, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 120 (1990) 102–107.
- [91] H. Salehi-Mobarakeh, J. Brisson, A. Ait-Kadi, Ionic interphase of glass fiber/polyamide 6,6 composites, *Polym Compos.* 19 (1998) 264–274.
- [92] J. Chen, D. Zhao, X. Jin, C. Wang, D. Wang, H. Ge, Modifying glass fibers with graphene oxide: Towards high-performance polymer composites, *Composites Science and Technology.* 97 (2014) 41–45.
- [93] L.W. Jenneskens, H.E.C. Schuurs, D.-J. Simons, L. Willems, Molecular mechanisms of adhesion promotion by silane coupling agents in glass bead-reinforced polyamide-6 model composites, *Composites.* 25 (1994) 504–511.
- [94] G.S. Caravajal, D.E. Leyden, G.R. Quinting, G.E. Maciel, Structural characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified silicas by silicon-29 and carbon-13 nuclear magnetic resonance, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1776–1786.
- [95] S.R. Wasserman, Y.T. Tao, G.M. Whitesides, Structure and Reactivity of Alkylsiloxane Monolayers Formed by Reaction, *Langmuir.* 5 (1989) 1074–1087.
- [96] R. Chepyala, S. Panda, Tunable surface free energies of functionalized molecular layers on Si surfaces for microfluidic immunosensor applications, *Appl. Surf. Sci.* 271 (2013) 77–85.
- [97] M.L. Hair, C.P. Tripp, Alkylchlorosilane Reactions at the Silica Surface, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 105 (1995) 95–103.
- [98] D.L. Angst, G.W. Simmons, Moisture Absorption Characteristics of Organosiloxane Self-Assembled Monolayers, *Langmuir.* 7 (1991) 2236–2242.
- [99] 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.
- [100] A.Y. Fadeev, T.J. McCarthy, Trialkylsilane monolayers covalently attached to silicon surfaces: Wettability studies indicating that molecular topography contributes to contact angle hysteresis, *Langmuir.* 15 (1999) 3759–3766.

- [101] R. Plonka, E. Mäder, S.L. Gao, C. Bellmann, V. Dutschk, S. Zhandarov, Adhesion of epoxy/glass fibre composites influenced by aging effects on sizings, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 35 (2004) 1207–1216.
- [102] S.G. Turrión, D. Olmos, J. González-Benito, Complementary characterization by fluorescence and AFM of polyaminosiloxane glass fibers coatings, *Polymer Testing*. 24 (2005) 301–308.
- [103] J.G. Iglesias, J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Bravo, J. Baselga, Effect of glass fiber surface treatments on mechanical strength of epoxy based composite materials, *J Colloid Interface Sci*. 250 (2002) 251–260.
- [104] C.G. Pantano, L.A. Carman, S. Warner, Glass fiber surface effects in silane coupling, *Journal of Adhesion Science and Technology*. 6 (1992) 49–60.
- [105] F.R. Jones, X.M. Liu, J.L. Thomason, The differential adsorption of silanes from solution onto model E-glass surfaces using high resolution XPS, 5th International Symposium on Silanes and Other Coupling Agents. (2005).
- [106] X.M. Liu, J.L. Thomason, F.R. Jones, XPS and AFM study of the structure of hydrolysed aminosilane on e-glass surfaces, in: *Silanes and Other Coupling Agents*, Brill Academic Publishers, 2009.
- [107] J.L. Thomason, Interfaces and interfacial effects in glass reinforced thermoplastics - Keynote Presentation, in: *Proceedings of the 28th Risø International Conference on Materials Science*, Elsevier Science Ltd, 2007.
- [108] R.J. Patel, Fundamental studies of glass/polycarbonate interface for composite materials application, M.Sc. Thesis, Pennsylvania State University, 2008.
- [109] R. Mugica-Vidal, F. Alba-Elias, E. Sainz-Garcia, J. Ordieres-Mere, Atmospheric plasma-polymerization of hydrophobic and wear-resistant coatings on glass substrates, *Surf. Coat. Technol*. 259 (2014) 374–385.
- [110] M. Dey, J.M. Deitzel, J.W. Gillespie Jr., S. Schweiger, Influence of sizing formulations on glass/epoxy interphase properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 63 (2014) 59–67.
- [111] E.T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing, I. Lundström, Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide, *Journal of Colloid and Interface Science*. 147 (1991) 103–118.
- [112] J.L. Thomason, L. Yang, Temperature dependence of the interfacial shear strength in glass-fibre epoxy composites, *Compos. Sci. Technol*. 96 (2014) 7–12.
- [113] G. Jakša, B. Štefane, J. Kovač, Influence of different solvents on the morphology of APTMS-modified silicon surfaces, *Applied Surface Science*. 315 (2014) 516–522.
- [114] R.M. Lanigan, P. Starkov, T.D. Sheppard, Direct Synthesis of Amides from Carboxylic Acids and Amines Using  $B(OCH_2CF_3)_3$ , *J. Org. Chem*. 78 (2013) 4512–4523.
- [115] P. Lennon, E. Espuche, H. Sautereau, D. Sage, Influence of microwave plasma treatment on the wettability and the adhesive properties of polyamides films with an epoxy resin, *Int. J. Adhes. Adhes*. 19 (1999) 273–279.



- [116] M. Castellano, D. Nebbia, A. Turturro, B. Valenti, G. Costa, L. Falqui, Reactive blending of polyamide 6,6 and Vectra A, 2 - Role of a bifunctional epoxy coupler, *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002) 1614–1624.
- [117] C.E. Zybilla, H.G. Ang, L. Lan, W.Y. Choy, E.F.K. Meng, Monomolecular silane films on glass surfaces - contact angle measurements, *J. Organomet. Chem.* 547 (1997) 167–172.
- [118] P. Zinck, De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxyde - fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel : relations entre les échelles micro et macro, Ph.D. Thesis, Insa Lyon, 1999.
- [119] D. Wang, F.R. Jones, P. Denison, Surface Analytical Study of the Interaction Between Gamma-Amino Propyl Triethoxysilane and E-Glass Surface .1. Time-of-Flight Secondary Ion Mass-Spectrometry, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 36–48.
- [120] A.T. Dibenedetto, D.A. Scola, Characterization of S-Glass-Polymer Interfaces Using Ion Scattering Spectroscopy and Scattered Ion Mass-Spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.* 64 (1978) 480–500.
- [121] D. Wang, F.R. Jones, P. Denison, Tof Sims and Xps Study of the Interaction of Hydrolyzed Gamma-Aminopropyltriethoxysilane with E-Glass Surfaces, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1992) 79–98.
- [122] A.T. Dibenedetto, S.M. Connelly, W.C. Lee, M.L. Accorsi, The properties of organosiloxane/polyester interfaces at an E-glass fiber surface, *J. Adhes.* 52 (1995) 41–64.
- [123] F.R. Jones, Interphase formation and control in fibre composite materials, *Interfacial Effects in Particulate, Fibrous and Layered Composite Materials.* 116- (1996) 41–59.
- [124] S.R. Culler, H. Ishida, J.L. Koenig, The silane interphase of composites: Effects of process conditions on  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane, *Polym Compos.* 7 (1986) 231–238.
- [125] D. Repovsky, E. Jane, T. Palszegi, M. Slobodnik, D. Velic, Formation Mechanism of a Silane-PVA/PVAc Complex Film on a Glass Fiber Surface, *ChemPhysChem.* 14 (2013) 3569–3580.
- [126] R.-C. Zhuang, T. Burghardt, R. Plonka, J.-W. Liu, E. Maeder, Affecting glass fibre surfaces and composite properties by two stage sizing application, *Express Polym. Lett.* 4 (2010) 798–808.
- [127] E.J. Chibowski, Surface free energy and wettability of silyl layers on silicon determined from contact angle hysteresis, *Adv. Colloid Interface Sci.* 113 (2005) 121–131.
- [128] S. Rudzinski, L. Häussler, C.H. Harnisch, E. Mäder, G. Heinrich, Glass fibre reinforced polyamide composites: Thermal behaviour of sizings, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 42 (2011) 157–164.
- [129] J.L. Thomason, Interfacial strength in thermoplastic composites - at last an industry friendly measurement method?, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 33 (2002) 1283–1288.

- [130] K.L. Loewenstein, *The manufacturing technology of continuous glass fibres*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [131] E. Mäder, E. Moos, J. Karger-Kocsis, Role of film formers in glass fibre reinforced polypropylene - new insights and relation to mechanical properties, *Compos. Pt. A- Appl. Sci. Manuf.* 32 (2001) 631–639.
- [132] P. Zinck, E. Mader, J.F. Gerard, Role of silane coupling agent and polymeric film former for tailoring glass fiber sizings from tensile strength measurements, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 5245–5252.
- [133] B.J.R. Scholtens, J.C. Brackman, Influence of the film former on fibre-matrix adhesion and mechanical properties of glass-fibre reinforced thermoplastics, *J. Adhes.* 52 (1995) 115–129.
- [134] E. Mäder, K. Grundke, H.J. Jacobasch, G. Wachinger, Surface, interphase and composite property relations in fibre-reinforced polymers, *Composites.* 25 (1994) 739–744.
- [135] T. Zhang, Y. Zhao, H. Li, B. Zhang, Effect of polyurethane sizing on carbon fibers surface and interfacial adhesion of fiber/polyamide 6 composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018).
- [136] O.M. Grace, J.M. McClellan, Film-forming polyurethane latices, US3401133 A, 1968.
- [137] M. Cossement, N. Masson, W. Piret, Size composition, 5236982, 1993.
- [138] N. Masson, J.M. Henrion, J.L. Thomason, L.J. Adzima, T.L. Cheney, W. Piret, M. Cossement, System for preparing glass fiber pellets having low discoloration, 6365272, 2002.
- [139] J.M. Bergerat, I. Giraud, E. Dantras, E. Perez, C. Lacabanne, Novel stable aqueous dispersions of high performance thermoplastic polymer nanoparticles and their uses as film generating agents, US 2011/0300381 A1, 2011.
- [140] H. Yuan, S. Zhang, C. Lu, S. He, F. An, Improved interfacial adhesion in carbon fiber/polyether sulfone composites through an organic solvent-free polyamic acid sizing, *Applied Surface Science.* 279 (2013) 279–284.
- [141] W.B. Liu, S. Zhang, L.F. Hao, W.C. Jiao, F. Yang, X.F. Li, R.G. Wang, Properties of carbon fiber sized with poly(phthalazinone ether ketone) resin, *Journal of Applied Polymer Science.* 128 (2012) 3702–3709.
- [142] R.E. Allred, S.P. Wesson, E.E. Shin, L. Inghram, L. McCorkle, D. Papadopoulos, D. Wheeler, J.K. Sutter, The influence of sizings on the durability of high-temperature polymer composites, *High Perform. Polym.* 15 (2003) 395–419.
- [143] C. Ozkan, N. Gamze Karsli, A. Aytac, V. Deniz, Short carbon fiber reinforced polycarbonate composites: Effects of different sizing materials, *Composites Part B: Engineering.* 62 (2014) 230–235.
- [144] D.J. Ireland, J.G. Nel, R.G. Keske, Aqueous-based polyamide-amic acid compositions, US6479581 B1, 2002.

- [145] P. Gao, K.B. Su, Y.L. Ward, L.T. Weng, Effects of chemical composition and thermal stability of finishes on the compatibility between glass fiber and high melting temperature thermoplastics, *Polym. Compos.* 21 (2000) 312–321.
- [146] I. Giraud, *Élaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : influence sur le comportement mécanique des composites PEEK / fibres de carbone*, Ph.D. Thesis, Université Toulouse 3, 2011.
- [147] I. Giraud, S. Franceschi-Messant, E. Perez, C. Lacabanne, E. Dantras, Preparation of aqueous dispersion of thermoplastic sizing agent for carbon fiber by emulsion/solvent evaporation, *Applied Surface Science.* 266 (2013) 94–99.
- [148] J. Karger-Kocsis, H. Mahmood, A. Pegoretti, Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites, *Progress in Materials Science.* 73 (2015) 1–43.
- [149] C.C. Bowland, Y. Wang, A.K. Naskar, Development of nanoparticle embedded sizing for enhanced structural health monitoring of carbon fiber composites, in: H.F. Wu, A.L. Gyekenyesi, P.J. Shull, T.Y. Yu (Eds.), *Nondestructive Characterization and Monitoring of Advanced Materials, Aerospace, and Civil Infrastructure 2017*, SPIE Conference Proceedings, Bellingham, 2017.
- [150] Y. Yang, C.X. Lu, X.L. Su, G.P. Wu, X.K. Wang, Effect of nano-SiO<sub>2</sub> modified emulsion sizing on the interfacial adhesion of carbon fibers reinforced composites, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3601–3604.
- [151] J. Chen, X.-R. Zhou, H.-Y. Ge, D.-Z. Wang, H.-S. Liu, S. Li, Preparation and Performance of Nano-SiO<sub>2</sub> Stabilized Pickering Emulsion Type Sizing Agent for Glass Fiber, *Polym. Compos.* 37 (2016) 334–341.
- [152] X. Gao, J.W. Gillespie Jr., R.E. Jensen, W. Li, B.Z. Haque, S.H. McKnight, Effect of fiber surface texture on the mechanical properties of glass fiber reinforced epoxy composite, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 74 (2015) 10–17.
- [153] J. Rausch, R.C. Zhuang, E. Maeder, Application of nanomaterials in sizings for glass fibre/polypropylene hybrid yarn spinning, *Materials Technology.* 24 (2009) 29–35.
- [154] ISO 4624:2016 - Paints and varnishes - Pull-off test for adhesion, (2016).
- [155] S. Rey, Plot de traction pour dispositif de test d'adhérence d'un revêtement sur un substrat, WO 2007/036541 A1, 2007.
- [156] J.P. Badey, E. Espuche, Y. Jugnet, B. Chabert, T.M. Duct, Influence of chemical and plasma treatments on the adhesive properties of PTFE with an epoxy resin, *International Journal of Adhesion and Adhesives.* 16 (1996) 173–178.
- [157] V. Fiore, L. Calabrese, E. Proverbio, G. Galtieri, T. Scalici, V.M.L. Presti, A. Valenza, Pull-off adhesion of hybrid glass-steel adhesive joints in salt fog environment, *Journal of Adhesion Science and Technology.* 30 (2016) 2157–2174.
- [158] ISO 8510-1:1990 - Adhésifs -- Essai de pelage pour un assemblage collé flexible-sur-rigide -- Partie 1: Pelage à 90 degrés, (1990).
- [159] S.H. Lee, C.L. Li, T.C. Chung, Evaluation of poly(propylene-co-1-hexen-6-ol) as an interfacial agent in polypropylene/glass laminates, *Polymer.* 35 (1994) 2980–2984.

- [160] J. Pelfrene, S. Van Dam, W. Van Paepegem, Numerical analysis of the peel test for characterisation of interfacial debonding in laminated glass, *Int. J. Adhes. Adhes.* 62 (2015) 146–153.
- [161] NF ISO 15024 - Composites plastiques renforcés de fibres - Détermination de la ténacité à la rupture interlaminaire en mode I, GIC, de matériaux composites à matrice polymère renforcés de fibres unidirectionnelles, (2002).
- [162] ISO 25217 Adhesives - Determination of the mode 1 adhesive fracture energy of structural adhesive joints using double cantilever beam and tapered double cantilever beam specimens, (2009).
- [163] E. Ripling, S. Mostovoy, R. Patrick, *Application of Fracture Mechanics to Adhesive Joints*, Adhesion. (1964).
- [164] B.R.K. Blackman, A.J. Kinloch, Protocol for the determination of the mode I adhesive fracture energy, GIC, of structural adhesives using the double cantilever beam (DCB) and tapered double cantilever beam (TDCB) specimens, in: *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites*, Elsevier Science, Amsterdam, A. Pavan, D.R. Moore, J.G. Williams, 2001.
- [165] H. Truong, D. C. Lagoudas, O. Ochoa, K. Lafdi, Fracture Toughness of Fiber Metal Laminates: CNT Modified Ti – Polymer Matrix Composite Interface, *Journal of Composite Materials.* 48 (2013).
- [166] S. Budhe, Effect of pre-bond moisture on the static and fatigue behaviour of bonded joints between CFRP laminates for structural repairs, Ph.D. Thesis, 2014.
- [167] S. Limaiem, M. Brogly, S. Bistac, C. Gonzalez-Bayon, B. Dufour, Étude et développement d'une interface fibre-matrice spécifique dans les composites à matrice thermoplastique renforcés en fibres continues, in: *Compte-Rendu Des Journées Nationales Sur Les Composites 19*, Lyon, 2015.
- [168] M.M. Shokrieh, M. Salamat-talab, M. Heidari-Rarani, Effect of interface fiber angle on the R-curve behavior of E-glass/epoxy DCB specimens, *Theor. Appl. Fract. Mech.* 86 (2016) 153–160.
- [169] M.M. Shokrieh, M. Heidari-Rarani, Effect of stacking sequence on R-curve behavior of glass/epoxy DCB laminates with 0 degrees//0 degrees crack interface, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 529 (2011) 265–269.
- [170] E. Triki, B. Zouari, F. Dammak, Dependence of the interlaminar fracture toughness of E-Glass/Polyester woven fabric composites laminates on ply orientation, *Eng. Fract. Mech.* 159 (2016) 63–78.
- [171] F. Caimmi, A. Pavan, An experimental evaluation of glass–polymer interfacial toughness, *Engineering Fracture Mechanics.* 76 (2009) 2731–2747.
- [172] P.J. Herrera-Franco, L.T. Drzal, Comparison of Methods for the Measurement of Fiber Matrix Adhesion in Composites, *Composites.* 23 (1992) 2–27.
- [173] M.R. Piggott, Why interface testing by single-fibre methods can be misleading, *Compos. Sci. Technol.* 57 (1997) 965–974.
- [174] L.J. Broutman, Measurement of the Fiber-Polymer Matrix Interfacial Strength, in: *Interfaces in Composites*, ASTM International, 1969: pp. 27–41.

- [175] J.P. Favre, J. Perrin, Carbon Fiber Adhesion to Organic Matrices, *J. Mater. Sci.* 7 (1972) 1113–1118.
- [176] S. Keusch, H. Queck, K. Gliesche, Influence of glass fibre/epoxy resin interface on static mechanical properties of unidirectional composites and on fatigue performance of cross ply composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 29 (1998) 701–705.
- [177] 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.
- [178] S. Meretz, W. Auersch, C. Marotzke, E. Schulz, A. Hampe, Investigation of morphology-dependent fracture behaviour with the single-fibre pull-out test, *Composites Science and Technology.* 48 (1993) 285–290.
- [179] B. Li, Y. Zhang, G. Wu, Thermoplastics reinforced by self-welded glass fibers: effect of interfacial affinity on preferential segregation, *Polymer.* 54 (2013) 2440–2449.
- [180] K.A. Downes, J.L. Thomason, A method to measure the influence of humidity and temperature on the interfacial adhesion in polyamide composites, *Compos. Interfaces.* 22 (2015) 757–766.
- [181] N. Bernet, P.E. Bourban, J. a. E. Manson, On the characterization of wetting and adhesion in glass fiber-PA12 composites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 13 (2000) 434–450.
- [182] J. Beguinél, Interfacial adhesion in continuous fiber reinforced thermoplastic composites: from micro-scale to macro-scale, Ph.D. Thesis, INSA Lyon - Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), 2016.
- [183] B. Miller, U. Gaur, D.E. Hirt, Measurement and Mechanical Aspects of the Microbond Pull-Out Technique for Obtaining Fiber Resin Interfacial Shear-Strength, *Compos. Sci. Technol.* 42 (1991) 207–219.
- [184] B.P. Revol, M. Thomassey, F. Ruch, M. Bouquey, M. Nardin, Single fibre model composite: Interfacial shear strength measurements between reactive polyamide-6 and cellulosic or glass fibres by microdroplet pullout test, *Composites Science and Technology.* 148 (2017) 9–19.
- [185] L. Yang, J.L. Thomason, Interface strength in glass fibre–polypropylene measured using the fibre pull-out and microbond methods, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 41 (2010) 1077–1083.
- [186] A. Kelly, W.R. Tyson, Tensile Properties of Fibre-Reinforced Metals - Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum, *J. Mech. Phys. Solids.* 13 (1965) 329-.
- [187] A.T. Dibenedetto, P.J. Lex, Evaluation of surface treatments for glass fibers in composite materials, *Polym Eng Sci.* 29 (1989) 543–555.
- [188] J. Berg, F.R. Jones, The role of sizing resins, coupling agents and their blends on the formation of the interphase in glass fibre composites, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* 29 (1998) 1261–1272.
- [189] E. Feresenbet, D. Raghavan, G.A. Holmes, The role of the terminal functional group of self-assembled monolayers on fiber matrix adhesion, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 462–469.

- [190] A. Pegoretti, M. Fidanza, C. Migliaresi, A.T. DiBenedetto, Toughness of the fiber/matrix interface in nylon-6 glass fiber composites, *Compos. Pt. A-Apl. Sci. Manuf.* 29 (1998) 283–291.
- [191] D.P.N. Vlasveld, P.P. Parlevliet, H.E.N. Bersee, S.J. Picken, Fibre–matrix adhesion in glass-fibre reinforced polyamide-6 silicate nanocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 36 (2005) 1–11.
- [192] H. Salehi-Mobarakeh, J. Brisson, A. Ait-Kadi, Interfacial polycondensation of nylon-6,6 at the glass fibre surface and its effect on fibre–matrix adhesion, *Journal of Materials Science.* 32 (1997) 1297–1304.
- [193] D. Quéré, J.-M. DiMeglio, F. Brochart-Wyart, Wetting of fibers : theory and experiment. *Revue de physique appliquée.* 23 (1988) 1023-1030
- [194] D. Quéré, J.-M. DiMeglio, The meniscus on a fibre. *Advances in colloid and interface science.* 48 (1994) 141-150
- [195] D. Quéré, Fluid coating on a fiber, *Annual review of fluid mechanics.* 31 (1999) 347-384.
- [196] M.J. Pitkethly et al., A round-robin programme on interfacial test methods, *Composites science and technology* 48 (1993) 205-214.
- [197] A. Bergeret, M.P. Bozec et al., Study of interphase in glass fiber–reinforced poly(butylene terephthalate) composites. *Polymer composites* 25 (2004) 12-25.
- [198] V. Feuillade, A. Bergeret, J.C. Quantin, A. Crespy, Characterisation of glass fibres used in automotive industry for SMC body panels. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37 (2006) 1536-1544

# **Chapitre II - Matériel et méthodes**

---





## I. Introduction

Ce chapitre a pour objet de présenter, de manière exhaustive, l'ensemble des matériaux utilisés au cours de nos travaux ainsi que la méthodologie mise au point pour nettoyer et activer les substrats de verre, puis y déposer de nouveaux revêtements. Nous décrirons également les méthodes d'analyse des matériaux et assemblages, en nous attachant aux aspects physico-chimiques et thermiques, mais aussi aux propriétés de surface et d'adhérence.

## II. Matériaux

### II.1. Les substrats et fibres de verre

#### II.1.1. Présentation des matériaux

Un tissu de fibres de verre E, fourni par PPG Fibre Glass (Cheswick, USA), composé de monofilaments d'un diamètre moyen de  $17,1 \pm 1.9 \mu\text{m}$ , a été choisi du fait de son utilisation courante dans l'industrie des matériaux composites. La composition de l'ensimage déposé sur ce tissu n'est pas connue. Le tissu ne sera pas utilisé en tant que tel mais comme source de monofilaments. Les monofilaments, extraits du tissu, seront dénommés F- dans ce travail.

Des lames et plaques de verre ont été choisies comme substrats de référence en lieu et place des fibres de verre. Les lames, de dimensions 70x25x1,1 mm, et les plaques, de dimensions 40x40x10 mm, ont toutes été réalisées en verre de type sodocalcique A (Verre Equipements, Collonges-au-Mont-d'Or, France). Le verre sodocalcique a été préféré au verre E, principalement pour des raisons de disponibilité et de coût. De plus, comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre I (III.1.2.), le verre A présente une composition chimique qui n'est pas trop éloignée de celle du verre E, ainsi que des propriétés mécaniques (module de Young et contrainte à rupture) comparables. Ces substrats seront appelés P-.

#### II.1.2. Méthode de préparation du verre

##### II.1.2.1. Introduction

Avant de réaliser des greffages ou d'appliquer des revêtements sur la surface du verre, il était nécessaire de valider une méthode de nettoyage et d'activation du verre efficace et reproductible. Ceci afin de nous permettre de travailler sur des surfaces propres et dont la réactivité est maximisée et maîtrisée. Cette méthode devra être transposable aux tissus de verre en permettant d'éliminer en quasi-totalité l'ensimage initial, de composition inconnue, pour en appliquer un nouveau dont la composition sera maîtrisée. Celle-ci a été testée et mise au point sur les lames de verre, en caractérisant, après traitement, la surface par des mesures d'angles de contact et d'énergies de surface de même que par AFM.

### II.1.2.2. Traitement de référence

La littérature recense différents types de traitements de surface permettant de nettoyer et d'activer la surface du verre. Ainsi, le nettoyage et l'activation de lames de verre par immersion dans une solution dite Piranha [1] a été utilisée par Asenath et Chen [2] et par Zhu *et al.* [3] comme technique de préparation de surfaces de silice, avant l'application d'un greffage d'agents de couplage. Canning *et al.* [4] ont, eux aussi, rapporté l'efficacité du nettoyage de surface de verre par cette méthode. La solution Piranha est un mélange composé d'environ 30% vol. de peroxyde d'hydrogène à 30% (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et 70% vol. d'acide sulfurique pur à 95% (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), chauffé entre 50 et 80°C. Les surfaces à traiter sont immergées pendant environ 30 minutes. Celles-ci sont ensuite rincées très rapidement et abondamment avec de l'eau ultra-pure. Selon la littérature, ce traitement permet d'obtenir une surface avec une importante densité en groupements silanols (environ 5 Si-OH/nm<sup>2</sup> avec du silicium oxydé) [5].

Dans le cadre de notre étude, nous avons également utilisé cette méthode pour obtenir des matériaux qui tiendront lieu de référence et seront appelés : P-pir. Les surfaces ont été analysées immédiatement après le traitement, pour éviter toute contamination de la surface par l'environnement, en raison de la grande réactivité des groupements fonctionnels Si-OH. Les mesures d'angles de contact obtenues avec l'eau ( $\theta_w$ ) et le diiodométhane ( $\theta_d$ ), ainsi que les valeurs d'énergie de surface déduites (dispersive, non-dispersive et globale), sont présentées dans le Tableau 6.

Tableau 6 - Résultats d'angle de contact et d'énergie de surface d'une lame de verre traitée par solution Piranha (P-pir)

Angle de contact (°)		Energie de surface (mJ/m <sup>2</sup> )		
$\theta_w$	$\theta_d$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^{nd}$	$\gamma_s$
4,2 ± 0,6	36,2 ± 0,4	43,4	34,4	77,8

Les valeurs relevées sont très proches des valeurs mentionnées dans la littérature, qui indiquent qu'une surface de verre propre et activé donne un angle de contact avec l'eau compris entre 0° et 15°, pour une énergie de surface proche des 70 mJ/m<sup>2</sup> [4,6–8].

Cette méthode, qui est parmi les plus efficaces, est cependant très agressive et fortement exothermique. Elle peut également s'avérer dangereuse car elle détruit très rapidement toute matière organique à son contact. Ainsi, nous avons cherché à remplacer cette méthode par une autre moins dangereuse, transposable industriellement et qui soit applicable à la fois aux fibres de verre et aux substrats modèles.

### II.1.2.3. Nettoyage

La méthode la plus classiquement utilisée pour le nettoyage du verre est la calcination, qui permet d'éliminer les ensimages mais aussi les pollutions pouvant être présents sur les substrats. Les températures de travail relevées dans la littérature vont de 150 à 600°C, pour un temps de calcination de quelques minutes à 3h. Nous avons choisi de réaliser des essais à 450°C, nous permettant d'avoir une température suffisamment élevée pour éliminer la plupart des matières pouvant être présentes sur le verre, tout en évitant de dégrader de manière irréversible la qualité du verre. Ces essais ont été réalisés pour des temps 30 min, 1h et 1h30, suivis de rinçages, soit à l'eau ultra-pure puis à l'acétone (Ac), soit à l'eau ultra-pure puis à l'éthanol (Et). Nous avons comparé les valeurs d'angles de contact et d'énergie de surface obtenues suite à ces nettoyages aux valeurs relevées avec le traitement Piranha (Figure) :

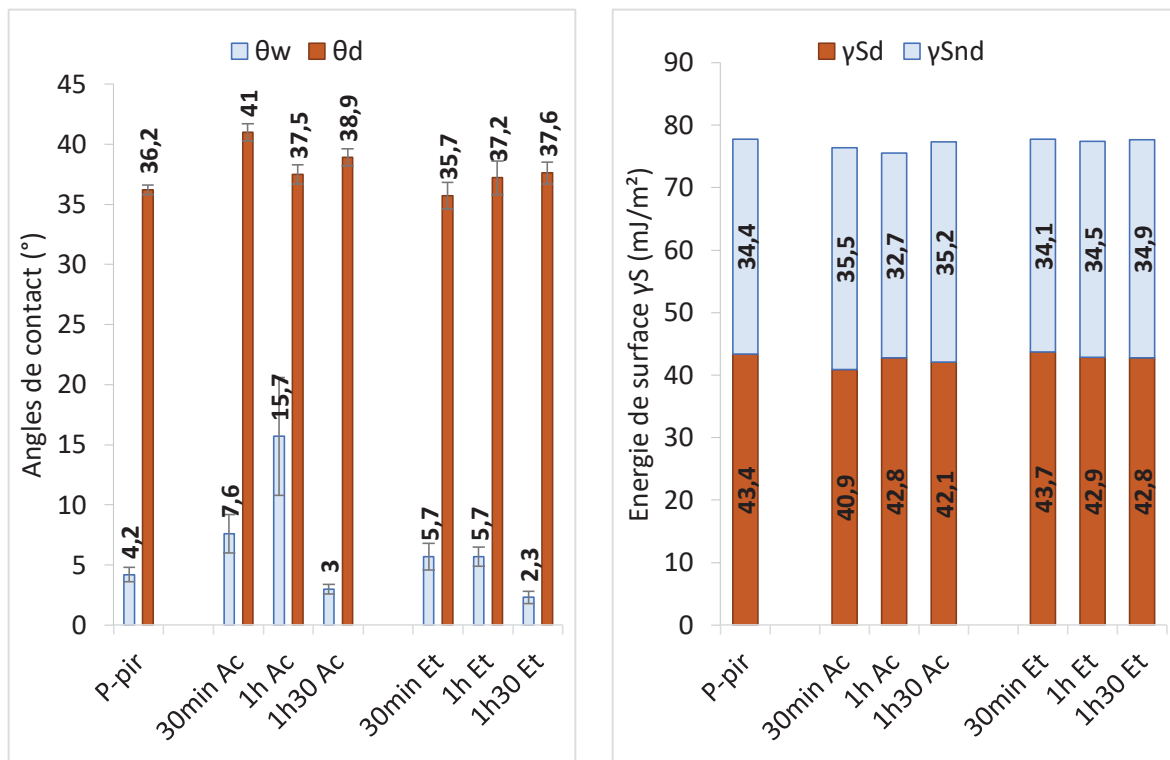


Figure 25 - Mesures d'angles de contact et d'énergies de surface obtenues avec différentes méthodes de nettoyage des lames de verre, en comparaison avec le nettoyage Piranha (P-pir). L'incertitude sur les composantes de l'énergie de surface est de l'ordre de 0,2 à 2  $\text{mJ/m}^2$  selon la valeur de l'écart type obtenu sur les mesures d'angle de contact

Les graphiques de la Figure montrent que le nettoyage à l'éthanol donne des résultats plus reproductibles que celui effectué à l'acétone. En outre, le traitement thermique d'1h30 à 450°C semble aussi performant que celui conduit avec un traitement Piranha et correspond aux valeurs mentionnées dans la littérature pour une surface de verre propre.

Nous opterons donc par la suite pour le traitement eau-EtOH, suite à la calcination, dans l'étape de nettoyage.

#### II.1.2.4. Activation

Dans la littérature quelques publications proposent, suite à une calcination, de maximiser la densité en groupements hydroxyles (-OH) à la surface du verre en ayant recours à une étape d'activation. Toutes ces méthodes ont pour principe de tremper le verre nettoyé soit dans un bain d'acide chlorhydrique dilué à 10% vol. (HCl) pendant 1 à 3h [9,10], soit dans un bain d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) pur [11,12] ou encore dans un bain d'eau ultra-pure (H<sub>2</sub>O) à 90°C [13]. Nous avons évalué les trois traitements de réactivation pour des durées de 1h et 3h sur des lames de verre ayant été préalablement nettoyées suivant la procédure établie dans le paragraphe précédent. Les mesures d'angles de contact et d'énergies de surface ont été réalisées, ici aussi, immédiatement après avoir extrait les lames du bain de réactivation et les avoir rincées. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 26 :

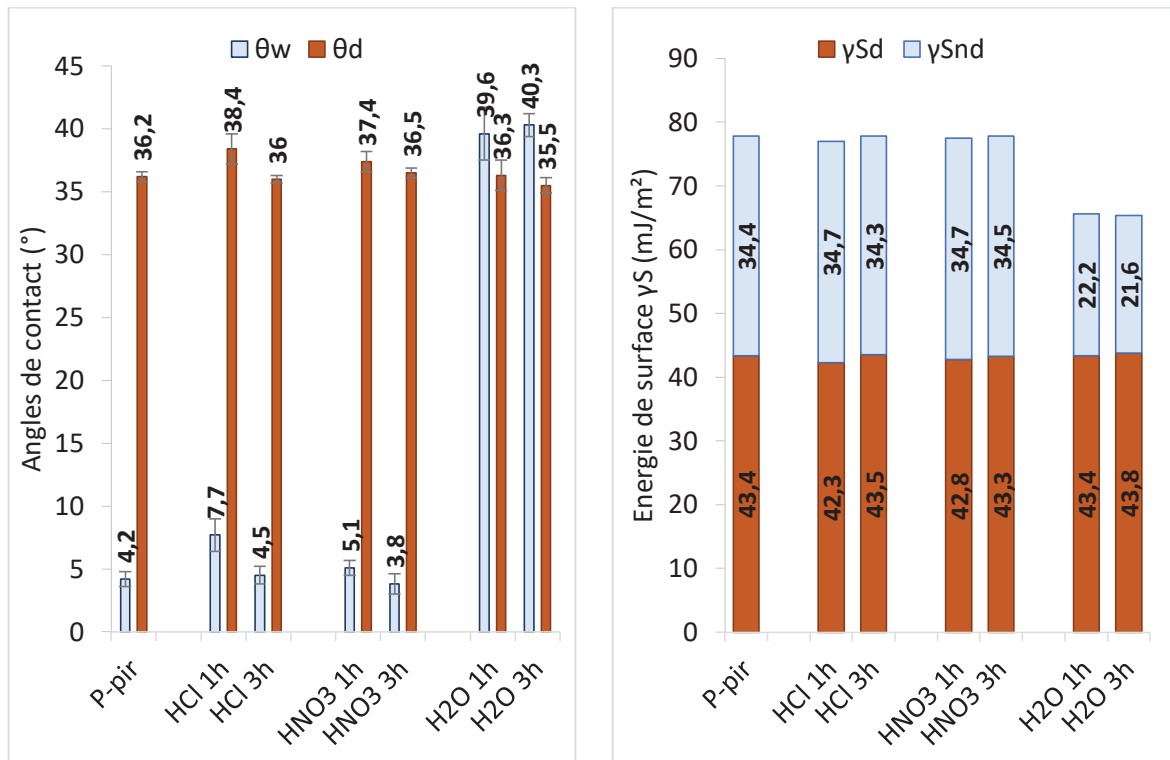


Figure 26 - Mesures d'angles de contact et d'énergies de surface obtenues après différentes méthodes de réactivation du verre

Les graphiques mettent clairement en évidence que les traitements donnant les résultats les plus proches des valeurs de référence (P-pir) sont obtenues après immersion pendant 3h dans les bains d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique. Etant donné la dangerosité de l'utilisation d'acide nitrique pur, l'activation par immersion dans un bain d'acide chlorhydrique dilué à 10% vol. pendant 3h semble le choix plus judicieux pour une application industrielle.

Afin de conforter ce choix, nous avons comparé les mesures AFM des plaques traitées par solution Piranha et des plaques nettoyées et activées par la méthode choisie (Figure 27):

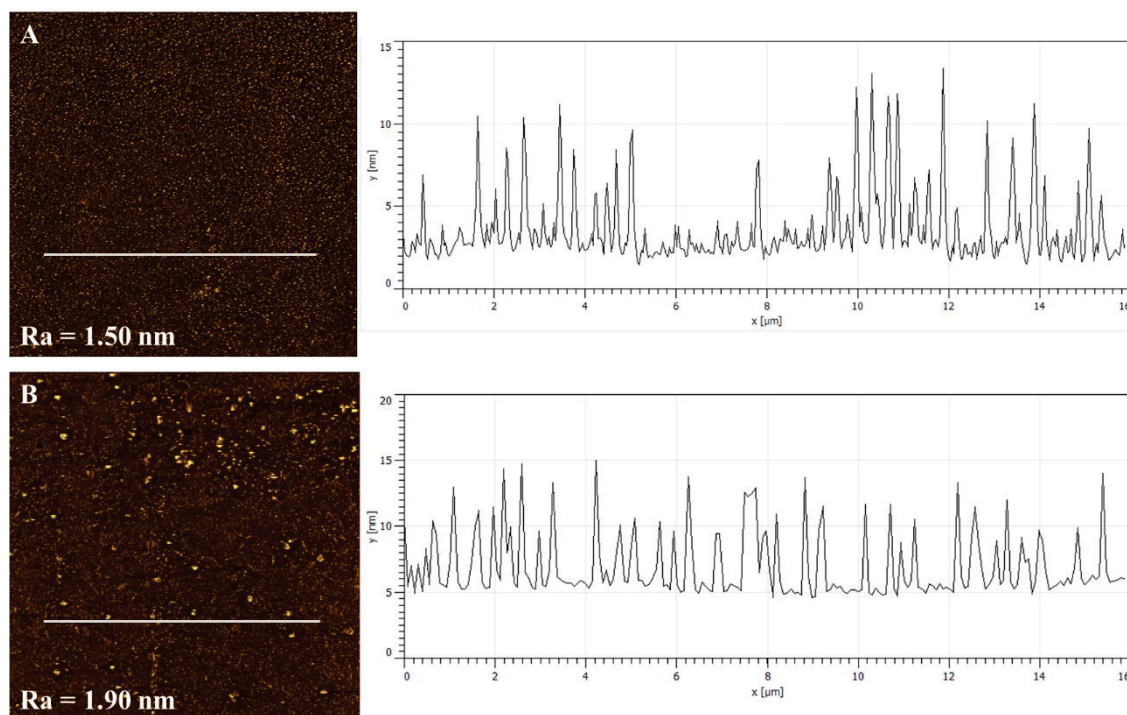


Figure 27 - Images AFM (20x20  $\mu\text{m}$ ) et profils de surfaces de verre (A) après traitement Piranha et (B) après méthode de calcination et réactivation

Les images AFM montrent des surfaces assez homogènes et comparables. Les valeurs de rugosité moyenne ( $R_a$ ) sont en effet relativement faibles (< 2 nm) et très proches.

### II.1.2.5. Conclusion

Une méthode de nettoyage et de réactivation de la surface du verre, transposable à une application sur les fibres de verre, a été définie. Elle consiste en un traitement en deux étapes, comprenant une calcination à 450°C pendant 1h30 puis un rinçage à l'eau ultra-pure et à l'éthanol, suivie d'une étape de réactivation de 3h dans un bain d'acide chlorhydrique dilué à 10% vol. puis, à nouveau, un rinçage à l'eau ultra-pure et à l'éthanol. Dans la suite de nos travaux, les échantillons P-ref pour les plaques et F-ref pour les fibres seront considérés comme référence de substrats nettoyés et activés.

## II.2. Matrice polymère

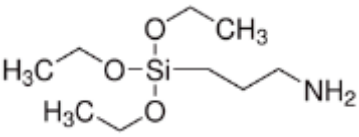
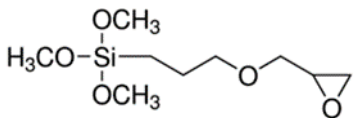
Le polyamide 6-6 de basse viscosité PA 6-6 22FE1 (commercialisé sous le nom de Stabamid®) fourni par la société Solvay a été choisi comme matrice. Il a été sélectionné car sa viscosité de 70 Pa.s à 275°C ( $T_f+15^\circ\text{C}$ ) en fait un polymère thermoplastique suffisamment fluide pour pouvoir être utilisé en injection. Ce grade de PA 6-6 est mis en œuvre à des températures de 260 à 290°C. Avant toute utilisation, il est placé en étuve sous vide à 90°C

pendant au moins 24h, afin d'éliminer l'eau adsorbée. Il a été utilisé sous forme de poudre, de granulés, ou de films extrudés.

### II.3. Agents de couplage

Deux agents de couplage ont été retenus pour cette étude: le (3-Aminopropyl)triéthoxysilane, pur à 99% (qui sera appelé A) et le (3-Glycidyloxypropyl)triméthoxysilane, d'une pureté  $\geq$  à 98% (qui sera appelé G). Tous deux sont fournis par la société Sigma-Aldrich. Le choix s'est porté sur ces agents car d'une part, leur utilisation est importante dans la fonctionnalisation de surfaces de verre ou de silicium et d'autre part, il y aurait une compatibilité, voire réactivité, potentielle des fonctions amino- et epoxy- avec les fonctions chimiques de la matrice polyamide. Ces produits ont été utilisés tels-quels, sans étape de purification. Les formules développées de ces molécules ainsi que les abréviations utilisées dans ces travaux sont reportées dans le Tableau 7.

Tableau 7 - Nomenclatures, abréviations et formules développées des agents de couplage utilisés

Nom chimique	Abréviation	CAS	Formule développée
$\gamma$ -Aminopropyltriéthoxysilane	A	919-30-2	
$\gamma$ -Glycidyloxypropyltriméthoxysilane	G	2530-83-8	

Les greffages des substrats de verre, préalablement nettoyés et activés, ont été réalisés par immersion (20 min,  $T_{amb}$ ) dans une solution d'alcoxysilane à 1% vol. préalablement agitée pendant 30 min. Comme nous l'avons relevé dans la partie bibliographique, le pH de la solution A a été ajusté à 5-6 par ajout d'acide acétique afin de favoriser l'étape d'hydrolyse. Le pH de la solution B est naturellement à une valeur de 5-6. Deux températures permettant l'hydrolyse/condensation de ces alcoxysilanes ont été choisies suite à notre analyse de la bibliographie (110 et 150°C). Les conditions de séchage des échantillons seront abordées dans le Chapitre IV. Les substrats greffés seront dénommés P-A ou P-G pour les plaques et F-A ou F-G pour les monofilaments.

### II.4. Agents filmogènes

#### II.4.1. Présentation

Cinq bases aqueuses d'agents filmogènes ont été choisies afin de pouvoir comparer l'incidence de différents types de structure chimique d'agents filmogènes. Quatre

proviennent de la société Michelman et une de l'entreprise Solvay. Ces bases sont formulées à base d'oligomères de polyuréthane (PU), de copolymère de polyamide (cPA), d'époxy (Ep) et de polyetherimide (PEI). Elles se présentent sous la forme de suspensions aqueuses dont les principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 8. Les systèmes polyuréthane et époxy sont des agents filmogènes classiquement utilisés dans les formulations d'ensimage tandis que la base copolymère polyamide a été sélectionnée pour le développement potentiel d'interactions avec une matrice de la même famille. Enfin, les solutions PEI et PAI ont été retenues pour leur aspect thermostable. La base expérimentale (PAI) fournie par Solvay est une solution aqueuse de poly(acide amique), qui est un précurseur permettant d'obtenir un film de polyamideimide suite à une étape de traitement thermique [14]. Un traitement thermique est aussi suggéré par Michelman pour l'optimisation du traitement PEI.

Il est important de relever que les bases Michelman PU, cPA et PEI sont commerciales tandis que la base Ep est un grade expérimental. La durée de vie en pot de ces bases allant de 4 à 12 mois, selon le produit, celles-ci sont régulièrement renouvelées. Les produits ont été utilisés tels-quels.

Tableau 8 - Nomenclature et propriétés générales des bases d'agents filmogènes Michelman et Solvay utilisées

Nom industriel	Code	pH recommandé	pH mesuré	Extrait sec (%)	Viscosité (cPs)
Hydrosize U5-01	PU	>6	8,1	57	200-800
Hydrosize PA846	cPA	7,5-10,7	10,3	35	<100
-	Ep	-	7,6	54	-
Hydrosize HP-1632	PEI	7,5-10,5	9,1	14	<8000
-	PAI	-	9	15,5	-

Dans ce travail, le dépôt d'agents filmogènes, avec ou sans ajout d'agent de couplage, a été réalisé par immersion (« dip-coating ») des substrats de verre, préalablement nettoyés et activés. Les substrats sont immergés durant 10 sec, dans une solution d'agent filmogène d'extrait sec contrôlé, diluée dans l'eau distillée, puis sont retirés manuellement à une vitesse d'environ 10-15 cm/min.

L'influence de la concentration de la solution, celle de la température de « traitement thermique » ainsi que celle de l'ajout d'un agent de couplage seront étudiées dans le Chapitre IV. Les substrats préparés selon cette méthode seront dénommés P-X pour les plaques et F-X pour les monofilaments, X désignant l'agent filmogène utilisé.

#### II.4.2. Stabilité des agents filmogènes vis-à-vis du pH et de l'ajout d'agents de couplage

Une étude de la stabilité de l'agent filmogène cPA vis-à-vis du pH et de l'introduction des agents de couplage a été réalisée. En effet, des travaux seront menés dans le Chapitre IV afin d'analyser l'influence de la combinaison d'un alcoxysilane avec l'agent filmogène sur les propriétés du revêtement. Comme nous l'avons évoqué dans la partie II.3, l'hydrolyse des alcoxysilanes sera généralement favorisée dans un milieu de pH 5-6, nécessitant si besoin l'ajout d'acide acétique dans la solution aqueuse d'agent de couplage. Le produit Michelman cPA a, d'après sa fiche produit, une zone de stabilité de pH de 7,5-10,7. Ainsi des essais de stabilité des mélanges de cPA avec les solutions aqueuses d'alcoxysilanes A et G ont été effectués. Par stabilité est entendu ici l'absence de phénomène de coagulation de la base aqueuse de l'agent filmogène, qui a pu être observé dans certains cas lorsque le pH atteint des valeurs d'acidité au-delà de 3 voire 4. Aucune mesure n'a été réalisée, sinon une vérification visuelle de l'aspect de la solution.

Dans un premier temps, les solutions aqueuses d'alcoxysilanes ont été préparées, avec une concentration telle que le mélange avec le cPA présente une concentration totale en alcoxysilane de 1%. La quantité d'acide acétique nécessaire (environ 1% vol.) à l'équilibrage du pH à 5 est ajoutée, puis la solution aqueuse d'alcoxysilane est agitée pendant 30 min afin d'amorcer l'étape d'hydrolyse. Il est à noter que seule la solution aqueuse de A nécessite l'ajout d'acide acétique, car la solution aqueuse de G présente naturellement un pH proche de 5. Les mélanges de cPA et des solutions aqueuses de A et G sont alors réalisés dans des proportions permettant d'obtenir un extrait sec de 15%, en versant lentement la solution aqueuse dans le volume de cPA, sous agitation, puis en laissant agiter le mélange pendant 30 min avant utilisation.

Finalement, les mélanges se sont avérés stables et présentent des valeurs de pH de 9,3 pour le mélange cPA+A et de 10,2 pour cPA+G.

#### II.5. Nanoparticules

Des nanoparticules de silice pyrogénée Aerosil 200 fournies par Evonik ont été choisies dans le but d'étudier l'influence de l'ajout de nanoparticules dans la formulation d'ensimage. Ces particules ont un diamètre élémentaire de 12 nm et sont agrégées en particules de 117-198 nm. Elles n'ont subi aucun traitement ni greffage de surface au préalable et ont été mélangées telles quelles aux formulations grâce à l'utilisation d'un Ultra Turrax IKA T25 digital, muni d'un bras S25N – 18G, pendant 15 minutes, puis laissées à reposer 30 minutes avant utilisation. Les échantillons incluant des charges seront dénommés P-X+S pour les plaques ou F-X+S pour les monofilaments.



## III. Méthodes d'analyse

### III.1. Analyses physico-chimiques et thermiques

#### III.1.1. Mesure de pH

Les mesures de pH ont été réalisées à température ambiante avec un pHmètre électronique Minisis 8000 de chez Tacussel, préalablement calibré avec des solutions à pH 4 et 7.

#### III.1.2. Analyse infrarouge

Les études de spectres infrarouges des produits et films ont été réalisés en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par la technique de la réflectance totale atténuée (ATR). Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre Nicolet iS10 FT-IR de chez Thermo Scientific, équipé d'un plateau diamant Smart iTR. Chaque spectre a été réalisé entre 4000 et 650  $\text{cm}^{-1}$ , par une moyenne de 32 scans.

#### III.1.3. Analyses thermiques

##### III.1.3.1. Analyse thermogravimétrique

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur la matrice PA 6-6 et les différents agents filmogènes, sous air ou sous azote, à l'aide d'un appareil TGA/DSC 1 de chez Mettler-Toledo. La masse des échantillons étudiés était d'environ 5 g.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la perte de masse de nos échantillons au cours d'une rampe de température à vitesse contrôlée, ainsi qu'à la dérivée de ce signal (Figure 28). L'analyse de ces courbes nous permet de déterminer :

- La température de début de perte de masse
- La température à laquelle la dérivée du signal atteint son maximum

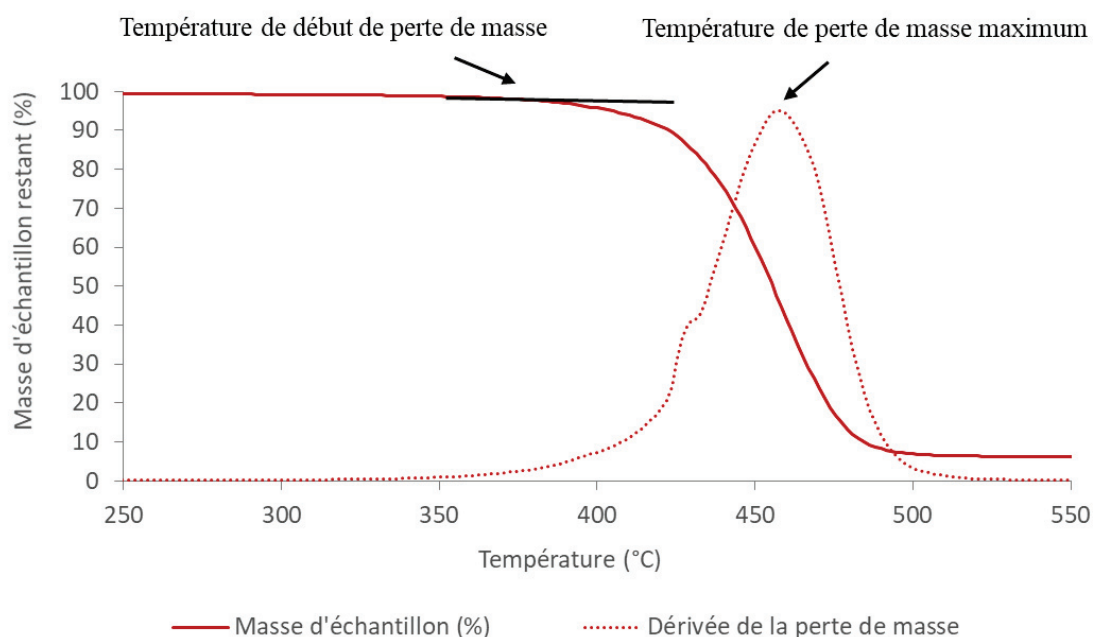


Figure 28 - Exemple de courbe ATG avec ses températures caractéristiques

Certaines études ont été menées selon un mode isotherme ou pour des cycles thermiques spécifiques, en particulier pour vérifier la pertinence de nos traitements thermiques de déensimage des fibres industrielles.

### III.1.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées avec une DSC Q200 de chez TA instruments. Le gaz de balayage employé est l'hélium. Notre protocole expérimental comporte deux rampes successives sur une gamme de température qui sera précisée pour chaque échantillon, à une vitesse de chauffe et de refroidissement allant de 20°C à 30°C/min selon les échantillons. La rampe de 30°C/min a parfois été choisie car cette vitesse permettait de mieux révéler et mettre en évidence la variation de capacité calorifique ( $\Delta C_p$ ) au passage de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Les courbes analysées sont issues de la seconde montée en température et sont obtenues à partir d'échantillons de masse 5-10 mg.

La valeur de  $T_g$  a été évaluée suivant la méthode des tangentes (Figure 29).

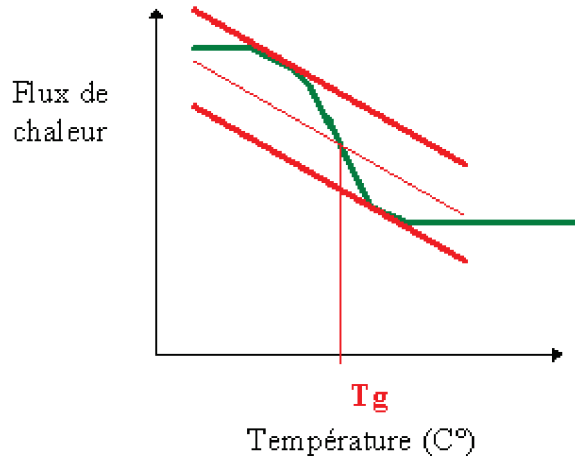


Figure 29 - Schéma de détermination de la  $T_g$  sur une courbe de DSC

Les thermogrammes peuvent présenter des pics de cristallisation (exothermiques) et de fusion (endothermiques), permettant de déterminer respectivement des températures de cristallisation ( $T_c$ ) et de fusion ( $T_f$ ) (Figure 30).

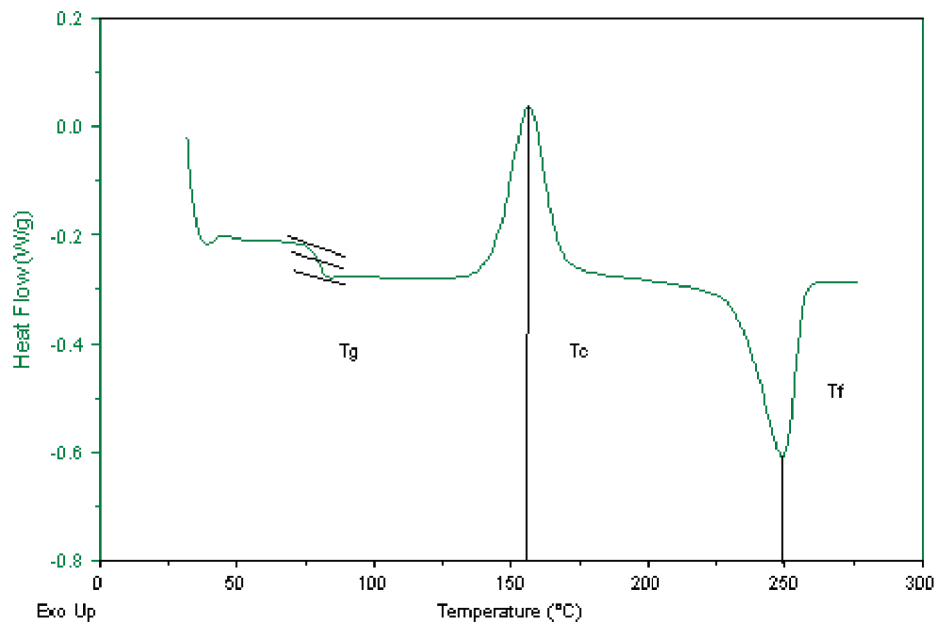


Figure 30 - Exemple de courbe DSC permettant de déterminer un pic de cristallisation et un pic de fusion, ainsi que les températures caractéristiques, respectivement  $T_c$  et  $T_f$

### III.1.4. Analyse de surface

Les surfaces des substrats de verre et des revêtements ont été caractérisées par différentes méthodes que nous allons présenter dans cette partie : la profilométrie, les mesures d'angles de contact et d'énergies de surface à température ambiante, les mesures d'angles de contact réalisées avec la matrice PA 6-6 à l'état fondu, l'analyse de la

topographie par microscopie à force atomique, la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage.

#### **III.1.4.1. Profilométrie**

L'épaisseur ainsi que la rugosité des films déposés sur les substrats modèles de verre ont été étudiées à l'aide d'un profilomètre mécanique Dektak 150 stylus de chez Veeco. L'épaisseur des films a été déterminée en réalisant des entailles, à différents emplacements, puis en évaluant la profondeur entre la surface du revêtement et le substrat. L'épaisseur donnée résulte de la moyenne des valeurs obtenues. La rugosité moyenne arithmétique ( $R_a$ ) des échantillons, calculée selon l'Équation 10, fait référence à la moyenne des valeurs absolues, de l'écart entre le plan moyen et les hauteurs ( $z$ ) du profil, sur la longueur de l'échantillon ( $L$ ). Les mesures ont été réalisées sur des longueurs de 3 à 5 cm.

$$R_a = \frac{1}{L} \sum_1^L |z - \bar{z}| \quad (\text{Équation 10})$$

#### **III.1.4.2. AFM**

Les profils des revêtements, déposés sur des lames de verre, ont été observés à l'échelle micrométrique par microscopie à force atomique (AFM) en mode résonnant (tapping-mode) à l'aide d'un Nano-Observer de chez CSI. Des pointes AppNano ACST-50 ayant une constante de raideur ( $k$ ) de 7,8 N/m ont été utilisées. Les images obtenues ont permis de distinguer les profils en hauteur sur des surfaces de 5x5  $\mu\text{m}$  ou 20x20  $\mu\text{m}$ , mais aussi de déterminer les valeurs de  $R_a$  de ces surfaces.

#### **III.1.4.3. Détermination des angles de contact et énergies de surface à température ambiante**

Les angles de contact ont été mesurés pour deux liquides (l'eau et le diiodométhane), déposés à la surface des matériaux à étudier, avec l'appareil Krüss EasyDrop DSA25, par la méthode de la goutte posée (ou goutte sessile) [15]. Ces deux liquides ont été choisis car la composante non-dispersive de l'un est négligeable (diiodométhane) tandis qu'elle est élevée pour l'autre (eau) (Tableau 9). Les gouttes déposées ont un volume de 1  $\mu\text{L}$ . Les valeurs d'angles de contact indiquées relèvent d'une moyenne réalisée sur un minimum de 8 gouttes et ce pour chaque liquide et pour chaque échantillon.

A partir de ces mesures, nous avons pu accéder aux composantes dispersive ( $\gamma_S^d$ ) et non-dispersive ( $\gamma_S^{nd}$ ) de l'énergie de surface ( $\gamma_S$ ) des matériaux étudiés, à partir des équations de Fowkes et d'Owens-Wendt (Chapitre I, Équations 4 et 5, respectivement), en considérant que l'énergie de surface totale est la somme des énergies dispersive et non dispersive (Chapitre I, Équation 6) [16,17].

Tableau 9 - Energies libres de surface, dispersive, non dispersive et totale des liquides modèles utilisées [16]

Liquide	Eau (mN/m)	Diiodométhane (mN/m)
$\gamma_l^d$	21,8	49,5
$\gamma_l^{nd}$	51	1,3
$\gamma_l$	72,8	50,8

#### III.1.4.4. Angle de contact du PA 6-6 fondu

Des mesures d'angle de contact à chaud ont été effectuées avec un appareil Krüss DSA 100. A la différence de l'appareil mentionné précédemment, celui-ci est muni d'une cellule permettant de travailler à des températures contrôlées, et ce jusqu'à 400°C, en maintenant une atmosphère inerte grâce à un flux constant d'azote.

Les échantillons référence, ou préalablement traités (par greffage et/ou coating), sont introduits dans la cellule à une température proche de la température de fusion du polymère puis des grains de polymère sont déposés le long de la surface du substrat. La camera permet de suivre la dynamique d'étalement du polymère liquide sur la surface et de mesurer l'angle de contact en fonction du temps, ceci jusqu'à ce que cette valeur soit stable (après environ 10 min). Ceci fait, une moyenne résultant d'au moins 5 valeurs provenant de 5 gouttes différentes est calculée. Dans notre étude, les mesures ont été réalisées avec le PA 6-6 à la température de 280°C, qui est la température de mise en œuvre du polymère.

#### III.1.4.5. Microscopie

##### ○ Microscopie optique

Le diamètre des monofilaments de verre ainsi que la surface des revêtements déposés sur des plaques de verre ont été observés à l'aide d'un stéréomicroscope optique Leica M205 A.

##### ○ Microscopie optique polarisée

Les revêtements déposés sur plaques de verre ont été observés par microscopie en lumière polarisée à l'aide d'un Leica DM2700 M, afin d'observer la présence de structures orientées le cas échéant.

- **MEB**

La surface de fibres de verre industrielles, déensimées et réensimées a été caractérisée en utilisant un microscopie électronique à balayage (MEB) Zeiss Merlin Compact, sous une tension allant de 0,3 à 0,5 kV en fonction des échantillons. Avant observation, les fibres de verre ont été collées sur des plots en aluminium, via un adhésif de carbone et métallisées par une couche de carbone.

## **III.2. Tests mécaniques**

Parmi les différents tests présentés dans la partie bibliographique, nous n'en avons sélectionné que certains dans le cadre de cette étude. Concernant les tests réalisés sur substrats modèles, le test du plot a été choisi pour sa simplicité de mise en œuvre et le test de DCB parce qu'il permet une approche mécanique pure en mode I de la ténacité (énergie de rupture), non seulement en amorçage mais également en propagation, d'un collage entre deux substrats de verre.

Pour ce qui est des tests à l'échelle du monofilament de verre, la microgoutte (microbond test) nous a semblé être le test le plus aisé à adapter dans le cadre de l'utilisation d'un polymère thermoplastique, permettant la mesure de l'adhésion en mode II (cisaillement).

### **III.2.1. Test du plot (pull-off)**

Le test du plot permet d'accéder à la force maximale d'arrachement, en traction normale, d'assemblage verre ensimé/PA 6-6, en utilisant des plots en aluminium et des plaques de verre (dimensions 40x40x10) en tant que substrats.

Nous avons respecté la norme ISO 4624 [18], à savoir que les plots ont un diamètre de 20 mm et une épaisseur suffisante pour ne pas être déformés lors de l'étape de traction. En revanche, nous avons choisi de chanfreiner légèrement le contour des plots afin de réduire l'effet de bord pouvant induire une rupture prématurée du film. Afin de présenter la même rugosité de surface, les plots sont polis puis un greffage est réalisé par immersion dans une solution aqueuse d'APTES à 1% vol. préalablement agitée pendant 15 min. Les plots sont retirés 1h plus tard puis introduits dans une étuve à 150°C pendant 30 min. Des études préliminaires, menées lors de ces travaux, avec des plots greffés et des plots non greffés, ont montré que le greffage favorise les interactions entre l'aluminium et le PA 6-6 et permet de mesurer uniquement la force d'adhérence entre le PA 6-6 et le verre en évitant l'arrachement du côté du plot.

Suite à leur préparation (greffage et/ou coating), les plaques de verre et les plots sont déposés sur une plaque chauffante, dont la température est ajustée pour que les surfaces atteignent une température de 280°C dans un temps raisonnable (5-10 min). Une pastille de PA 6-6, de masse contrôlée, est alors placée au centre de la plaque de verre. L'épaisseur de

la pastille de PA 6-6 de même que son diamètre sont contrôlés afin de s'assurer de toujours déposer la même quantité de polymère. La pastille fond après quelques secondes. La plaque est alors retournée et pressée sur la surface du plot afin que le polymère s'étale et recouvre la surface du plot sans déborder. L'ensemble plot-plaque de verre (Figure 31) est alors précautionneusement retiré de la plaque chauffante puis laissé à refroidir à température ambiante.

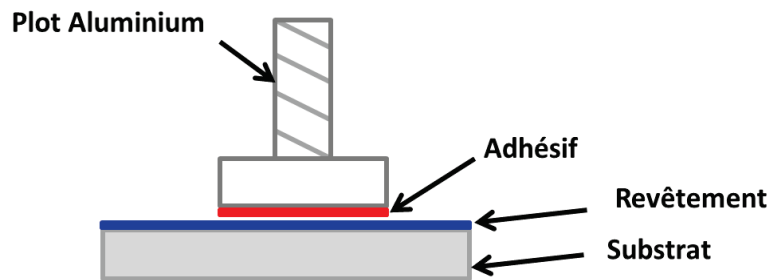


Figure 31 - Schéma d'éprouvette de traction pour le test du plot, l'adhésif étant dans notre cas du PA 6-6, le revêtement correspondant à l'ensimage et le substrat au verre

Les tests d'adhésion ont été réalisés sur un appareil MTS Criterion Model 43, disposant d'une cellule de traction de capacité  $\pm 30\text{kN}$  qui est montée sur rotule afin d'assurer une traction normale tout au long du test. Le déplacement de la travée s'effectue à une vitesse constante de  $5\text{mm/min}$ .

Par ces essais, nous pouvons connaître la force maximale d'arrachement (en Newton) et évaluer la proportion de PA 6-6 restant sur le plot après l'arrachement.

### III.2.2. Test de la microgoutte

Le test de la microgoutte est utilisé pour évaluer l'adhérence entre le verre et la matrice polymère à l'échelle du monofilament de verre. La méthode mise en place est adaptée pour une utilisation avec les matrices thermoplastiques de manière générale et le PA 6-6 plus particulièrement.

Une dizaine de monofilaments de verre, préalablement préparés (nettoyage et activation), sont tendus sur un support métallique en fixant une petite masse de chaque côté et espacés de quelques millimètres les uns des autres. Un film de PA 6-6 d'une épaisseur moyenne de  $100\ \mu\text{m}$  est découpé en fines lamelles (environ  $1\ \text{mm}$  de large) qui sont déposées perpendiculairement sur les monofilaments sur le support (Figure 32). Ce montage est alors introduit sous une lampe infrarouge dont la puissance est progressivement augmentée pendant 3 minutes, jusqu'à ce que le PA 6-6 commence à fondre. La puissance est alors maintenue pendant 2 minutes puis progressivement ramenée à sa valeur minimale. Ceci fait, le montage est laissé à température ambiante pour refroidir.

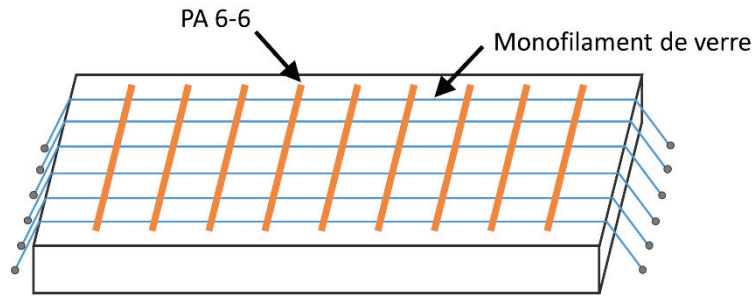


Figure 32 - Schéma de la méthode de réalisation des microgouttes

Les monofilaments sont découpés pour nous permettre de disposer d'échantillons portant chacun une microgoutte. Celles-ci sont observées au microscope afin de relever le diamètre de fibre ( $\phi_f$ ) à proximité de la goutte ainsi que la longueur enchâssée ( $L_e$ ). Une extrémité de la fibre est collée à un support cartonné permettant par la suite de mieux maintenir la fibre dans les mors lors de la traction (Figure 33). L'écart entre la pointe du support et la microgoutte de polymère doit être le plus petit possible, en général de l'ordre de quelques millimètres, afin de minimiser la probabilité d'une rupture de la fibre avant le déchaussement de la goutte à cause d'une fragilité de la fibre. Seules les gouttes axisymétriques, par rapport à la fibre, sont conservées car les valeurs de déchaussement de gouttes non symétriques fausseraient les mesures.

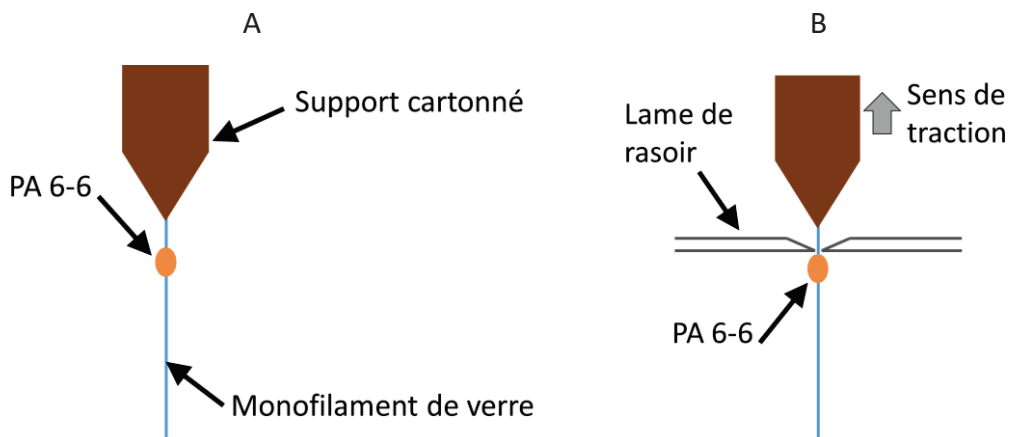


Figure 33 - Schéma (A) d'une microgoutte sur monofilament de verre, préparée pour le test de déchaussement et (B) d'un essai de traction de microgoutte

Les microgouttes sont déchaussées par traction du monofilament, en bloquant la goutte en position tandis que le monofilament est tiré vers le haut. Ce blocage est assuré par deux lames de rasoir qui sont rapprochées au plus près de la fibre (Figure 33B). Une caméra, SVS Vistek ECO655MVGE, permet de contrôler le positionnement des lames de rasoir en regard de la goutte et de suivre le comportement de l'échantillon durant le test de déchaussement.



L'appareil de traction MTS 2M employé est équipé d'une cellule de force de 10N et le déplacement de la traverse est de 1 mm/min. Comme nous l'avons indiqué précédemment, les échantillons présentant une rupture de fibre avant déchaussement n'ont pas été conservés.

La contrainte interfaciale en cisaillement, "interfacial shear strength" ou IFSS, présentée dans le Chapitre I, a été déterminée pour chaque goutte. Une valeur moyenne, calculée avec un minimum de 20 gouttes a été déterminée pour chaque traitement de surface des filaments de verre.

$$\text{IFSS} = \frac{F_d}{\pi \times \varnothing_f \times L_e} \quad (\text{Équation 8})$$

$F_d$  : Force de déchaussement de la goutte

$\varnothing_f$  : Rayon de la fibre de verre

$L_e$  : Longueur enchâssée

### III.2.3. DCB

Le test de double poutre encastrée ou de « double cantilever beam » (DCB) en mode I a pour objet de déterminer la ténacité à la rupture interlaminaire ( $G_{IC}$ ) durant l'amorçage d'une fissure et lors de sa propagation.

Dans sa configuration la plus simple, l'échantillon est constitué de deux substrats, de même nature et de même géométrie, qui seront dans notre cas deux blocs de verre. Ceux-ci seront assemblés par un adhésif, qui sera dans cette étude le polyamide 6-6 (Figure 34).

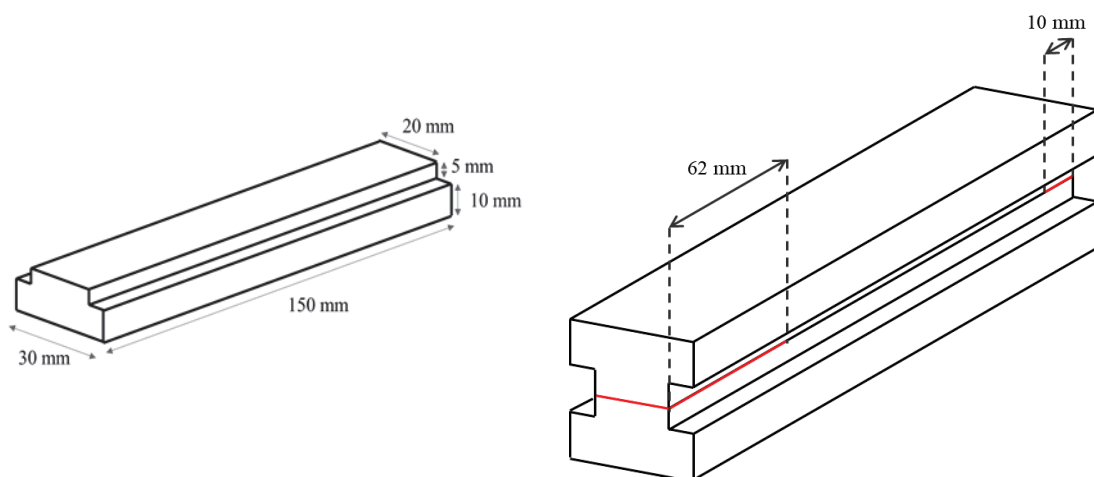


Figure 34 - Schémas d'une face d'éprouvette DCB (gauche) et d'un assemblage avec en rouge, aux extrémités, l'emplacement des films de téflon (droite)

Pour pouvoir réaliser ces mesures, des éprouvettes de verre mais aussi des mors spécifiques ont été conçus. La géométrie de l'éprouvette a été définie et dimensionnée afin de permettre un effet de traction sur le verre sans que celui-ci ne se brise. Tous les angles

ont été chanfreinés pour minimiser l'accumulation des contraintes et éviter les effets de bord liés au collage. Le dimensionnement de l'éprouvette respecte la largeur (20 mm) et la longueur (125 mm) utiles, préconisées par la norme [19]. Par rapport aux recommandations de la norme, nous avons augmenté la longueur de l'éprouvette à 150 mm afin de faciliter l'ajout d'un mince film de téflon à une extrémité, permettant de simuler l'amorçage de la fissure. Nous avons également ajouté un film à l'autre extrémité de l'assemblage dans le but de maîtriser l'épaisseur finale du film de polyamide.

Les éprouvettes sont déposées sur une plaque chauffante à 150°C durant 10 min, puis des films de téflon, d'une épaisseur de 130 µm, sont positionnés à chaque extrémité d'une des éprouvettes. D'un côté sur 10 mm de long et de l'autre de 62 mm. Entre ces deux films de téflon est positionné un film de PA 6-6 d'une épaisseur d'environ 300 µm. Ce film est obtenu par une filmeuse couplée à une extrudeuse bi-vis et fourni par la société Solvay. La seconde éprouvette est alors apposée sur cet ensemble, qui est déposé dans un montage permettant de maintenir l'assemblage en place lors de la fusion du PA 6-6. Pour cette étape de fusion, le montage est introduit dans une étuve à 280°C, sous une masse de 5 kg permettant d'exercer une pression. L'ensemble est maintenu sous vide, à cette température, pendant 10 min puis extrait de l'étuve. Il est alors remis sur la plaque à 150°C, toujours avec la masse de 5 kg, et le PA 6-6 en excès ayant débordé sur les côtés est éliminé. Ceci afin de ne pas provoquer d'effets de bord qui fragiliseraient les angles du verre au cours du séchage. Après 10 min, l'assemblage est laissé à température ambiante afin de le refroidir, tout en maintenant la masse sur le dessus pour éviter un délaminage prématuré dû au retrait du PA 6-6 lors de son refroidissement.

Les essais mécaniques ont été conduits avec un appareil de traction Schenck RMC 100 haute rigidité, muni d'une cellule de force de 5 kN et d'un montage permettant de maintenir l'éprouvette horizontalement tout en réalisant la traction de celle-ci à une extrémité. Le chargement d'ouverture de fissure est appliqué perpendiculairement au plan de délaminage à la vitesse de 0,01 mm/min. Cette vitesse est directement contrôlée par un extensomètre Instron 2630-101 adapté sur les mors de traction (pilotage de la machine en boucle fermée afin de contrôler l'ouverture de fissure). Etant donné la rigidité de nos éprouvettes, la vitesse choisie est très lente. L'ouverture de fissure lors de la traction étant trop étroite pour être visible, aucune méthode n'a permis de suivre l'avancement de la propagation de fissure lors du test. Ces essais de traction permettront donc de suivre l'évolution de la force de traction, en fonction uniquement de l'écartement des mors.

Le calcul de  $G_{IC}$  est réalisé par la méthode SBT (« simple beam theory ») à l'aide de la formule suivante, déjà présentée dans le Chapitre I :

$$G_{IC} = \frac{P^2}{2B} \times \frac{dC}{da} \quad (\text{Équation 7})$$

$$\text{Avec } C = \frac{\delta}{P}$$

$P$  : Charge mesurée par la cellule de traction

$B$  : Largeur d'éprouvette

$C$  : Complaisance de l'échantillon

$a$  : Longueur de propagation de fissure, soit la distance entre le centre d'application de la force de traction et l'extrémité de la propagation de fissure

$\delta$  : Déplacement du mors de traction

Le paramètre lié à la longueur de propagation de fissure ' $a$ ' étant impossible à observer, nous avons réalisé une courbe de calibration permettant de l'évaluer. Ainsi, des éprouvettes présentant différentes longueurs de préfissure ' $a_0$ ' ont été réalisées afin de mesurer la complaisance de chacune d'elles. La complaisance correspond à la pente de la droite de chargement ' $P$ ' en fonction du déplacement des mors ' $\delta$ '. L'équation de la courbe de complaisance passant par les points obtenus (Figure 35) permet, pour toute valeur de complaisance ' $C$ ', d'accéder à la longueur de propagation de fissure ' $a$ ' et ainsi évaluer la valeur de  $dC/da$  dans la formule de  $G_{IC}$ .

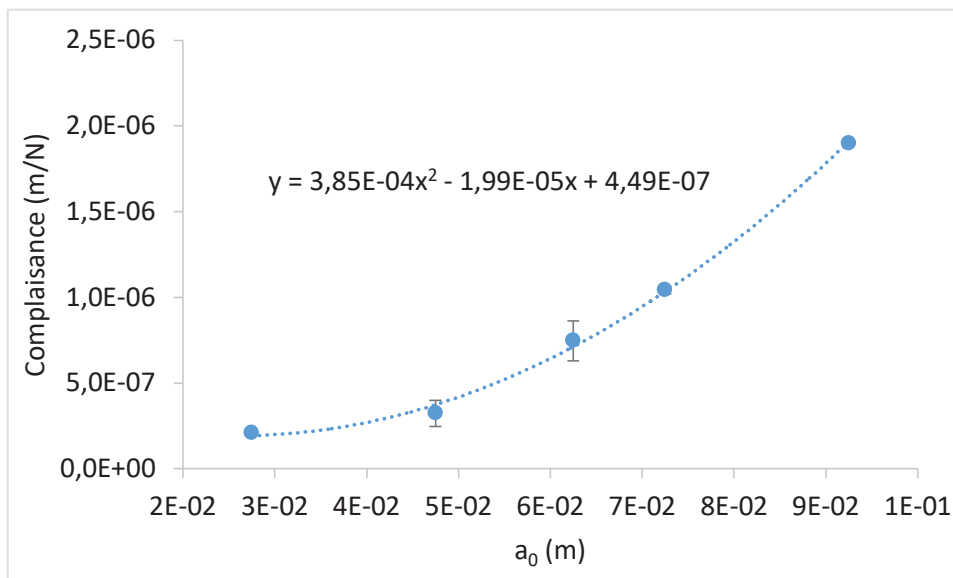


Figure 35 - Courbe de calibration du test de DCB

## IV. Conclusion

Dans la suite de cette thèse, l'étude de l'interface entre les substrats de verre, et le polyamide 6-6 sera menée. Ainsi, nous chercherons à mieux comprendre le comportement des alcoxy-silanes et/ou agents filmogènes appliqués à la surface des substrats, préalablement nettoyés suivant la méthode mise au point dans ce chapitre, ainsi que les paramètres pouvant influencer sur leurs propriétés. Ces études seront menées aussi bien du point de vue de la résistance thermique des matériaux, que de leurs propriétés physico-

chimiques en surface et de leurs propriétés mécanique à l'interface, à l'aide des méthodes de caractérisation présentées dans ce chapitre.

# Références

---

- [1] A. Ulman, *An Introduction To Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett To Self-Assembly*, 1st ed., Academic Press, 1991.
- [2] E. Asenath Smith, W. Chen, How To Prevent the Loss of Surface Functionality Derived from Aminosilanes, *Langmuir*. 24 (2008) 12405–12409.
- [3] M. Zhu, M.Z. Lerum, W. Chen, How To Prepare Reproducible, Homogeneous, and Hydrolytically Stable Aminosilane-Derived Layers on Silica, *Langmuir*. 28 (2012) 416–423.
- [4] J. Canning, I. Petermann, K. Cook, Surface treatment of silicate based glass: base Piranha treatment versus 193nm laser processing, in: *Asia Pacific Optical Sensors Conference*, Sydney, Australia, 2012.
- [5] D.L. Allara, A.N. Parikh, F. Rondelez, Evidence for a Unique Chain Organization in Long Chain Silane Monolayers Deposited on Two Widely Different Solid Substrates, *Langmuir*. 11 (1995) 2357–2360.
- [6] E. Felder, *Surfaces, tribologie et formage des matériaux: mélanges offerts à François Delamare pour son 60e anniversaire*, Presses des MINES, 2001.
- [7] R. Chepyala, S. Panda, Tunable surface free energies of functionalized molecular layers on Si surfaces for microfluidic immunosensor applications, *Appl. Surf. Sci.* 271 (2013) 77–85.
- [8] K.B. Lim, D.C. Lee, Surface modification of glass and glass fibres by plasma surface treatment, *Surface and Interface Analysis*. 36 (2004) 254–258.
- [9] K. Sever, Y. Seki, I.H. Tavman, G. Erkan, V. Cecen, The Structure of  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane on glass fiber surfaces: characterization by FTIR, SEM, and contact angle measurements, *Polym. Compos.* 30 (2009) 550–558.
- [10] S.G. Turrión, D. Olmos, J. González-Benito, Complementary characterization by fluorescence and AFM of polyaminosiloxane glass fibers coatings, *Polymer Testing*. 24 (2005) 301–308.
- [11] X.M. Liu, J.L. Thomason, F.R. Jones, Differentiation of silane adsorption onto model E-glass surfaces from mixed solutions of amino and glycidyl silanes, in: *Silanes and Other Coupling Agents*, VSP International Science Publishers, 2007: pp. 17–28.
- [12] F.R. Jones, X.M. Liu, J.L. Thomason, The differential adsorption of silanes from solution onto model E-glass surfaces using high resolution XPS, *5th International Symposium on Silanes and Other Coupling Agents*. (2005).
- [13] A. Mikdam, *Nouveaux matériaux composites à matrice thermoplastique : étude des interfaces*, Laboratoire Avancé Innovation Matériaux LAIM, Rhodia, centre de recherches et technologies de Lyon, 2012.
- [14] D.J. Ireland, J.G. Nel, R.G. Keske, *Aqueous-based polyamide-amic acid compositions*, US6479581 B1, 2002.
- [15] C. Clegg, *Contact Angle Made Easy*, Ramé-Hart, 2013.

- [16] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747.
- [17] F.M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, *Ind. Eng. Chem.* 56 (1964) 40–52.
- [18] ISO 4624:2016 - Paints and varnishes - Pull-off test for adhesion, (2016).
- [19] ISO 25217 Adhesives - Determination of the mode 1 adhesive fracture energy of structural adhesive joints using double cantilever beam and tapered double cantilever beam specimens, (2009).



## **Chapitre III - Étude comparative de différents agents filmogènes de type PU, Ep et copo PA**

---



Ce chapitre se focalise sur l'étude de trois agents filmogènes de nature chimique différente, dont l'étude bibliographique a montré les intérêts potentiels. En effet, le polyuréthane (PU) et l'époxy (Ep) sont largement utilisés, notamment avec des systèmes verre/PA 6-6, tandis que le copolymère polyamide (cPA) est d'une nature chimique proche de celle de la matrice.

Une méthode viable industriellement a dans un premier temps été mise en place, permettant de nettoyer et activer le verre ainsi que de retirer l'ensimage des tissus utilisés afin d'y appliquer les nouveaux agents filmogènes mentionnés ci-dessus. Parmi les trois solutions étudiées, le cPA a permis d'observer les propriétés d'adhérence verre/PA6-6 les plus intéressantes, avec notamment une amélioration de la contrainte normale d'un facteur 3 et une amélioration de la contrainte interfaciale en cisaillement d'un facteur 2 par rapport au verre de référence. Une analyse détaillée de la surface, réalisée sur les plaques et filaments de verre, a permis d'identifier les facteurs prépondérants à cette amélioration. En effet, l'utilisation de l'agent filmogène cPA a montré l'apparition d'une forte rugosité de surface comparativement au verre de référence ou aux deux autres agents filmogènes (PU et Ep). Cette rugosité importante pourrait contribuer activement à l'adhérence verre/PA6-6.

Les résultats seront présentés sous la forme d'une publication reformatée, soumise dans « *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* », sous l'intitulé suivant:

***Influence of different sizing film formers on the surface and adhesion properties of PA 6-6/glass laminated composites: A model study***

## I. Abstract

Controlling the interface through sizing is a key factor for high performance thermoplastic based composites. In this work, the impact of three film former types (polyurethane (PU), polyamide copolymer (cPA) and epoxy (Ep)) on the glass/PA 6-6 adhesion was investigated by using glass fibres and glass plates. The film formers thermal resistance with respect to PA 6-6 processing temperature was first checked using TGA analysis. A reproducible and industrially viable methodology was then developed to obtain controlled, cleaned and activated glass surfaces that could be coated by the selected film formers. By calcining at 450°C for 1h30 and dipping in a 10% HCl bath, activated surfaces with very low roughness and a high surface energy ( $\gamma_S=77.8 \text{ mJ/m}^2$ ) were obtained. After coating, the surface properties were analysed by contact angle measurements, SEM and AFM analyses and the ability of the film former coatings to improve the glass/PA 6-6 interface was investigated by pull-off and microdroplet debonding techniques. cPA coated plates exhibited surface energy components very close to those of the PA 6-6 matrix ( $\gamma_S=43-44 \text{ mJ/m}^2$ ), suggesting a good matrix/film former affinity. Moreover, heating the cPA coated plates to 280°C caused the formation of micro-domains on the surface, that favoured mechanical anchoring between the film former and the matrix. All these phenomena, in addition to the semi-crystalline structure of cPA, explained the significant improvement of adhesion properties obtained on both glass plates and glass fibres with respect to the reference glass substrates.

## II. Introduction

The main issue encountered in the development of high performance materials is linked to the control of the interfacial properties between the thermoplastic matrix and the fibres [1,2]. For glass fibre-based composites, the fibre-matrix interphase is usually operated by the addition of a sizing which is initially applied on the fibres to protect them during the different steps of the manufacturing processes including weaving. However it is also expected that the sizing could contribute to enhanced fibre/matrix adhesion allowing then to improve the composite mechanical properties for a long time. Sizing are generally aqueous formulations of several components, including a film former (70-90% of the dry extract), a coupling agent (1-10% of the dry extract) and several additives [3]. Unlike thermosetting matrix composites, which enable the use of rather low processing temperature and could benefit from formation of covalent bonds between the matrix and alcoxysilane containing glass fibre sizing [4,5], thermoplastic matrix are processed at higher temperature and suffer from the lack of chemical reactivity [6]. This leads to quite weak, if not extremely weak, interfacial properties and critically impacts the composite materials performances and durability [7]. Besides the use of an appropriate coupling agent, the choice of the film former could play a major role in the interfacial properties [8,9]. Thus there is a crucial need to find new sizing film formers that can meet the requirements of thermoplastic/glass fibre composites processing conditions and help to improve the composites interfacial properties [2,6,10].

In this work, a low viscosity PA 6-6 was chosen as polymer matrix and industrial glass fibres were selected in addition to model glass substrates. A reproducible method to remove the initial sizing from glass fibre surface and control the surface properties of both fibres and model substrates was proposed. Two different film former base types (polyurethane and polyamide) and an experimental grade (epoxy) were selected and their influence as film former on the polyamide/glass interfacial properties was studied. For that purpose, thermal resistance of all materials with respect to PA 6-6 processing conditions was examined. Contact angle measurements at different temperatures, surface topography analyses and microscopic observations were performed by complementary tools to study the surface properties of the coated glass substrates.

Finally, a two scale approach of the interfacial mechanical resistance by the mean of pull-off tests performed on model glass plates and microdroplet debonding tests realised on single glass fibres was proposed. From all obtained results, relationships between surface characteristics and adhesion properties were established and the most effective film former was identified.

## III. Experimental section

### III.1. Materials

The soda-lime glass plates and E-glass fibres that were presented in Chapter II (II.1.) were used as substrates. The polyamide 6-6 from Solvay, presented in Chapter II (II.2.), was chosen as composite matrix. Two commercial sizing film former bases and an experimental film former grade, presented in Chapter II (II.4.) were selected with the aim to compare three types of chemical structures, e.g. polyurethane type (PU), polyamide copolymer type (cPA) and epoxy type (Ep), on the glass surface (Table 1).

Table 10 - Water-based film former products used in this work

Industrial name	Film former type	Code name	pH	Dry-extract content (%)
Hydrosize U5-01	Polyurethane	PU	8.1	57
Hydrosize PA846	Polyamide copolymer	cPA	10.3	35
Epoxy experimental grade	Epoxy	Ep	7.6	54

### III.2. Preparation of reference and coated substrates

An optimised and reproducible method for cleaning and maximising surface hydroxyl groups of glass substrates was implemented. This method allowed the control of the surface of both glass plates and fibres so that the different film former solutions could be applied.

#### III.2.1. Reference glass substrates preparation

A proven method for cleaning and activating glass surfaces especially in semiconductor industry is to use Piranha solution which is a 3:1 mixture of ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH) and hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [11]. However, despite its ability to effectively remove all organic material from the surface and reactivate surface hydroxyl groups, this treatment is hazardous, has a high environmental impact and is industrially unsuitable for fibre sizing removal.

Removing glass fibres sizing is generally realized by calcining the glass fabric [12–23]. We can nevertheless notice that it is most of the time impossible to fully recover the original glass surface as there is a part of non-removable residues due to strong chemical bonding at the glass surface [3]. A reactivation step in an acid bath is then suggested to reactivate surface hydroxyl groups after calcination [14,16]. A preliminary study (presented in Chapter 2 - II.1.2.) consisted in investigating different calcining times, temperatures and acidic

environments. By comparing the resulting substrate surfaces to Piranha treated ones, the following treatment was selected: calcination at 450°C for 1h30 and rinsing with water and ethanol (EtOH), then immersion in a 10% vol. hydrochloric acid (HCl) bath for 3h and rinsing with water and EtOH. The glass substrates prepared according to this method will be referred to as reference substrates and denoted P-ref for plates and F-ref for fibres. It will be important to keep in mind that contrarily to glass plates, it will be impossible to fully recover the original glass surface of fibres, due to the presence of the initial industrial sizing, leading to a part of non-removable residues strongly bonded at the glass surface [3].

### **III.2.2. Glass substrates coating**

The glass surface modification consisted in dip-coating reference plates and reference single fibres. All film former bases were diluted with distilled water to work with a dry-matter content of 15 wt.%. First, substrates were dipped in the solution for 10 sec, slowly removed and thermally treated at 110°C for 3h. The samples were denoted P-X15 110 or F-X15 110, X designing the film former type (PU, cPA, Ep), 15 designing the dry extract and 110 corresponding to the thermal treatment temperature of the coatings. Then, the dip-coated plates were subjected to heating at 280°C for 15 min to simulate typical PA 6-6 based composite processing conditions. These samples were denoted as P-X15 110\*.

## **III.3. Characterisation**

### **III.3.1. Thermal characterisation of the matrix and film formers**

Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis were performed following the conditions presented in Chapter II (III.1.3.1. and III.1.3.2.).

### **III.3.2. Surface analysis**

The surface of reference and coated glass fibres and plates was analysed by scanning electron microscopy (SEM) and stereo microscopy as presented in Chapter II (III.1.4.5.).

The thickness and roughness mean values of film former coatings deposited on the reference glass plates were measured by profilometry (Chapter II, III.1.4.1.) and a more detailed surface investigation of coatings on glass plates was performed by tapping-mode atomic force microscopy (AFM) as mentioned in Chapter II (III.1.4.2.).

Surface energy of non-coated and coated glass plates was determined by contact angle measurement at room temperature with the sessile drop method [24]. From measurements performed with water and diiodomethane as probe liquids polar and dispersive components of the surface free energy were determined using Owens–Wendt theory and Fowkes equations [25,26]. The method is detailed in Chapter II (III.1.4.3.).

The wettability by PA 6-6 in molten state (at 280°C) on the reference and coated glass plates was investigated following the conditions presented in Chapter II (III.1.4.4.).

### III.3.3. Adhesion tests

Two tests were used to study the interfacial properties: the pull-off test was performed on glass plates and the microdroplet debonding technique was used on single fibres. The methods and conditions are presented in detail in Chapter II (III.2.1.) for the pull-off and (III.2.2.) for the microdroplet debonding.

## IV. Results

### IV.1. Thermal analysis of the matrix and film former products

Films prepared from melting of PA 6-6 powder and samples obtained by drying each film former base at 110°C for 3h were analysed by TGA under isothermal and non-isothermal modes with the aim to study the thermal stability of the different film formers with respect to PA 6-6 processing temperature. From the weight loss curves obtained in non-isothermal conditions (Figure ), it can be observed that the thermal stability in air atmosphere increased going from PU to Ep, cPA and PA 6-6. The weight loss measured at 280°C was less than 4 wt.% whatever the film former type. It increased up to 5 wt.% for PU, 8 wt.% for cPA and 6 wt.% for Ep, after isothermal exposure of 10 min at 280°C. Considering that the time spent at 280°C in the composite process should not exceed around 10-15 minutes, it could be considered that the different formulations had a high enough thermal stability to be used as sizing agent for PA 6-6 based composites.

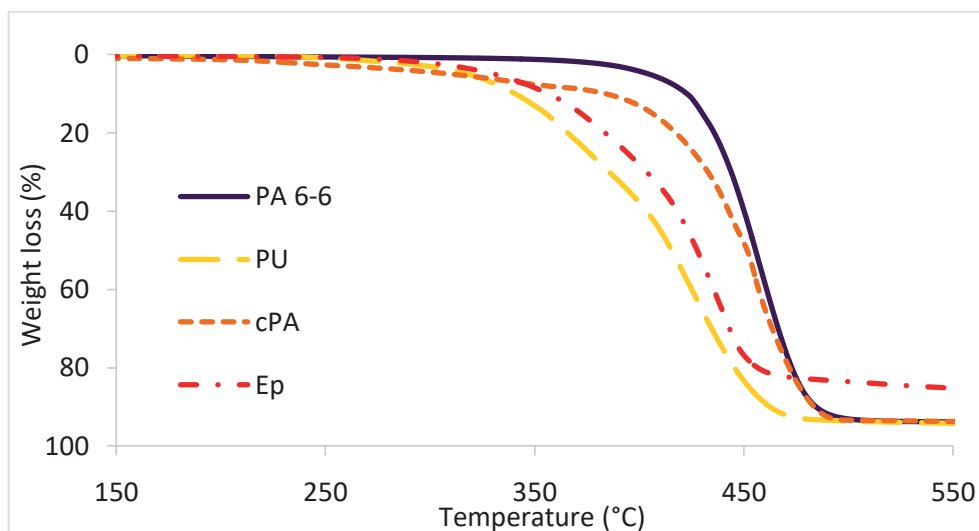


Figure 36 - Weight loss curves of PA 6-6 matrix and films obtained by film former bases drying (heating rate: 10°C/min, under air)

The DSC thermograms of the 2<sup>nd</sup> ramp obtained on PU, cPA and Ep dried samples are shown in Figure 37. Ep and PU film formers behaved as amorphous materials whereas cPA

acted like a semi-crystalline. Ep exhibited a glass transition temperature value below the room temperature ( $-5^{\circ}\text{C}$ ) whereas the glass transition temperature of cPA and PU was around  $30^{\circ}\text{C}$  and  $45^{\circ}\text{C}$ , respectively. For cPA sample, an exothermic peak followed by an endothermic peak with the same enthalpy ( $\Delta H \approx 10 \text{ J/g}$ ) was observed in the temperature range between  $75$  and  $110^{\circ}\text{C}$ . Moreover, a wide endotherm ( $\Delta H = 19 \text{ J/g}$ ) was observed at higher temperature. The crystallisation peak, not observed during the first DSC scan, was probably due to the high rate used in the cooling step which acted as a quench before this second heating scan. The presence of multiple endothermic was in agreement with the fact that cPA film former base was not composed of a homopolymer.

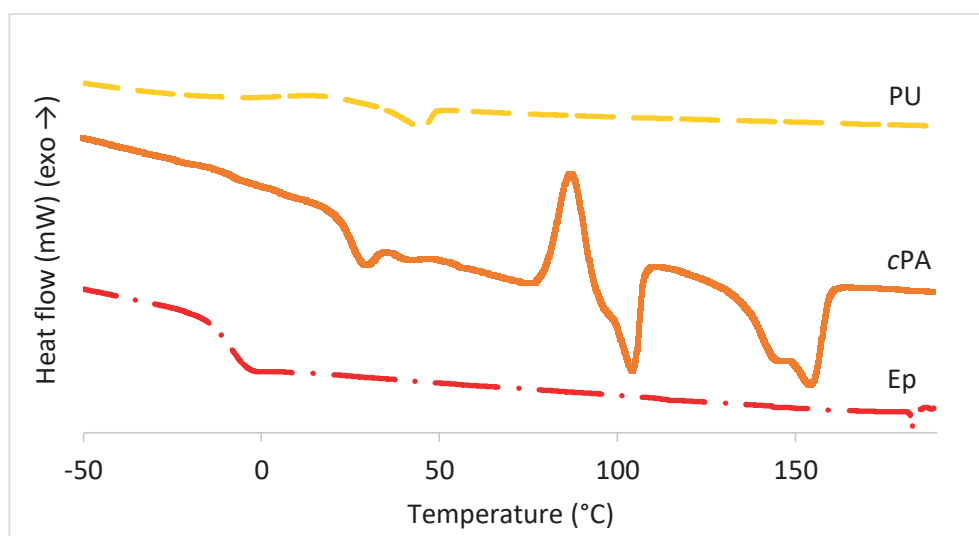


Figure 37 - DSC thermograms ( $2^{\text{nd}}$  ramp) of PU, cPA and Ep film former products (heating rate:  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , under helium)

## IV.2. Glass substrate characterisation

### IV.2.1. Reference substrates

Before applying any sizing product on glass substrates, the efficiency and reproducibility of the calcination/activation route used in this work was investigated in detail by surface energy measurement and AFM observation for glass slides. It was monitored by TGA and SEM analysis on fibres.

The water and diiodomethane contact angle values determined on P-ref, immediately after preparation, were compared to the results obtained on Piranha treated glass slides and to values reported in the literature for activated glass [27–30] (Table 11). A good agreement was observed between the different values showing that the calcination/activation treatment was efficient to provide a clean, activated and controlled surface. AFM analysis of P-ref and Piranha treated plates (Figure ) evidenced that both treatments provided comparable surfaces characterised by a low  $R_a$  value ( $R_a < 2 \text{ nm}$ ), and close surface profiles. It was found in the literature that soda-lime glass surface should provide a surface roughness

around a few Ångströms to a nanometre [31]. We could then suppose that the slightly higher surface average roughness we measured was either caused by a different manufacture process of the glass, or by a the beginning of a surface pollution that could have happened between the preparation and the measurement, due to the very high reactivity of activated glass substrates ant the fact that we could not realise our AFM measurements in a controlled atmosphere.

Table 11 - Water ( $\vartheta_w$ ) and diiodomethane ( $\vartheta_d$ ) contact angles and surface energy values determined on P-ref and Piranha home-treated glass compared to literature data

Glass plates	Contact angle (°)		Surface energy (mJ/m <sup>2</sup> )		
	$\theta_w$	$\theta_d$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^{nd}$	$\gamma_s$
P-ref	4.5 ± 0.7	36.0 ± 0.3	43.5 ± 0.2	34.3 ± 0.2	77.8 ± 0.4
Piranha-treated glass	4.2 ± 0.6	36.2 ± 0.4	43.4 ± 0.2	34.4 ± 0.2	77.8 ± 0.4
Cleaned glass [27–30]	≈0		42	34	65-72

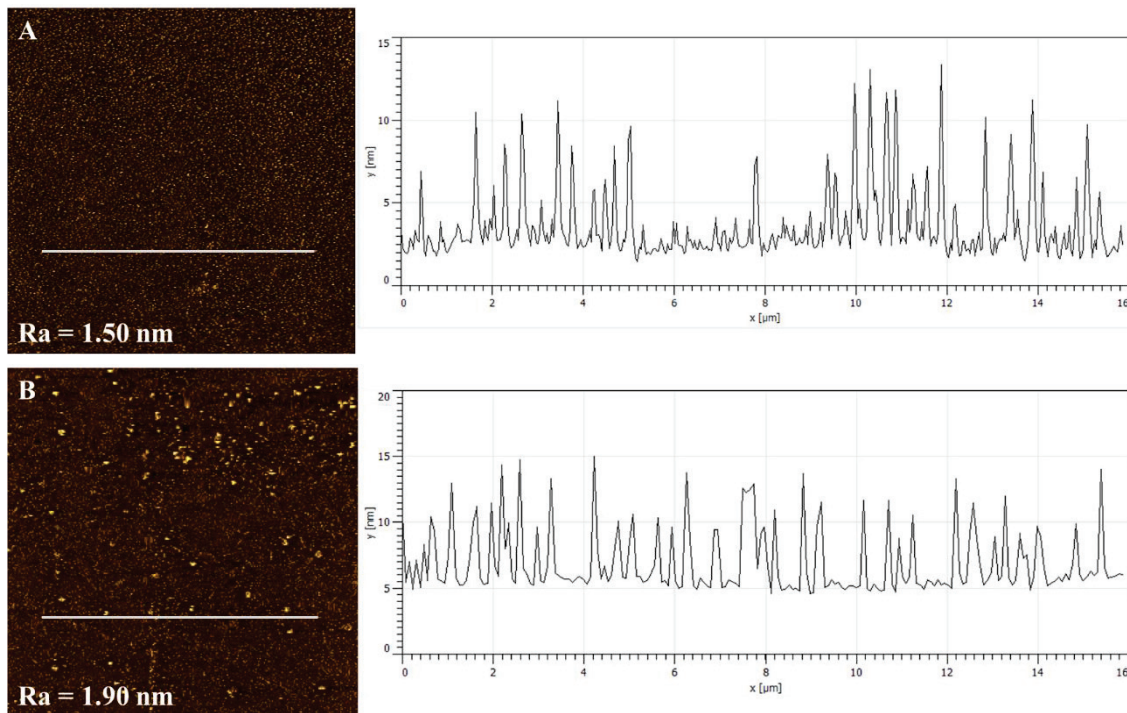


Figure 38 - AFM images (20\*20  $\mu\text{m}$ ) and profiles of the surface of glass slides surfaces (A) after Piranha treatment and (B) after our calcination-reativation process (P-ref)

The efficiency of the calcination/activation treatment was also checked on glass fibres. The calcination step applied on the industrial glass fabric (heating from 25 to 450°C at 10°C/min, followed by 1h30 at 450°C under ambient atmosphere) was reproduced in the



TGA apparatus on 6 samples. A weight loss value between 0.4 and 0.6% assigned to sizing degradation was evidenced during this treatment, which is consistent with literature data [2]. After cooling down the sample, a second ramp up to 600°C was applied. A weight loss lower than 0.01% was determined showing that the calcining step at 450°C for 1h30 was efficient to remove the whole sizing from the glass fibre surface. To obtain the reference fibres (F-ref), rinsing and reactivation were performed after the calcination step with the aim to remove potential traces of charred sizing and maximize the amount of activated hydroxyl groups on the fibre surface.

SEM observation of industrial sized fibres and F-ref glass fibres (Figure 39) confirmed the efficiency of our sizing removal method. A layer covering a large part of the fibre surface was distinguished on the industrial fibre. The surface of the fibre after sizing removal appeared smoother and much more homogeneous than the industrial fibre. The few inhomogeneities that were still observed could probably be related to manufacturing marks or possible non-removable residues, chemically bonded at the glass surface [3].

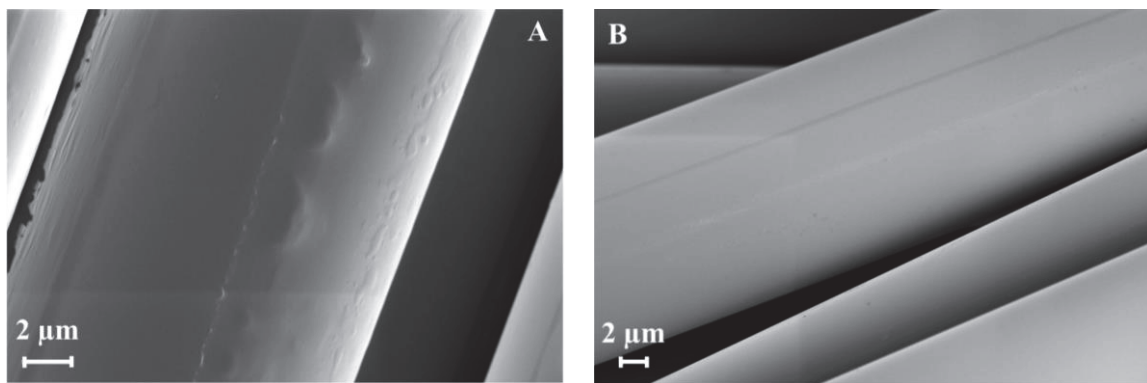


Figure 39 - SEM images of (A) an industrially sized glass fibre and (B) the fibre after sizing removal (F-ref)

It could be concluded from this part that we managed to set up a method to clean and reactivate the glass surface of different substrates in a controlled and industrially viable way. The proposed treatment was proven to be efficient on both glass plates and glass fibres allowing then to make a comparative analysis of the impact of new film former coatings on both glass plates considered as model systems and fibres which are representative of real composites.

## IV.2.2. Dip-coated glass substrates

### IV.2.2.1. Coated glass slides characterisation

The surface of dip-coated glass slides was characterised by profilometry, AFM imaging and contact angle at room temperature with water and diiodomethane. The same analyses were also made after heating glass plates at 280°C in the same conditions as during aluminium dolly bonding so that the influence of the temperature could be investigated on

sized surfaces. Finally PA 6-6 wettability in melt state was studied for the different dip-coated slides. It is noteworthy that no surface properties measurement could be performed on P-Ep15 110 because epoxy-based formulation provided sticky and rugged films after drying. The resizing speed of our glass substrate by film-former solutions was intentionally low (10-15 cm/min) compared to industrial sizing speed (>100 km/h), so as to study a homogeneous coating on substrates surface.

The thickness, roughness and homogeneity of PU and cPA coatings were characterised thanks to profilometry measurements and AFM observations (Figure 40). Profilometry showed that the PU film former led to a smooth regular coating (thickness 1-2  $\mu\text{m}$ ,  $R_a = 94$  nm) in comparison with cPA for which the coating thickness was 2-6  $\mu\text{m}$ , and average roughness  $R_a = 392$  nm.

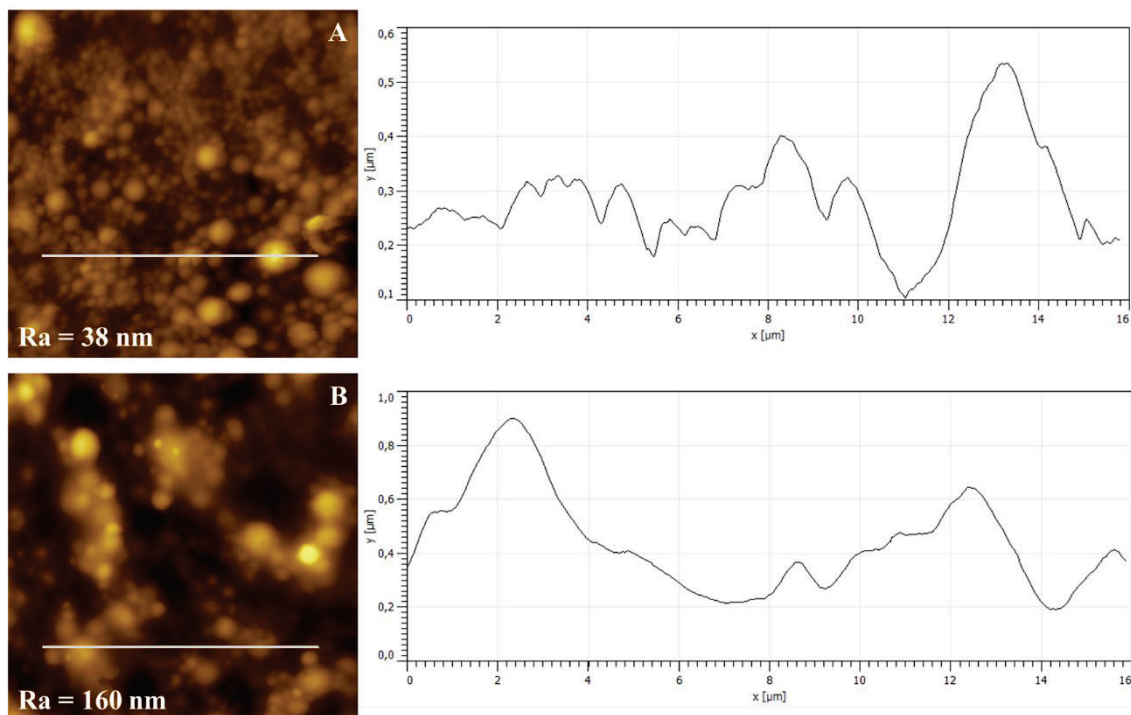


Figure 40 - AFM images (20\*20 $\mu\text{m}$ ) and profiles of P-PU15 110 (A) P-cPA15 110 (B)

AFM analyses confirmed these results and allowed a more detailed observation of the surface homogeneity as a function of the film former nature. Small domains (0.1-1  $\mu\text{m}$  diameter) homogeneously spread on the surface were observed for PU whereas slightly larger domains (0.4-1.3  $\mu\text{m}$ ) with a less uniform distribution were observed for cPA. The arithmetic average roughness values determined by AFM (38 nm for PU and 160 nm for cPA) were in the same order of magnitude than those obtained from profilometry. The slightly lower values provided by AFM analysis could probably be related to the lower sample size investigated.

After being exposed to 280°C, PU is still making a homogeneous film on glass surface, although slightly less thick and rough ( $R_a = 72$  nm versus 94 nm), while cPA coating

morphology was drastically modified. As shown in Figure 41, uniformly dispersed microdrops with a diameter from about 50 to 350  $\mu\text{m}$  and thicknesses from about 2 to 20  $\mu\text{m}$  could be distinguished on the surface. We could also observe a very thin continuous film on the surface, between the drops.

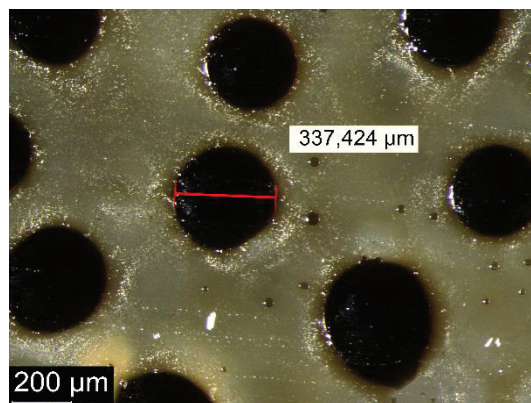


Figure 41 - Image of dispersed microdrops observed by optical microscopy on P-cPA15 110\* (after 280°C exposure)

Contact angle and surface energy values were determined on P-PU15 110, P-cPA15 110, P-PU15 110\* and P-PA15 110\* and compared with those obtained on P-ref (Figure 42). Data from literature suggests for PA 6-6 that at 20°C,  $\gamma_s = 47\text{-}47.9 \text{ mJ/m}^2$  with  $\gamma_s^d = 40,8\text{-}35 \text{ mJ/m}^2$  and  $\gamma_s^{nd} = 6,2\text{-}12.9 \text{ mJ/m}^2$  [25,32]. Varying the PA type can lead to vary  $\gamma_s$  in a wide range (from 31 to 67  $\text{mJ/m}^2$ ) [33–40]. For PU, Ratner and Yoon found  $\gamma_s = 39.2\text{-}45.2 \text{ mJ/m}^2$  with  $\gamma_s^d = 27.5\text{-}31.3 \text{ mJ/m}^2$  and  $\gamma_s^{nd} = 11.7\text{-}13.9 \text{ mJ/m}^2$  [41], while Argyropoulos measured  $\theta_w = 67\text{-}85^\circ$  depending on the PU type [42]. The first conclusion drawn by our measurements was that PU and cPA film formers both led to decrease the surface energy of the glass substrate. However, the two dip-coated plates had similar surface energy values (65  $\text{mJ/m}^2$ ), which were much higher than the values suggested by the literature for different PA or PU type free-standing materials. After the thermal treatment at 280°C,  $\gamma_s$  values decreased due to a drop of the polar component contribution. They were in better agreement with typical values reported in the literature for such material families. Two hypothesis could be proposed to explain such behaviour: either low content of residual water was contained in the initial coating despite the thermal treatment at 110°C, or the glass substrate could have an effect which vanished after the thermal treatment at 280°C. After the thermal treatment at 280°C, it could also be observed that PU coated glass plates exhibited a higher value of  $\gamma_s$  in comparison with cPA coated ones due to a higher value of its dispersive component of the surface energy. Moreover, it is noteworthy that P-cPA15 110\* plate showed surface properties very close to those measured on our PA 6-6 matrix.

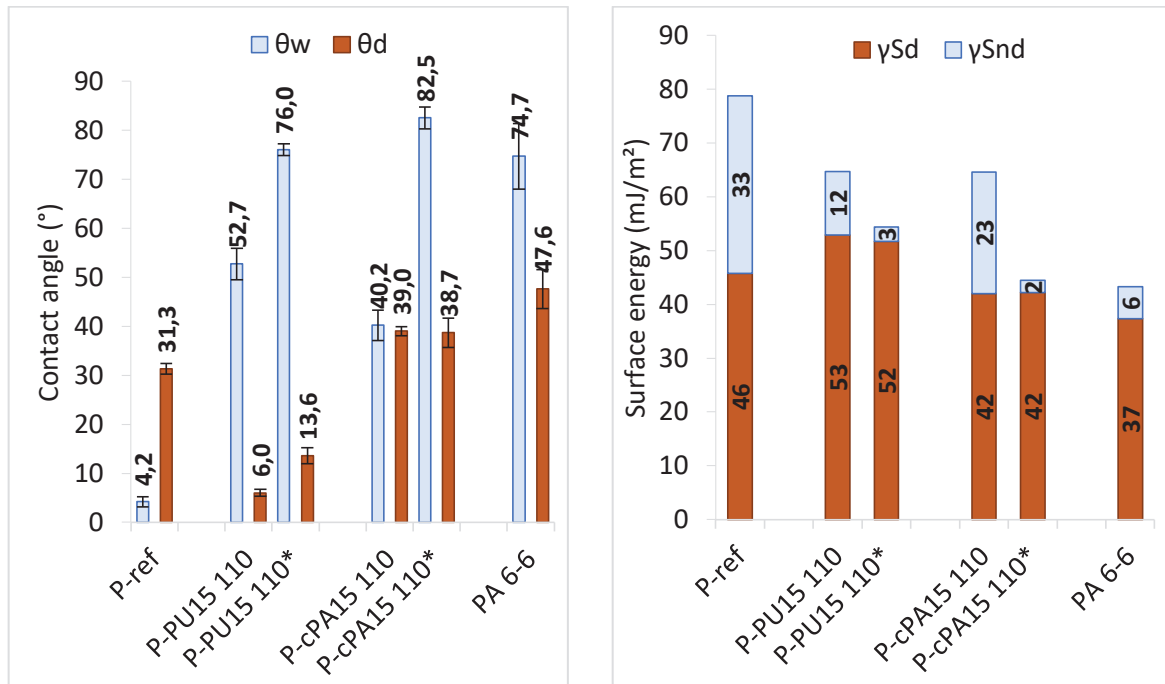


Figure 42 - Room temperature contact angle (left) and surface energy (right) results of P-ref, dip-coated glass slides and PA 6-6 matrix. Plates measured after 280°C exposition are notified by \*

The study of melted PA 6-6 contact angle on coated glass substrates (Table 12) showed that applying a film former base on the glass surface significantly increased the contact angle of melted PA 6-6 (from 41° to 66-71°). However, the contact angle values remained lower than 90°. Moreover, considering the uncertainty on contact angle values, it seemed difficult to make a clear difference between P-PU15 110 and P-cPA15 110.

Table 12 - High temperature contact angle of melted PA 6-6 on P-ref, P-PU and P-cPA treated glasses

Surface treatment	P-ref	P-PU15 110	P-cPA15 110
Contact angle (°)	41 ± 4	66 ± 5	71 ± 4

#### IV.2.2.2. Coated glass fibres characterisation

Resized single fibres profiles were observed by SEM. The images shown in Figure 43 confirmed the efficiency of our resizing methodology because a continuous film layer exhibiting some scattered domains could be observed on the coated fibres. Moreover, F-cPA15 110 coated fibres displayed a greater number of domains in average than F-PU15 110.

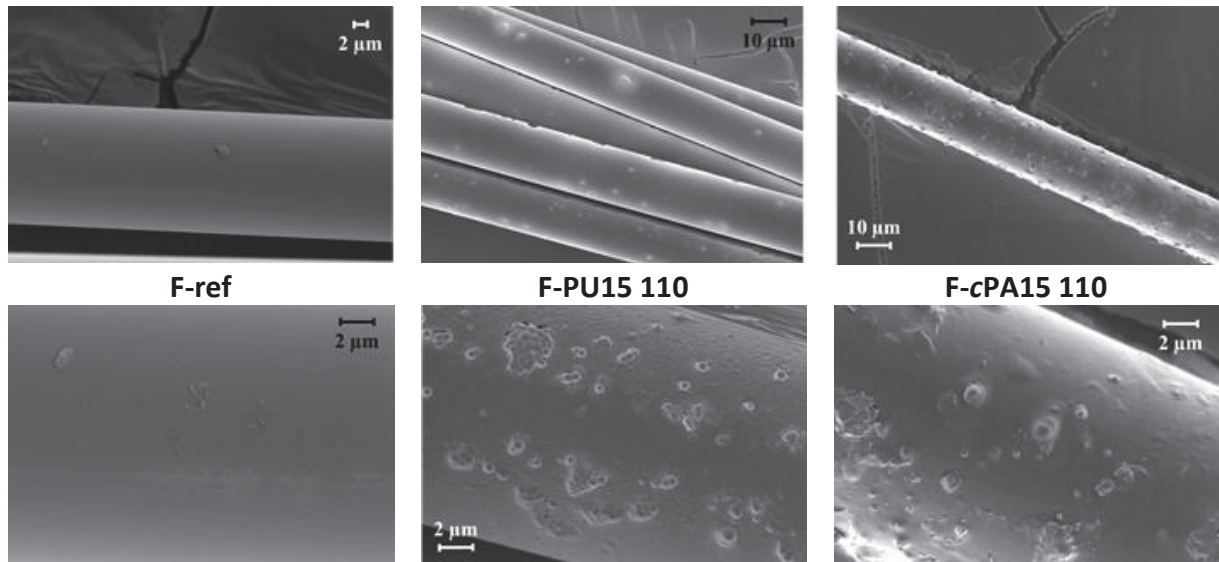


Figure 43 - SEM images at different scales of F-ref, F-PU15 110 and F-cPA15 110 glass fibres

### IV.3. Impact of the sizing nature on PA 6-6/glass adhesion properties

#### IV.3.1. Pull-off test

Pull-off adhesion test was implemented to characterise the apparent PA 6-6/glass adhesion at the macro-scale. Two parameters were determined: the normal tensile stress of adhesion and the amount of PA 6-6 stuck on the dolly side after tearing off which could bring information on the fracture location.

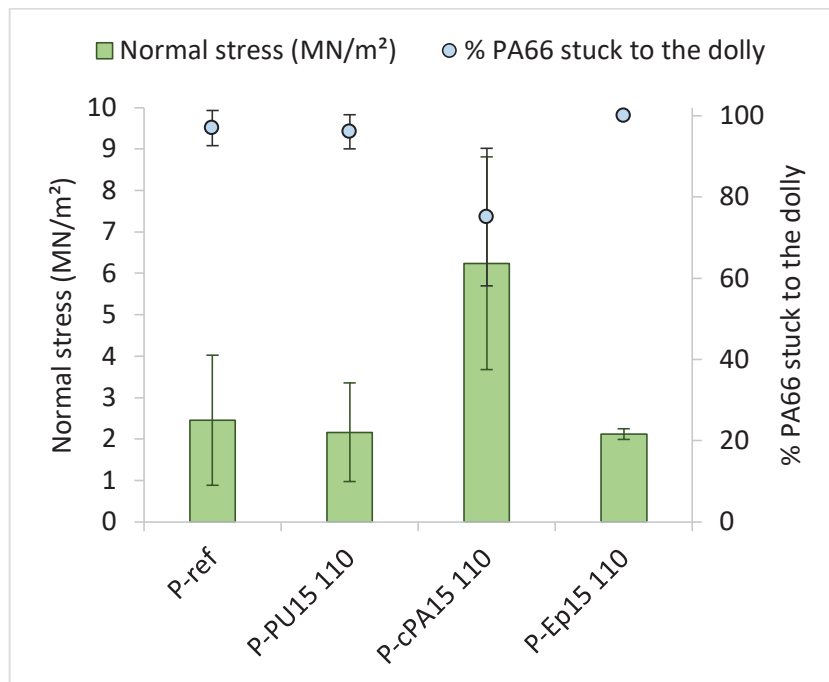


Figure 44 - Normal pull-off stress and ratio of PA 6-6 stuck on the dolly side after tearing off

Figure 44 shows that, in the case of PU and Ep film formers, the failure took place at the interface between PA 6-6 and the dip-coated glass plates without any significant improvement of pull-off stress in comparison with P-ref/PA 6-6 system. The most interesting results were obtained with cPA film former base for which the normal stress was in average three times higher than those obtained with the other samples. Moreover, it is remarkable that after debonding, PA 6-6 amount on the dolly side was 75% in average, meaning that the true adhesion stress was probably higher than the measured apparent stress.

### IV.3.2. Microdroplet testing (pull-out)

Interfacial shear strength (IFSS) values of PA 6-6/glass fibre systems were determined on cleaned reference glass fibres as well as on PU and cPA sized fibres.

Figure 45 highlights that cPA film former allowed to improve the interfacial shear strength in PA 6-6/F-cPA15 110 system from  $15.4 \pm 2.8$  to  $27.6 \pm 6.1$  MPa whereas PU led to slightly lower interfacial shear strength ( $10.5 \pm 2.2$  MPa) than the reference PA 6-6/F-ref composite. This behaviour could be explained by an improved chemical affinity between the PA 6-6 matrix and the cPA film former.

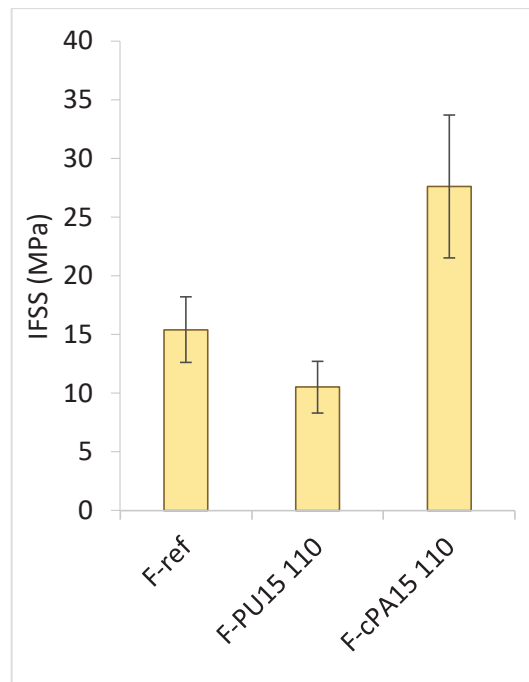


Figure 45 - Interfacial shear strength results obtained with reference glass fibres, PU and cPA sized fibres

It is noteworthy that pull-off and pull-out tests provided similar trends regarding the impact of the film former nature although they stand for different fracture modes (respectively mode I and mode II).

## V. Discussion

We studied in this work the impact of different film formers without coupling agent addition on both the surface and adhesion properties of different glass substrates (plates as model systems and fibres) with the aim to establish properties interrelationships and to identify the governing factors for improved adhesion properties. Indeed, sizings are complex formulations and there is a lack of understanding of the impact of each sizing component on the overall adhesion mechanism. The interest of the cPA-based film former with respect to PU and Ep ones for improved PA 6-6/glass adhesion was evidenced by the enhancement in adhesion properties obtained thanks to two different adhesion tests performed on glass plates and glass fibres, respectively. All film formers delivered sufficient thermal stability towards the processing temperature required for the preparation of adhesion tests samples and future composite materials based on PA 6-6 as polymer matrix. The wettability of PU and cPA coated glass plates by the PA 6-6 polymer matrix at the composite processing temperature of 280°C was confirmed. Indeed, the contact angle values of melt PA 6-6 were much less than 90° whatever the film former nature. The small differences observed at 280°C in the contact angle values as a function of the film former did not allow to make a clear distinction between PU and cPA. The surface energy components of cPA coated glass determined at room temperature, after the thermal treatment at 280°C simulating the composite processing conditions, were very close to the surface energy components of the PA 6-6 matrix ( $\gamma_s^d = 42$  mN/m and  $\gamma_s^{nd} = 2$  mN/m for P-cPA15 110\*;  $\gamma_s^d = 37$  mN/m and  $\gamma_s^{nd} = 6$  mN/m for PA 6-6). This result could indicate a probable chemical structure analogy between PA 6-6 matrix and cPA film former. From these results, it could be suggested that the good affinity between PA 6-6 and cPA associated with their high chain mobility at 280°C could promote interdiffusion phenomena at the interface and induce an improvement of the adhesion properties as proposed in the literature for some systems [43].

Another major difference between PU and cPA could be drawn from the topography analyses performed on coated glass substrates. Both film formers led to homogeneous coatings after their deposit and drying at 110°C, the roughness of PU coating being slightly lower than cPA one. However, it was observed that by heating the coated glass substrates to 280°C, the film formers became liquid and behaved in a very different way. Whereas PU maintained a homogeneous coating with a smooth surface after cooling, cPA led to regularly dispersed micro-domains anchored onto a continuous cPA layer. The formation of these regular dispersed micro-domains could bring mechanical anchoring and as a result, an additional improvement in the adhesion properties. For our fibre type systems, this phenomenon also took place as micro-domains were already observed on the coated fibres before heating at 280°C and cooling. It has to be noticed that a recent work based on carbon fibre/PA 6 composites in which the fibres were treated with a polyurethane sizing [44] or on glass fibre/epoxy with different sizing compositions [45] also showed the positive effect of

surface roughness on interfacial properties. In our glass fibre/PA 6-6 system, cPA was evidenced as the most appropriate film former: besides increasing the potential interactions and interdiffusion phenomena at the fibre/matrix interface, the use of this film former on the glass surface was shown to create an appropriate surface roughness which also contributed to the improvement of the glass fibre/PA 6-6 matrix adhesion properties. We could also think that, in addition to these phenomena, the semi-crystalline microstructure of cPA could bring a positive impact on the mechanical properties.

## **VI. Conclusion**

In this chapter, we managed to set up an industrially viable and reproducible methodology that can be used both to clean and activate the glass as well as to remove the sizing from industrial glass fabrics, in order to apply new film formers. Two commercial sizing film former bases (PU type and PA copolymer type) and an experimental grade (epoxy type) that were thermally compatible with the processing temperature of PA 6-6 were studied. Among the three film formers, the PA copolymer led to particularly interesting PA 6-6/glass adhesion properties, as measured by different fracture mode techniques, with an increase of the pull-off strength by a factor 3 and an increase of interfacial shear strength by a factor 2 compared to cleaned glass. A detailed surface analysis performed on both coated glass plates and coated glass fibres allowed to identify the governing factors for such enhancement of adhesion properties. Indeed, the use of cPA film former was shown to create a surface roughness which could contribute to the fibre/matrix adhesion improvement as well as its potential interactions and interdiffusion enhancement or its semi-crystalline microstructure.

The next chapter will focus on the use of a coupling agent and its combination to the cPA film former, investigating the influence of this additional component on the interfacial and adhesion properties.



# Références

---

- [1] J.L. Thomason, *Glass Fibre Sizings: A review of the scientific literature*, James Thomason, Glasgow, UK, 2015.
- [2] J.L. Thomason, L.J. Adzima, Sizing up the interphase: an insider's guide to the science of sizing, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* 32 (2001) 313–321.
- [3] H.N. Petersen, Y. Kusano, P. Brøndsted, K. Almdal, Preliminary characterization of glass fiber sizing, in: *Risoe International Symposium on Materials Science. Proceedings*, 2013: pp. 333–340.
- [4] S. Keusch, H. Queck, K. Gliesche, Influence of glass fibre/epoxy resin interface on static mechanical properties of unidirectional composites and on fatigue performance of cross ply composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 29 (1998) 701–705.
- [5] M. Dey, J.M. Deitzel, J.W. Gillespie Jr., S. Schweiger, Influence of sizing formulations on glass/epoxy interphase properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 63 (2014) 59–67.
- [6] S. Rudzinski, L. Häussler, C.H. Harnisch, E. Mäder, G. Heinrich, Glass fibre reinforced polyamide composites: Thermal behaviour of sizings, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 42 (2011) 157–164.
- [7] L. Peters, Influence of Glass Fibre Sizing and Storage Conditions on Composite Properties, in: *Durability of Composites in a Marine Environment 2*, Springer, Cham, 2018: pp. 19–31.
- [8] Z. Boufaïda, L. Farge, S. André, Y. Meshaka, Influence of the fiber/matrix strength on the mechanical properties of a glass fiber/thermoplastic-matrix plain weave fabric composite, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 75 (2015) 28–38.
- [9] V. Cech, A. Knob, H.-A. Hosein, A. Babik, P. Lepcio, F. Ondreas, L.T. Drzal, Enhanced interfacial adhesion of glass fibers by tetravinylsilane plasma modification, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* 58 (2014) 84–89.
- [10] F.R. Jones, A Review of Interphase Formation and Design in Fibre-Reinforced Composites, *Journal of Adhesion Science and Technology.* 24 (2010) 171–202.
- [11] J. Canning, I. Petermann, K. Cook, Surface treatment of silicate based glass: base Piranha treatment versus 193nm laser processing, in: *Asia Pacific Optical Sensors Conference*, Sydney, Australia, 2012.
- [12] D. Ochs, S. Dieckhoff, B. Cord, Characterization of hard disk substrates (NiP/Al, glass) using XPS, *Surf. Interface Anal.* 30 (2000) 12–15.
- [13] K. Sever, M. Sarikanat, Y. Seki, I.H. Tavman, Concentration effect of  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane on the mechanical properties of glass fiber–epoxy composites, *Polym Compos.* 30 (2009) 1251–1257.
- [14] K. Sever, Y. Seki, I.H. Tavman, G. Erkan, V. Cecen, The Structure of  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane on glass fiber surfaces: characterization by FTIR, SEM, and contact angle measurements, *Polym. Compos.* 30 (2009) 550–558.

- [15] D. Wang, F.R. Jones, ToF-SIMS and XPS studies of the interaction of silanes and matrix resins with glass surfaces, *Surf. Interface Anal.* 20 (1993) 457–467.
- [16] S.G. Turrión, D. Olmos, J. González-Benito, Complementary characterization by fluorescence and AFM of polyaminosiloxane glass fibers coatings, *Polymer Testing.* 24 (2005) 301–308.
- [17] J.G. Iglesias, J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Bravo, J. Baselga, Effect of glass fiber surface treatments on mechanical strength of epoxy based composite materials, *J Colloid Interface Sci.* 250 (2002) 251–260.
- [18] S. Feih, A. Thranner, H. Lilholt, Tensile strength and fracture surface characterisation of sized and unsized glass fibers, *J Mater Sci.* 40 (2005) 1615–1623.
- [19] G. Ozkoc, G. Bayram, E. Bayramli, Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach, *Polymer.* 45 (2004) 8957–8966.
- [20] M.C. Bautista, J. Rubio, J.L. Oteo, Surface Thermodynamic Analysis of Cleaned Silicoaluminate Glass-Fibers, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 1595–1600.
- [21] X.M. Liu, J.L. Thomason, F.R. Jones, The concentration of hydroxyl groups on glass surfaces and their effect on the structure of silane deposits, in: *Silanes and Other Coupling Agents*, Volume 5, CRC Press, 2009: pp. 25–38.
- [22] B. Li, Y. Zhang, G. Wu, Thermoplastics reinforced by self-welded glass fibers: effect of interfacial affinity on preferential segregation, *Polymer.* 54 (2013) 2440–2449.
- [23] H. Salehi-Mobarakeh, J. Brisson, A. Ait-Kadi, Ionic interphase of glass fiber/polyamide 6,6 composites, *Polym Compos.* 19 (1998) 264–274.
- [24] C. Clegg, *Contact Angle Made Easy*, Ramé-Hart, 2013.
- [25] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747.
- [26] F.M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, *Ind. Eng. Chem.* 56 (1964) 40–52.
- [27] S.K. Rhee, Surface energies of silicate glasses calculated from their wettability data, *Journal of Materials Science.* 12 (1977) 823–824.
- [28] J.H. Clint, A.C. Wicks, Adhesion under water: surface energy considerations, *International Journal of Adhesion and Adhesives.* 21 (2001) 267–273.
- [29] K.B. Lim, D.C. Lee, Surface modification of glass and glass fibres by plasma surface treatment, *Surface and Interface Analysis.* 36 (2004) 254–258.
- [30] J.J. Cras, C.A. Rowe-Taitt, D.A. Nivens, F.S. Ligler, Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization, *Biosens. Bioelectron.* 14 (1999) 683–688.
- [31] B.W. Yates, A.M. Duffy, Statistical Analysis of the Metrological Properties of Float Glass, in: A.M. Khounsary, C. Morawe (Eds.), *Advances in X-Ray/Euv Optics and Components Iii*, Spie-Int Soc Optical Engineering, Bellingham, 2008: p. 70770D.
- [32] S. Wu, Calculation of interfacial tension in polymer systems, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia.* 34 (1971) 19–30.

- [33] S. Wu, J. Brandrup, E.H. Immergut, in: *Polymer Handbook*, 3rd Ed., Wiley Interscience, New York, NY, 1989: pp. 414–426.
- [34] S. Wu, J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, in: *Polymer Handbook*, 4th Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 1999: pp. 521–535.
- [35] S. Omenyi, A. Neumann, C. Vanoss, Attraction and repulsion of solid particles by solidification fronts I. thermodynamic effects, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 789–795.
- [36] T. Matsunaga, Surface Free-Energy Analysis of Polymers and Its Relation to Surface Composition, *J. Appl. Polym. Sci.* 21 (1977) 2847–2854.
- [37] T. Fort, F.M. Fowkes, in: *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, American Chemical Society, Washington, DC, 1964: pp. 302–316.
- [38] J. Dann, Forces involved in adhesive process I. critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids, *J. Colloid Interface Sci.* 32 (1970) 302.
- [39] R.E. Smith, Surface Energy Data - Assorted Polymers, (2009). [http://www.accudynetest.com/polymer\\_surface\\_data/other\\_polymers.pdf](http://www.accudynetest.com/polymer_surface_data/other_polymers.pdf) (accessed May 3, 2018).
- [40] G. Cazaux, Faisabilité des procédés LCM pour l'élaboration de composites renfort continu à matrice thermoplastique polyamide, Ph.D. Thesis, Normandie Université - LOMC, 2016.
- [41] B. Ratner, S. Yoon, Polyurethane Surfaces: Solvent and Temperature Induced Structural Rearrangements, *Polymer Surface Dynamics*. (1988) 137–152.
- [42] J. Argyropoulos, B. Erdem, D. Bhattacharjee, P. Foley, Natural oil polyols for waterborne polyurethane dispersions, *JCT Coatings Tech.* 6 (2009) 44–49.
- [43] B. Villatte, Overmoulding of a thermoplastic composite by a semi-crystalline polymer: characterization of the adhesion, LTN, Imperial College London, 2015.
- [44] T. Zhang, Y. Zhao, H. Li, B. Zhang, Effect of polyurethane sizing on carbon fibers surface and interfacial adhesion of fiber/polyamide 6 composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018).
- [45] X. Gao, J.W. Gillespie Jr., R.E. Jensen, W. Li, B.Z. Haque, S.H. McKnight, Effect of fiber surface texture on the mechanical properties of glass fiber reinforced epoxy composite, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 74 (2015) 10–17.





## **Chapitre IV - Étude de l'influence d'agents de couplage, seuls et associés à cPA**

---



## I. Introduction

Le chapitre précédent nous a permis d'identifier un agent filmogène (cPA) permettant l'amélioration des propriétés interfaciales de systèmes verre/PA 6-6. Néanmoins, nous avons pu voir dans l'étude bibliographique (Chapitre I - V.1.) que la formulation d'un ensimage, bien que majoritairement composée d'agents filmogènes (généralement 70 à 90% de l'extrait sec), contient aussi une part importante d'agents de couplage (1 à 10% de l'extrait sec). Ces derniers sont des organosilanes fonctionnels ayant pour rôle de se greffer à la surface du verre afin de favoriser l'interaction avec les constituants de l'ensimage ou de la matrice par affinité voire réactivité chimique. Dans ce chapitre, nous présenterons l'impact de deux alcoxysilanes usuels sur les propriétés interfaciales verre/PA 6-6 ainsi que leur éventuelle synergie avec l'agent filmogène cPA. Une première partie (II) est rédigée sous la forme d'une publication reformatée, soumise dans « *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* », sous l'intitulé « ***Influence of polyamide copolymer film former and alkoxysilane association on the surface and adhesion properties of PA 6-6/glass*** », traitant de l'étude des alcoxysilanes et de leur association à cPA sur substrats modèles (plaques de verre). Puis une seconde partie (III) traite, dans un premier temps, de l'étude du greffage alcoxysilane sur fibre de verre et, dans un second temps, de l'influence de l'extrait sec de l'agent filmogène cPA sur plaques et fibres de verre.



## **II. Influence of polyamide copolymer film former and alkoxy silane association on the surface and adhesion properties of PA 6-6/glass**

### **II.1. Abstract**

Sizing formulations, used to improve interfacial properties in glass fibre based composites are generally composed of two main components: an alkoxy silane and a film former. In this work the influence of using these components separately and in association was investigated on PA 6-6/glass interfacial properties. For this purpose, two different alkoxy silanes: (3-Aminopropyl)triethoxy silane (A) and (3-Glycidyl oxypropyl)trimethoxy silane (G) and a polyamide copolymer type film former (cPA) were used. Moreover, the influence of the final temperature in the coating process was investigated. Increasing the setting temperature from 110°C to 150°C did not provide significant surface properties modifications with the use of alkoxy silanes only, as observed by contact angles and AFM, but had an important effect on alkoxy silane condensation at the glass surface, leading to improve glass/PA 6-6 adhesion. The critical importance of the setting temperature of the coating was also evidenced for cPA: a homogeneous surface was obtained for this coating after heating at 110°C, whereas the formation of finger-like surface morphologies was evidenced after heating at 150°C due to partial dewetting. Using both cPA and alkoxy silane allowed to avoid dewetting process due to the specific location of alkoxy silane species at the glass surface. For these cPA/alkoxy silane sizings used with 150°C as final temperature of the coating process, the formation of a highly condensed alkoxy silane layer at the glass surface, combined with an interpenetrated interphase between the alkoxy silane network, the film former and the matrix, led to particularly interesting adhesion properties.

## II.2. Introduction

Sizing are complex aqueous formulations [1], mainly composed of a film former, a coupling agent and other components such as lubricants, surfactants, antioxidants, etc. [2–4]. The film former (60-90% of the sizing dry extract) generally consists of oligomers chosen as chemically compatible with the composite matrix and acts like a protective sheath on the fibre [4,5]. The coupling agent (1-10% of the dry extract) usually is a functional organosilane. It is expected to graft on the glass substrate and to bring chemical reactivity or at least affinity towards the film former and the matrix [2,6].

Alkoxysilane grafting on glass substrate is quite complex, involving the hydrolysis of the alkoxy groups in silanol groups (Si-OH) and their condensation [7,8] that both are promoted by controlled pH conditions [9–11]. Moreover, the temperature seems to play a major role in the grafting efficiency. Some authors suggested that temperatures around 100-120°C should be used [12–18], while others proposed that higher temperatures (from 150°C) would optimise the grafting but could degrade the functional end of the alkoxysilane [19–21]. It is recognised that a grafting performed in aqueous media leads to a complex network, with a first layer of condensed silane moieties on the surface, a second of chemically adsorbed silane moieties and a third of physically adsorbed ones [3,9,22]. Some authors have supposed that the film former oligomers and the thermoplastic matrix chains could penetrate this network, possibly improving the interfacial adhesion [15,23]. Nevertheless, there is a lack of understanding concerning the adhesion mechanisms involved [24–26] and the role of each sizing components in these mechanisms. Hence the aim of this work is to perform a step by step study of PA 6-6/glass substrate interfacial properties by investigating first the influence of film former on the one hand and coupling agents on the other hand and then analysing potential synergistic effects brought by the combination of these components.

More specifically, two different functional alkoxysilanes, one with an amine end group and a second with a glycidyl end group, which are commonly used in sizing formulations [1] were selected. The industrial polyamide copolymer film former base used previously (cPA) was chosen due to its thermal stability with respect to PA 6-6 processing conditions, the potential affinity it could bring towards the matrix and the interesting results it provided in Chapter III. In this work, we investigated also the impact of the thermal cycle used, after dipping the glass substrate, on the coatings morphology and properties. All along this study, clean and activated reference glass plates were used as model substrates.

In a second part (III), the influence of alkoxysilane grafting on glass fibre will be considered. The influence of reducing the dry extract of the film former will also be studied, using both pull-off and microdroplet debonding tests.

## II.3. Experimental section

### II.3.1. Materials

Soda-lime glass plates (Chapter II - II.1.1.) were used as model substrates. The plates were cleaned and reactivated before use according to the treatment proposed in Chapter II (II.1.2.) and will be referred to as reference substrates: P-ref.

The composite matrix will be PA 6-6 from Solvay (Chapter II - II.2.). Two alkoxysilanes, (3-aminopropyl)triethoxysilane named A and (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane named G (Chapter II - II.3.) were chosen as coupling agents. The polyamide copolymer type (cPA) aqueous dispersion, described in Chapter II (II.4.), was chosen as sizing film former base. The dry extract was adjusted to 15 wt.% for coating to be closer to industrial conditions [1].

### II.3.2. Preparation of surface modified substrates

In this work, three different glass surface modification methods were considered:

- For alkoxysilane grafting, the glass plates were immersed in 1 vol.% aqueous solutions, following the method presented in Chapter II (II.3.) and heated for 30 min at 110°C or 150°C. The glass substrates grafted following this method were denoted P-Y T, with Y designing the grafted alkoxysilane type (A or G) and T the drying temperature. For example, P-G 110 stands for a glass plate modified by (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane grafting with a final heating step at 110°C .

- cPA coating was performed by dipping glass substrates in a cPA aqueous suspension, following the conditions exposed in Chapter II (II.4.1.) and dried at 110°C or 150°C for 3h. The obtained samples were denoted P-cPA15 T.

- For studying the potential synergistic effect of using both coupling agent and film former, the required amounts of alkoxysilane and acetic acid were added to cPA aqueous suspension to get aqueous formulations containing 1 vol.% of alkoxysilane and 15 wt.% of copolymer. The aqueous formulations were stirred for 30 min before dipping the glass substrates. The heating conditions were similar to those used for cPA coating. The obtained samples were named P-cPA15+Y T (ex. P-cPA15+A 110).

### II.3.3. Characterisation

#### II.3.3.1. Thermal characterisation

DSC analysis was performed under helium atmosphere, following the conditions presented in Chapter II (III.1.3.2.). TGA in isothermal conditions under air was realised according to the method exposed in Chapter II (III.1.3.1.).

### ***II.3.3.2. Surface analysis***

The topography of samples was studied using profilometry (Chapter II – III.1.4.1.) and AFM (Chapter II – III.1.4.2.).

Coated glass slides observations were performed by stereo microscopy under polarised light according to the techniques presented in Chapter II (III.1.4.5.)

Contact angle measurements were performed on the reference and surface modified glass plates at room temperature by the sessile drop method and polar and dispersive components of the surface free energy were determined using Owens–Wendt theory and Fowkes equations (Chapter II - III.1.4.3.).

Melted PA 6-6 contact angle at 280°C was also investigated on the reference and coated glass plates according to the technique exposed in Chapter II (III.1.4.4.)

### ***II.3.3.3. Adhesion tests***

Pull-off tests were performed on model glass plates following the protocol detailed in Chapter II (III.2.1.).

## **II.4. Results**

In this work, we will investigate how the final temperature used to set the different coatings on the glass substrate and their nature can affect their surface and adhesion properties towards PA 6-6.

According to the literature, the properties of coatings formed from alkoxy silane grafting can highly depend on the grafting temperature and two different ranges of temperature are suggested (between 100 and 120°C and between 150 and 200°C, respectively) [12–21]. By looking at the DSC thermogram of cPA film former presented in Figure 46, an exothermic peak could be observed, followed by an endothermic peak with the same enthalpy ( $\approx 10$  J/g) between 75 and 110°C and a wide endotherm (19 J/g) is present between 120 and 170°C. Thus different behaviours could be expected for the film former coating as a function of the drying temperature used in the coating process.

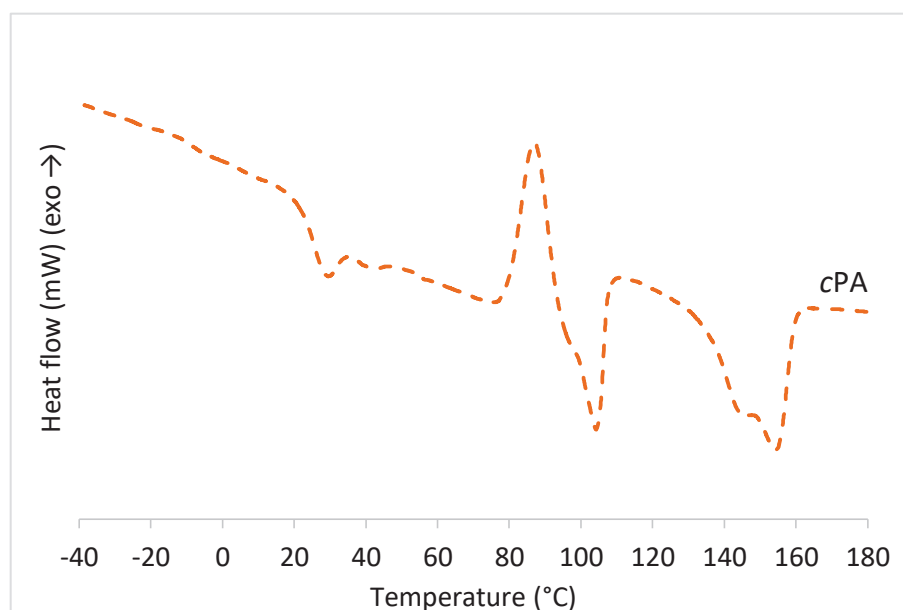


Figure 46 - DSC thermogram of cPA film former (heating rate: 30°C/min, under helium)

The temperature used in this work was chosen from the analysis of the literature data obtained on alkoxysilanes, with the aim to provide sufficient efficiency while avoiding degradation phenomena. It was fixed at 110°C or 150°C, respectively. For the film former coating, these different temperatures implied a partial or total melting of cPA before cooling. It was checked by TGA analysis that no significant degradation phenomenon occurred at this temperature for the film former. The weight loss were 2.7 and 4.7 wt.% after 3h at 110°C and 150°C, respectively.

#### II.4.1. Surface characterisation of the different coatings

Complementary tools were used to analyse the surface modified glass substrates with a particular focus on coating morphology and wettability.

Figure 47 displays the AFM images of the different modified glass substrates obtained for a final heating step at 110°C or 150°C, respectively. Looking first at the influence of the alkoxysilane nature, it could be observed that the surface of P-G 110 seemed more homogeneous with a finer structure than P-A 110. Indeed P-G 110 exhibited regular domains of a few tens of nanometres, uniformly dispersed, whereas P-A 110 displayed scattered hills and holes of a few tens to a few hundred nanometre size. It is noteworthy that increasing the grafting temperature to 150°C emphasised the trends identified previously. The scattered domains observed for P-A became bigger as the grafting temperature increased. A smooth continuous layer was still observed between the scattered domains. Increasing the grafting temperature for G also led to increase the mean size of the observed domains. However, P-G 150 structure still remained finer in comparison with P-A 150. Our observations concerning A grafting were in accordance with AFM studies performed by Liu

et al. [27] and Jakša et al. [28], that noticed the formation of a regular coating with scattered "hills" of a few tens of nanometres. According to our knowledge, no AFM profile of G grafted glass substrates could be found in the literature. It is noteworthy that the modified surfaces observed at larger scale by light microscopy appeared as rather homogeneous, independently of the alkoxy silane used and exhibited a low arithmetic average roughness value as measured by profilometry (around 10-15 nm).

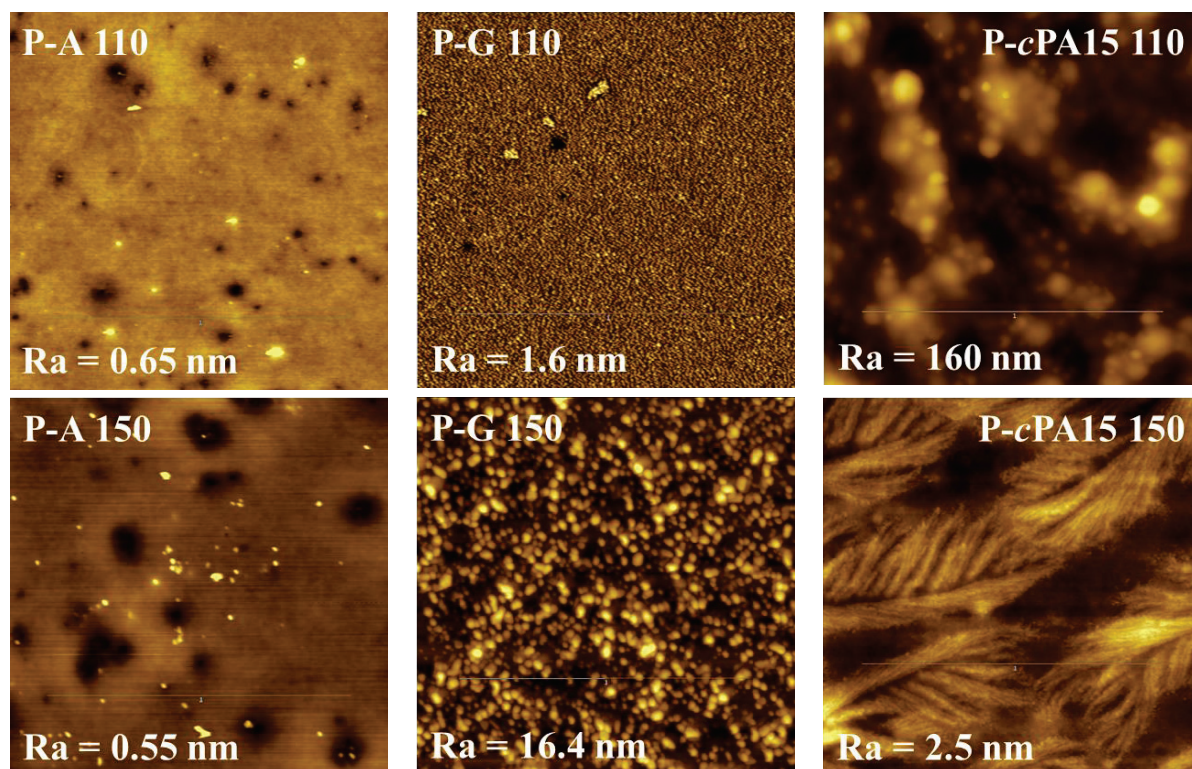


Figure 47 - AFM images of the different modified glass surfaces  
(P-A and P-G: 5x5  $\mu\text{m}$ ; P-cPA 15:20x20  $\mu\text{m}$ )

Regarding the coating obtained from the cPA film former, 3  $\mu\text{m}$  thick layers were obtained. Nodular domains were clearly observed on the AFM images of the coatings prepared by drying at 110°C and a significant roughness value ( $R_a=160$  nm) was determined. For that drying temperature, the coating was obtained by water evaporation from the cPA dispersion and the partial melting of cPA could explain the observation of nodular structures. It is noteworthy that the coating appeared as rather homogeneous at higher scale and composed of low size spherulites that could not be clearly distinguished by polarized optical microscopy (Figure 48). Increasing the drying temperature to 150°C allowed to reach the second melting peak, as evidenced by the cPA DSC thermogram in Figure 46 and a totally different coating morphology was obtained after cooling. Finger-like type structures were clearly observed on the AFM images (Figure 47). Moreover, the microstructure analysis of the obtained coating by polarized optical microscopy underlined the coexistence of spherulites of larger size with spherulites of lower size. It is noteworthy that all spherulites were bigger than those observed for the coating prepared at 110 °C. Moreover it seemed

that the high size spherulites contributed to form elongated domains. At last and as shown by Figure 49, few hundred microns size domains were clearly distinguished by optical microscopy at larger scale with a rather homogeneous coating lying between them. Thus from all these observations, it could be proposed that by increasing the temperature up to 150 °C and melting cPA, a partial dewetting mechanism took place leading to the formation of large homogeneously dispersed domains in addition to a thinner continuous coating. Small size spherulites composed the thin continuous coating whereas larger spherulites could develop more easily in the dispersed domains created by partial dewetting due to their higher thickness. The large size domains with an elongated shape observed in Figure 4 could be mainly composed of the finger-like type structures evidenced by AFM. The consequence of this specific and complex morphology was a significant roughness value (Table 13).

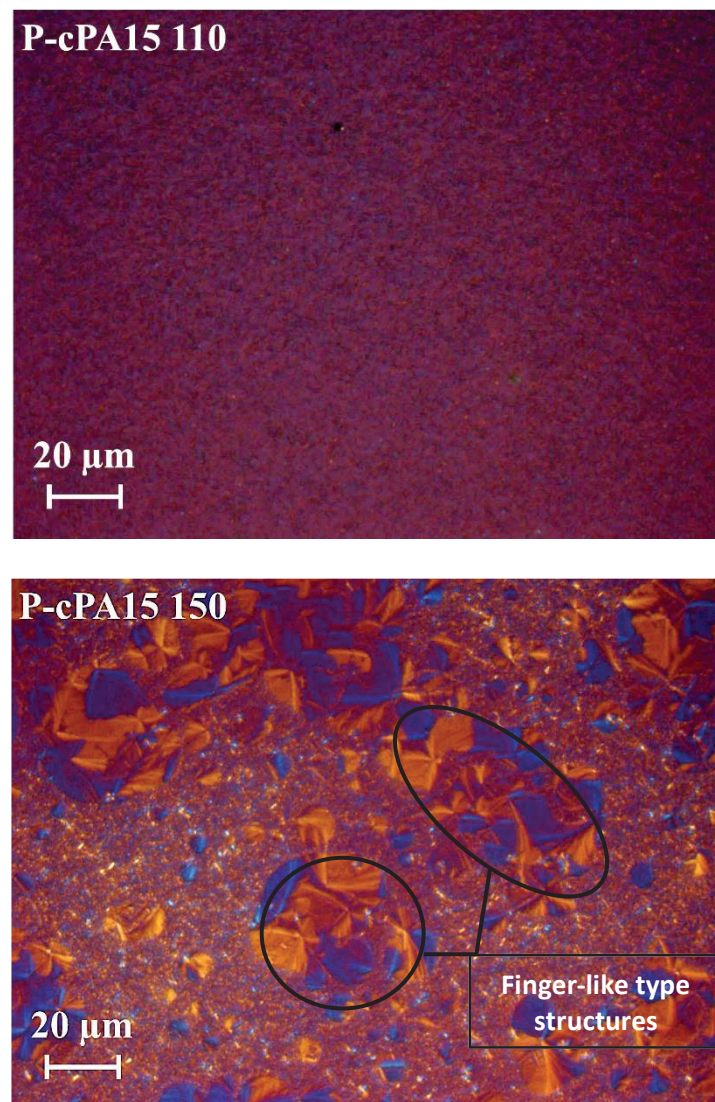


Figure 48 - Observation of cPA coated glass plates by polarised light microscopy

Table 13 - Average roughness ( $R_a$ ) values of coatings, measured by profilometry

Sample	$R_a$ (nm)
P-cPA15 110	390
P-cPA15+A 110	790
P-cPA15+G 110	620
P-cPA15 150	1680
P-cPA15+A 150	180
P-cPA15+G 150	150

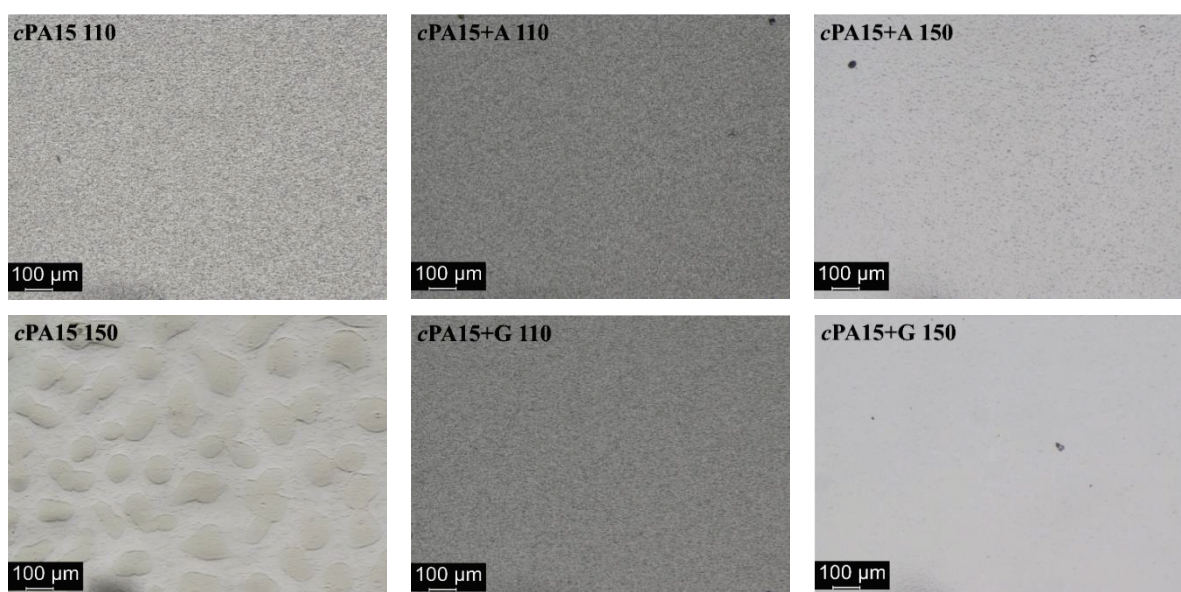


Figure 49 - Optical microscopy observation of cPA coated glass slides after 110 and 150°C drying

As observed on Figure 49, adding A or G alkoxy silane into the film former aqueous dispersion did not significantly modify the coating aspect obtained after drying at 110°C with respect to P-cPA15 110. On the other hand, both adding the alkoxy silane and heating up to 150°C during the coating process led to significant differences in the coating morphology with respect to P-cPA15 150. Indeed, the specific structures evidenced for P-cPA15 150 were no more observed and a smooth surface was obtained. It could thus be proposed that by grafting on the glass substrate, G or A alkoxy silanes, contained in the sizing base, modified the surface properties of the glass plates preventing the partial dewetting phenomena and the subsequent formation of cPA scattered domains at large scale and cPA specific structures at lower scale. As a result,  $R_a$  values significantly decreased going from P-cPA15 150 to P-cPA15+A 150 or P-cPA15+G 150 (Table 13).

The water and diiodomethane contact angles were determined on the different modified glass substrates allowing calculation of the dispersive and non-dispersive components of the surface energy (Table 14 and Figure 50). The contact angle values determined on P-ref were



in good agreement with those reported in the literature for clean activated glass substrates [29–32]. As expected, P-ref exhibited a high value of surface energy (around 80 mJ/m<sup>2</sup>) due to a significant contribution of the non-dispersive component of the surface energy. The surface energy of the glass substrate decreased down to around 45-50 mJ/m<sup>2</sup> after grafting with alkoxy silane, independently of the alkoxy silane nature and the final temperature used during grafting. It is noteworthy that  $\theta_w$  value obtained on P-A 110 was consistent with the value observed by Chepyala et Panda [29] whereas the grafting was realised with 3% alkoxy silane in toluene solution. Moreover the surface energy value measured on our system was similar to that determined by Plonka *et al.* [12] on glass fibre after grafting (3-aminopropyl)triethoxy silane by using 0,3 wt.% concentrated water solution and 110°C for 2h as grafting conditions. Indeed these authors obtained a surface energy value of 40-46 mJ/m<sup>2</sup>. It has to be noticed that, to our knowledge, no data concerning contact angle or surface energy values could be found in the literature concerning the grafting of (3-glycidoxypropyl)triethoxy silane. The surface energy value measured on cPA-coated substrate after drying at 110°C was equal to 65 mJ/m<sup>2</sup>, which resulted from a significant contribution of the non-dispersive component (23 mJ/m<sup>2</sup>). This value was in the top high values reported for polyamide polymer type family (from 31 to 67 mJ/m<sup>2</sup>) [33–39] probably due to the copolymer nature of cPA and the reinforced effect of chain ends when using oligomers with respect to polymers [40]. It could also be observed that P-cPA15 110 exhibited higher surface energy in comparison with P-A and P-G systems. For a final temperature of the coating process fixed to 110°C, adding A or G alkoxy silane in the cPA aqueous dispersion led to similar wettability than in the case of using only the film former. This result demonstrated that the external face of the coating was mainly composed by cPA and it was consistent with the formation of the alkoxy silane network at the glass substrate surface.

A totally different trend was observed when the final temperature of the coating process was fixed at 150°C. The contact angle values determined on P-cPA15 150 were largely higher than those measured on P-cPA15+A 150 and P-cPA15+G 150. Moreover the surface energy values of the two last samples were close to those obtained on P-cPA15+A 110 and P-cPA15+G 110. The specific topography observed for P-cPA15 150 leading to a significant increase of the arithmetic average roughness at large scale and the formation of finger-like type structures at smaller scale could explain the decrease of wettability with respect to P-cPA15 110. As adding G or A in the cPA aqueous dispersion prevented the formation of such morphologies and led to rather smooth surfaces, all substrates coated by the cPA suspension containing an alkoxy silane exhibited similar surface energy values.

Table 14 - Contact angles of the different modified glass surfaces, compared to P-ref

Sample	$\theta_w$	$\theta_d$
P-ref	4.2 ± 1.0	31.3 ± 1.1
P-A 110	67.0 ± 1.5	50.5 ± 1.0
P-A 150	74.2 ± 2.3	50.0 ± 1.6
P-G 110	63.0 ± 2.5	48.0 ± 0.5
P-G 150	61.2 ± 1.4	39.3 ± 1.2
P-cPA15 110	40.2 ± 3.1	39.0 ± 0.9
P-cPA15+A 110	49.9 ± 5.2	40.4 ± 3.6
P-cPA15+G 110	42.8 ± 2.6	36.3 ± 2.3
P-cPA15 150	102.9 ± 1.0	56.7 ± 0.4
P-cPA15+A 150	46.1 ± 5.7	51.2 ± 4.2
P-cPA15+G 150	45.0 ± 4.1	42.8 ± 3.9

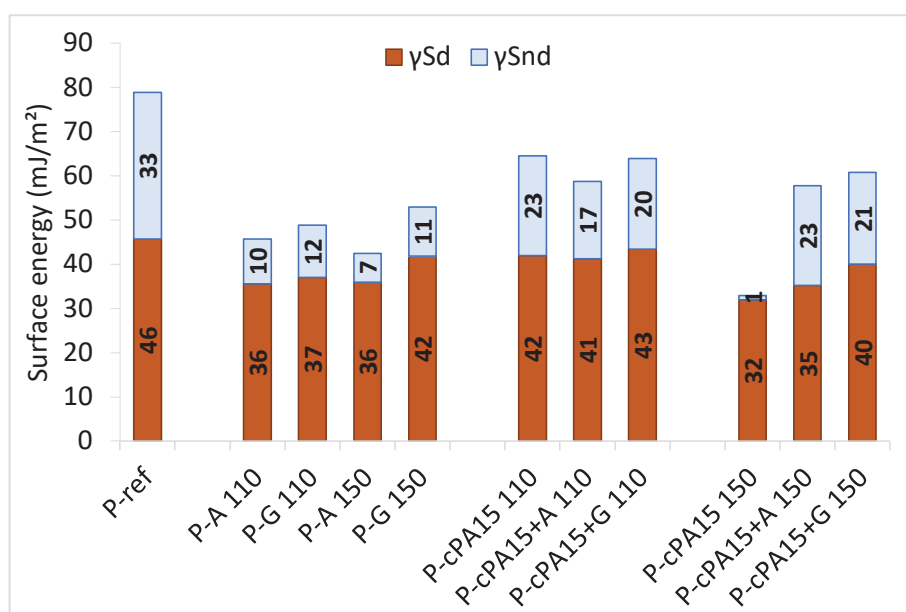


Figure 50 - Surface energy results of modified glass surfaces, compared to P-ref

To go further in the understanding of the behaviour of the modified glass surfaces, contact angle measurements were performed with melted PA 6-6. The results presented in Figure 51 showed that both A and G grafting after the final heating step at 110°C slightly increased the PA 6-6 contact angle value (47-48°) with respect to the reference glass substrate (40°). This could be related to the presence of organic moieties in the network formed by alkoxy silanes at the glass substrate surface. It could also be noticed that cPA coatings provided much higher contact angle values (around 72-79°), independently of alkoxy silane adding in the cPA aqueous dispersion and whatever the drying temperature used during the coating process. This behaviour was in agreement with the presence of a rich cPA layer at the external

coating surface as previously discussed. Moreover, all PA 6-6 contact angle measurements were performed at 280°C well above the melting temperature of cPA (Figure 46). In those conditions, the roughness effects evidenced at room temperature after cooling from 150°C totally vanished.

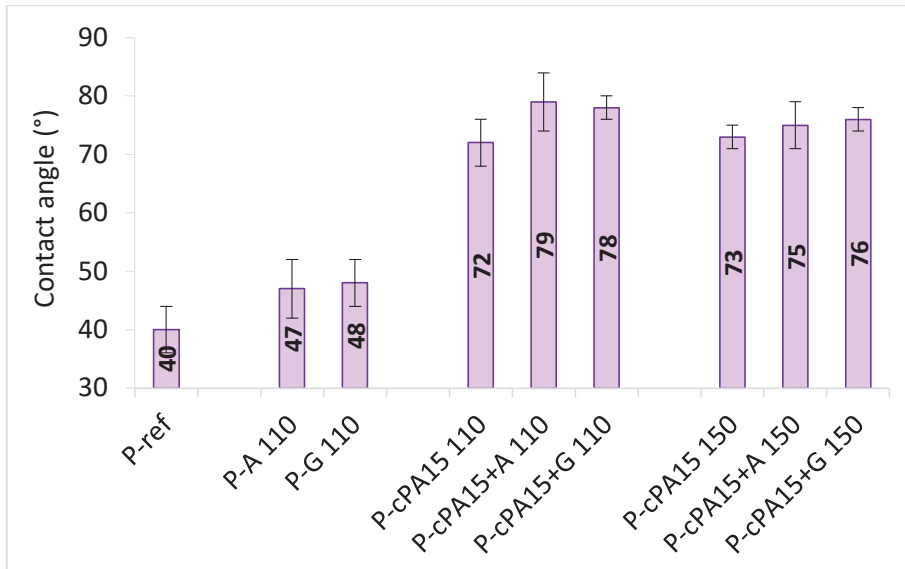


Figure 51 - Contact angle of melted PA 6-6 on surface modified surfaces, compared to P-ref

#### II.4.2. Adhesion properties

Pull-off adhesion test was implemented to characterise PA 6-6/glass adhesion as a function of the glass substrate coating.

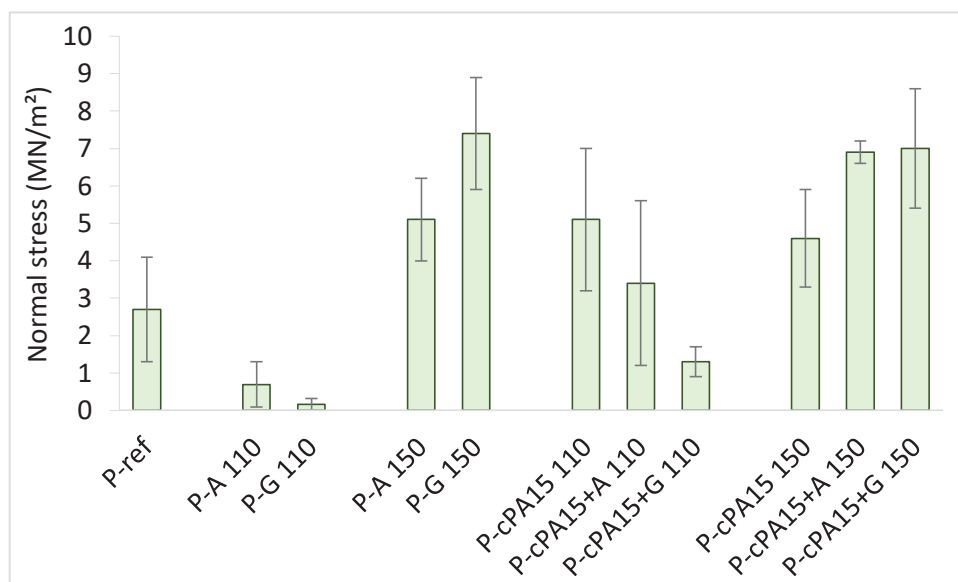


Figure 52 - Normal pull-off stress of surface modified glass plates and P-ref after tearing off

From the normal tensile stress values shown in Figure 52, we could first observe that both P-A 110 and P-G 110 samples provided very low normal stress values compared to the reference substrate, while increasing the final grafting temperature to 150°C provided very interesting adhesion results. Although the grafting temperature had no significant effect on the AFM profile and surface energy values of each alkoxy silane-grafted glass substrate, we could suspect from literature [19,21] that higher grafting temperature should maximise the alkoxy silane condensation on the glass substrate. The low normal stress values measured for P-A 110 and P-G 110 would then result from a weak glass substrate/alkoxy silane interface. The significant increase of the normal stress observed with P-A 150 or P-G 150 resulted then from the strengthening of the glass substrate/alkoxy silane interface thanks to a higher condensation rate of alkoxy silane at the surface of glass substrate. In all cases, the occurrence of possible chemical reactions between PA 6-6 and the amine [41] or glycidyl groups [42,43] of grafted alkoxy silanes could not be excluded. Considering the uncertainty on the normal stress values, it was difficult to make a clear distinction between the results obtained from the two alkoxy silanes.

cPA coating led to normal stress value around 4.6-5.1 MN/m<sup>2</sup> for both P-cPA15 110 and P-cPA15 150 which was in average almost twice the value obtained on P-ref. Adding A or G alkoxy silane in cPA aqueous dispersion and heating the coated substrate at 110°C led to decrease the normal stress value with respect to P-cPA15 110. As for P-A 110 and P-G 110, we could suspect the formation of a weak coating/glass substrate interface in P-cPA15+A 110 and P-cPA15+G 110, due to preferential location of the alkoxy silanes nearby the glass substrate surface and their non-optimised condensation, which played a governing role in the adhesion tests performed with PA 6-6. On the other hand, by adding A or G alkoxy silane in the cPA aqueous dispersion and heating the coated substrate up to 150°C, it was possible to increase the normal stress value up to around 7 MN/m<sup>2</sup>. This value was quite similar to that one obtained by using only the respective alkoxy silane, meaning that in that case alkoxy silane condensation was optimized and potential chemical reaction between PA 6-6 and the functional group of the alkoxy silane was not significantly hindered by the presence of cPA. Indeed the testing specimens were prepared at a temperature above cPA melting temperature which allowed PA 6-6 chains to diffuse in this medium of low viscosity and to get in close vicinity with the alkoxy silane functional groups. An interesting synergistic effect was observed when using cPA and A alkoxy silane with a final temperature of the coating process equal to 150°C.

## II.5. Conclusion

In this work, we studied the influence on the PA 6-6/glass interfacial properties of the two main components of sizing formulation: the film former and the coupling agent, first separately and then in association. In this context, a copolymer polyamide film former and two different alkoxy silanes were chosen.

We showed the importance of each components nature as well as the significant effect of the coatings setting temperature on their morphology and surface properties. Thus, alkoxyxilanes provided low roughness surfaces. We could notice that (3-glycidoxypropyl)trimethoxyxilane led to a finer structure than (3-aminopropyl)triethoxyxilane. However, any significant influence of the alkoxyxilane nature was noticed on both surface energy and adhesion properties towards PA 6-6. It is noteworthy that 150°C temperature provided improved adhesion properties through a better alkoxyxilane condensation at the glass surface.

With cPA film former, a great influence of the treatment temperature could be observed on the coating morphology. A homogeneous surface was obtained with 110°C while 150°C provided coexisting domains with specific shapes and morphologies that were analysed in detail at different scales. The partial surface dewetting observed after the melting of cPA at 150°C induced an important roughness. It is noteworthy that this phenomena no longer occurred when an alkoxyxilane was associated to cPA, showing that the alkoxyxilane migrated to the glass surface, modifying the interactions between cPA and the surface, hence preventing the partial dewetting phenomena. Furthermore, the contact angles measurements realized with model liquids and melted PA 6-6 on alkoxyxilanes and cPA combined coatings corroborated the presence of the film former on the coating outer layer.

Although the use of cPA increased the adhesion properties between the glass and PA 6-6 with respect to bare glass, the combination of alkoxyxilane and cPA was only interesting with the final temperature of 150°C, showing the critical importance of controlling the alkoxyxilanes condensation temperature, thus avoiding the formation of weak interfaces between the glass and the coating. The behaviour of substrates coated by the association of alkoxyxilanes and cPA also showed the potential diffusion of PA 6-6 chains inside the coating. An interesting synergistic effect was evidenced when using both cPA and A alkoxyxilane.

Thus, this work showed through a model study the potential of new sizings whose composition and coating conditions were optimised. Further work will focus on studying the impact of alkoxyxilane grafting on glass fibre based composites.

### **III. Transposition sur fibres et influence de l'extrait sec**

En complément de l'étude menée sur plaque de verre présentée dans la première partie de ce chapitre, des essais de microgoutte ont été réalisés avec les greffages alkoxyxilanes afin de comparer les effets observés sur substrats modèles à ceux obtenus sur des monofilaments de verre. Puis, l'abaissement de l'extrait sec de l'agent filmogène de 15 à 5% a été étudié afin d'observer le comportement des formulations à une concentration plus proche de celles des formulations industrielles, généralement comprises entre 0,05 et 10% [1].

Les filaments de verre ont été traités de la même manière que les plaques: l'étape de greffage de l'alcoxysilane a été réalisée sur des monofilaments F-ref, uniquement à la température de 150°C, car c'est celle qui a fourni les résultats les plus intéressants avec le test du plot. Les monofilaments ayant subi cette étape de greffage seront référencés F-Y 150, Y désignant le type d'alcoxysilane greffé (A ou G).

Pour l'étude de l'incidence de l'extrait sec, l'agent filmogène cPA a été déposé par la méthode de dip-coating sur plaques et fibres, l'extrait sec des dispersions aqueuses étant ajusté de 15 à 5% et la température de traitement thermique fixée à 150°C. Les plaques de verre préparées selon cette méthode seront nommées P-cPAZ 150, Z correspondant à l'extrait sec de la dispersion cPA. De la même manière, les fibres de verre seront appelées F-cPAZ 150.

### III.1. Influence du traitement alcoxysilane sur la fibre de verre

La topographie de surface des filaments de verre ayant subi le traitement de greffage d'alcoxysilanes avec une température de 150°C a été observée en MEB (Figure 53). Les images permettent d'observer que le dépôt de A sur le verre crée une topographie de surface beaucoup plus rugueuse que le dépôt de G.

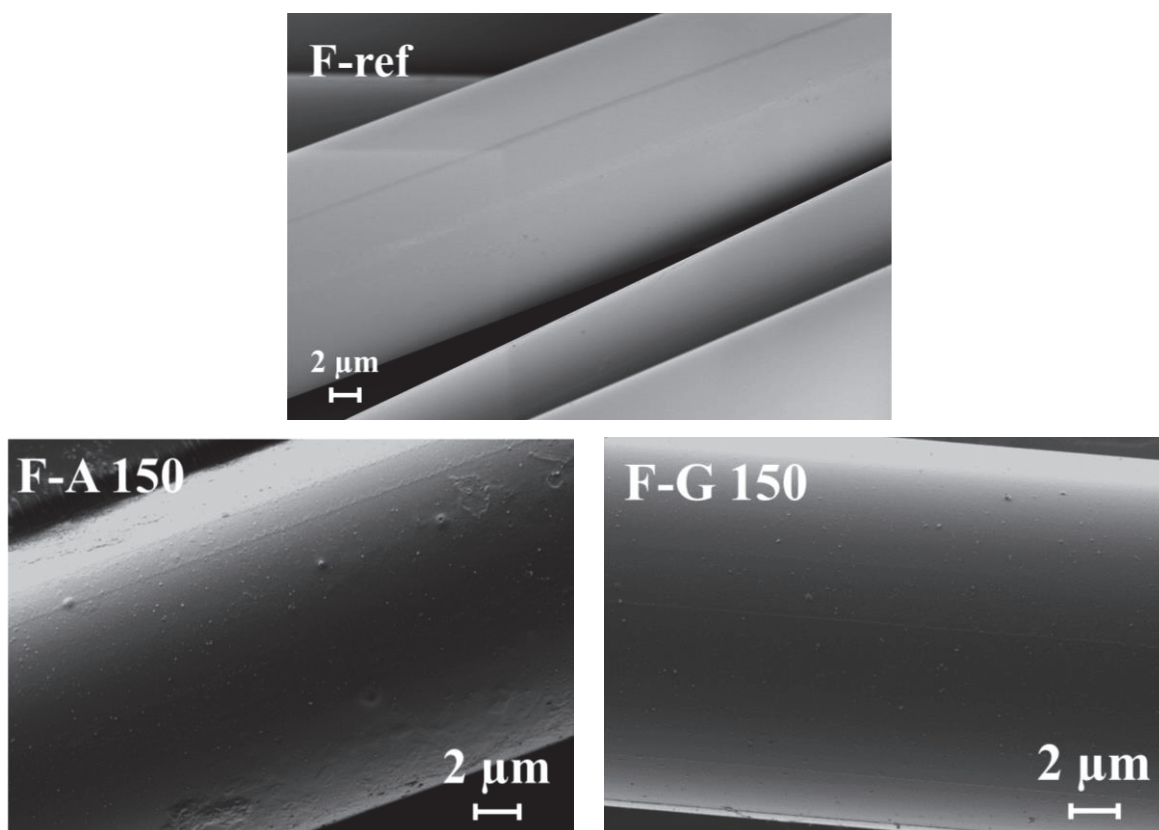


Figure 53 - Images MEB de fibres greffées alcoxysilanes F-A 150 et F-G 150, en comparaison avec F-ref

Le test de microgoutte a été réalisé sur des filaments de verre F-A 150 et F-G 150. On peut remarquer, d'après les résultats d'IFSS présentés sur la Figure 54, que l'utilisation d'un agent de couplage à la surface du verre permet d'augmenter l'adhésion verre/PA 6-6 de 44% en moyenne comparativement à F-ref. Cela étant, aucun des alcoxysilanes ne se démarque vraiment. Au vu des écarts types observés, nous pouvons cependant dire que la hausse d'IFSS reste une tendance pour les deux greffages. Il est notable que l'amélioration d'adhérence observée est bien moindre avec ce test qu'avec le test du plot qui fournissait une amélioration de 132% en moyenne avec P-A 150 et P-G 150, comparativement à P-ref.

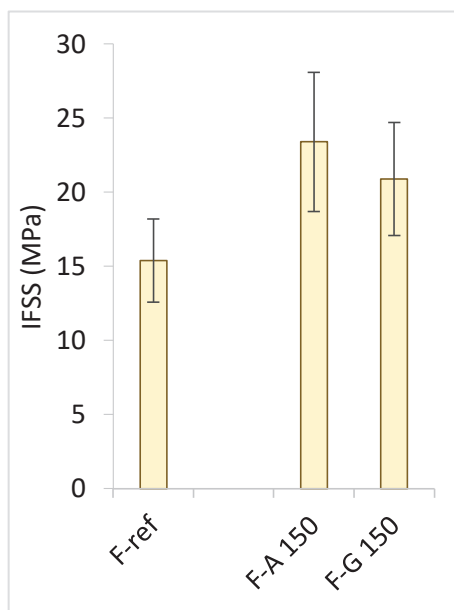


Figure 54 - Résultats d'IFSS obtenus par le test de microgoutte, réalisé sur les fibres de verre greffées par A et G à 150°C, comparativement à F-ref

Les analyses réalisées suite au greffage d'alcoxysilanes sur les fibres de verre indiquent que l'amélioration d'adhérence verre/PA 6-6, mise en avant par le test du plot dans la partie II.4.2., n'a pu être confirmée que dans une moindre mesure avec le test de la microgoutte. Cette « moindre variation » pourrait être expliquée, d'une part par la différence de sollicitation mécanique engendrée par les deux tests (arrachement normal pour plot et mode II pour la microgoutte) et d'autre part par la différence de géométrie des substrats (plaques et monofilaments) qui a pu entraîner une modification de la quantité d'alcoxysilanes déposée à la surface. Il pourrait être intéressant, dans une étude ultérieure, de faire varier la concentration d'alcoxysilane dans la formulation d'ensimage et mesurer les épaisseurs de dépôt d'alcoxysilanes sur plaques et monofilaments afin de vérifier l'incidence de ces paramètres sur les propriétés interfaciales.

## III.2. Influence de la diminution de l'extrait sec à 5%

Cette partie consistera à comparer les résultats obtenus sur plaques et fibres avec l'agent filmogène cPA, dont l'extrait sec a été ajusté de 15 et 5%.

### III.2.1. Caractérisation de surface des substrats

Les mesures réalisées en profilométrie ainsi que les images des revêtements déposés sur plaque de verre obtenues par stéréomicroscopie sont présentées sur les Tableau 15 et Figure 55 respectivement. On constate que la diminution de l'extrait sec de la dispersion cPA n'empêche pas le phénomène de démouillage partiel de se produire, mais que celui-ci crée des domaines de taille beaucoup plus petite et donc une rugosité de surface beaucoup plus faible.

Tableau 15 - Rugosités moyennes ( $R_a$ ) des revêtements appliqués sur plaques de verre, mesurées par profilométrie

Échantillons	$R_a$ (nm)
P-cPA15 150	1680
P-cPA5 150	350

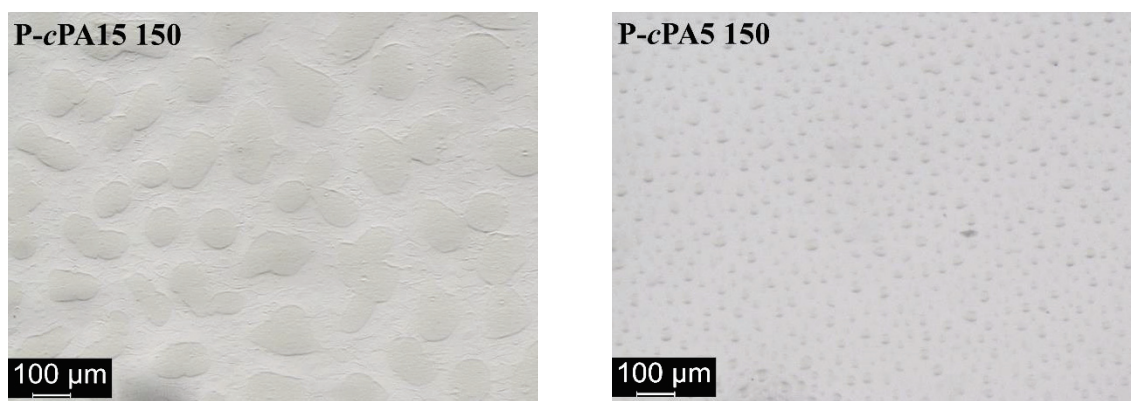


Figure 55 - Observation en stéréomicroscopie des revêtements cPA avec un extrait sec de 15 et 5%, séchés à 150°C

Les images AFM (Figure 56), ont permis de mettre en avant que les structures spécifiques observées avec l'extrait sec de 15% sont toujours présentes avec un extrait sec de 5%, bien qu'avec une rugosité de surface plus faible.



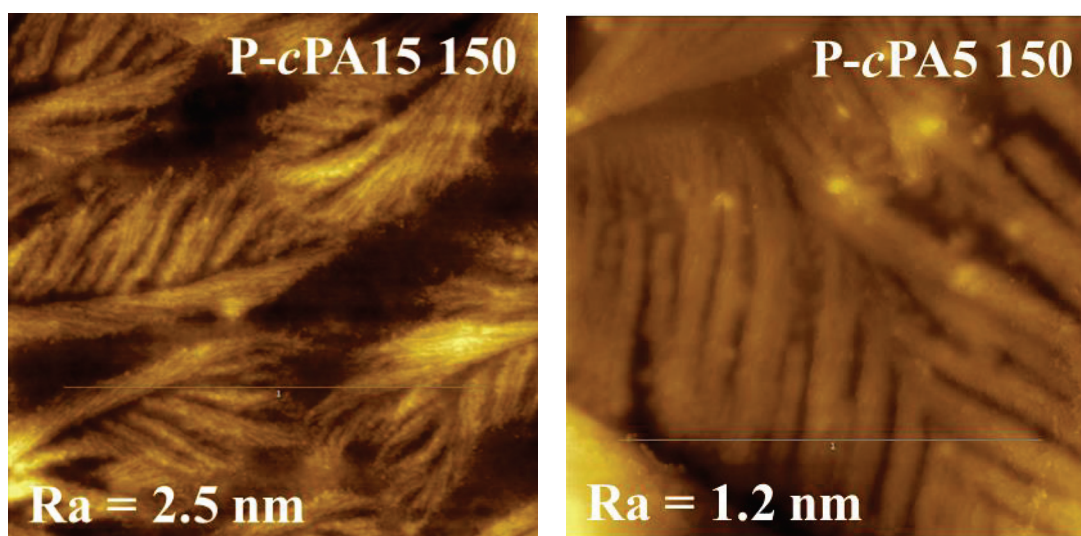


Figure 56 - Images AFM (20\*20 µm) de revêtements cPA déposés à partir de dispersions à 5 ou 15% d'extrait sec et séchées à 150°C

L'analyse des angles de contact mesurés sur les plaques revêtues de cPA montre que la diminution de l'extrait sec de la solution ne modifie en rien les résultats obtenus (Tableau 16). Cette constatation est similaire avec la mesure d'angle de contact du PA 6-6 fondu (Tableau 17). Les angles de contact restent très proches malgré la modification de l'extrait sec.

Tableau 16 - Angles de contact et énergies de surface des revêtements cPA sur plaques de verre, en comparaison avec P-ref

	Angles de contact		Energies de surface		
	$\theta_w$	$\theta_d$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^{nd}$	$\gamma_s$
P-ref	4,2 ± 1,0	31,3 ± 1,1	45,7	33,1	78,8
P-cPA15 150	102,9 ± 1,0	56,7 ± 0,4	31,9	0,1	32,0
P-cPA5 150	102,1 ± 1,2	57,6 ± 0,7	31,4	0,1	31,5

Tableau 17 - Angles de contact du PA 6-6 fondu, mesurés sur les revêtements cPA, en comparaison avec P-ref

	P-ref	P-cPA15 150	P-cPA5 150
Angle de contact (°)	40 ± 4	73 ± 2	76 ± 1

Les fibres de verre réensimées ont été observées au MEB (Figure 57) et l'on constate des effets très similaires concernant le démouillage partiel de la surface. Ainsi, ce phénomène reste observable quel que soit l'extrait sec, comme sur les plaques de verre.

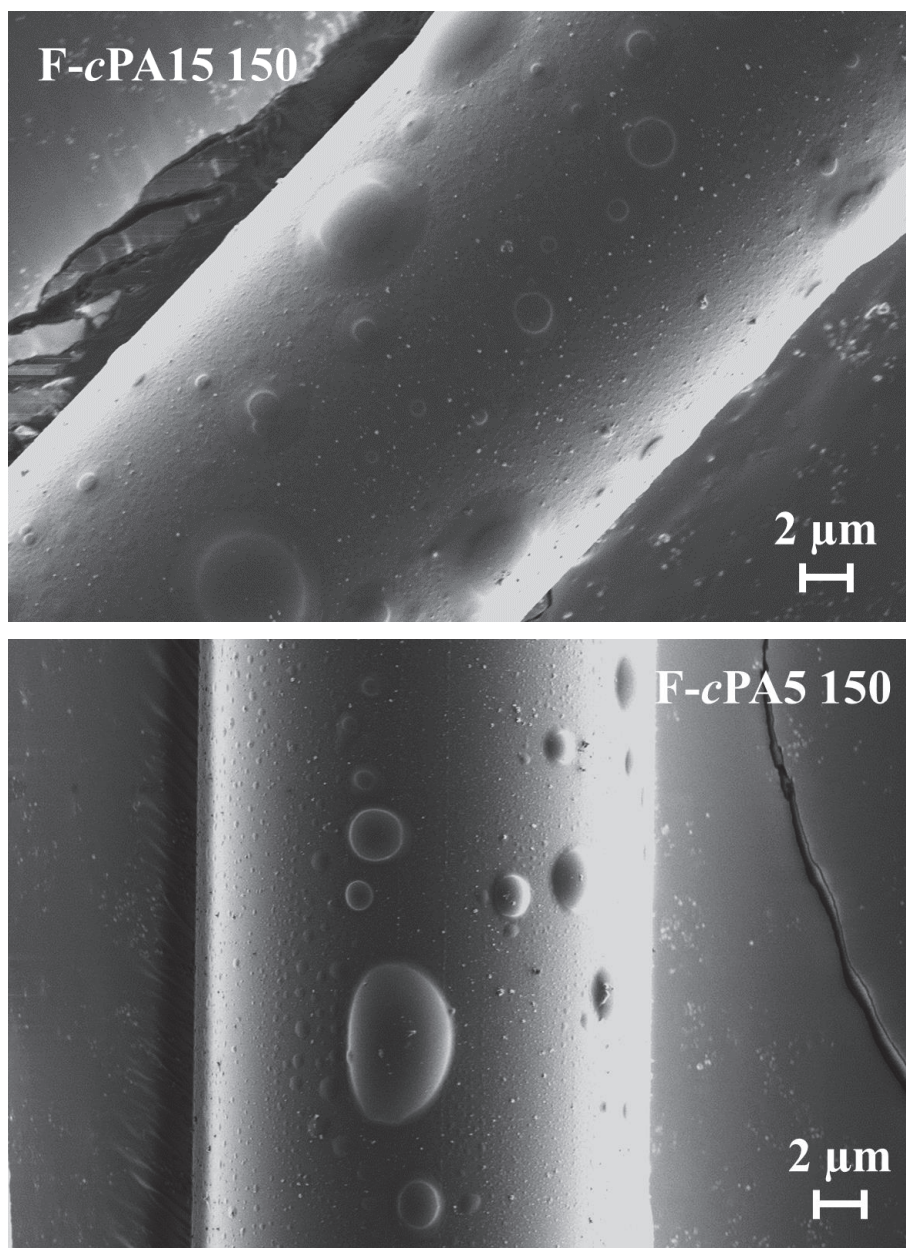


Figure 57 - Images MEB de monofilaments de verre réensimés par cPA avec un extrait sec de 15 ou 5% et séchées à 150°C

### III.2.2. Influence de l'extrait sec sur les propriétés d'adhésion et discussion

Les tests du plot (Tableau 18) et de la microgoutte (Figure 58) réalisés avec des formulations cPA d'extrait sec ajusté à 5% et 15% ont, dans les deux cas, permis de relever une légère augmentation de l'adhérence verre/PA 6-6 avec la diminution de l'extrait sec à 5% (22% d'augmentation avec le test du plot et 9% avec le test de microgoutte). Cependant, les écarts types étant importants, ces augmentations ne pourront être considérées que comme des tendances.

Tableau 18 - Valeurs de contrainte normale mesurées sur les revêtements cPA, en comparaison avec P-ref

	<b>P-ref</b>	<b>P-cPA15 150</b>	<b>P-cPA5 150</b>
<b>Contrainte normale (MN/m<sup>2</sup>)</b>	2,7 ± 1,4	4,6 ± 1,3	5,6 ± 1,1

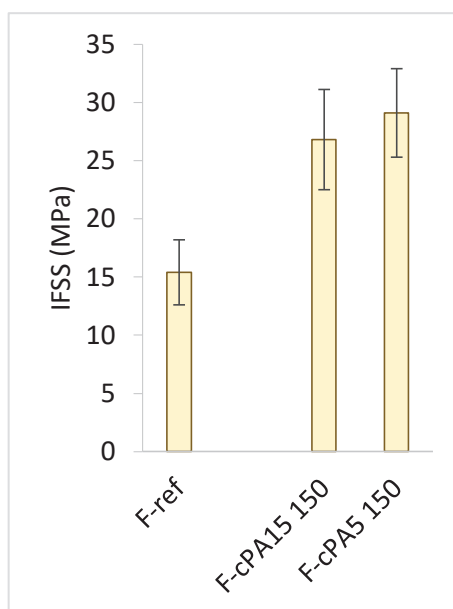


Figure 58 - Résultats d'IFSS obtenus sur monofilaments réensimés cPA, avec différents extraits secs

Suite à la réduction de l'extrait sec de 15 à 5%, nous avons pu remarquer grâce aux analyses de microscopie, profilométrie, AFM et MEB qu'une réduction de l'extrait sec entraînait toujours le démouillage partiel de la surface de verre ainsi que l'apparition de structures spécifiques à l'échelle du micromètre. Cependant, la quantité de matière étant moins importante, les domaines de démouillage observés sont de plus petite taille, impliquant une rugosité de surface du revêtement plus faible. Les mesures d'angle de contact, aussi bien à température ambiante avec l'eau et le diiodométhane qu'avec le PA 6-6 à l'état fondu, n'ont montré quasiment aucune différence, ce qui signifie que malgré la réduction de la quantité de matière déposée et de la rugosité, le revêtement semble toujours recouvrir en totalité la surface du verre.

La diminution de l'extrait sec a montré, aussi bien par le test du plot que par le test de microgoutte, une légère tendance à l'amélioration de l'adhérence verre/PA 6-6. Nous constatons que les propriétés mécaniques sont au moins maintenues et ce malgré l'abaissement de la quantité de matière déposée et de la rugosité de surface du revêtement. Il serait utile, dans le futur, d'étudier distinctement l'influence de l'épaisseur des revêtements sur la résistance interfaciale, en faisant varier l'extrait sec sur une plus large gamme et en contrôlant les épaisseurs déposées, pour confirmer cette observation.

## IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence sur les propriétés interfaciales des systèmes verre/PA 6-6 des deux principaux composants des formulations d'ensimage : l'agent filmogène et l'agent de couplage. Dans un premier temps ceux-ci ont été étudiés séparément, puis les effets de leur association ont été observés. Pour réaliser ces travaux, deux agents de couplage usuels ont été sélectionnés, et l'agent filmogène copolymère PA (cPA) caractérisé dans le chapitre précédent a été utilisé. Ainsi, non seulement l'incidence de la nature des composants déposés à la surface du verre, mais également la température de traitement du revêtement ont été étudiées. La première partie de cette étude s'est intéressée uniquement à l'échelle des substrats modèles (plaques de verre).

Les résultats ont permis d'observer que les deux agents de couplage sélectionnés fournissent de faibles rugosités de surface, et aucune influence significative du type d'agent de couplage utilisé n'a été identifiée sur les propriétés mécaniques ni sur les énergies de surface. En revanche, il a pu être observé que le traitement thermique à 150°C des alcoxy-silanes, comparativement à 110°C, permet une augmentation de l'adhésion verre/PA 6-6 grâce à un meilleur greffage des agents de couplage sur la surface du verre.

Concernant l'agent filmogène cPA, on a constaté qu'une surface homogène est obtenue après un traitement à 110°C alors qu'une température de 150°C provoque le démouillage partiel de la surface de verre. Dans ce cas, la formation de domaines orientés spécifiques observables à différentes échelles apparaît, entraînant une rugosité de surface importante.

Avec l'association de cPA et des agents de couplage, le phénomène de démouillage n'a pas été observé, ce que nous avons attribué à la migration des alcoxy-silanes vers la surface du verre. Ce phénomène a été confirmé par les mesures d'angles de contact, indiquant la présence de cPA sur la surface externe du revêtement. L'association de cPA avec les agents de couplage n'a cependant montré de résultats intéressants qu'avec la température de traitement de 150°C, confirmant de fait l'importance du contrôle de la température de greffage des alcoxy-silanes vis-à-vis de l'amélioration des propriétés interfaciales. Il est à noter qu'un effet de synergie intéressant a été observé lors de l'association de cPA avec l'alcoxy-silane A.

Dans la seconde partie, l'application des greffages d'alcoxy-silanes a été réalisée à l'échelle des monofilaments de verre. Les résultats obtenus ont confirmé les tendances d'amélioration de l'interface verre/PA 6-6. Le fait que les effets soient moindres que ceux mesurés sur plaque de verre est certainement lié d'une part à la différence de sollicitation mécanique entre les deux tests et d'autre part pourrait provenir d'une différence de quantité d'alcoxy-silane déposé à la surface des substrats étant donné leur différence géométrique. Pour vérifier cette dernière hypothèse il faudrait être capable de comparer les épaisseurs de dépôt entre un filament et une plaque de verre. La variation de la

concentration d'agent de couplage en solution serait aussi un paramètre intéressant à étudier.

La réduction de l'extrait sec de la dispersion d'ensimage cPA a permis de mettre en avant que, malgré l'abaissement de la quantité de matière déposée, les phénomènes de démouillage partiel du substrat et la formation de structures spécifiques orientées avaient toujours lieu et ce aussi bien sur plaques que sur monofilaments. Les analyses d'angle de contact ayant fourni des résultats comparables pour les deux extraits secs étudiés, nous pouvons en déduire qu'un extrait sec de 5% s'avère suffisant pour recouvrir totalement la surface de verre et assurer le maintien des propriétés d'adhérence verre/PA 6-6. Il serait néanmoins intéressant de contrôler et étudier spécifiquement l'influence de l'épaisseur du revêtement sur les propriétés interfaciales dans une gamme plus large.

En perspective, une étude plus poussée des résultats mécaniques présentés dans la seconde partie de ce chapitre en réalisant un plus grand nombre d'éprouvettes permettrait de confirmer les tendances observées. Une étude particulière de l'influence de l'épaisseur des revêtements pourrait permettre de mieux cerner l'incidence de ce facteur. Il serait aussi intéressant de transposer les travaux concernant l'association de cPA et des agents de couplage sur monofilaments de verre.

Dans le chapitre suivant, nous nous attacherons à l'influence, d'une part, de nouveaux agents filmogènes thermostables et d'autre part, de l'ajout de nanoparticules dans les formulations d'ensimage, sur les propriétés de surface des revêtements ainsi que sur les propriétés interfaciales des assemblages verre/PA 6-6, comparativement à cPA.

## Références

---

- [1] J.L. Thomason, *Glass Fibre Sizings: A review of the scientific literature*, James Thomason, Glasgow, UK, 2015.
- [2] J.L. Thomason, L.J. Adzima, Sizing up the interphase: an insider's guide to the science of sizing, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* 32 (2001) 313–321.
- [3] F.R. Jones, A Review of Interphase Formation and Design in Fibre-Reinforced Composites, *Journal of Adhesion Science and Technology.* 24 (2010) 171–202.
- [4] H.N. Petersen, *Investigation of sizing - from glass fibre surface to composite interface*, Ph.D. Thesis, DTU Nanotech, 2017.
- [5] P. Zinck, E. Mader, J.F. Gerard, Role of silane coupling agent and polymeric film former for tailoring glass fiber sizings from tensile strength measurements, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 5245–5252.
- [6] E.P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1982.
- [7] M.J. Azzopardi, H. Arribart, In Situ FTIR Study of the Formation of an Organosilane Layer at the Silica/Solution Interface, *The Journal of Adhesion.* 46 (1994) 103–115.
- [8] C.P. Tripp, M.L. Hair, An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica, *Langmuir.* 8 (1992) 1120–1126.
- [9] D. Wang, F.R. Jones, ToF-SIMS and XPS studies of the interaction of silanes and matrix resins with glass surfaces, *Surf. Interface Anal.* 20 (1993) 457–467.
- [10] K. Sever, M. Sarikanat, Y. Seki, I.H. Tavman, Concentration effect of  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane on the mechanical properties of glass fiber–epoxy composites, *Polym Compos.* 30 (2009) 1251–1257.
- [11] X.M. Liu, J.L. Thomason, F.R. Jones, Differentiation of silane adsorption onto model E-glass surfaces from mixed solutions of amino and glycidyl silanes, in: *Silanes and Other Coupling Agents*, VSP International Science Publishers, 2007: pp. 17–28.
- [12] R. Plonka, E. Mäder, S.L. Gao, C. Bellmann, V. Dutschk, S. Zhandarov, Adhesion of epoxy/glass fibre composites influenced by aging effects on sizings, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 35 (2004) 1207–1216.
- [13] H. Ishida, J.L. Koenig, An investigation of the coupling agent/matrix interface of fiberglass reinforced plastics by fourier transform infrared spectroscopy, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 17 (1979) 615–626.
- [14] S.G. Turrión, D. Olmos, J. González-Benito, Complementary characterization by fluorescence and AFM of polyaminosiloxane glass fibers coatings, *Polymer Testing.* 24 (2005) 301–308.
- [15] J.G. Iglesias, J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Bravo, J. Baselga, Effect of glass fiber surface treatments on mechanical strength of epoxy based composite materials, *J Colloid Interface Sci.* 250 (2002) 251–260.

- [16] G. Ozkoc, G. Bayram, E. Bayramli, Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach, *Polymer*. 45 (2004) 8957–8966.
- [17] S.J. Park, J.S. Jin, Effect of silane coupling agent on mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 41 (2003) 55–62.
- [18] M. Zhu, M.Z. Lerum, W. Chen, How To Prepare Reproducible, Homogeneous, and Hydrolytically Stable Aminosilane-Derived Layers on Silica, *Langmuir*. 28 (2012) 416–423.
- [19] G.S. Caravajal, D.E. Leyden, G.R. Quinting, G.E. Maciel, Structural characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified silicas by silicon-29 and carbon-13 nuclear magnetic resonance, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1776–1786.
- [20] S.R. Culler, H. Ishida, J.L. Koenig, The silane interphase of composites: Effects of process conditions on  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane, *Polym Compos.* 7 (1986) 231–238.
- [21] G.M. Nishioka, Interaction of organosilanes with glass fibers, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 120 (1990) 102–107.
- [22] A.T. Dibenedetto, D.A. Scola, Characterization of S-Glass-Polymer Interfaces Using Ion Scattering Spectroscopy and Scattered Ion Mass-Spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.* 64 (1978) 480–500.
- [23] H.R. Brown, The Adhesion of Polymers: Relations Between Properties of Polymer Chains and Interface Toughness, *The Journal of Adhesion*. 82 (2006) 1013–1032.
- [24] J.L. Thomason, Interfacial strength in thermoplastic composites - at last an industry friendly measurement method?, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 33 (2002) 1283–1288.
- [25] J.L. Thomason, L. Yang, Temperature dependence of the interfacial shear strength in glass-fibre epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.* 96 (2014) 7–12.
- [26] F.R. Jones, Interphase formation and control in fibre composite materials, *Interfacial Effects in Particulate, Fibrous and Layered Composite Materials*. 116- (1996) 41–59.
- [27] X.M. Liu, J.L. Thomason, F.R. Jones, XPS and AFM study of the structure of hydrolysed aminosilane on e-glass surfaces, in: *Silanes and Other Coupling Agents*, Brill Academic Publishers, 2009.
- [28] G. Jakša, B. Štefane, J. Kovač, Influence of different solvents on the morphology of APTMS-modified silicon surfaces, *Applied Surface Science*. 315 (2014) 516–522.
- [29] R. Chepyala, S. Panda, Tunable surface free energies of functionalized molecular layers on Si surfaces for microfluidic immunosensor applications, *Appl. Surf. Sci.* 271 (2013) 77–85.
- [30] J. Canning, I. Petermann, K. Cook, Surface treatment of silicate based glass: base Piranha treatment versus 193nm laser processing, in: *Asia Pacific Optical Sensors Conference*, Sydney, Australia, 2012.

- [31] E. Felder, Surfaces, tribologie et formage des matériaux: mélanges offerts à François Delamare pour son 60e anniversaire, Presses des MINES, 2001.
- [32] K.B. Lim, D.C. Lee, Surface modification of glass and glass fibres by plasma surface treatment, *Surface and Interface Analysis*. 36 (2004) 254–258.
- [33] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747.
- [34] S. Wu, Calculation of interfacial tension in polymer systems, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. 34 (1971) 19–30.
- [35] S. Omenyi, A. Neumann, C. Vanoss, Attraction and repulsion of solid particles by solidification fronts I. thermodynamic effects, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 789–795.
- [36] T. Matsunaga, Surface Free-Energy Analysis of Polymers and Its Relation to Surface Composition, *J. Appl. Polym. Sci.* 21 (1977) 2847–2854.
- [37] T. Fort, F.M. Fowkes, in: *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, American Chemical Society, Washington, DC, 1964: pp. 302–316.
- [38] J. Dann, Forces involved in adhesive process I. critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids, *J. Colloid Interface Sci.* 32 (1970) 302.
- [39] G. Cazaux, Faisabilité des procédés LCM pour l'élaboration de composites renfort continu à matrice thermoplastique polyamide, Ph.D. Thesis, Normandie Université - LOMC, 2016.
- [40] C.M. Weikart, H.K. Yasuda, Modification, degradation, and stability of polymeric surfaces treated with reactive plasmas, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 38 (2000) 3028–3042.
- [41] E. Asenath Smith, W. Chen, How To Prevent the Loss of Surface Functionality Derived from Aminosilanes, *Langmuir*. 24 (2008) 12405–12409.
- [42] P. Lennon, E. Espuche, H. Sautereau, D. Sage, Influence of microwave plasma treatment on the wettability and the adhesive properties of polyamides films with an epoxy resin, *Int. J. Adhes. Adhes.* 19 (1999) 273–279.
- [43] Y.T. Liao, A study of glass fiber–epoxy composite interfaces, *Polym Compos.* 10 (1989) 424–428.





# **Chapitre V - Nouvelles voies d'amélioration de l'interface PA 6-6/verre et mise au point d'un test de DCB en mode I**

---



## I. Introduction

Dans les deux chapitres précédents, un agent filmogène à base de copolymère de polyamide (cPA) a été étudié et a fourni des résultats intéressants concernant l'amélioration des propriétés interfaciales entre le verre et le PA 6-6. Cependant, nous avons pu observer que la résistance thermique du cPA vis-à-vis de la température élevée de mise en forme du PA 6-6 (280°C) ne lui permettait pas de conserver ses propriétés parfaitement intactes puisque celui-ci commence à se dégrader aux environs de 250°C. Comme nous avons pu l'étudier dans le chapitre bibliographique (Chapitre I - V.2.1.), le développement d'agents filmogènes à base de thermoplastiques thermostables est apparu récemment en réponse à l'utilisation de plus en plus importante de polymères présentant des températures de mise en œuvre élevées. De plus, la réalisation de formulations d'ensimage stables chimiquement étant extrêmement complexe, la solution de l'ajout de nanoparticules dans les solutions d'ensimage est récemment apparue comme un moyen d'apporter une amélioration des propriétés interfaciales des composites, tout en ne perturbant pas la stabilité des formulations (Chapitre I - V.2.2.). Ces deux voies seront explorées dans ce chapitre. Enfin, la mise en place d'un nouveau test mécanique de type DCB en mode I (ouverture) sera étudiée dans une dernière partie afin de proposer une nouvelle méthode d'évaluation mécanique de l'interface verre/PA 6-6, complémentaire aux tests du plot (arrachement normal) et de déchaussement de microgoutte (mode II, cisaillement).

## II. Étude d'agents filmogènes thermostables

### II.1. Positionnement et rappels bibliographiques

L'importance de la résistance thermique de l'ensimage a commencé à être prise en compte au début des années 2000. A cette époque, Gao *et al.* [1] mentionnaient dans une étude que la faible résistance thermique d'ensimages pour fibres de verre, utilisés au contact d'une matrice PA 6-6 mise en œuvre à 265°C, causait un affaiblissement important des propriétés de l'interphase. Quelques années plus tard est apparue l'utilisation d'agents filmogènes thermostables. Allred *et al.* [2] suggéraient alors l'utilisation d'une formulation à base d'agent filmogène de type polyimide en solvant acétone, pour l'ensimage de fibres de carbone destinées à être utilisées avec des matrices thermoplastiques thermostables. Dans le même temps, Ireland *et al.* [3] déposaient un brevet concernant une solution aqueuse de polyamide imide (PAI) capable de résister jusqu'à 350°C pour des périodes prolongées. Ces améliorations sont encore aujourd'hui principalement dédiées à une utilisation avec des tissus de carbone [2,4–6] de par leur utilisation plus fréquente dans l'industrie des composites à hautes performances.

Ces dernières années, le développement de différentes voies de formulation de thermoplastiques thermostables en phase aqueuse, plus écologiques, a permis d'augmenter

encore l'intérêt porté à ce type de solutions. Par exemple, Giraud *et al.* [7,8] ainsi que Bergerat *et al.* [9] ont récemment proposé différentes méthodes, viables industriellement, permettant d'obtenir des dispersions aqueuses d'oligomères de PEI ou de PEEK, par polymérisation en émulsion, par diffusion de solvant ou par émulsion puis évaporation de solvant par exemple. Comme mentionné dans le chapitre bibliographique (Chapitre I - V.2.1.), plusieurs études [2,5,6] ont permis de montrer l'intérêt d'ensimages à base de polyacide amique (PAA), poly(phthalazinone éther cétone) (PPEK) et polyimide (PI), amenant à des propriétés intéressantes, à la fois mécaniques, mais aussi en terme de mouillabilité du tissu de renfort (carbone essentiellement) par l'ensimage et de mouillabilité de la fibre ensimée par la matrice utilisée ultérieurement.

Cette partie s'intéressera à l'influence de l'utilisation d'agents filmogènes thermostables comme ensimages et à l'étude de leur impact sur les propriétés interfaciales entre le verre et le PA 6-6. L'agent filmogène copolymère polyamide (cPA) a été pris comme référence suite aux résultats intéressants qu'il a fournis précédemment dans ces travaux. Des agents filmogènes de type polyéther imide (PEI) et polyamide imide (PAI) ont été choisis pour leur haute résistance thermique et leur possible compatibilité chimique avec le PA 6-6.

## II.2. Systèmes étudiés

Un agent filmogène commercial de type polyéther imide en phase aqueuse, présenté dans le Chapitre II (II.4.1.) a été utilisé et sera nommé PEI. D'après les indications du fournisseur, afin de maximiser les performances du produit, il est conseillé dans un premier temps de le sécher afin d'évacuer la majorité de la phase aqueuse, puis de le porter à une température comprise entre 225 et 300°C.

D'autre part, une base aqueuse expérimentale d'oligomères de polyamide-acide amique a été fournie par Solvay. Ce produit sera appelé PAI. Les recommandations liées à ce produit afin d'obtenir un film de polyamide imide sont dans un premier temps de sécher le produit, puis d'augmenter la température à 150-180°C pour 15 à 30 minutes et enfin de terminer la cuisson du film en élevant la température entre 200 et 350°C [3].

Dans ce chapitre, les formulations ont été déposées sur les substrats de verre suivant la méthode de dip-coating adoptée tout au long de cette thèse (Chapitre II - II.4.1.), toutes les solutions d'agents filmogènes ayant préalablement été diluées à un extrait sec de 5%, afin de se positionner dans la gamme usuelle des ensimages industriels, dont l'extrait sec se situe généralement de 0,05 à 10% [10]. Les substrats enduits sont ensuite traités thermiquement selon les cycles thermiques présentés dans le Tableau 19. Le traitement thermique de cPA a été réalisé de la même manière que lors des travaux précédents (3h 150°C). Ce traitement a été complété par un passage à 280°C pendant 15 minutes avant les analyses de surface afin d'observer son comportement suite à une exposition à la température de mise en œuvre du PA 6-6 et à une température identique à celle utilisée avec les autres formulations

d'ensimage. Les revêtements ayant subi ce passage à 280°C seront signalés par '\*' (exemple : P-cPA5 150\*). Les programmes de température appliqués aux agents filmogènes PEI et PAI ont été établis en suivant les recommandations des fournisseurs, tout en s'adaptant aux conditions de mise en œuvre du PA 6-6. Ainsi, préalablement aux analyses de surface, tous les revêtements ont été exposés à la température de 280°C, qui correspond à la température de mise en œuvre du PA 6-6 lors de la réalisation des échantillons destinés aux tests d'adhésion. Les échantillons préparés suivant cette méthode seront dénommés par la suite P-X pour les plaques ou F-X pour les filaments de verre, X désignant l'agent filmogène.

Tableau 19 - Programmes de température appliqués lors de l'application des agents filmogènes sur les substrats de verre

Agent filmogène	Programme de température
cPA	150°C 3h
PEI	110°C 30 min – 280°C 30 min
PAI	120°C 30 min – 180°C 10 min – 280°C 10 min

### II.3. Caractérisation thermique et chimique des formulations

Les revêtements réalisés sur plaques de verre ont été analysés par infrarouge en ATR suite aux traitements thermiques et les spectres sont présentés sur la Figure 59. Pour les agents filmogènes PEI et PAI, les spectres des produits séchés à température ambiante, n'ayant donc pas subi de traitement thermique, ont été ajoutés en comparaison afin d'apporter des informations sur la réaction ayant eu lieu pendant le traitement thermique. Les attributions détaillées des pics sont présentées dans les Tableaux 20 (cPA), 21 (PEI) et 22 (PAI).

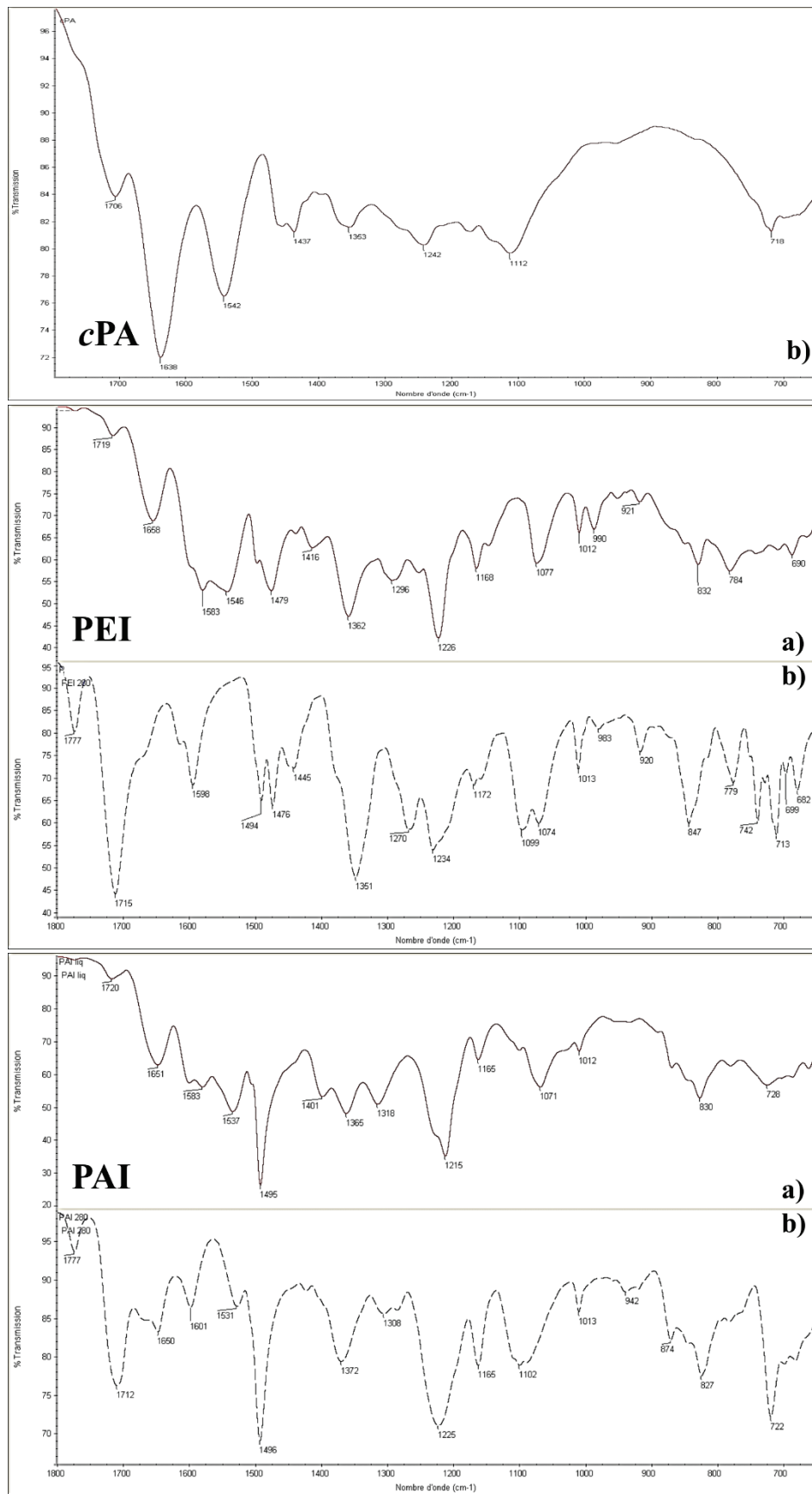


Figure 59 - Spectres IR ATR des agents filmogènes, a) ayant été séchés à température ambiante et b) ayant subi le traitement thermique proposé

Tableau 10 - Attribution des bandes IR du spectre de la Figure 58 : cPA

<b>cPA traité thermiquement</b>	
<b>Bande (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attribution</b>
1706	Stretching C=O amide avec forte liaison hydrogène ou acétylamide si rupture de chaîne du polyamide
1638	Déformation C=O d'amide
1542	Stretching C-N et déformation N-H d'amide
1437 - 1353	Déformation C-H de CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1242	Bande NH <sub>2</sub> amide
1112	Rocking CH <sub>3</sub> de CO·NH·CH <sub>3</sub>
718	Déformation CH <sub>2</sub> / déformation N-H d'amide avec liaison hydrogène



Tableau 21 - Attribution des bandes IR des spectres de la Figure 58 : PEI

<b>PEI séché à température ambiante</b>	
<b>Bande (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attribution</b>
1719	Stretching C=O de l'acide carboxylique
1658	Stretching C=O de l'amide
1583	Déformation N-H amide / Stretching C=C aromatique
1546	Vibration N-H d'amide
1479	Stretching C=C aromatique
1416	Combinaison stretching C=O et déformation O-H
1362	Déformation C-H de C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1296 - 1226	Stretching C-O de l'acide carboxylique / Stretching =C-O-C de l'éther
1168	Stretching C-C de C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1077	Stretching C-O-C éther
1012 - 990	Déformation =C-H aromatiques
921	Vibration O-H de l'acide carboxylique
832 - 690	Déformation =C-H aromatiques / Rocking vibration de C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

<b>PEI traité thermiquement</b>	
<b>Bande (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attribution</b>
1777 – 1715	Doublet stretching C=O maléimide
1598	Stretching C=C aromatique
1494 - 1476	Stretching C=C maléimide
1445	Déformation CH <sub>3</sub>
1351	Stretching C-N maléimide
1270	Stretching C-O de Ar-O-Ar / Déformation =C-H aromatique
1234	Stretching COC
1172	Stretching C-C de C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1099	Stretching COC
1074	Bande maléimide
1013 - 983	Déformation =C-H aromatiques
920	Vibration O-H de l'acide carboxylique / Déformation =C-H aromatique
847	Déformation =C-H aromatique
779	Bande maléimide / Déformation =C-H aromatique
742	Bande maléimide / Déformation =C-H aromatique
713	Déformation N-H amide / Bending C-H aromatique
699	Déformation =C-H aromatique
682	Déformation =C-H aromatique

Tableau 22 - Attribution des bandes IR des spectres de la Figure 58 : PAI

<b>PAI séché à température ambiante</b>	
<b>Bande (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attribution</b>
1720	Stretching C=O acide carboxylique
1651	Stretching C=O de l'amide
1583	Déformation N-H amide / Stretching C=C aromatique
1537	Vibration N-H d'amide
1495	Stretching C=C maléimide
1401	Stretching C-N amide
1365	Stretching C-N maléimide
1318	Stretching C-O acide carboxylique
1215 - 1165	Stretching =C-H aromatique
1071	Bande maléimide
1012 - 830	Stretching =C-H aromatique
728	Déformation N-H et stretching C-N amide

<b>PAI traité thermiquement</b>	
<b>Bande (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attribution</b>
1777 - 1712	Doublet stretching C=O maléimide
1650	Stretching C=O de l'amide
1601	Stretching C=C aromatique / déformation N-H amide
1531	Vibration N-H d'amide
1496	Stretching C=C maléimide
1372	Stretching C-N maléimide
1308	Stretching C-O acide carboxylique
1225 - 1165	Stretching =C-H aromatique
1102	Bande maléimide
1013 - 827	Stretching =C-H aromatique
722	Déformation N-H et stretching C-N amide

Le spectre IR ATR du film de cPA traité thermiquement permet de confirmer la nature polyamide du film par la présence de bandes caractéristiques de la fonction amide (1706, 1638, 1542, 1242, 1112 et 718 cm<sup>-1</sup>) avec notamment des bandes montrant l'existence de liaisons hydrogènes entre les groupements carbonyles et amines des amides (1706 et 718 cm<sup>-1</sup>).

Lorsqu'il n'a pas été traité thermiquement (a)), le PEI montre des pics caractéristiques de la présence d'acide carboxylique (1719, 1416, 1296-1226 et 921 cm<sup>-1</sup>) et de groupements amide (1658, 1583 et 1546 cm<sup>-1</sup>) correspondant probablement à des groupements situés en ortho de cycles benzéniques, ces groupements pouvant alors réagir entre eux par condensation pendant l'étape de cuisson, suivant le mécanisme proposé sur la Figure . Ainsi on peut observer après le traitement thermique (b)) l'apparition de pics caractéristiques de

fonctions imide (1777-1715, 1494-1476, 1351, 1074, 779 et 742  $\text{cm}^{-1}$ ), tandis que les bandes caractéristiques des fonctions acide carboxylique et amide ont disparu. On semble bien obtenir un film de polyétherimide (PEI) de structure chimique proche de celle présentée sur la Figure , puisque notre spectre est comparable à celui obtenu par Chen *et al.* [11] dans leurs travaux sur le PEI.

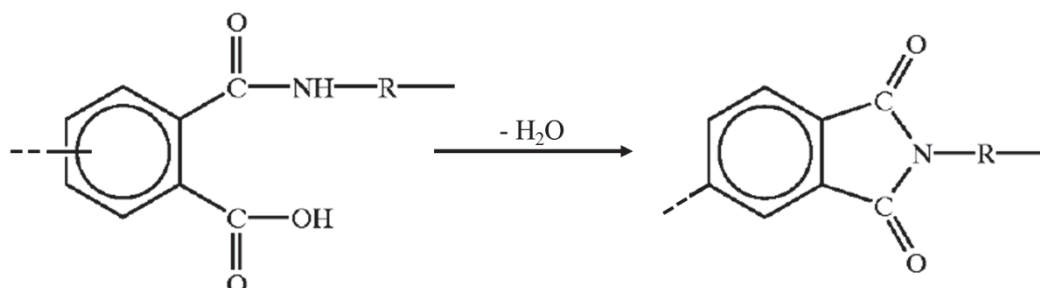


Figure 60 - Mécanisme réactionnel de cyclisation entre un groupement acide carboxylique et un groupement amide en position ortho d'un cycle benzénique [3]

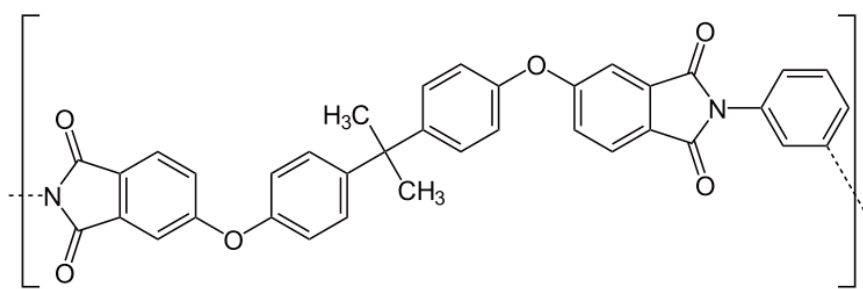


Figure 61 - Structure chimique du polyétherimide (PEI) [11]

Concernant le PAI, il est décrit dans le brevet mentionnant l'invention du produit que, sous sa forme initiale, celui-ci est en fait un mélange entre la forme polyacide amique (PAA) présentée sur la Figure 6 et la forme polyamideimide (PAI) présentée sur la Figure 6. La structure chimique du PAA peut être confirmée en IR-ATR avant le traitement thermique par la présence de pics caractéristiques d'acides carboxyliques (1720 et 1318  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi que de groupements amides (1651, 1583, 1401 et 728  $\text{cm}^{-1}$ ), tandis que des pics de cycles imide sont déjà observables (1495, 1365 et 1071  $\text{cm}^{-1}$ ). Suite au traitement thermique, on peut remarquer que la forme imide est prédominante (1777-1712, 1496, 1372 et 1102  $\text{cm}^{-1}$ ) bien que l'acide carboxylique (1308  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'amide (1650, 1531 et 722  $\text{cm}^{-1}$ ) soient encore visibles, mais dans des proportions bien plus faibles qu'au départ.

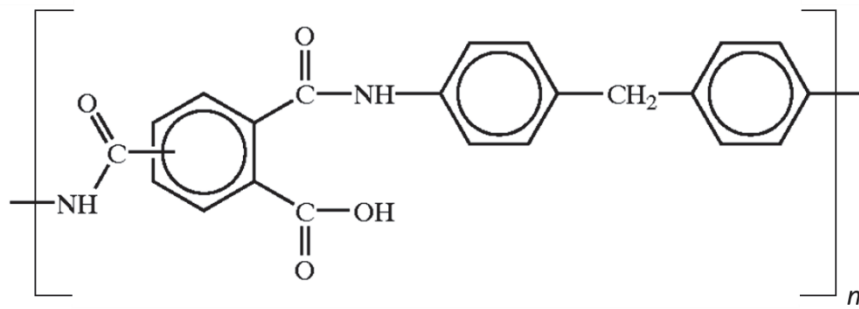


Figure 62 - Structure chimique du polyacide amique (PAA) [3]

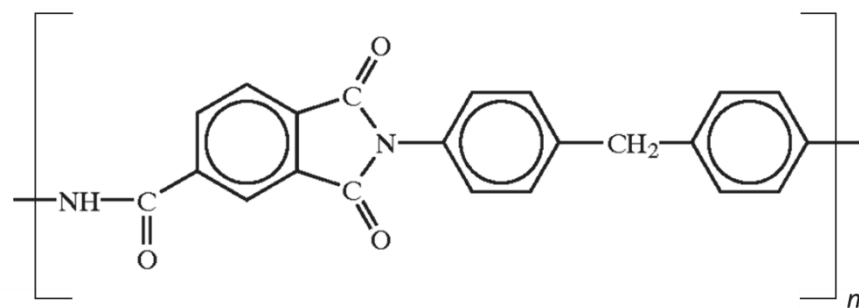


Figure 63 - Structure chimique du polyamideimide (PAI) [3]

La réaction de condensation supposée pour PEI et PAI grâce aux analyses IR peut être appréhendée par analyse DSC (Figure 64). Les thermogrammes observés lors de la montée en température à 20°C/min montrent la présence d'un pic endothermique entre 140 et 185°C pour la formulation PEI et de deux pics endothermiques pour PAI. Ainsi, le thermogramme obtenu pour la formulation PAI semble indiquer que la réaction se déroulerait en deux étapes, comme indiqué par le fournisseur, puisqu'un premier pic endothermique se situe entre 150 et 175°C, correspondant à la première étape de cuisson préconisée à 180°C. Puis un second pic endothermique apparaît entre 210 et 260°C, ce qui correspond à la seconde étape de cuisson. Que ce soit pour le PEI ou le PAI, la seconde montée en température ne montre aucun pic, confirmant une réaction quasi-totale au cours de la première montée en température. L'observation des thermogrammes des secondes montées en température du PEI et du PAI permet de noter que leurs températures de transition vitreuse se situent aux environs de 250 et 330°C respectivement.

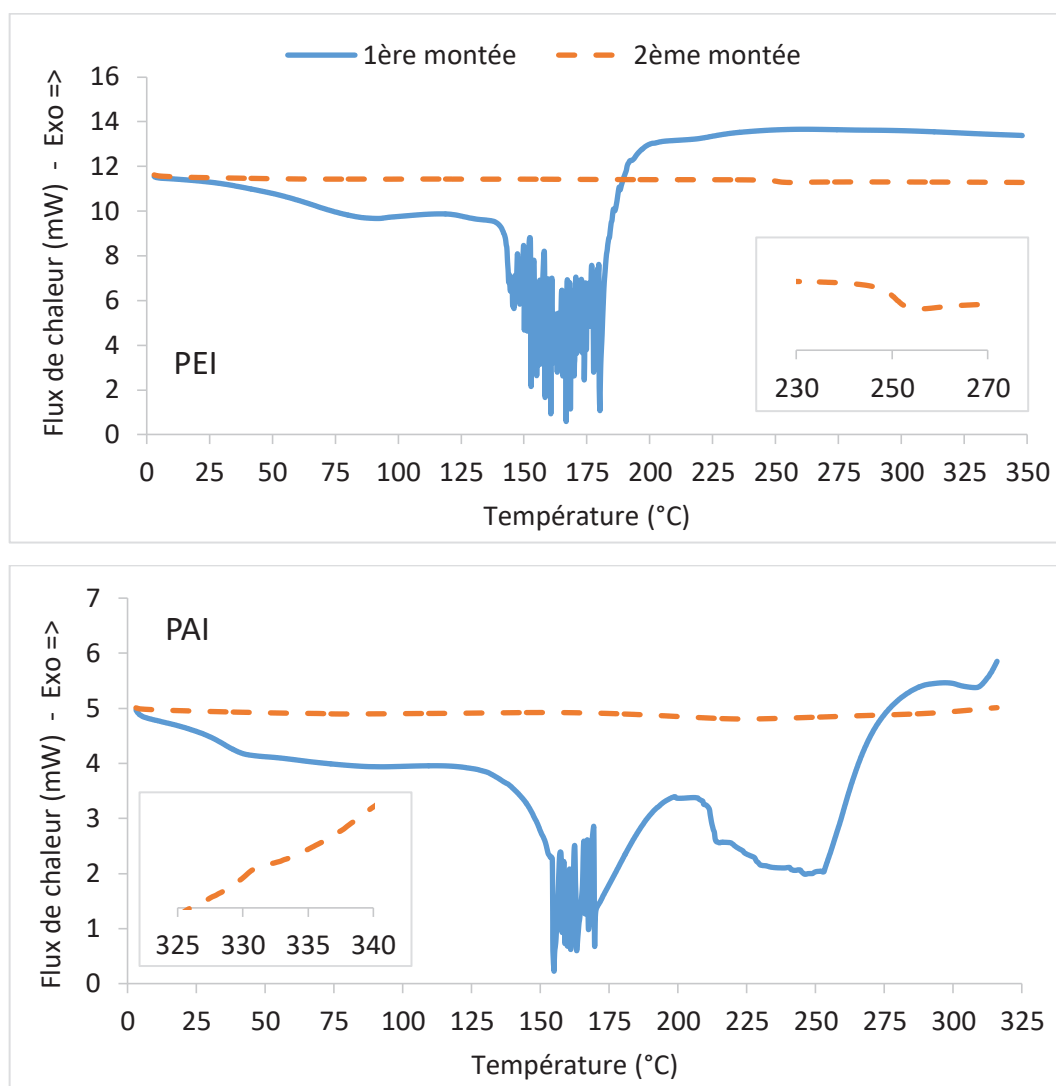


Figure 64 - Thermogrammes DSC (1ère et 2ème rampes de montée en température) réalisés sur les agents filmogènes PEI et PAI (rampe 20°C/min, sous hélium). Les agrandissements dans les cadres correspondent à la  $T_g$

La Figure 65 propose l'étude par ATG de la stabilité thermique des différents agents filmogènes, ayant subi les traitements thermiques proposés dans le Tableau 19, vis-à-vis de la température de mise en œuvre de la matrice PA 6-6. Ces courbes permettent d'observer que l'agent filmogène cPA est le moins résistant thermiquement puisqu'il commence sa dégradation à partir de 250°C environ. Le PEI est quant à lui résistant au-delà de 400 voire 450°C. De son côté, le PAI présente une première perte de masse entre 330 et 380°C (environ 10%) qui pourrait être en partie dû à une réaction incomplète lors du traitement thermique appliqué, tandis que le produit semble se dégrader de manière plus importante au-delà de 380°C.

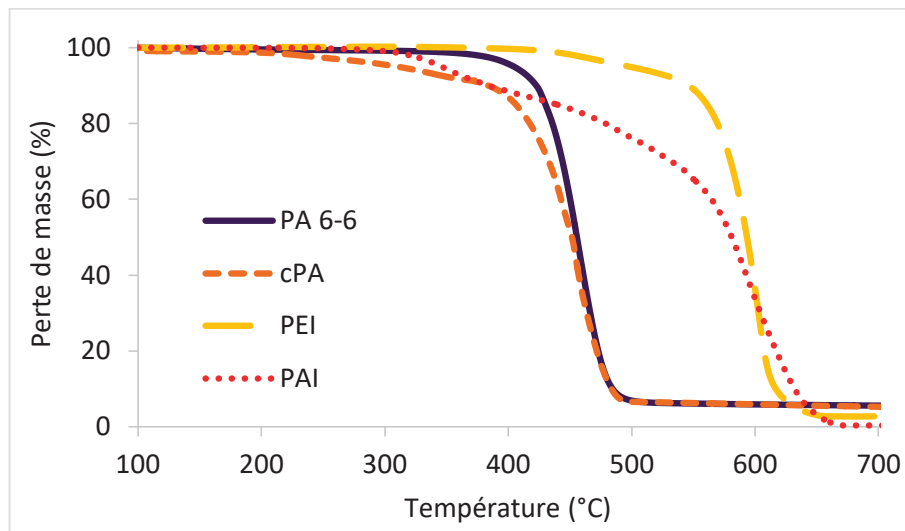


Figure 65 - Courbes de perte de masse de la matrice PA 6-6 et des agents filmogènes cPA, PEI et PAI préalablement traités thermiquement, obtenues par ATG (rampe 1°C/min, sous air)

Nous avons pu observer dans cette partie que les revêtements PEI et PAI présentent une très bonne résistance thermique vis-à-vis de la température de mise en œuvre du PA 6-6, tandis que cPA a tendance à commencer à se dégrader à ces températures. Nous avons aussi pu remarquer grâce aux études IR et DSC que PEI et PAI passaient par une étape de cuisson nécessaire à leur stabilité. Nous avons relevé dans le Chapitre III (III.1.) que le cPA présente une  $T_g$  proche de 30°C tandis que PEI et PAI présentent des  $T_g$  aux alentours de 250 et 330°C respectivement. La partie suivante consistera à étudier le rôle de ces différents paramètres physico-chimiques sur les propriétés de surface des revêtements suite au traitement thermique.

## II.4. Caractérisation de surface des revêtements

Différentes méthodes ont été utilisées pour étudier l'aspect de surface à différentes échelles des revêtements déposés sur plaques de verre après traitement thermique et les résultats sont regroupés sur la Figure 66.

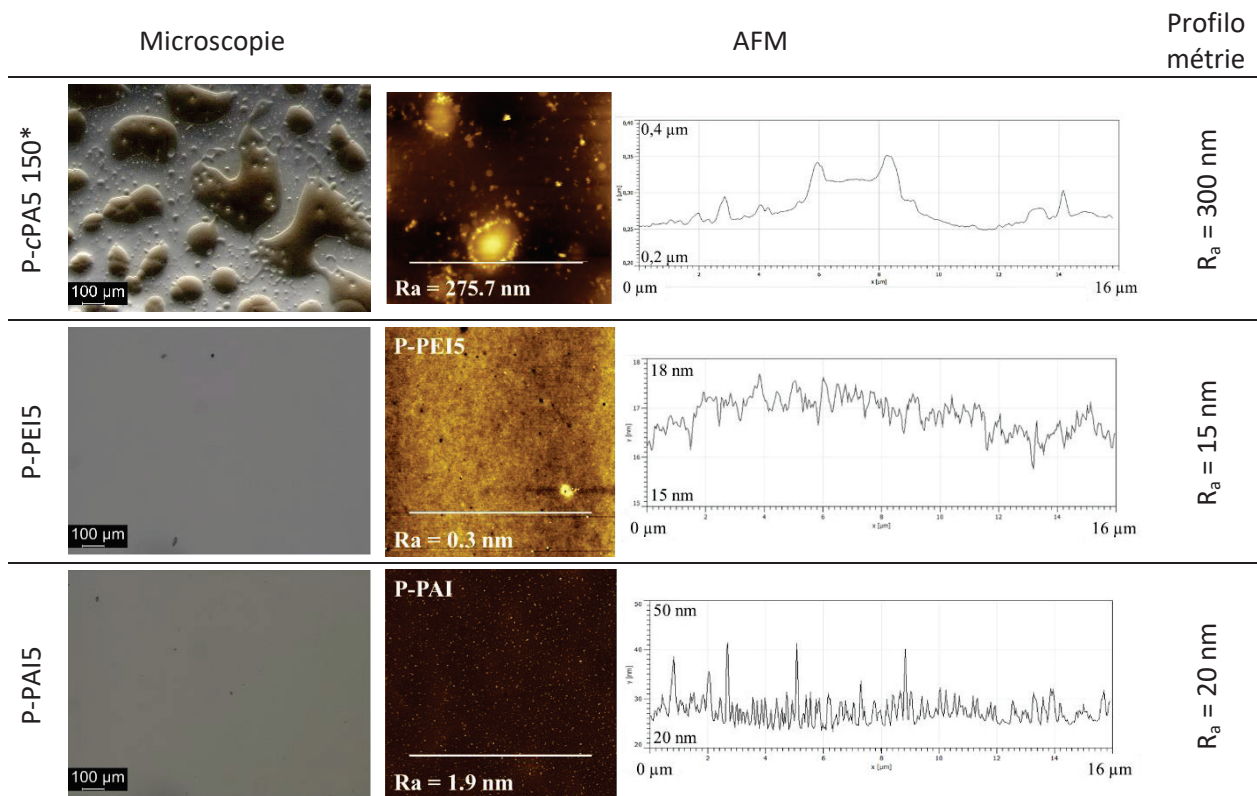


Figure 66 - Résultats d'observation des revêtements cPA, PEI et PAI suite au traitement thermique, par stéréomicroscopie optique, AFM (20\*20 μm) et profilométrie

- cPA

On peut remarquer que le film cPA présente une rugosité de surface très importante à la fois à l'échelle microscopique ( $R_a = 275,7$  nm en AFM) et à plus grande échelle ( $R_a = 300$  nm en profilométrie). Ce phénomène peut être relié à la présence de reliefs importants, dus au démouillage partiel de la surface observé par microscopie, avec l'apparition de gouttes de tailles variant de quelques dixièmes à plusieurs centaines de microns. Notons que ce phénomène avait déjà été observé dans le Chapitre IV (III.1.) suite au traitement thermique du cPA d'extrait sec 15% à 150°C. Malgré la réduction de l'extrait sec à 5%, le même type de comportement est observable ici, avec des gouttes de tailles comparables, à la différence que le revêtement a pris ici une teinte marron probablement liée au début de dégradation du produit lors de son exposition à 280°C.

- PEI

Que ce soit à l'échelle de l'AFM ( $R_a = 0,3$  nm) ou du profilomètre ( $R_a = 15$  nm), le film de PEI procure un recouvrement de la surface très homogène ainsi qu'une rugosité de la surface du film extrêmement faible. En effet, aucune aspérité n'est observée en microscopie optique. A l'échelle de l'AFM, le PEI est le revêtement présentant la plus faible variation de profil, de l'ordre de 1-2 nm, malgré la présence de quelques pores de diamètre micrométrique.

- PAI

Comme pour le PEI, le revêtement PAI a montré aussi bien en AFM ( $R_a = 1,9$  nm) qu'en profilométrie ( $R_a = 20$  nm) qu'il fournissait une très faible rugosité de surface. L'observation du revêtement par microscopie optique a montré dans ce cas aussi un recouvrement total de la surface du substrat de verre ainsi que la présence d'une très faible quantité de défauts de surface, impliquant les très faibles valeurs de rugosité mesurées. En AFM, le PAI présente une variation de profil légèrement plus élevée que PEI, de l'ordre de quelques nanomètres, avec l'apparition très régulière de pics de diamètre nanométrique et de quelques dizaines de microns de hauteur.

Les observations MEB réalisées sur les fibres de verre recouvertes des revêtements cPA, PEI et PAI (Figure 67) sont en bon accord avec les comportements observés sur plaques de verre. En effet, cPA présente un phénomène de démouillage partiel de la surface du verre avec l'apparition de gouttes de tailles variant de quelques dixièmes de microns à plusieurs microns, tandis que PEI et PAI fournissent des revêtements très homogènes et avec très peu de relief.

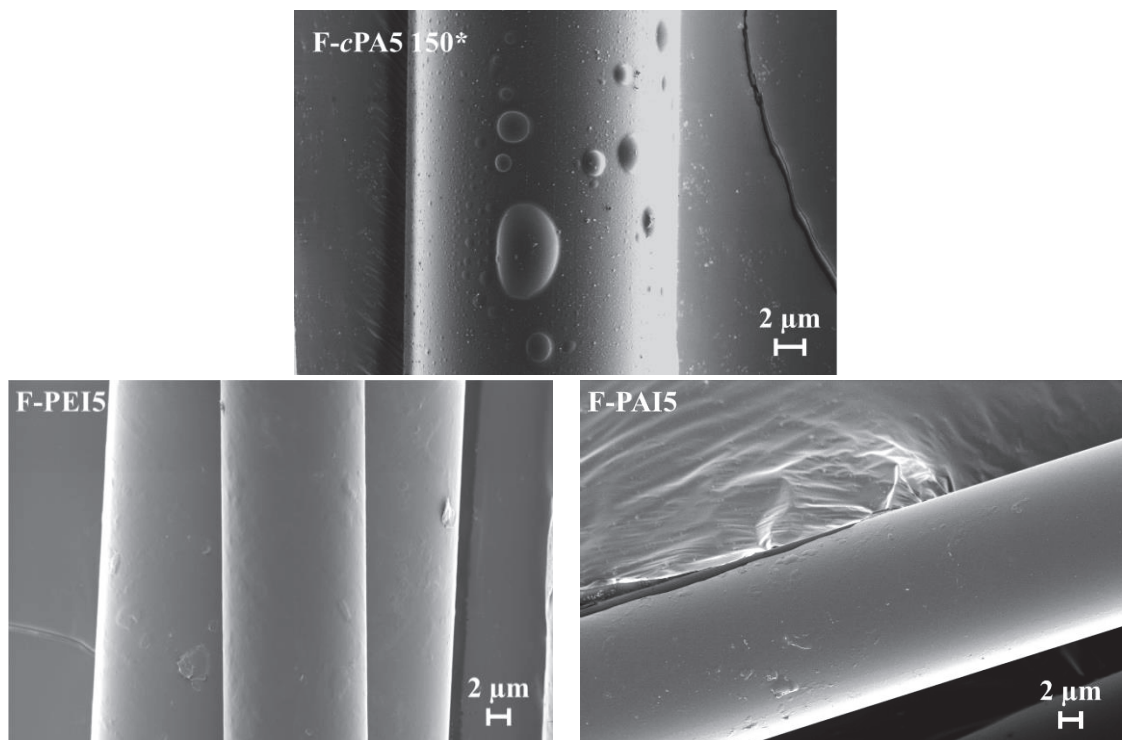


Figure 67 - Images MEB de fibres de verre revêtues des agents filmogènes cPA, PEI et PAI

Les angles de contact à l'eau et au diiodométhane ont été mesurés sur chacun des revêtements, permettant d'évaluer les énergies de surface de ceux-ci (Figure 68). L'angle de contact mesuré avec le PA 6-6 à l'état fondu, matrice des composites envisagés, a aussi été mesuré sur les différents revêtements (Figure 69).



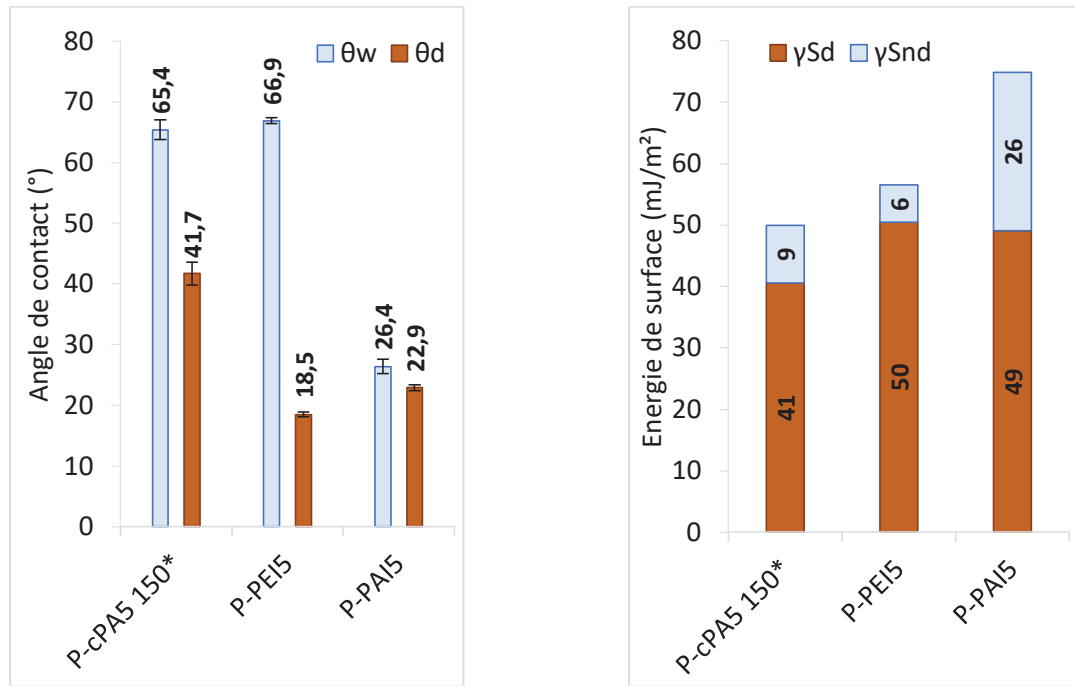


Figure 68 - Angles de contact et énergies de surfaces mesurées sur chacun des revêtements à  $T_{amb}$

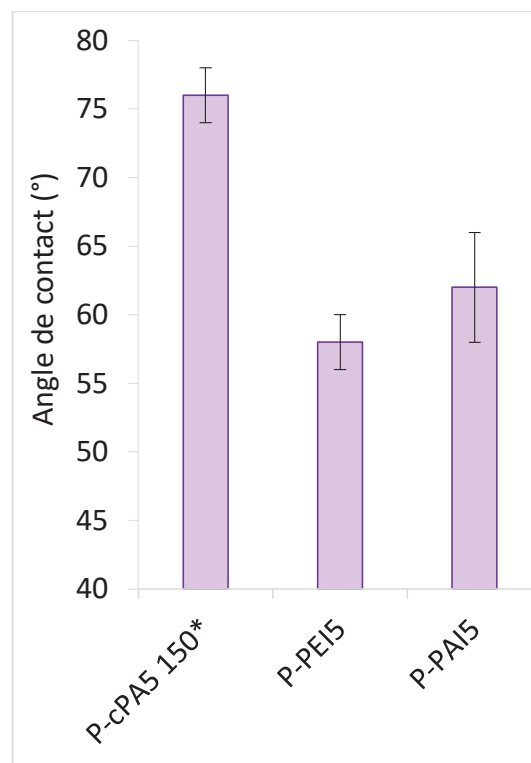


Figure 69 - Angles de contact du PA 6-6 fondu, observés sur les différents revêtements

- cPA

Les résultats présentés sur la Figure 68 montrent que les énergies de surface de cPA ( $\gamma_s^d = 41 \text{ mJ/m}^2$  and  $\gamma_s^{nd} = 9 \text{ mJ/m}^2$ ) sont dans la gamme des valeurs données dans la littérature pour le PA 6-6, soit  $\gamma_s = 47\text{-}47,9 \text{ mJ/m}^2$  avec  $\gamma_s^d = 35\text{-}40,8 \text{ mJ/m}^2$  and  $\gamma_s^{nd} = 6,2\text{-}12,9 \text{ mJ/m}^2$  [12,13]. D'autre part, on remarque que l'angle de contact du PA 6-6 fondu (Figure 69) sur le revêtement cPA procure un angle de contact de  $76 \pm 2^\circ$ .

- PEI

Pour le revêtement PEI, on observe une valeur importante de l'angle de contact avec l'eau ( $\theta_w = 66,9 \pm 0,5^\circ$ ) mais une valeur relativement faible avec le diiodométhane ( $\theta_d = 18,5 \pm 0,4^\circ$ ) impliquant une faible contribution de la partie non-dispersive de l'énergie de surface ( $\gamma_s^d = 6 \text{ mJ/m}^2$ ) et une valeur élevée de la composante dispersive ( $\gamma_s^{nd} = 50 \text{ mJ/m}^2$ ). On relèvera que nos mesures sont relativement proches des données de la littérature puisque Asfardjani *et al.* [14] proposent un angle de contact avec l'eau  $\theta_w = 67^\circ$ , tandis que Kaba *et al.* [15] ont mesuré sur un film d'ULTEM  $\theta_w = 75^\circ$  et  $\theta_d = 32^\circ$ , permettant d'évaluer l'énergie de surface globale à  $\gamma_s = 45,3 \text{ mJ/m}^2$ . L'angle de contact du PA 6-6 fondu est quant à lui bien plus bas que celui obtenu avec le film de cPA puisque il est mesuré à  $58 \pm 2^\circ$ , impliquant potentiellement une affinité du PA 6-6 pour le PEI bien meilleure qu'avec cPA.

- PAI

Le revêtement PAI a fourni de faibles angles de contact aussi bien avec l'eau ( $\theta_w = 26,4 \pm 1,2^\circ$ ) qu'avec le diiodométhane ( $\theta_d = 22,9 \pm 0,5^\circ$ ) impliquant ainsi des composantes dispersive et non dispersive de l'énergie de surface très importantes ( $\gamma_s^d = 26 \text{ mJ/m}^2$  et  $\gamma_s^{nd} = 49 \text{ mJ/m}^2$ ) et donc une énergie de surface ( $\gamma_s = 75 \text{ mJ/m}^2$ ) proche de celle d'une plaque de verre propre ( $79 \text{ mJ/m}^2$ ). Cette estimation est très élevée et mériterait d'être vérifiée ou mesurée par une méthode plus précise. Enfin, le PA 6-6 fondu a montré sur le revêtement PAI un angle de contact de  $62 \pm 4^\circ$ , ce qui est légèrement plus élevé que le résultat obtenu sur le revêtement PEI mais reste bien plus faible que la valeur mesurée sur cPA.

La caractérisation de surface des revêtements nous a permis d'observer différents comportements entre cPA, PEI et PAI, notamment concernant la rugosité à différentes échelles, les énergies de surface, et l'affinité avec la matrice PA 6-6 fondue. La suite de cette étude va consister à observer l'influence potentielle de ces propriétés de surface, ainsi que celle des propriétés physico-chimiques des revêtements observés dans la partie précédente, sur l'adhérence entre la matrice et le verre, sur plaques et monofilaments.

## II.5. Influence de l'agent filmogène sur les propriétés interfaciales verre/PA 6-6

Le test du plot a été réalisé sur les plaques de verre recouvertes des agents filmogènes cPA, PEI et PAI et les résultats sont présentés sur la Figure 70. Les mesures de déchaussement de microgouttes sur monofilaments de verre ont permis d'obtenir les valeurs d'IFSS qui sont présentées sur la Figure 71.

Il avait été montré dans le Chapitre IV (VII.2.) que l'utilisation de cPA avec un extrait sec de 5% et un traitement thermique à 150°C permettait d'augmenter la force d'adhésion verre/PA 6-6 de 110% avec le test du plot et de 90% avec le test de microgoutte, par rapport au verre de référence.

Le test du plot et le test de la microgoutte réalisés ici montrent que l'utilisation d'agents filmogènes thermostables PEI et PAI a permis d'augmenter la force d'adhérence entre le verre et la matrice par rapport au revêtement cPA. Par ailleurs, des tendances similaires sont observées avec les deux tests et l'adhérence augmente de manière croissante entre les agents filmogènes cPA, PAI et PEI, ces deux derniers conduisant à des résultats assez proches. Dans le cas du plot, les augmentations sont en moyenne d'environ 110, 360 et 470% respectivement par rapport à P-ref, tandis qu'en IFSS, les augmentations sont de l'ordre de 90, 160 et 175% respectivement par rapport à F-ref. Ces écarts sont certainement dus au fait que les deux tests ne sollicitent pas l'interphase de la même manière. On peut relever que comparativement à des essais de microgoutte réalisés sur des fibres ensimées industriellement (avec agent de couplage) et nous ayant fourni des résultats d'IFSS de  $38,6 \pm 5,2$  MPa, les résultats obtenus avec le PAI ( $40,2 \pm 6,5$  MPa) et le PEI ( $42,5 \pm 8,8$ ) se révèlent intéressants car ils procurent une gamme de résultats comparables, alors qu'ils ne correspondent pas à une formulation d'ensimage complète (sans utilisation d'agent de couplage notamment).

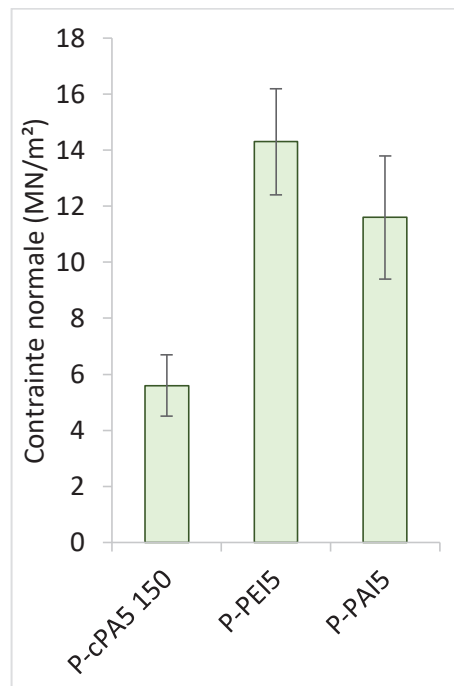


Figure 70 - Résultats de contrainte normale obtenus après traction en pull-off sur des plaques recouvertes par les agents filmogènes cPA, PEI et PAI

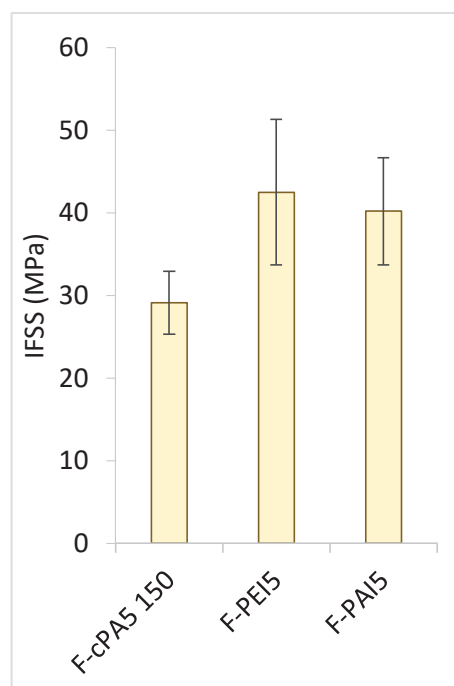


Figure 71 - Résultats d'IFSS obtenus par déchaussement de microgouttes sur des fibres traitées cPA, PEI et PAI

A l'aide de la Figure 72, on relève que les meilleurs résultats d'adhérence correspondent aux angles de contact du PA 6-6 fondu les plus faibles obtenus sur les revêtements en question, montrant que l'amélioration de l'affinité entre le revêtement de surface et la matrice joue un rôle important dans l'amélioration des propriétés interfaciales des composites, comme déjà évoqué dans la littérature [16,17].

D'autre part, le fait que le revêtement PEI procure de meilleurs résultats d'adhérence que le PAI est probablement lié à la plus faible température de transition vitreuse du PEI ( $\approx 250^{\circ}\text{C}$ ) par rapport au PAI ( $\approx 330^{\circ}\text{C}$ ), permettant ainsi grâce à l'état caoutchoutique du PEI à  $280^{\circ}\text{C}$  une meilleure interpénétration des chaînes de l'agent filmogène et de la matrice et donc une meilleure résistance mécanique, tandis que le PAI n'a pas atteint sa  $T_g$ , et son état vitreux rend l'interpénétration des macromolécules plus complexe.

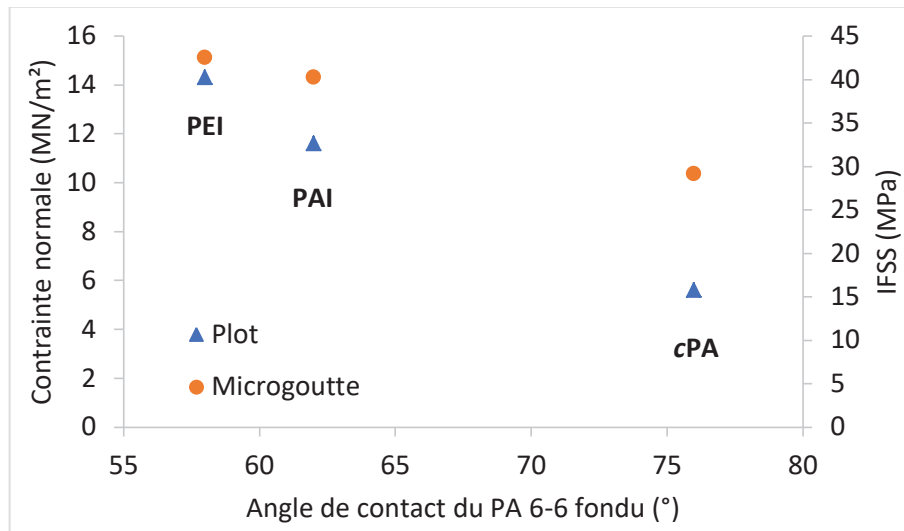


Figure 72 - Observation des résultats obtenus avec les tests de plot et de microgoutte en fonction de l'angle de contact du PA 6-6 fondu mesuré sur chaque revêtement

## II.6. Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie l'impact de l'utilisation de différents agents filmogènes démontrant une haute (cPA) voire très haute (PEI / PAI) résistance thermique, sur les propriétés de surface des substrats de verre ainsi que sur les propriétés interfaciales vis-à-vis de la matrice PA 6-6.

Les structures des revêtements PEI et PAI ont dans un premier temps été caractérisées. Les analyses IR des films avant et après traitement thermique ainsi que la mise en évidence par DSC de pics endothermiques ont montré que des réactions chimiques ont lieu lors du traitement thermique et conduisent dans les deux cas à la formation de fonctions imides. Aussi, l'analyse ATG a permis de confirmer les hautes tenues thermiques du PEI et du PAI.

Les revêtements cPA, PAI et PEI ont montré, dans cet ordre, une amélioration des propriétés interfaciales pour chacun des tests mécaniques réalisés, que ce soit le test du plot ou celui de la microgoutte. L'amélioration des performances a été reliée d'une part à une meilleure mouillabilité du verre ensimé par la matrice PA 6-6 puisque ces deux revêtements montrent des angles de contact avec le PA 6-6 fondu plus faibles que ceux obtenus avec cPA. Le PEI procure même une mouillabilité par le PA 6-6 fondu légèrement meilleure que le PAI, suggérant une affinité chimique plus importante entre ces polymères. De plus, le fait que PEI présente une  $T_g$  en dessous de la température de mise en œuvre du PA 6-6 implique que

celui-ci se trouve, à 280°C, dans un état caoutchoutique, permettant une interpénétration sans doute facilitée des chaînes de la matrice et au final de meilleurs résultats de résistance interfaciale qu'avec le PAI, dont la  $T_g$  est au-dessus de 300°C.

## III. Etude de l'ajout de nanoparticules

### III.1. Rappels bibliographiques

Avec le développement de nombreuses solutions de type chimique (agents de couplage, agents filmogènes, surfactants, etc.) permettant d'améliorer les propriétés interfaciales des composites, il semble que les interactions chimiques entre les différents éléments de l'ensimage, la fibre et la matrice jouent un rôle bien plus important à l'interface fibre/matrice que la contribution mécanique évoquée dans le chapitre bibliographique (Chapitre I IV.2.). Depuis quelques années, l'ajout de nanoparticules dans les formulations d'ensimage est proposé comme une voie d'amélioration des propriétés interfaciales. En effet, l'utilisation de nanoparticules présente deux intérêts [18]: d'une part, augmenter la rugosité à l'interface et, d'autre part, accroître le module local, permettant ainsi d'augmenter la résistance au cisaillement. En outre, les nanoparticules situées dans l'interphase agiraient comme des obstacles à la propagation de fracture, augmentant l'énergie de dissipation.

Lors de la dernière décennie, plusieurs études se sont intéressées à l'influence de différents types de nanoparticules, qu'elles soient greffées à la surface des fibres ou ajoutées dans les formulations d'ensimages. Nous nous intéresserons plus particulièrement dans ce travail à l'incorporation de nanoparticules de silice dans la formulation d'ensimage. Pour les applications visées, la littérature indique que ces particules mesurent généralement quelques dizaines de nanomètres, et il arrive que des agents de couplage soient greffés à leur surface afin de favoriser leur réactivité potentielle. Usuellement, la quantité de nanoparticules ajoutée est de 0,1 à 3% en masse d'extrait sec de l'ensimage [19–21]. En effet, dans leurs travaux, Chen *et al.* [19] ont observé qu'au-delà de 2% en masse, les nanoparticules avaient tendance à flocculer, dégradant la stabilité de l'émulsion d'ensimage de type vinylester, ainsi que les propriétés mécaniques des matériaux (fibre de verre / vinylester). Suite à l'ajout de 1 à 3% de nanoparticules de silice, Yang *et al.* [22] de même que Chen *et al.* [19] ont relevé une amélioration de 5 à 14% des propriétés de résistance au cisaillement interlaminaire (ILSS) de leurs matériaux composites, sur des systèmes carbone/epoxy ou verre/vinylester respectivement, avec l'utilisation d'ensimages de composition similaire aux matrices. D'autre part, Gao *et al.* [20] ont obtenu une amélioration de 38% de l'IFSS avec l'ajout de 1% de nanosilice dans la formulation d'un ensimage de type bisphénol A, utilisé avec un système verre/epoxy, tandis que Rausch *et al.* [21] ont atteint 15% d'amélioration de la résistance en traction transversale en ajoutant 1% de silice dans l'ensimage de type polypropylène d'un système fibre de verre/polypropylène.

Dans cette partie, nous étudierons l'influence de l'ajout de nanoparticules de silice non modifiées en surface, dans différentes formulations d'agents filmogènes, sur les propriétés interfaciales de systèmes verre/PA 6-6.

### III.2. Systèmes étudiés

Les agents filmogènes choisis sont ceux ayant donné les résultats les plus intéressants dans la partie précédente, à savoir PEI et PAI. Outre les matériaux déjà présentés précédemment, des nanoparticules de silice pyrogénée Aerosil 200 de chez Evonik ont été sélectionnées (Chapitre II – II.5.). Les particules élémentaires de cette silice ont un diamètre de 12 nm et sont agrégées en particules de diamètre 117-198 nm. La surface des nanoparticules n'a pas été greffée par un agent de couplage et celles-ci ont été utilisées telles-elles.

Peu d'informations ont été relevées dans la littérature concernant la méthode d'ajout et d'homogénéisation des nanoparticules dans les solutions d'ensimage. Une des difficultés est d'obtenir une bonne désagglomération et dispersion de ces produits. Dans leurs travaux, Yang et al. [22] ont suggéré l'utilisation d'un homogénéisateur à haute vitesse, sans indication de vitesse ou de temps, afin de disperser des nanoparticules de silice dans une émulsion époxy. Ainsi, dans nos travaux, suite à l'ajout de 1% en masse de nanoparticules de silice dans les solutions d'agents filmogènes préalablement diluées à un extrait sec de 5%, leur homogénéisation a été ici réalisée à l'aide d'un Ultra Turrax IKA T25 digital, muni d'un bras S25N-18G, à une vitesse d'environ 10000 tours par minute, pendant 15 minutes. La formulation a ensuite été laissée au repos pendant 30 minutes avant utilisation afin que la mousse créée disparaisse. Visuellement, les formulations avec et sans nanoparticules présentent des aspects similaires, sans agrégats de nanoparticules visibles. Il serait intéressant par la suite d'envisager un contrôle de la viscosité de ces solutions.

Les formulations que nous avons réalisées ont été déposées sur les substrats de verre et traités thermiquement selon le même protocole que celui présentée précédemment (II.2). Les substrats revêtus des formulations d'agents filmogènes contenant les nanoparticules de silice seront dénommés P-X5+S pour les plaques et F-X5+S pour les fibres, X correspondant à l'agent filmogène utilisé (PEI ou PAI) et 5 à son pourcentage d'extrait sec.

### III.3. Caractérisation de surface des revêtements

Les observations des surfaces, réalisées par AFM, sont présentées sur la Figure 73 tandis que les mesures d'épaisseur de revêtement et de rugosité de surface, réalisées par profilométrie, sont présentées dans le Tableau 23.

Ces résultats permettent, dans un premier temps, de relever que les revêtements PEI et PAI recouvrent le verre de manière homogène, présentent des épaisseurs comparables et que l'ajout de nanoparticules n'affecte en aucun cas ce paramètre. Nous pouvons aussi observer que pour les deux formulations, l'ajout de nanoparticules augmente les rugosités mesurées aussi bien par profilométrie que par AFM. Les images AFM permettent d'obtenir une évaluation de la taille des reliefs à quelques microns de diamètres avec des hauteurs de plusieurs dizaines de nanomètres sur les surfaces de P-PEI5+S et P-PAI5+S. Le fournisseur de



la silice pyrogénée précise que les nanoparticules élémentaires sont en fait sous la forme d'agrégats de 117 à 198 nm, ce qui indiquerait que les reliefs observés pourraient bien correspondre à des agrégats de ces nanoparticules de silice.

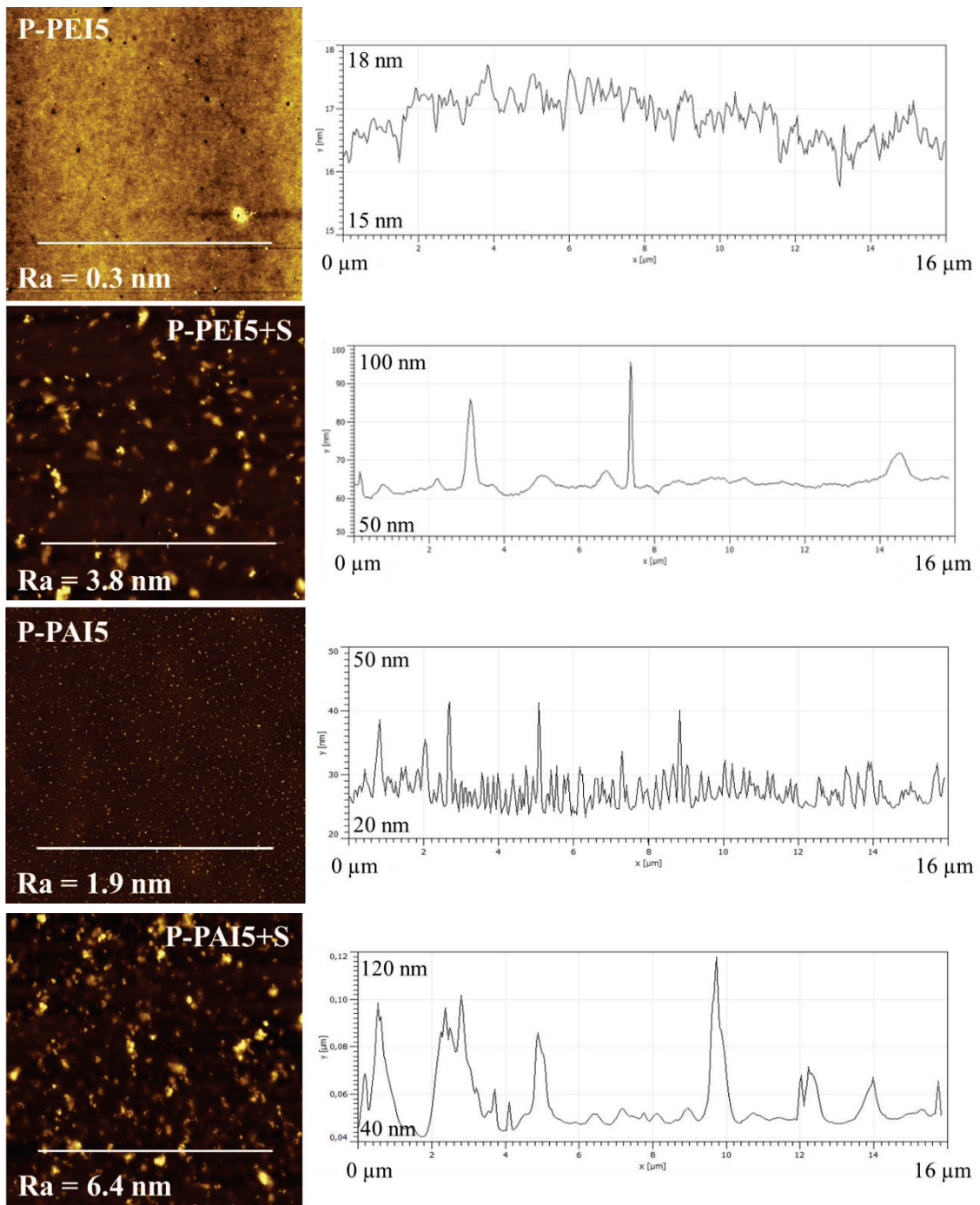


Figure 73 - Images et profils AFM ( $20 \times 20 \mu\text{m}$ ) de revêtements sur plaques de verre, avec et sans ajout de nanoparticules

Tableau 23 - Epaisseur et rugosité moyennes des revêtements déposés sur plaques de verre, avec ou sans ajout de nanoparticules et mesurées par profilométrie

Sample	Avg. thickness ( $\mu\text{m}$ )	R <sub>a</sub> (nm)
P-PEI5	0.3	15
P-PEI5+S	0.3	25
P-PAI5	0.4	20
P-PAI5+S	0.3	30

Les observations par MEB des revêtements PEI et PAI déposés sur monofilaments de verre (Figure 74) confirment que des reliefs semblables à ceux observés par AFM, correspondant aux agrégats de nanoparticules de silice, sont identifiables sur la surface des fibres F-PEI+S. Ces derniers doivent être d'avantage recouverts par le revêtement sur les fibres F-PAI+S, ce qui provoque une rugosité de surface importante. Dans les deux cas, la couverture homogène de la surface par l'agent filmogène n'est pas affectée par l'ajout de la silice. La présence d'agrégats de taille proche de ceux indiqués par le fournisseur indique que la méthode de dispersion utilisée n'a pas permis de réduire la taille de ces particules.

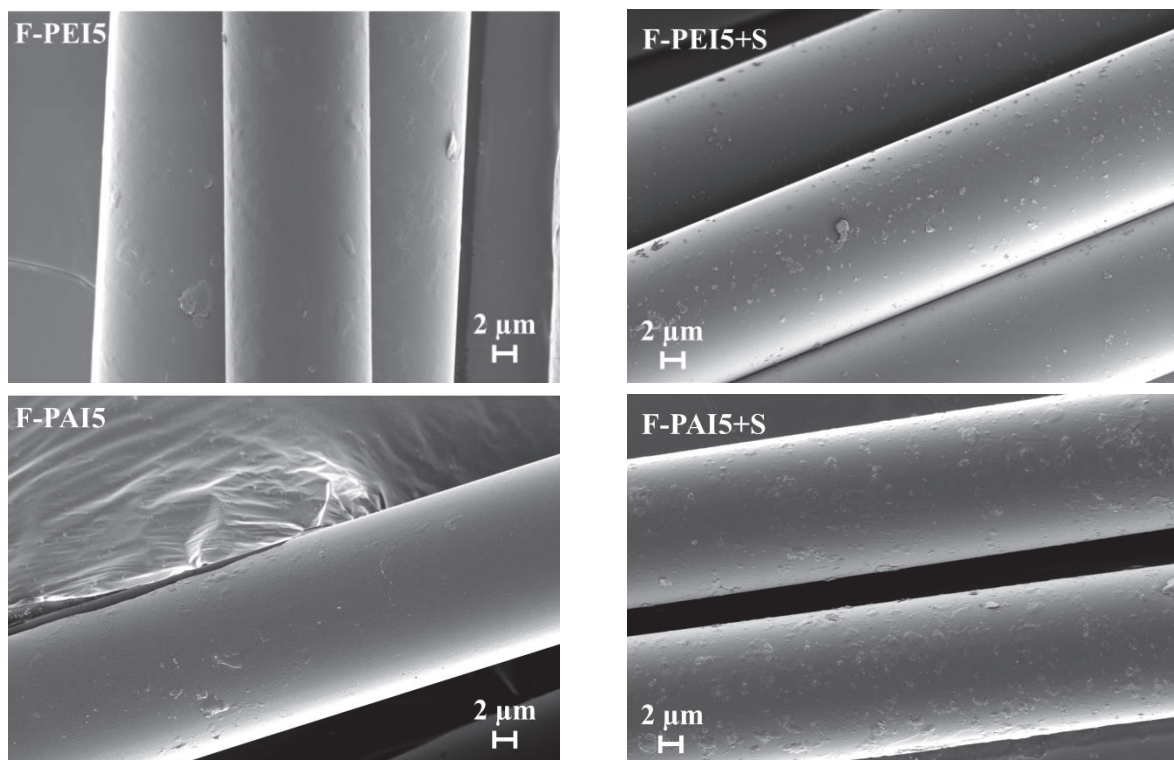


Figure 74 - Images MEB de fibres de verre revêtues d'agents filmogènes PEI et PAI, avec et sans ajout de nanoparticules de silice

Les mesures d'angle de contact, réalisées aussi bien avec les liquides modèles (Figure 75) que le PA 6-6 fondu (Figure 76), ont permis d'observer que l'ajout de nanoparticules dans chacun des agents filmogènes n'avait pas d'effet significatif sur les propriétés de surface. En

effet, les valeurs mesurées sur PEI et PAI avec ou sans nanoparticules sont identiques et n'influent donc aucunement sur l'évaluation des énergies de surface. L'ajout de nanoparticules a en revanche fait augmenter l'angle de contact du PA 6-6 fondu sur les revêtements, la hausse étant en moyenne de 2° avec PEI et de 12° avec PAI. Cette hausse est probablement due à l'augmentation de la rugosité de surface des revêtements suite à l'ajout des nanoparticules.

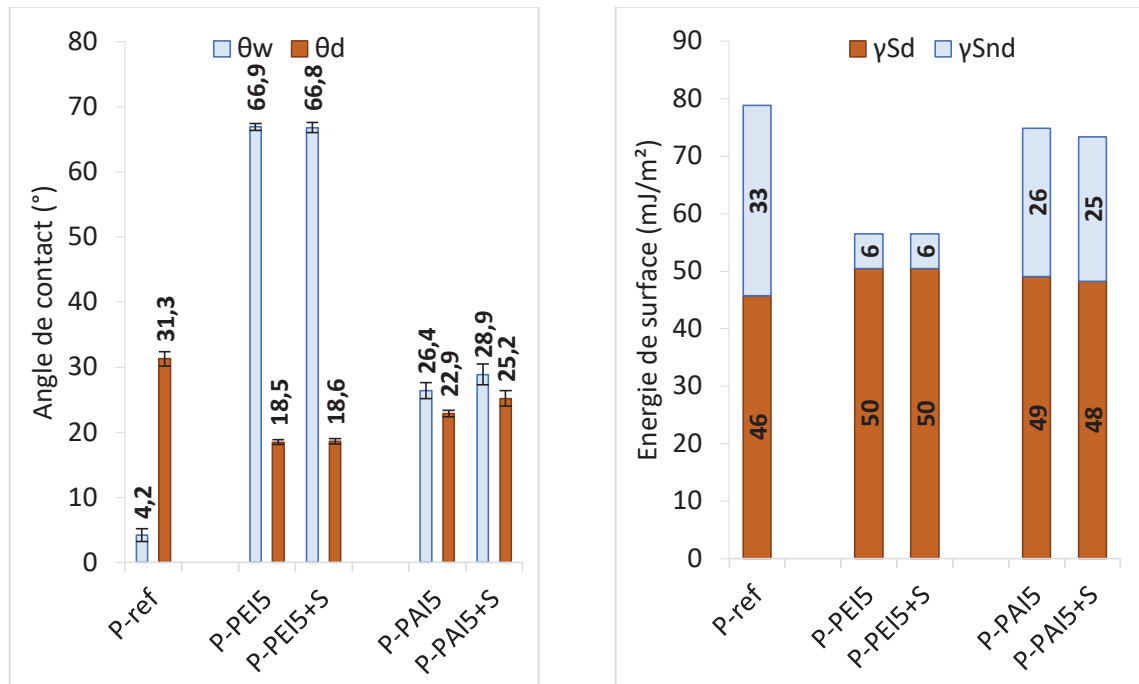


Figure 75 - Angles de contact et énergies de surfaces mesurées sur chacun des revêtements, avec ou sans ajout de nanosilice, en comparaison avec les valeurs obtenues sur P-ref

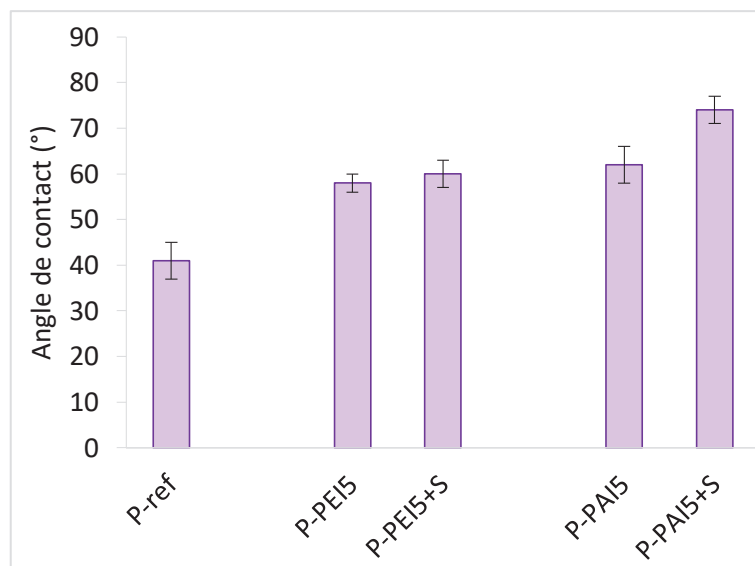


Figure 76 - Angles de contact du PA 6-6 fondu obtenus sur les différents revêtements, avec ou sans ajout de nanosilice, en comparaison avec P-ref

Nous avons pu remarquer dans cette partie que l'ajout de nanoparticules dans les formulations d'ensimages avait tendance à augmenter la rugosité de surface des revêtements et que des reliefs liés à la présence d'agrégats de nanoparticules étaient observables par AFM et MEB. Cependant cet ajout n'a montré aucune influence sur les mesures d'énergies de surface à température ambiante et seulement une faible augmentation de l'angle de contact du PA 6-6 fondu. Nous étudierons dans la partie suivante l'influence de ces propriétés sur l'adhésion verre/PA 6-6 par les tests du plot et de la microgoutte.

### III.4. Influence de l'ajout de nanoparticules sur les propriétés interfaciales verre/PA 6-6 et discussion

Le test du plot a été utilisé afin de mesurer l'influence de l'ajout de nanoparticules sur les propriétés interfaciales de chacun des agents filmogènes sélectionnés (Tableau 24). L'efficacité de ces formulations d'ensimage composite a aussi été évaluée par le test de microgoutte dont les résultats sont présentés sur le Tableau 25.

Tableau 24 - Résultats de contrainte normale obtenus après traction en pull-off sur des plaques recouvertes par les agents filmogènes PEI et PAI, avec et sans ajout de nanoparticules, en comparaison avec P-ref

	P-ref	P-PEI5	P-PEI5+S	P-PAI5	P-PAI5+S
<b>Contrainte normale (MN/m<sup>2</sup>)</b>	2,7 ± 1,4	14,3 ± 1,9	16,0 ± 2,6	11,4 ± 3,7	12,3 ± 2,0

Tableau 25 - Résultats d'IFSS obtenus par déchaussement de microgouttes sur des fibres traitées PEI et PAI, en comparaison avec F-ref

	F-ref	P-PEI5	P-PEI5+S	P-PAI5	P-PAI5+S
<b>IFSS (MPa)</b>	15,4 ± 2,8	42,5 ± 8,8	47,2 ± 5,4	40,2 ± 6,5	46,3 ± 5,5

Avec le test du plot sur les revêtements PEI et PAI, nous avons pu relever une légère amélioration de la contrainte normale de 8 à 12% en moyenne, ce qui correspond bien à la gamme d'amélioration des propriétés mécaniques mentionnée dans la littérature lors de l'utilisation de nanoparticules de silice. Il faut néanmoins nuancer cette amélioration, étant donné l'écart type important induit par la méthode du plot.

Des tendances similaires ont été observées avec le test de la microgoutte. Ainsi, l'ajout de nanoparticules a permis d'améliorer la valeur d'IFSS de 11 à 15% en moyenne bien que, pour cette méthode aussi, les écarts types soient importants. Cette amélioration reste tout de

même plus faible que celle relevée par Gao *et al.* [20] qui ont observé une hausse de 38% de l'IFSS par ajout de 1% en masse de silice colloïdale dans la formulation d'ensimage de type epoxy d'un système fibre de verre/epoxy.

Malgré les écarts types importants obtenus avec la méthode du plot et celle de la microgoutte, nous avons pu observer avec l'ajout de nanoparticules de silice dans les revêtements PEI et PAI une tendance à l'amélioration de 8 à 12% en moyenne avec le test du plot et de 11 à 15% avec le test de la microgoutte. Etant donné que l'ajout de nanoparticules n'a montré aucune incidence sur les mesures d'angles de contact, aussi bien avec les liquides modèles à température ambiante qu'avec le PA 6-6 fondu, nous pouvons envisager que l'amélioration observée est purement due à un effet « topographique » et mécanique des nanoparticules. L'augmentation de la rugosité de surface des revêtements PEI et PAI relevée aussi bien par AFM que par profilométrie confirme cette hypothèse. Cet effet permettrait donc, comme suggéré par Karger-Kocsis *et al.* [18], d'augmenter la rugosité et probablement le module local, les nanoparticules agissant comme renforts et faisant obstacle à la propagation de fracture.

### III.5. Conclusion

Nous avons pu observer dans cette partie, l'influence de l'addition de nanoparticules de silice à 1% en masse d'extrait sec dans les ensimages PEI et PAI, sur les propriétés de surface des revêtements ainsi que sur les propriétés interfaciales des systèmes verre/PA 6-6. Des agrégats de nanoparticules de quelques dizaines à plusieurs centaines de microns ont pu être identifiés par AFM à la surface des revêtements, engendrant une rugosité plus élevée. Ces mêmes revêtements, avec ou sans ajout de nanoparticules, ne montrant aucune différence significative lors des mesures d'angles de contact par l'eau et le diiodométhane ainsi que par le PA 6-6 fondu, nous avons pu en déduire que les effets d'amélioration des propriétés interfaciales mesurés aussi bien par le test du plot (+ 8-12%) que par la microgoutte (+ 11-15%) doivent être purement dus à l'augmentation de la rugosité de surface. Néanmoins, il est important de préciser qu'étant donné les écarts types importants relevés sur nos mesures, ces résultats ne restent que des tendances. Pour confirmer ces tendances il serait nécessaire d'augmenter le nombre d'échantillons testés. Un intérêt complémentaire de l'utilisation de ce type de nanocharges minérales pourrait potentiellement être une meilleure tenue des filaments à l'abrasion, et donc une amélioration de leur tissabilité. Plusieurs perspectives pourraient être intéressantes par la suite, telles que le contrôle de la qualité de la dispersion et de la taille des agrégats, l'utilisation de silice modifiée en surface (avec des agents de couplage notamment), ou encore l'ajout d'alcoxysilanes dans les formulations.

## IV. Mise en place d'un test mécanique de type DCB en mode I

### IV.1. Introduction

Lors de la réalisation de ces travaux, nous avons dans un premier temps opté pour la mise en place de deux tests mécaniques permettant d'identifier des solutions d'amélioration des propriétés d'adhésion de l'interphase verre/PA 6-6. D'une part, le test du plot (ou *pull-off*), qui est habituellement utilisé pour quantifier l'adhérence entre un substrat et un revêtement (adhésif, vernis, peinture...), a ici été utilisé comme un test modèle à partir de plaques de verre et adapté de la norme ISO 4624 [23]. Ce test, relativement simple à mettre en œuvre, nous a permis d'évaluer l'adhérence verre/PA 6-6 et de détecter ainsi l'intérêt potentiel de certaines solutions de revêtement du verre en vue d'améliorer l'interface. D'autre part, le test de la microgoutte (ou *pull-out*), classiquement employé dans l'industrie des composites, permet d'évaluer à l'échelle microscopique l'adhérence entre un monofilament et une matrice. Ce test a permis de vérifier si les solutions potentielles d'amélioration de l'interface verre/PA 6-6, détectées à l'aide du test du plot, s'avéraient efficaces sur un modèle plus proche du composite réel.

Ces tests donnent respectivement accès à une estimation de la contrainte d'arrachement, lors d'une sollicitation normale, d'un revêtement appliqué sur un substrat (test du plot) et à la valeur de la force d'adhésion en cisaillement (mode II) de l'interface fibre/matrice à l'échelle microscopique (test de la microgoutte). Nous avons choisi de compléter ces essais mécaniques en adaptant un autre type de test à notre système verre/PA 6-6 : le test de double poutre encastrée ou DCB (« double cantilever beam ») en mode I, donnant accès à l'énergie de rupture interlaminaire ( $G_{IC}$ ) lors de l'amorçage ainsi que pendant la propagation de la rupture (fissure). Ce type de test est couramment utilisé pour l'étude des adhésifs structuraux (DCB et « tapered » DCB). Son avantage est qu'il donne accès à une propriété mécanique différente des deux tests précédents. En effet, le  $G_{IC}$  renseigne sur la ténacité de l'interphase, or les deux tests précédents renseignaient sur sa force. Une bonne interphase nécessiterait de maximiser à la fois la force et la ténacité, or ces paramètres sont antagonistes [25,26]. Ainsi, l'amélioration des interactions chimiques ou de l'interpénétration augmenterait la force de l'interphase, tandis qu'une interphase avec une force moins élevée permettrait de dévier une fissure, améliorant alors la ténacité.

Le test de DCB en mode I est un test normé [27], qui est, dans le domaine des matériaux composites, le plus souvent utilisé sur des collages de stratifiés renforcés de manière unidirectionnelle. Cependant, avant d'être adapté aux matériaux composites, ce test a dans un premier temps été développé pour mesurer l'adhérence entre deux substrats, non composites, collés à l'aide d'un adhésif [28] ; méthode basée sur la mécanique linéaire de la rupture en mode I. Nous avons donc choisi dans cette étude d'utiliser des plaques de verre

comme substrats et le PA 6-6 comme adhésif, afin de développer un test modèle permettant d'obtenir des résultats suivant une sollicitation mécanique mieux contrôlée que le test du plot d'un point de vue mécanique.

Nous avons, dans le cadre de ce travail, adapté le test de DCB en mode I à notre problématique de compréhension de l'adhérence verre/PA 6-6, en réalisant des substrats de verre et des mors de traction adaptés, en développant une méthode de collage des substrats par le PA 6-6, ainsi qu'en calculant une courbe de calibration adaptée à notre modèle, tout ceci afin de différencier les résultats d'énergie ( $G_{IC}$ ) obtenus en fonction des différents revêtements appliqués sur les substrats de verre.

## IV.2. Méthodologie et systèmes étudiés

### IV.2.1. Systèmes

Nous avons choisi de travailler avec le même type de verre que lors de la réalisation des tests du plot, c'est-à-dire un verre sodocalcique (A). La norme du test DCB en mode I suggère une largeur d'éprouvette de 20 mm ainsi qu'une longueur minimale de 125 mm. Aussi, des éprouvettes prenant en compte ces dimensions ont été usinées, selon le schéma présenté sur la Figure 77 :

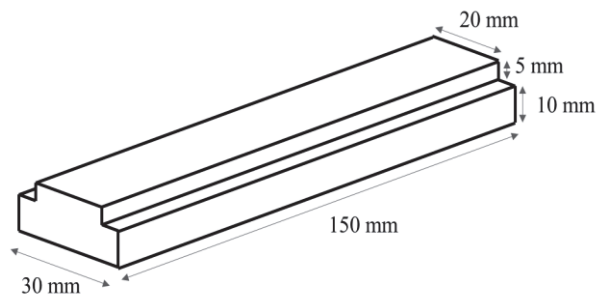


Figure 77 - Schéma d'une face d'éprouvette DCB

La géométrie de l'éprouvette a été définie afin d'avoir une résistance suffisante lors de la traction. Les bords ont tous été chanfreinés afin de minimiser la concentration des contraintes et de réduire les effets de bords lors du collage.

Les solutions d'agents filmogènes utilisées pour modifier la surface des substrats de verre sont identiques à celles déjà présentées dans ce chapitre (II.2). Ainsi, les produits cPA, PEI et PAI ont été choisis, ceux-ci étant dilués jusqu'à atteindre un extrait sec de 5% avant utilisation. Les nanoparticules de silice pyrogénée utilisées ici sont identiques à celles présentées dans la partie précédente (III.2) et n'ont été ajoutées qu'à la formulation PEI, avec la même méthodologie que présentée précédemment. Des essais ont aussi été réalisés avec un des agents de couplages utilisés dans le Chapitre IV : le (3-Glycidyloxypropyl)triméthoxysilane (G).

#### **IV.2.2. Méthode de revêtement des substrats de verre**

Les éprouvettes DCB ont dans un premier temps été nettoyées et activées selon la méthode développée dans cette thèse (Chapitre II - II.1.2.). Les éprouvettes de référence préparées selon cette méthode seront nommées E-ref.

La solution aqueuse d'agent de couplage G a été préparée selon la méthode présentée dans le Chapitre IV (II.2.). Les éprouvettes de DCB ont ensuite été immergées puis traitées thermiquement à 150°C tel que décrit dans le Chapitre IV. Ces éprouvettes seront appelées E-G 150.

Les solutions d'agents filmogènes, avec et sans ajout de silice, ont été préparées suivant la même méthode que dans ce chapitre (III.2). Les substrats ont ici aussi été traités par immersion dans les solutions puis ont subi les protocoles de traitements thermiques adaptés à chaque agent filmogène. Ces éprouvettes seront dénommées E-X5, X désignant l'agent filmogène et 5 correspondant au pourcentage d'extrait sec des agents filmogènes. Dans le cas d'ajout de nanoparticules de silice dans la solution les éprouvettes seront nommées E-X5+S.

#### **IV.2.3. Méthode de réalisation des assemblages**

Différentes méthodes d'assemblage des éprouvettes ont été testées lors de ces travaux, provoquant parfois des inhomogénéités de collage ou l'apparition de bulles dans le film de PA 6-6. La méthode retenue est celle présentée de façon détaillée dans le Chapitre II (III.2.3.) et rappelée brièvement ici. Deux éprouvettes préalablement traitées sont préchauffées puis superposées avec, entre elles, un insert en téflon à chaque extrémité ainsi qu'une quantité suffisante de PA 6-6 pour pouvoir recouvrir la surface de collage souhaitée. L'assemblage est alors introduit dans une étuve à 280°C sous vide et recouvert d'une masse de 5 kg, ceci afin de fondre le PA 6-6 et de ne pas avoir de bulles entre les éprouvettes. Après 10 min, l'assemblage est sorti de l'étuve puis refroidi, tandis que l'excès de PA 6-6 ayant coulé est retiré. Un schéma de l'assemblage ainsi qu'une photo du montage de traction sont présentés sur la Figure 78.



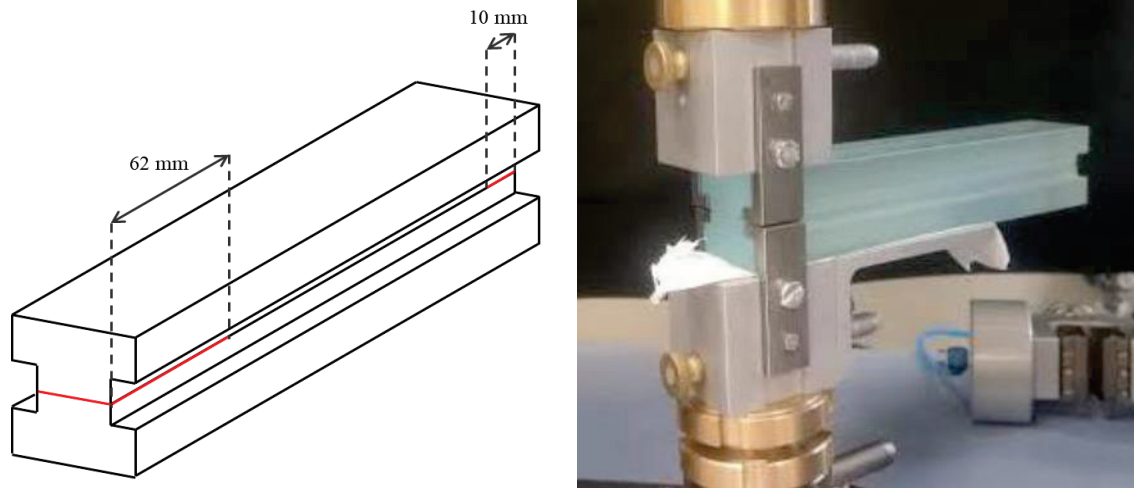


Figure 78 - Schéma d'assemblage d'une éprouvette DCB, avec les emplacements des inserts en téflon à chaque extrémité et photo du montage de traction

#### IV.2.4. Méthode d'analyse des éprouvettes

La méthode d'analyse des éprouvettes a été présentée de manière détaillée dans le Chapitre II (III.2.3.). Nous avons essayé par plusieurs moyens de suivre et mesurer l'avancement de la propagation de fissure 'a' lors de la sollicitation en mode I des éprouvettes, cependant, la rigidité des plaques de verre étant trop importante, ce paramètre n'a pu être mesuré. Ainsi, comme précisé dans le Chapitre II, une courbe de calibration a été réalisée, en utilisant plusieurs éprouvettes E-ref, avec des longueurs de pré-fissure 'a<sub>0</sub>' différentes. Cette courbe de calibration a permis pour chacune des mesures suivantes d'évaluer à tout moment de la traction des éprouvettes, la valeur de la longueur de propagation de fissure 'a' pour toute valeur de complaisance 'C' observée et donc d'évaluer la valeur de dC/da dans la formule de l'énergie de rupture G<sub>IC</sub> proposée dans l'équation 6 du Chapitre II.

Comme décrit dans le Chapitre II, la courbe de calibration obtenue peut être modélisée par une équation du second degré:

$$C = 3,85 \cdot 10^{-4} a^2 - 1,99 \cdot 10^{-5} a + 4,99 \cdot 10^{-7} \quad (\text{Équation 11})$$

Nous avons donc, pour chaque éprouvette, calculé la valeur de G<sub>IC</sub> à tout instant (t) à partir de l'amorçage de la fissure jusqu'à la fin de sa propagation, selon l'équation suivante :

$$G_{IC}(t) = \frac{P(t)^2}{2B} \times (2 \times 3,85 \cdot 10^{-4} \times a(t) - 1,99 \cdot 10^{-5}) \quad (\text{Équation 12})$$

Ainsi, dans cette équation, P(t) correspond à la charge mesurée par la cellule de traction à l'instant 't', B est la largeur de l'éprouvette et a(t) est la longueur de propagation de fissure évaluée grâce à la courbe de calibration à partir de la complaisance 'C' mesurée à l'instant 't'.

Une analyse plus fine des essais permet d'identifier l'énergie liée à l'amorçage ainsi que son évolution lors de la propagation.

### IV.3. Résultats

#### IV.3.1. Etude des résultats de DCB

Deux exemples de courbes de traction obtenues avec des éprouvettes de référence E-ref, montrant la charge mesurée en fonction du déplacement des mors, sont présentés sur la Figure 79.

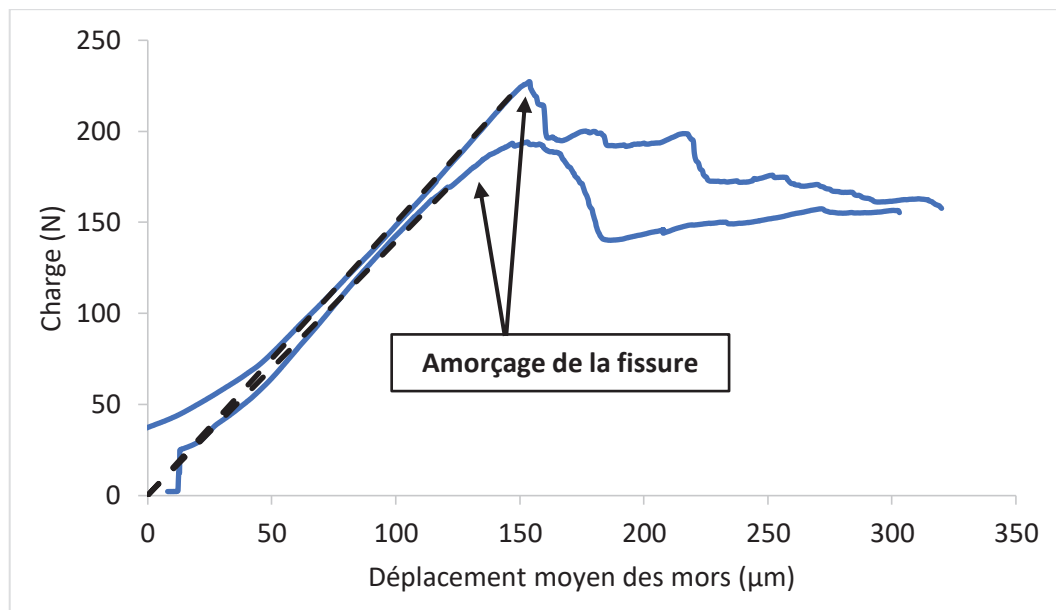


Figure 79 - Exemples de courbes de traction obtenues avec deux éprouvettes E-ref

Ces courbes sont tracées de façon à ce que la tangente à la pente de chargement passe par l'origine (droites en pointillés sur la figure). L'amorçage de la fissure est constaté à partir du moment où la courbe de chargement se dissocie de la droite en pointillés. Une fois la fissure amorcée, la courbe de calibration établie précédemment permet pour toute valeur de déplacement  $\delta$  de calculer la valeur de  $G_{IC}$  durant la propagation de la fissure. Deux exemples de courbes de  $G_{IC}$ , obtenues à partir des courbes de traction réalisées sur les éprouvettes E-ref, sont présentés sur la Figure 80.

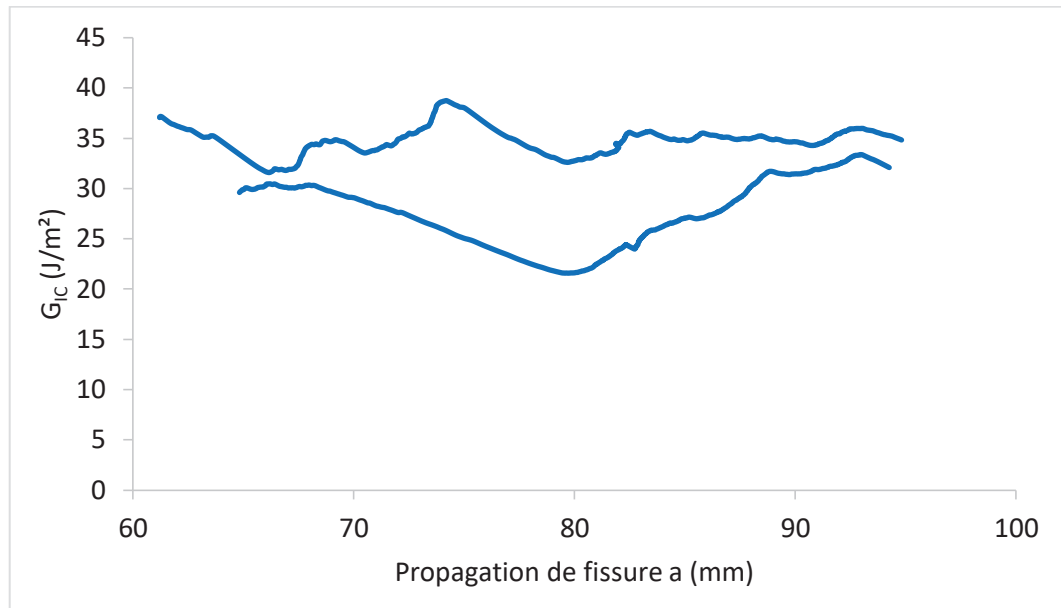


Figure 80 - Courbes de  $G_{IC}$  sur les éprouvettes E-ref lors de la propagation de fissure

Il est ainsi possible, en moyennant les valeurs de  $G_{IC}$  entre l'amorçage et la fin de la propagation de fissure (défini par l'ouverture totale de l'assemblage ou la rupture d'une de ses parties), d'obtenir une valeur qui sera appelée ici  $G_{IC}(\text{moy})$  pour chacun des revêtements déposés sur les éprouvettes de DCB.

Les mesures ont pu être réalisées sur différents systèmes, les éprouvettes de références, le greffage de l'alcoxysilane G, les revêtements cPA, PEI et PAI ainsi que sur l'ajout de silice dans le PEI. Les résultats des calculs de  $G_{IC}$  durant la propagation de fissure des éprouvettes sont présentés sur la Figure 81.

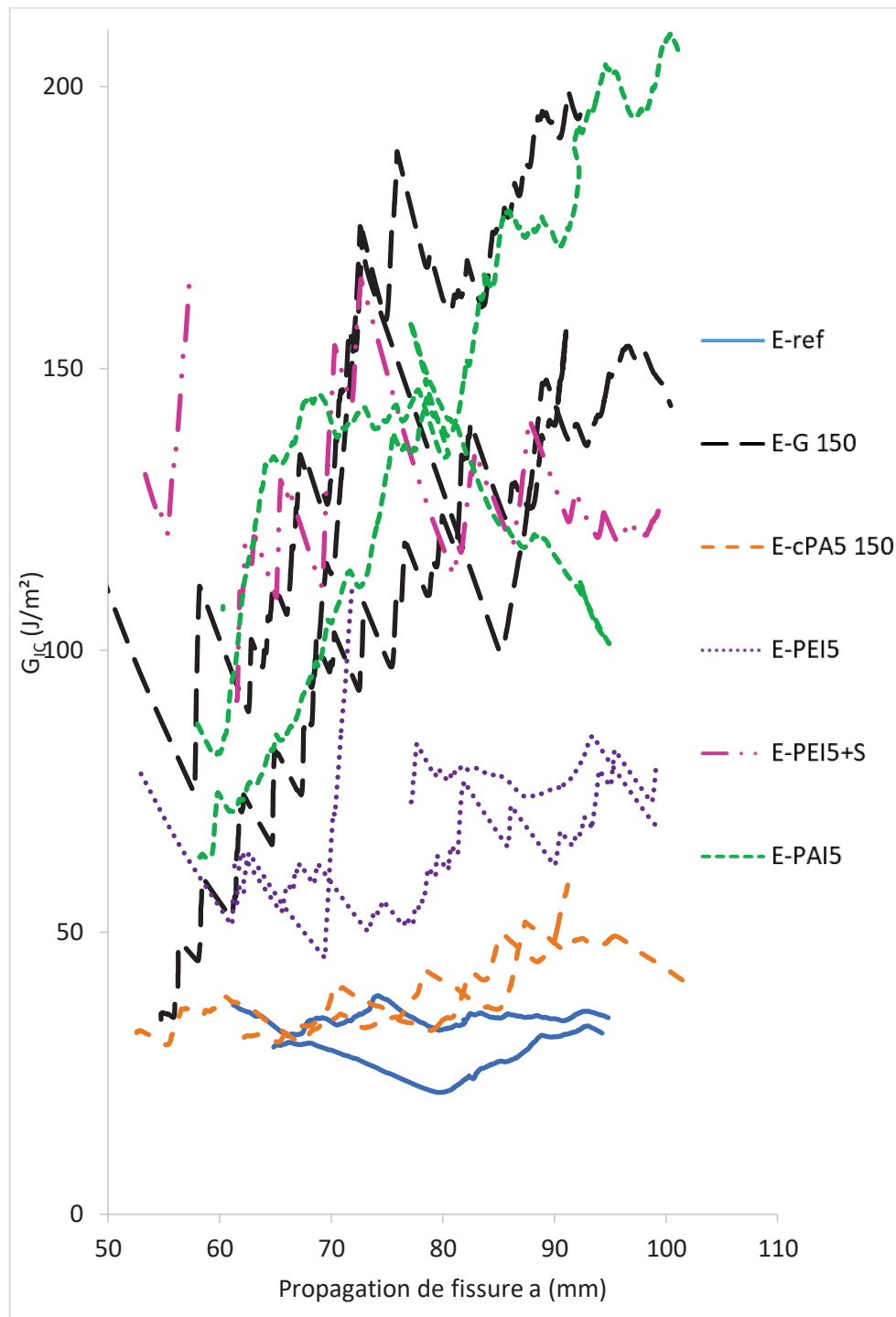


Figure 81 - Courbes de valeurs de  $G_{IC}$  calculées pendant la propagation de fissure des éprouvettes DCB

Les résultats reportés sur cette figure permettent d'observer que tous les traitements de surface du verre fournissent des résultats d'adhérence plus élevés que le verre de référence. De plus, des tendances semblent être observées avec des résultats de  $G_{IC}$  croissants dans l'ordre suivant : E-cPA5 150 < E-PEI5 < E-PAI5  $\approx$  E-G 150  $\approx$  E-PEI5+S. Il est aussi intéressant de remarquer que E-ref, ainsi que les revêtements procurant une faible valeur de  $G_{IC}$  en moyenne telles que cPA ou PEI, montrent une évolution de la valeur de  $G_{IC}$  relativement stable avec la propagation de fissure. A l'inverse, des revêtements tels que le greffage de G

ou le PAI montrent une forte croissance de  $G_{IC}$  avec l'avancement de la fissure, ce qui engendrera des valeurs de  $G_{IC}(\text{moy})$  ayant une forte incertitude. Ces courbes permettent donc de faire un calcul du  $G_{IC}(\text{moy})$  pour chacun des systèmes (Figure 82).

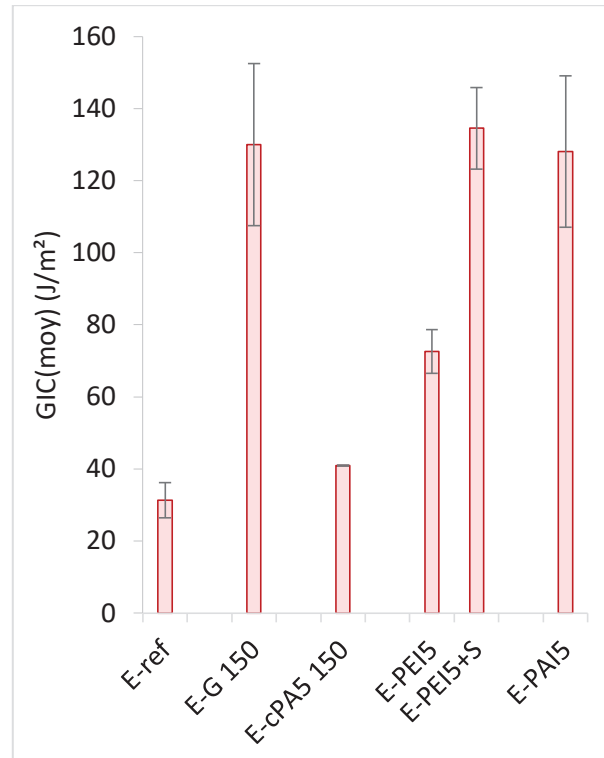


Figure 82 - Résultats de  $G_{IC}(\text{moy})$  obtenus avec les différents systèmes

Ces résultats permettent de remarquer une nette amélioration (+ 315%) de l'adhérence avec le greffage de G sur la surface de verre. Les éprouvettes préparées avec la dispersion cPA présentent une très légère amélioration, de l'ordre de 30% environ. Le revêtement PAI se situe dans la gamme de résultats du greffage de l'alcoxysilane G puisque l'amélioration est en moyenne de 310%. Enfin le PEI, sans ajout de nanoparticules, améliore la valeur de  $G_{IC}$  d'environ 130% alors que l'ajout de nanoparticules de silice l'augmente de 330% en moyenne.

L'amélioration relevée avec le greffage de l'alcoxysilane G peut être expliquée par une affinité voire une réactivité chimique entre la matrice PA 6-6 et le verre fonctionnalisé, effet déjà observé dans le chapitre IV (III.2.), impliquant une hausse de la résistance entre les matériaux, sollicités en mode I et à l'échelle de substrats modèles.

L'utilisation du PEI et du PAI s'avère intéressante puisque l'on constate un résultat plus de deux fois supérieur à la référence avec le premier et jusqu'à quatre fois supérieur avec le second. L'ajout de nanoparticules dans la solution de PEI permet dans ce cas de doubler le résultat par rapport au revêtement sans silice, effet attribué à l'augmentation de la rugosité de surface apportée par les particules.

D'après une information fournie par Solvay, le PA 6-6 sec et non modifié possède une valeur de GIC d'environ 2800 J/m<sup>2</sup>, indiquant que les valeurs mesurées ici (entre 30 et 140 J/m<sup>2</sup>) correspondent bien à une fracture ayant lieu dans la zone interfaciale.

#### IV.3.2. Comparaison avec les résultats de pull-off et pull-out

Nous avons choisi de comparer les résultats obtenus par le test DCB avec ceux des tests du plot et de la microgoutte réalisés sur les mêmes systèmes, en normalisant les résultats par rapport à leurs références respectives (c'est-à-dire en réalisant le rapport du résultat obtenu / le résultat du même test sur verre de référence). Ces résultats sont présentés sur la Figure 83.

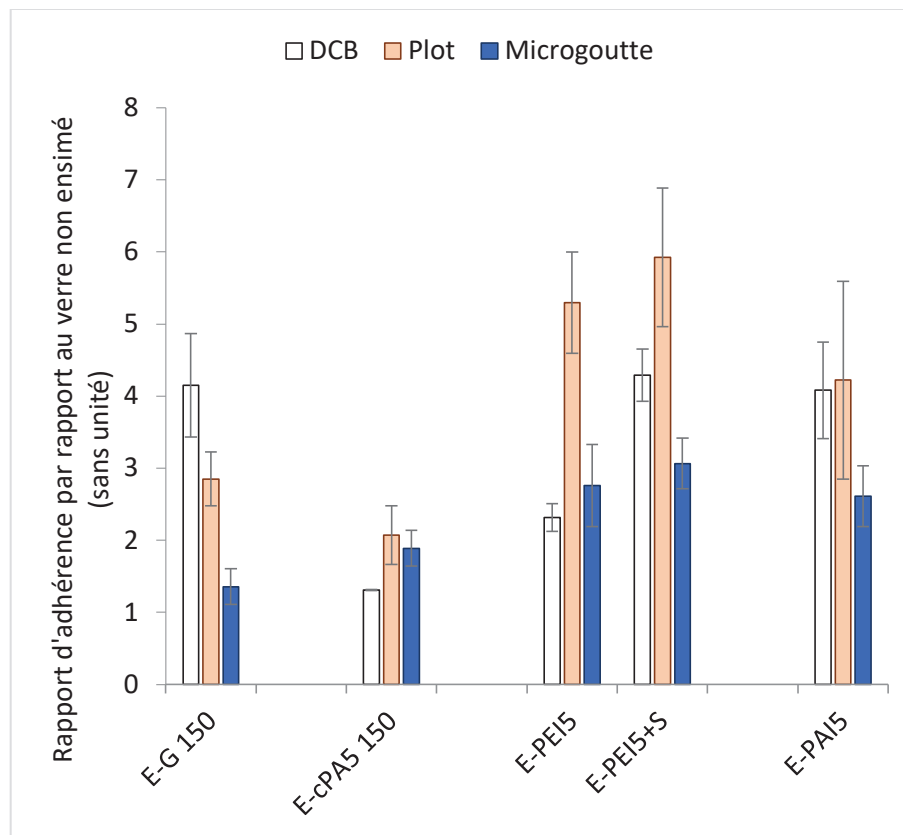


Figure 83 - Comparatifs entre les résultats obtenus avec les tests de DCB, de plot et de microgoutte

On peut immédiatement constater que même s'il n'existe pas de lien flagrant entre ces résultats, ce qui est justifiable par le fait que chacun des tests n'analyse pas l'adhérence de la même manière ni selon les mêmes critères, toutes les formulations identifiées au fil de cette étude comme potentiellement intéressantes se révèlent avoir des propriétés d'adhérence supérieures à celle du verre seul, et ce par les trois tests proposés. Le test du plot conduit quasi systématiquement aux gains les plus élevés, tandis que le test de microgoutte est souvent le plus pénalisant en termes d'amélioration de l'adhérence. On peut avancer en faveur du test de DCB qu'il apporte une information différente (ténacité) et complémentaire aux deux autres tests préalablement étudiés. En effet, dans une pièce

composite stratifiée, l'endommagement relève de processus multiples. On pourra par exemple observer un amorçage en mode I, et une propagation en mode II (délaminage).

Comme présenté dans l'introduction de cette partie, les paramètres mesurés par les tests du plot et de la microgoutte d'une part (force d'adhésion) et par le test de DCB en mode I d'autre part (ténacité) sont généralement antagonistes. En représentant les résultats de force d'adhésion obtenus, par le test du plot et celui de la microgoutte, en fonction de la ténacité (test DCB) selon le même modèle que celui proposé par Wu *et al.* [25], nous obtenons un graphique permettant de mieux visualiser les différentes incidences. On peut remarquer que l'utilisation du PEI permet d'améliorer la force de l'interphase mais assez peu sa ténacité, tandis que le greffage de G augmente fortement sa ténacité mais assez peu sa force d'adhésion. L'agent filmogène PAI semble lui présenter le meilleur compromis en améliorant les deux paramètres. On constate que l'ajout de nanoparticules de silice dans le PEI a joué fortement sur la ténacité et très peu sur la force. L'objectif avec ce type de graphique serait de pouvoir tracer une droite idéale, alliant équilibre entre force et ténacité de l'interface, tout en cherchant à maximiser simultanément ces deux valeurs.

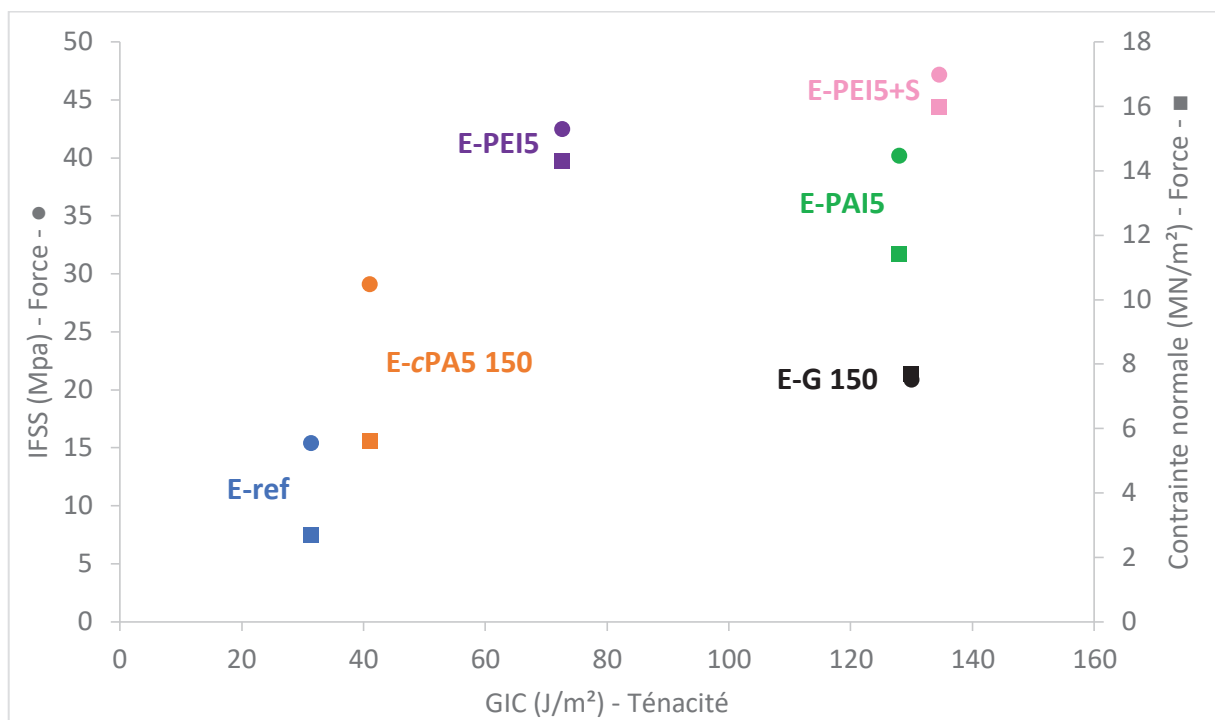


Figure 84 - Étude des résultats de force d'adhésion obtenus par les tests du plot et de la microgoutte en fonction de la ténacité évaluée par le test de DCB en mode I

#### IV.4. Conclusion

L'adaptation du test de DCB à un système modèle verre/PA 6-6 a permis d'une part de mettre au point une technique fournissant des résultats complémentaires à ceux obtenus par les tests du plot et de la microgoutte et d'autre part de confirmer l'intérêt porté pour certaines méthodes d'amélioration des propriétés interfaciales entre le verre et le PA 6-6

identifiées dans les parties précédentes. En effet, grâce à ce test, nous avons pu non seulement confirmer l'amélioration apportée par l'utilisation d'agents de couplage, d'agents filmogènes thermostables de type PEI et PAI, ou encore l'ajout de nanoparticules de silice dans les formulations d'ensimage, mais nous avons surtout pu mettre en avant la grandeur (force / ténacité) impactée par les différents paramètres. Il serait cependant nécessaire ici pour améliorer les évaluations de réaliser les essais sur un plus grand nombre d'éprouvettes, voire d'optimiser le test en ajustant les dimensions des éprouvettes ou du collage par exemple. L'utilisation de silice traitée en surface par un agent de couplage peut également s'avérer intéressante. Malheureusement cela n'a pas pu être le cas ici car la mise au point d'une méthode permettant d'obtenir des assemblages de bonne qualité et des résultats reproductibles a nécessité un temps conséquent et nous a limités dans le nombre d'essais réalisés.



## **V. Conclusion**

L'objet de ce chapitre était dans un premier temps d'évaluer l'influence de deux nouvelles voies d'amélioration des ensimages : l'utilisation d'agents filmogènes thermostables et l'ajout de nanoparticules dans les formulations d'ensimages. Deux agents filmogènes thermostables (PEI et PAI) ont été étudiés, démontrant une amélioration des propriétés interfaciales, sans utilisation d'agent de couplage, aussi bien avec le test du plot que celui de microgoutte. Cette amélioration s'est montrée en lien avec la mouillabilité de la surface par la matrice PA 6-6. Aussi, le PEI présentant une  $T_g$  inférieure à la température de mise en œuvre du PA 6-6 alors que la  $T_g$  du PAI est supérieure à 300°C implique que le PEI permettrait une interpénétration facilitée des chaînes de la matrice par rapport au PAI, apportant ainsi de meilleurs résultats de résistance interfaciale. D'autre part, l'ajout de nanoparticules dans les revêtements PAI et PEI a montré des tendances d'amélioration des propriétés interfaciales aussi bien par le test du plot (+ 8-12%) que par la microgoutte (+ 11-15%). En effet, les agrégats de nanoparticules ont pu être identifiés par AFM et MEB, provoquant une augmentation de la rugosité de surface. D'autre part, les mesures d'énergie de surface et de mouillabilité par le PA 6-6 fondu n'ayant montré que de très faibles différences entre les revêtements avec ou sans nanoparticules de silice, nous avons pu en conclure que l'amélioration des propriétés interfaciales doit être dû à l'augmentation de la rugosité de surface. Il pourrait aussi être intéressant de faire varier la taille des agrégats de nanoparticules, d'utiliser de la silice greffée en surface, ou encore d'ajouter un agent de couplage aux formulations pour étudier leur comportement vis-à-vis de ces paramètres.

Dans un second temps, nous avons cherché à obtenir une évaluation en mode I de la cohésion interfaciale en adaptant le test de DCB à notre problématique afin d'apporter des résultats complémentaires à ceux obtenus par les tests du plot et de la microgoutte, et notamment une mesure de l'énergie de rupture interfaciale ( $G_{IC}$ ) à l'amorçage et lors de la propagation de fissure. Les résultats confirment l'intérêt pour l'utilisation d'agents de couplage, d'agents filmogènes thermostables ou encore pour l'ajout de nanoparticules de silice dans les solutions d'ensimage. L'augmentation du nombre de mesures, voire l'amélioration de la méthode seront par la suite nécessaires afin d'approfondir les résultats obtenus.

## Références

---

- [1] P. Gao, K.B. Su, Y.L. Ward, L.T. Weng, Effects of chemical composition and thermal stability of finishes on the compatibility between glass fiber and high melting temperature thermoplastics, *Polym. Compos.* 21 (2000) 312–321.
- [2] R.E. Allred, S.P. Wesson, E.E. Shin, L. Inghram, L. McCorkle, D. Papadopoulos, D. Wheeler, J.K. Sutter, The influence of sizings on the durability of high-temperature polymer composites, *High Perform. Polym.* 15 (2003) 395–419.
- [3] D.J. Ireland, J.G. Nel, R.G. Keske, Aqueous-based polyamide-amic acid compositions, US6479581 B1, 2002.
- [4] C. Ozkan, N. Gamze Karsli, A. Aytac, V. Deniz, Short carbon fiber reinforced polycarbonate composites: Effects of different sizing materials, *Composites Part B: Engineering.* 62 (2014) 230–235.
- [5] H. Yuan, S. Zhang, C. Lu, S. He, F. An, Improved interfacial adhesion in carbon fiber/polyether sulfone composites through an organic solvent-free polyamic acid sizing, *Applied Surface Science.* 279 (2013) 279–284.
- [6] W.B. Liu, S. Zhang, L.F. Hao, W.C. Jiao, F. Yang, X.F. Li, R.G. Wang, Properties of carbon fiber sized with poly(phthalazinone ether ketone) resin, *Journal of Applied Polymer Science.* 128 (2012) 3702–3709.
- [7] I. Giraud, Élaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : influence sur le comportement mécanique des composites PEEK / fibres de carbone, Ph.D. Thesis, Université Toulouse 3, 2011.
- [8] I. Giraud, S. Franceschi-Messant, E. Perez, C. Lacabanne, E. Dantras, Preparation of aqueous dispersion of thermoplastic sizing agent for carbon fiber by emulsion/solvent evaporation, *Applied Surface Science.* 266 (2013) 94–99.
- [9] J.M. Bergerat, I. Giraud, E. Dantras, E. Perez, C. Lacabanne, Novel stable aqueous dispersions of high performance thermoplastic polymer nanoparticles and their uses as film generating agents, US 2011/0300381 A1, 2011.
- [10] J.L. Thomason, *Glass Fibre Sizings: A review of the scientific literature*, James Thomason, Glasgow, UK, 2015.
- [11] B.K. Chen, C.T. Su, M.C. Tseng, S.Y. Tsay, Preparation of polyetherimide nanocomposites with improved thermal, mechanical and dielectric properties, *Polym. Bull.* 57 (2006) 671–681.
- [12] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747.
- [13] S. Wu, Calculation of interfacial tension in polymer systems, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia.* 34 (1971) 19–30.
- [14] K. Asfardjani, Y. Segui, Y. Aurelle, N. Abidine, Effect of Plasma Treatments on Wettability of Polysulfone and Polyetherimide, *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991) 271–281.

- [15] M. Kaba, N. Raklaoui, M.-F. Guimon, A. Mas, Improvement of the water selectivity of ULTEM poly(ether imide) pervaporation films by an allylamine-plasma-polymerized layer, *Journal of Applied Polymer Science*. 97 (2005) 2088–2096.
- [16] M. Dey, J.M. Deitzel, J.W. Gillespie Jr., S. Schweiger, Influence of sizing formulations on glass/epoxy interphase properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 63 (2014) 59–67.
- [17] N. Bernet, P.E. Bourban, J. a. E. Manson, On the characterization of wetting and adhesion in glass fiber-PA12 composites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 13 (2000) 434–450.
- [18] J. Karger-Kocsis, H. Mahmood, A. Pegoretti, Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites, *Progress in Materials Science*. 73 (2015) 1–43.
- [19] J. Chen, X.-R. Zhou, H.-Y. Ge, D.-Z. Wang, H.-S. Liu, S. Li, Preparation and Performance of Nano-SiO<sub>2</sub> Stabilized Pickering Emulsion Type Sizing Agent for Glass Fiber, *Polym. Compos.* 37 (2016) 334–341.
- [20] X. Gao, J.W. Gillespie Jr., R.E. Jensen, W. Li, B.Z. Haque, S.H. McKnight, Effect of fiber surface texture on the mechanical properties of glass fiber reinforced epoxy composite, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 74 (2015) 10–17.
- [21] J. Rausch, R.C. Zhuang, E. Maeder, Application of nanomaterials in sizings for glass fibre/polypropylene hybrid yarn spinning, *Materials Technology*. 24 (2009) 29–35.
- [22] Y. Yang, C.X. Lu, X.L. Su, G.P. Wu, X.K. Wang, Effect of nano-SiO<sub>2</sub> modified emulsion sizing on the interfacial adhesion of carbon fibers reinforced composites, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3601–3604.
- [23] ISO 4624:2016 - Paints and varnishes - Pull-off test for adhesion, (2016).
- [24] 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.
- [25] Q. Wu, R. Zhao, Q. Liu, T. Jiao, J. Zhu, F. Wang, Simultaneous improvement of interfacial strength and toughness between carbon fiber and epoxy by introducing amino functionalized ZrO<sub>2</sub> on fiber surface, *Materials & Design*. 149 (2018) 15–24.
- [26] W. Liu, S. Zhang, B. Li, F. Yang, W. Jiao, L. Hao, R. Wang, Improvement in interfacial shear strength and fracture toughness for carbon fiber reinforced epoxy composite by fiber sizing, *Polymer Composites*. 35 (2014) 482–488.
- [27] NF ISO 15024 - Composites plastiques renforcés de fibres - Détermination de la ténacité à la rupture interlaminaire en mode I, GIC, de matériaux composites à matrice polymère renforcés de fibres unidirectionnelles, (2002).
- [28] ISO 25217 Adhesives - Determination of the mode 1 adhesive fracture energy of structural adhesive joints using double cantilever beam and tapered double cantilever beam specimens, (2009).





# Conclusions et perspectives

---

Dans le contexte d'une utilisation de plus en plus répandue des polymères thermoplastiques, notamment pour leurs propriétés de recyclabilité, un obstacle majeur se dresse face à la conception de matériaux composites à matrices thermoplastiques : la maîtrise de l'interface entre le renfort et la matrice. Les ensimages, ayant pour rôle initial d'aider à la tissabilité du renfort, doivent dans un second temps promouvoir l'adhérence entre la fibre et la matrice afin d'optimiser les propriétés mécaniques du composite. Cependant, ces ensimages ont principalement été développés pour une utilisation avec des matrices thermodurcissables et ne sont pas adaptées aux matrices thermoplastiques, celles-ci ne présentant généralement aucune réactivité chimique et ayant des températures de mise en œuvre souvent élevées. Il devient donc nécessaire, dans l'optique du développement de matériaux composites thermoplastiques à hautes propriétés mécaniques, de trouver des solutions permettant d'améliorer les propriétés interfaciales de ces matériaux.

Ces travaux ont été menés en utilisant comme renfort la fibre de verre, car elle présente un rapport prix-performance très intéressant et est majoritairement utilisée dans la confection de matériaux composites. D'autre part, un polyamide 6-6 à basse viscosité a été sélectionné, présentant des propriétés mécaniques et thermiques adaptées pour le développement de matériaux de structure. Les ensimages étant des formulations complexes, constituées de nombreux composants, et dont assez peu d'informations sont disponibles dans la littérature, leur étude permettra de mieux comprendre les phénomènes aux interfaces. Nous avons choisi de focaliser nos travaux sur leurs deux principaux constituants: les agents filmogènes et les agents de couplage. Les agents de couplage ont été largement étudiés pour leurs propriétés de fonctionnalisation du verre. Leur comportement est assez bien connu et il est admis que ceux-ci ont tendance à créer un réseau tridimensionnel à la surface du verre, qui serait de moins en moins réticulé au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface. Ceci permettrait ainsi une interpénétration avec l'agent filmogène, qui est généralement constitué d'un oligomère ou d'un polymère ayant pour rôle d'interagir à la fois avec l'agent de couplage et avec la matrice afin d'optimiser l'interface. Nous avons choisi d'étudier certains paramètres liés à l'utilisation de ces composés (agents filmogènes et agents de couplage) et caractérisé les propriétés des revêtements déposés sur les substrats afin de mieux comprendre leur impact sur les propriétés mécaniques de l'assemblage avec la matrice PA 6-6. Ces propriétés mécaniques ont été étudiées à l'échelle du substrat modèle par la réalisation du test du plot sur des

plaques de verre et à l'échelle du monofilament de verre grâce au test de déchaussement de microgoutte.

Dans un premier temps, nous avons développé une méthode reproductible et viable industriellement, permettant d'éliminer la majorité de l'ensimage industriel des tissus de verre en la nettoyant et en maximisant son activation, afin d'y appliquer de nouveaux revêtements. Trois agents filmogènes, classiquement utilisés dans l'industrie, ont été sélectionnés. Un à base polyuréthane (PU), un copolymère polyamide (cPA) et un epoxy (Ep). Ces études ont permis de dégager un intérêt particulier pour cPA, qui présente la plus haute résistance thermique des trois agents filmogènes et qui a permis d'obtenir une importante amélioration des propriétés interfaciales (d'un facteur 3 avec le plot et d'un facteur 2 avec la microgoutte) comparativement au verre nettoyé et activé. L'analyse de surface des revêtements a permis d'identifier un phénomène de démouillage partiel du cPA sur le verre lors de son exposition à la température de mise en œuvre du PA 6-6, créant une rugosité de surface importante qui favoriserait l'adhérence entre l'agent filmogène et la matrice par un effet d'ancrage mécanique. Aussi, le fait que cPA soit dans un état liquide lors de la mise en œuvre du PA 6-6 et que leurs compositions chimiques soient proches favoriserait l'interpénétration entre ces deux espèces.

Dans un second temps, deux agents de couplage usuels ont été sélectionnés afin d'étudier leur influence sur les propriétés interfaciales des systèmes verre/PA 6-6, d'abord utilisés seuls, puis associés avec l'agent filmogène cPA, sur substrats modèles. Ces agents de couplages sont des alcoxysilanes fonctionnels, le (3-aminopropyl)triéthoxysilane (A) et le (3-glycidioxypropyl)triméthoxysilane (G). Deux températures de traitement thermique des alcoxysilanes ont été choisies : 110°C et 150°C. Les surfaces greffées ont montré des propriétés physico-chimiques proches quelle que soit la température, tandis que les propriétés mécaniques se sont montrées bien meilleures après le traitement à 150°C, soulignant l'importance de la température de traitement dans l'efficacité du greffage des alcoxysilanes. L'étude du revêtement cPA suite à un traitement à 150°C a quant à elle montré un démouillage partiel de la surface et la formation de domaines orientés spécifiques provoquant une rugosité de surface importante, tandis que le traitement à 110°C procurait un recouvrement homogène de la surface. Suite à l'association de cPA et des alcoxysilanes aucun phénomène de démouillage n'a été observé, montrant la migration des alcoxysilanes à la surface du verre, également confirmée par l'identification de cPA sur la surface extérieure des revêtements. Les propriétés mécaniques de l'association de cPA avec A et G ne se sont pas montrées intéressantes après un traitement à 110°C, confirmant également l'importance du greffage des alcoxysilanes sur le verre dans la tenue mécanique de l'interphase. Aussi, un effet de synergie très intéressant a été relevé avec l'association de cPA avec A, permettant l'obtention de meilleurs résultats qu'avec chacune des espèces utilisées séparément. L'utilisation d'agents de couplage à l'échelle du monofilament de verre a été étudiée, montrant une tendance à l'amélioration, moins marquée cependant qu'avec

les substrats modèles. Par la suite, l'augmentation du nombre d'essais mécaniques permettrait de confirmer cette tendance. La variation de la concentration des solutions en alcoxy-silanes et l'étude de l'épaisseur des réseaux alcoxy-silanes déposés sur les différents substrats pourrait permettre de mieux comprendre l'influence de ces paramètres. L'étude de la réduction de l'extrait sec de l'agent filmogène cPA a aussi été réalisée sur plaques de verres et monofilaments, montrant que les phénomènes de démouillage partiel et de formation de structures orientées ont toujours lieu. Même avec un extrait sec abaissé à 5%, cPA semble recouvrir totalement la surface de verre, procurant des propriétés mécaniques comparables, tandis que l'épaisseur du revêtement et sa rugosité ont diminué. Par la suite, une étude spécifique de l'influence de l'épaisseur de revêtement sur les propriétés mécaniques de l'interphase, par la variation de l'extrait sec dans une gamme plus large, pourrait apporter plus d'informations concernant ce phénomène. De plus, la transposition sur monofilament de verre des travaux sur l'association de cPA et des alcoxy-silanes serait intéressante.

Dans la dernière partie, deux nouvelles voies d'amélioration des ensimages ont été étudiées. D'une part, l'utilisation d'agents filmogènes à haute résistance thermique de type polyétherimide (PEI) et polyamideimide (PAI), démontrant une amélioration des propriétés interfaciales aussi bien par le test du plot que celui de la microgoutte, comparativement aux résultats obtenus avec cPA. Un lien entre l'amélioration de la mouillabilité des surfaces ensimées par la matrice PA 6-6 et celle des performances mécaniques a été relevé. Aussi, le résultat plus élevé avec PEI que PAI pourrait être expliqué par le fait que PEI présente une  $T_g$  inférieure à la température de mise en œuvre du PA 6-6, tandis que celle du PAI est située bien au-delà des 300°C, permettant une meilleure interpénétration entre les chaînes de l'agent filmogène PEI et celles de la matrice. Par la suite, la caractérisation des propriétés micromécaniques et thermomécaniques des films de PEI et PAI pourrait apporter des informations intéressantes. D'autre part, l'ajout de nanoparticules de silice dans les agents filmogènes a montré d'intéressantes tendances d'amélioration des propriétés interfaciales tout en ne modifiant pas les propriétés d'énergie de surface et de mouillabilité par le PA 6-6 fondu des revêtements. Les agrégats de nanoparticules ont pu être identifiés en surface des revêtements, montrant que les tendances observées seraient dues à un effet d'augmentation de la rugosité de surface. Lors de travaux ultérieurs il serait intéressant de jouer sur la qualité de la dispersion de la silice (taille des agrégats) ainsi que sur la quantité de silice ajoutée pour observer leur possible influence. Enfin, l'utilisation de silice greffée en surface par un agent de couplage et l'ajout d'un agent de couplage aux formulations d'agents filmogènes thermostables pourraient aussi être envisagés.

Finalement une adaptation du test de DCB en mode I à notre système verre/PA 6-6 a été réalisée, permettant d'accéder à l'énergie de rupture interfaciale ( $G_{IC}$ ) à l'amorçage ainsi que lors de la propagation d'une fissure dans l'interphase entre le verre et la matrice. Ces résultats correspondent à une estimation de la ténacité de l'interphase et sont



## *Conclusions et perspectives*

complémentaires aux résultats d'adhésion obtenus par les tests du plot et de microgoutte. Par cette méthode, nous avons pu confirmer l'intérêt de l'utilisation d'agents de couplage, des agents filmogènes thermostables PEI et PAI, ainsi que de l'ajout de nanoparticules dans les ensimages. D'autre part, ces résultats nous ont permis, en comparaison avec ceux obtenus par le plot et la microgoutte, d'identifier la grandeur (force/ténacité) impactée par la modification des revêtements. Ici également, l'augmentation du nombre de mesures permettrait dans de futurs travaux de confirmer les tendances observées et d'étendre la méthode à l'étude d'autres solutions d'ensimage, voire à d'autres systèmes.

L'observation de l'interpénétration entre les agents filmogènes et la matrice par différentes techniques (microscopie et spectroscopie par exemple) pourraient s'avérer intéressantes lors d'études ultérieures, de même que l'utilisation, comme agent filmogène, d'oligomères de polyamides de différentes longueurs de chaînes, en comparaison avec l'agent cPA.