



HAL
open science

Étude et développement d'une interface fibre-matrice spécifique dans les composites à matrice thermoplastique renforcés en fibres de verre continues

Sarra Limaiem

► **To cite this version:**

Sarra Limaiem. Étude et développement d'une interface fibre-matrice spécifique dans les composites à matrice thermoplastique renforcés en fibres de verre continues. Matériaux. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2016. Français. NNT : 2016MULH8553 . tel-02918139

HAL Id: tel-02918139

<https://theses.hal.science/tel-02918139>

Submitted on 20 Aug 2020

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

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

UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES (ED 222)

THÈSE

Étude et développement d'une interface fibre-matrice spécifique dans les composites à matrice thermoplastique renforcés en fibres de verre continues

Présentée pour obtenir le grade de DOCTEUR en CHIMIE DES MATÉRIAUX
de L'Université de Haute Alsace

par

Sarra LIMAIEM

Soutenue le
29 mars 2016

Devant le jury composé de :

Pr. J-F. Brillhac	Président
Pr. I. Royaud	Rapporteur
Pr. J-F. Pilard	Rapporteur
Mr. O. Laude	Examineur
Dr. B. Dufour	Examineur
Pr. M. Brogly	Directeur de thèse
Pr. S. Bistac	Co-directrice de thèse

Unité de Recherche :
Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (EA 4567)

Directeur(s) de thèse :
Pr. M. Brogly, Pr. S. Bistac

*« Savoir n'est pas suffisant, nous devons appliquer,
Être prêt n'est pas assez, nous devons agir »*

- Léonard De Vinci -

À mes Parents,
À mes Frères & Sœurs,

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Maurice Brogly, d'avoir accepté de superviser ce travail de thèse en compagnie de ma co-directrice de thèse, Sophie Bistac, au sein du laboratoire LPIM. Je les remercie tous les deux pour tout le savoir qu'ils m'ont apportée tout au long de ces années de travail, tout le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer malgré leurs diverses occupations, à discuter des résultats, à proposer des solutions, à me guider et à me faire évoluer en tant que scientifique. Je les remercie également pour tous leurs conseils avisés, leur soutien et leurs encouragements. Ces années de travail avec eux m'ont beaucoup enrichie, que ce soit sur le plan professionnel que personnel.

Mes remerciements vont également vers mon chef, monsieur Olivier Laude, qui m'a fait confiance pour mener à bien ce travail. Merci d'avoir toujours répondu présent dans les moments les plus délicats, de m'avoir écoutée, conseillée, soutenue, encouragée, et poussée à faire de mon mieux.

Je tiens également à remercier mes encadrants au sein du Centre de recherche Hutchinson, tout d'abord Cristina Gonzalez-Bayon, qui m'a particulièrement aidée à trouver mes bases dès le départ et qui a énormément contribué à me lancer dans cette aventure scientifique, et Bruno Dufour, qui m'a suivie de près durant ces mois de labeur. Tous les deux m'ont guidée tout au long de cette période dans mon évolution et ma construction scientifique et industrielle.

Un très grand merci aux membres du jury, madame Isabelle Royaud, monsieur Jean-François Pilard et monsieur Jean-François Brilhac d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Un grand merci également à l'ensemble Total et Hutchinson d'avoir financé cette thèse et de m'avoir sélectionnée pour mener ce travail dans les meilleures conditions. Merci également à tout le personnel du Centre de Recherche Hutchinson d'une part, et du Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires de Mulhouse d'une autre part, de m'avoir accueillie et mis à ma disposition les locaux et le matériel indispensables au bon déroulement de mon travail.

Je ne saurais omettre de remercier monsieur Jean-Pierre Ciolczyk pour m'avoir fait confiance et confié ce sujet de travail, et plus particulièrement tous mes précieux collègues qui m'ont beaucoup aidée à avancer au cours de ces années de labeur grâce à leur bonne humeur et leurs encouragements, mais surtout grâce à leur contribution de près ou de loin à l'avancement de ce travail : merci à William, Benjamin N., Benjamin S., Mikaël, Christian, Yassine et Geoffrey pour leur collaboration, et merci à tous mes collègues du CTec pour leur soutien.

Je tiens spécialement à remercier Fanny, ma chère amie, complice dans les crimes culinaires et sportifs, et alliée dans les aventures de tous les jours et les fous rires, et Thomas, mon ami et confident pour les histoires les plus farfelues, qui ont été quasi-quotidiennement présents à mes côtés, à écouter mes plaintes, à m'encourager, à me remonter le moral et à me faire sourire.

Sans oublier Cédric K., Martial et Loïc, mes collègues et amis qui n'ont pas hésité à répondre présents dès qu'il s'agit de travail, et toujours présents pour maintenir mon humeur et ma motivation au beau fixe ! Merci à tous d'avoir cru en moi et d'avoir été là à chaque fois que j'en avais besoin, de tout le temps que vous avez pu me consacrer, et surtout de m'avoir supportée !

Merci également à tous mes amis des quatre coins du globe, qui m'ont toujours soutenue et cru en ma réussite. Merci à mes meilleures amies Farah et Nouha, à mon ami de toujours Ahmed-Dhia, et à mes précieux amis Jessica, Marie, Claire, Gabriel et Jihed.

Enfin, mes plus grands remerciements vont particulièrement vers ma famille.

Je ne pourrai jamais remercier assez mes chers et tendres parents, qui ont éternellement cru en mes capacités, qui m'ont encouragée à traverser tous les obstacles qui se sont présentés à moi au cours de ces dernières années, qui m'ont toujours motivée à chaque pas que je faisais, qui m'ont nourrie de leur amour infini et de leurs ondes positives... et mes merveilleux frères et sœurs dont la bonne humeur, l'énergie, la joie de vivre et l'amour n'ont fait que m'épanouir et me pousser de l'avant. Tous ont été pour moi une vraie source de motivation, et sans eux, je n'aurai jamais réussi à accomplir tout ce que j'ai réalisé aujourd'hui.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

CHAPITRE 1 : État de l'art

I-	INTRODUCTION.....	9
II-	LES COMPOSITES.....	9
II.1	Les matrices.....	10
II.2	Les renforts.....	22
III-	PROBLÉMATIQUE: L'INTERFACE FIBRE-MATRICE.....	29
III.1	Ensiimage : élément clé de l'interface fibre-matrice.....	30
III.2	Greffage et paramètres d'influence.....	36
III.3	Défauts à l'interface fibre/matrice et techniques d'étude.....	43
III.4	Propriétés du composite PA12 / fibres de verre.....	47
IV-	CONTEXTE INDUSTRIEL ET MISE EN ŒUVRE DE RUBANS COMPOSITES 1D PAR PULTRUSION.....	49
IV.1	La mise en œuvre par extrusion (ou pultrusion).....	50
IV.2	Procédé de mise en œuvre et interface fibre-matrice.....	51
V-	CONCLUSION.....	52

CHAPITRE 2 : Matériaux de l'étude et techniques de caractérisations

I-	INTRODUCTION.....	55
II-	MATÉRIAUX DE L'ÉTUDE.....	56
II.1	Le polyamide 12.....	56
II.2	Le verre.....	57
II.3	Fonctionnalisation de surface.....	60
III-	TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES.....	65
III.1	Mesures de mouillabilité.....	65
III.2	Contrôle de la densité d'amine en surface : la méthode ADECA.....	67
III.3	Techniques microscopiques.....	69
III.4	Techniques spectroscopiques.....	72
IV-	TECHNIQUES D'ANALYSES THERMIQUES.....	78
IV.1	Calorimétrie différentielle à balayage : DSC.....	78
IV.2	Analyse thermogravimétrique : ATG.....	78
V-	TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS MÉCANIQUES.....	79
V.1	Echelle macroscopique.....	79
V.2	Echelle microscopique.....	85
VI-	CONCLUSION.....	90

CHAPITRE 3 : Étude d'un système modèle d'un composite polyamide 12 / lame de verre : optimisation du greffage et quantification de l'adhésion

I-	INTRODUCTION	93
II-	ESSAIS DE GREFFAGE	94
II.1	Rappel.....	94
II.2	Résultats et observations	95
III-	ANALYSES DES SURFACES GREFFÉES.....	96
III.1	Mesures de mouillabilité	96
III.2	Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	99
III.3	Microscopie à Force Atomique : AFM	111
III.4	Contrôle de la densité d'amine en surface : la méthode ADECA	115
IV-	ASSEMBLAGES COMPOSITES	117
IV.1	Essais mécaniques et élaboration des éprouvettes.....	117
IV.2	Faciès de rupture.....	125
V-	CONCLUSION	129

CHAPITRE 4 : Identification et compréhension des mécanismes interfaciaux : Interaction des sites réactifs du polyamide avec la surface greffée

I-	INTRODUCTION.....	133
II-	SOLUBILITÉ DES POLYAMIDES ET CHOIX DU SOLVANT IDÉAL	134
II.1	Présentation	134
II.2	Dépôt de couche mince de polyamide	135
III-	ÉLABORATION D'UN SUBSTRAT MODÈLE.....	147
III.1	Présentation	147
III.2	Greffage thiol	148
III.3	Caractérisations de surface	150
IV-	INFLUENCE DU GREFFAGE SUR LA MORPHOLOGIE DE SURFACE, LA CRISTALLINITÉ DU POLYAMIDE ET LES INTERACTIONS INTERFACIALES	160
IV.1	Rappel: Modèle macroscopique de la lame de verre: influence de la nature du greffage.....	160
IV.2	Substrat modèle: greffage thiol	167
V-	CONCLUSION	182

CHAPITRE 5 : Transposition du protocole de greffage à l'échelle microscopique monofilamentaire

I-	INTRODUCTION	187
II-	SYSTÈMES COMPOSITES AVEC FIBRES DE VERRE.....	187
II.1	Rappels.....	188
II.2	Traitement des fibres et analyses de surface	188
II.3	Essais mécaniques : tenue à l'arrachement T-Test.....	193
III-	MODÈLE MONOFILAMENTAIRE : L'UTILISATION DE LA FIBRE OPTIQUE	196
III.1	Rappels.....	196
III.2	Traitement des fibres et analyses de surface	196
III.3	Essais mécaniques : tests de fragmentation.....	201
IV-	ASSEMBLAGES DE SEMI-PRODUITS ET PRODUITS COMPOSITES FINIS : CARACTÉRISTIQUES ET QUALITÉ DE L'INTERFACE.....	207
IV.1	État de l'interface fibre/matrice : observations microscopiques.....	208
IV.2	Résultats des essais mécaniques	209
V-	CORRÉLATION ENTRE LES DIFFÉRENTES ÉCHELLES DE L'ÉTUDE	213
VI-	CONCLUSION	219

CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

Liste des abréviations

- ADECA : Amino Density Estimation by Colorimetric Assay (Contrôle de la densité d'amine)
- AF : Acide Formique
- AFM : Microscopie à Force Atomique
- AMEO : 3-Aminopropyltri-éthoxysilane
- AMMO : 3-Aminopropyltri-méthoxysilane
- ATG : Analyse Thermogravimétrique
- ATR : Réflexion Totale Atténuée (Attenuated Total Reflexion)
- BTESPA : Bis(3-triéthoxysilyl-propyl)amine (Dynasytan 1122)
- CBB : Bleu de Coomassie
- DCM : Dichlorométhane
- DMA : Analyse Mécanique Dynamique (Dynamic Mechanical Analysis)
- DSC : Analyse Calorimétrique Différentielle (Differential Scanning Calorimetry)
- EDX : Analyse dispersive en énergie (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy)
- FC : Fibres de Carbone
- FV : Fibres de Verre
- GPS : 3-glycidyoxypropyltriméthoxysilane
- IRTF (ou FTIR) : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
- MEB : Microscopie Electronique à Balayage
- MPTS : (3-Mercaptopropyl)triméthoxysilane
- NBAPTMS : N(n-butyl)3-aminopropyltriméthoxysilane (Dynasytan 1189)
- OTS : Octadécyltrichlorosilane
- PA : Polyamide
- PEEK : Polyétherétherkétone
- PEI : Polyétherimide
- PM-IRRAS : Spectroscopie Infrarouge de Réflexion Absorption par Modulation de Polarisation
- PPS : Polysulfure de phénylène
- TD : Thermodurcissable
- THF : Tétrahydrofuranne
- TP : Thermoplastique
- UD : Unidirectionnel
- UPTES : 3-Ureidopropyltriéthoxysilane (Dynasytan 2201 EQ)
- WAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles (Wide Angle X-Ray Scattering)
- XPS: Spectroscopie de photoélectrons X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nombreux secteurs connaissent un développement technologique considérable basé sur l'utilisation des matériaux composites (automobile, aéronautique, aérospatiale, bâtiment, militaire, équipement sportifs, ...) employés principalement pour permettre un gain de poids et donc une économie considérable en consommation d'énergie, mais également utilisés pour leurs capacités de résistance durable face aux différents facteurs environnementaux et la possibilité de les mettre en forme de différentes manières en comparaison des métaux. Les composites à matrice thermoplastique constituent un secteur à forte croissance, mais malgré les nombreux avantages qu'ils présentent, il n'est pas toujours évident d'obtenir des pièces répondant aux attentes des fabricants. Une rigueur extrême est requise lors de la mise en œuvre des composites, et le moindre défaut d'imprégnation ou de fabrication peut engendrer des déformations importantes au sein du matériau diminuant ainsi ses caractéristiques mécaniques qui se retrouvent affaiblies [1].

De nombreux facteurs impactent les caractéristiques des matériaux composites tels que, par exemple, la nature des fibres et de la matrice ou encore le procédé de mise en œuvre, mais il est certain que l'interface entre la fibre et la matrice joue un rôle prédominant, car le transfert des contraintes s'effectue via cette interface et une bonne compatibilité entre les deux parties est nécessaire [2,3]. L'influence de la qualité de l'interface sur les propriétés d'un matériau composite renforcé en fibres de verre a beaucoup été étudiée [2-4], et cette qualité est étroitement liée à la présence d'un traitement de surface spécifique, appelé ensimage. A l'heure actuelle, dans le domaine des composites à matrice thermoplastique, les meilleures propriétés d'adhésion ont été obtenues pour les composites à matrice thermoplastique renforcés en fibres de carbone courtes, et les propriétés d'adhésion fibre/matrice dans les composites à fibres de verre restent à améliorer.

Dans le cadre de ce travail de thèse, un intérêt particulier sera porté sur les semi-produits composites à matrice polyamide renforcée en fibres de verre continues sous forme de rubans obtenus par pultrusion, appelés également « *tapes* », utilisés pour l'élaboration de pièces pour l'industrie aéronautique. Au jour d'aujourd'hui, ces semi-produits présentent des défauts à l'interface principalement dus au type d'ensimage préalablement appliqué sur le verre qui ne semble pas être adapté au procédé de mise en œuvre et qui fragilise le composite final en terme de propriétés mécaniques. L'ensimage des fibres commerciales semble être inefficace, et une étape de désensimage (élimination du traitement de surface à haute température) avant l'imprégnation est nécessaire. En effet, les différents essais effectués récemment au centre de recherche Hutchinson ont montré que les fibres de verre habituellement utilisées pour la fabrication de bandes à matrice PA12 devaient être désensimées par activation thermique afin de mieux adhérer à la matrice. Il serait donc préférable d'avoir un ensimage directement compatible à la matrice permettant une

pultrusion à température modérée afin de limiter les différentes réactions secondaires (dégagement de gaz toxique par exemple) et la dégradation des fibres.

C'est dans ce cadre-là qu'une partie de ce projet est axée sur l'étude de l'ensimage et de la compatibilité de surface entre les fibres et la matrice thermoplastique, ainsi que la compatibilité de l'ensimage avec le procédé de mise en œuvre.

Au cours de ce travail il sera donc nécessaire d'étudier l'ensimage des fibres de verre afin de définir celui qui sera le plus compatible avec la matrice dans les conditions de fabrication, sans nuire aux propriétés finales attendues. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire, d'une part, de comprendre les différentes réactions qui se produisent lors de la mise en œuvre, notamment au niveau de l'interface fibre-matrice, et d'autre part, de valider le choix du traitement de surface le mieux adapté à l'application visée. Peu de travaux sur ce sujet sont disponibles dans la littérature, notamment en termes de mise en évidence des propriétés physico-chimiques de l'interface au sein de composites à matrices thermoplastiques. La caractérisation directe des propriétés de cette interface semble également délicate à mettre en place, d'où l'intérêt, entre autres, d'élaborer une méthodologie de caractérisation ciblée qui permettrait d'évaluer la qualité de cette interface et son rôle au sein d'un matériau composite.

Ainsi, l'étude de l'interface renfort/matrice constituera l'objectif principal de cette thèse, plus particulièrement l'influence de cette interface sur les performances physico-chimiques et mécaniques du composite final.

Les objectifs de ce travail sont tout d'abord de sélectionner le traitement de surface idéal pour les renforts en verre permettant d'obtenir des performances adhésives élevées, ainsi que d'élaborer une méthode de manipulation simple et adaptable à l'échelle industrielle. Ensuite, il s'agit de mettre en place une méthodologie de caractérisations physico-chimiques et mécaniques ciblées et adaptées.

La compréhension des mécanismes impliqués à l'interface est également un point primordial de ce travail de thèse.

Aussi, ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

- Le premier chapitre est un état de l'art sur les matériaux composites structuraux avec la présentation des différentes matrices et renforts. Les propriétés des matrices polyamides sont détaillées, ainsi que celles des fibres de verre et les propriétés du composite polyamide12 / fibres de verre définies à ce jour. Une partie est également consacrée à la présentation de la problématique de l'interface fibre/matrice, évoquant les travaux réalisés dans le domaine, soulignant le rôle que joue l'ensimage à conférer au matériau composite final des propriétés physico-chimiques et mécaniques élevées. Une dernière partie du

chapitre détaille les paramètres du procédé de mise en œuvre à l'origine de ce travail de thèse.

- Tous les produits utilisés au cours de cette étude, les protocoles de manipulation ainsi que les méthodes d'analyses physico-chimiques et mécaniques employées sont décrits dans le deuxième chapitre.

- Le troisième chapitre est consacré au choix du promoteur d'adhésion idéal effectué sur l'étude d'un système modèle macroscopique sous forme d'un composite polyamide 12 / lame de verre ainsi que sur l'optimisation de l'opération de greffage silane et les essais de quantification de l'adsorption/adhésion sur le verre.

- L'identification et la compréhension des mécanismes interfaciaux ainsi que les interactions entre les sites réactifs de la matrice polyamide et la surface greffée sont décrits dans le quatrième chapitre.

- Le dernier chapitre de ce manuscrit concerne la transposition du protocole de greffage de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique, c'est-à-dire à l'échelle des fibres de verre, plus particulièrement d'une fibre de diamètre intermédiaire (fibre optique). Les caractérisations physico-chimiques de surface et les propriétés mécaniques sont également présentées. La dernière partie du chapitre est focalisée sur les propriétés des semi-produits élaborés mettant en avant la qualité de l'interface fibre-matrice.

Une conclusion générale dressera la synthèse de ces travaux et proposera quelques perspectives pour la suite de l'étude.

CHAPITRE 1 : État de l'art

I-	INTRODUCTION	9
II-	LES COMPOSITES	9
II.1	Les matrices	10
II.1.1	Les matrices thermodurcissables (TD)	11
II.1.2	Les matrices thermoplastiques (TP)	11
II.1.3	Cas particulier des polyamides	13
II.1.3.1	Caractéristiques et comportement de la matrice polyamide	14
II.1.3.2	Comparatif entre les différents polyamides	16
II.1.3.3	Le polyamide 12 : propriétés et réactivité	17
II.1.3.3.1	Impact de l'humidité	17
II.1.3.3.2	Effet de la masse molaire	18
II.1.3.3.3	Cristallinité et morphologie	18
II.1.3.3.4	Choix de l'utilisation du PA12	20
II.2	Les renforts	22
II.2.1	Généralités	22
II.2.2	Architecture des renforts fibreux	23
II.2.3	Cas particulier du verre et des fibres de verre	24
II.2.3.1	Structure du verre	24
II.2.3.2	Composition	24
II.2.3.3	Procédé de fabrication des fibres de verre	26
II.2.3.4	Surface du verre	27
II.2.3.5	Impact de l'humidité	27
II.2.3.6	Caractérisation des propriétés du verre	27
II.2.3.7	Choix de l'utilisation du verre	28
III-	PROBLEMATIQUE: L'INTERFACE FIBRE-MATRICE	29
III.1	Ensimage : élément clé de l'interface fibre-matrice	30
III.1.1	Les différentes familles d'agents promoteurs d'adhésion	30
III.1.2	Ensimage et réactivité	32
III.2	Greffage et paramètres d'influence	36
III.2.1	Nature du solvant de traitement	38
III.2.2	pH de la solution de greffage	39
III.2.3	Concentration en organosilane	40
III.2.4	Température de la solution de greffage et effet de l'étuvage	40
III.2.5	Temps de greffage	40
III.2.6	Structure de l'alkoxysilane utilisé	41
III.2.7	Cas particulier du greffage thiol	43
III.3	Défauts à l'interface fibre/matrice et techniques d'étude	43
III.4	Propriétés du composite PA12 / fibres de verre	47
IV-	CONTEXTE INDUSTRIEL ET MISE EN ŒUVRE DE RUBANS COMPOSITES 1D PAR PULTRUSION	49
IV.1	La mise en œuvre par pultrusion	50
IV.2	Procédé de mise en œuvre et interface fibre-matrice	51
V-	CONCLUSION	52

I- Introduction

Au cours de ces dernières années, avec une croissance proche de 10%, les composites thermoplastiques occupent une place de plus en plus importante dans l'industrie des composites et plus particulièrement dans le secteur aéronautique. Ces matériaux présentent de nombreux avantages par rapport aux thermodurcissables, cependant, les procédés adaptés à la mise en œuvre de ces matrices sont limités par le fait que ces polymères présentent une viscosité trop importante.

Actuellement, la mise en forme de composites à matrices thermoplastiques et fibres continues se fait essentiellement par le biais de procédés longs dont les paramètres d'application sont restreints (vitesse de mise en œuvre limitée, cadence de production faible, pression et température délicats à contrôler...). Ces différents paramètres semblent impacter les composites obtenus en termes de propriétés mécaniques, qui se sont révélées étroitement liées à la qualité de l'interface fibre-matrice.

Tout au long de cet état de l'art qui compose le premier chapitre de ce manuscrit, les différents constituants d'un matériau composite sont présentés, le type de défauts susceptibles d'apparaître et leurs origines, la façon de les caractériser, ainsi que l'intérêt industriel de la mise en évidence de l'interface fibre/matrice seront décrits.

Le cas particulier du composite à matrice polyamide 12 renforcé en fibres de verre est aussi détaillé dans le cadre de l'étude actuelle sur le développement d'une interface fibre/matrice de bonne qualité.

II- Les composites

Un matériau composite est défini généralement comme étant un assemblage d'au moins deux constituants qui donne lieu à un matériau final possédant des propriétés nouvelles et relativement supérieures à celles des constituants de départ caractérisés séparément.

Ces propriétés ne peuvent être connues et identifiées précisément qu'après la fabrication et l'obtention du produit final, mais il est cependant possible de prédire l'ordre de grandeur de ces propriétés à l'avance [5-6].

Les matériaux composites sont constitués de deux phases [7-9] :

- Une phase continue appelée matrice qui assure la cohésion de l'ensemble et le transfert des efforts et des sollicitations vers le renfort. Cette partie est généralement constituée d'une matière polymère (matrice thermodurcissable ou thermoplastique) mais peut aussi être constituée de métal ou de céramique.

Les principales matrices utilisées pour les pièces de structure sont, dans le cas des matrices thermodurcissables (TD) : les résines époxydes, les résines phénoliques et les polyesters insaturés, et dans le cas des matrices thermoplastiques (TP) : les matrices en polyétherimide (PEI), les matrices en polysulfure de phénylène (PPS), les matrices en polyéther-éther-cétone (PEEK) et les matrices polyamides (PA).

- Une phase discontinue appelée renfort, qui assure la tenue mécanique de l'assemblage.

Les renforts des matériaux composites existent sous différentes formes : particules, fibres courtes, fibres continues, tissus, etc... Ils peuvent être d'origine minérale (verre, céramique, basalte, zinc, ...) ou organique (carbone, aramide, ...). Les charges et les renforts ne doivent pas être confondus : les charges, généralement sous forme particulaire, modifient une propriété du matériau auquel on l'ajoute (mécanique, thermique, anti-feu...), alors que les renforts, sous forme de fibres (linéaires ou tissés), augmentent la résistance mécanique et la rigidité du matériau concerné.

Les principales fibres de renfort utilisées pour les matériaux composites structuraux aéronautiques sont les fibres de verre, les fibres de carbone, et les fibres d'aramide (la plus connue étant le Kevlar).

Pour pouvoir former le matériau composite, la matrice et le renfort doivent être compatibles et capables de se lier. C'est là que l'existence d'une zone intermédiaire de liaison entre les deux composants constitue un préalable déterminant : l'interface fibre/matrice (appelée aussi interphase).

Ces différentes parties d'un matériau composite sont détaillées dans la suite.

II.1 Les matrices

Les principaux rôles d'une matrice dans un matériau composite sont de lier les fibres de renfort, de les protéger contre les agressions des facteurs environnementaux, d'assurer le transfert des charges ainsi que de répartir les différentes contraintes subies dans tout l'assemblage. La matrice procure aussi à l'ensemble du matériau la tenue mécanique et chimique de la structure et facilite le choix de la forme du produit final.

Deux types de matrices sont actuellement très utilisés : les matrices thermodurcissables, qui se présentent sous forme de prépolymères contribuant à la formation d'un réseau chimique tridimensionnel grâce à des liaisons disponibles dont la transformation après chauffage est irréversible (réticulation), et les matrices thermoplastiques qui sont formées de longues chaînes linéaires, généralement capables de cristalliser, et dont la transformation est réversible et dépend étroitement de la température de mise en œuvre [10-11].

II.1.1 Les matrices thermodurcissables (TD)

Ces matrices présentent généralement des propriétés mécaniques élevées. Les matrices TD les plus utilisées actuellement sont classées dans le tableau suivant :

	Avantages	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Module d'élasticité longitudinal – Module d'Young (GPa)	Module de cisaillement (MPa)	Coefficient de poisson	Contrainte de rupture (traction) (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Coefficient de dilatation thermique (°C ⁻¹)
		Mv	E	G	k	C _r	A	α
Polyester insaturé	Bonne accroche sur les fibres de verre Bonne tenue thermique et chimique Facilité de mise en œuvre	1200	4 à 8	1400	0,4	3,4 à 90	<2,6	8 .10 ⁻⁵
Vinylester	Bonne résistance à la fatigue et à la corrosion	1150	3,3	-	-	75	4	5 .10 ⁻⁵
Epoxyde	Bonnes tenues mécanique, thermique, chimique Facilité de mise en œuvre	1200	3,5 à 5	1600	0,4	130	2	11 .10 ⁻⁵
Phénolique	Bonne tenue au feu	1300	3	1100	0,4	70	2,5	1 .10 ⁻⁵
Polyuréthane	Faible viscosité Bonne tenue chimique	1100	0,7 à 7	-	-	30	100	-
Polyimide	Bonne stabilité à haute température	1400	4 à 19	1100	0,35	70	1	8 .10 ⁻⁵

Tableau 1.1 : Caractéristiques des matrices thermodurcissables [7]

Les composites à matrice TD représentent 70% de la totalité des composites transformés en Europe. Cependant, depuis quelques années les composites à matrice thermoplastique se développent de plus en plus, notamment dans le secteur aéronautique [10-11]. Ces matériaux présentent de multiples avantages par rapport aux thermodurcissables, plus particulièrement une tenue au choc et à l'endommagement plus élevée, mais aussi leur recyclabilité.

II.1.2 Les matrices thermoplastiques (TP)

Les composites à matrice TP sont de plus en plus utilisés aujourd'hui. Ces matériaux possèdent plusieurs caractéristiques que préconisent les constructeurs aéronautiques et automobiles. En effet, les propriétés mécaniques et thermiques des composites TP, une fois renforcés en fibres courtes ou longues, se voient bien améliorées, en plus du fait qu'ils peuvent être recyclés et transformés sur plusieurs étapes.

Les matrices thermoplastiques les plus utilisées dans les composites sont :

- Les polyamides (PA) 6, 6-6, 12, qui ont une bonne tenue aux chocs et une bonne résistance à la fatigue et aux hydrocarbures.

- Les polyéthylènes téréphtalates (PET) et polybutylènes téréphtalates (PBT), qui possèdent une rigidité et une ténacité élevées.

On trouve aussi le polypropylène (PP) et les polycarbonates (PC), qui ont une bonne tenue aux chocs, et les polysulfures (PSU et PPS), qui ont une bonne stabilité chimique.

D'autres matrices TP sont de plus en plus utilisées pour leur tenue thermique supérieure à 200°C (thermo-stabilité) et leur bonne tenue mécanique, telles que le polyamide-imide (PAI), le polyéther-imide (PEI), le polyéther-sulfone (PES), ou encore le polyéther-éther-cétone (PEEK).

	Avantages	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Module d'élasticité longitudinal – Module d'Young (GPa)	Coefficient de poisson	Contrainte de rupture (traction) (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Coefficient de dilatation thermique (°C ⁻¹)
		Mv	E	k	C _r	A	α
Polyamide (PA)	Bonne tenue au choc Bonne résistance à la fatigue et aux hydrocarbures Bonne tenue thermique et chimique	1100	2 à 5	0,35	70	50 à 200	8 .10 ⁻⁵
Polypropylène (PP)	Bonne stabilité thermique	900	1,1 à 1,6	0,4	30	20 à 400	9 .10 ⁻⁵
Polysulfure de Phénylène (PPS)	Bonne tenue au choc Bonne stabilité chimique Résistance à l'hydrolyse	1300	4	-	65	100	5 .10 ⁻⁵
Polyéther Sulfone (PES)	Bonne tenue en température Bonne tenue mécanique Bonne tenue au choc	1350	3	-	85	60	6 .10 ⁻⁵
Polyéther-imide (PEI)		1150	3,3	-	105	60	6 .10 ⁻⁵
Polyéther-éther-cétone (PEEK)		1300	4	-	90	50	5 .10 ⁻⁵

Tableau 1.2 : Caractéristiques des matrices thermoplastiques [7]

La plupart de ces polymères présentent quelques limites d'utilisation, telles que par exemple une viscosité élevée à l'état fondu (supérieur à 500 Pa.s sous faible cisaillement) qui rend leur mise en œuvre difficile, et par conséquent complique l'imprégnation des fibres au-delà d'un certain taux (supérieur à 50% en volume) [11]. La difficulté de mise en œuvre des matrices TP engendre le développement de techniques de fabrication et de production sophistiquées des pièces composites, ce qui les rend assez coûteux.

Les composites TP se présentent souvent sous forme de pré-imprégnés solides prêts à l'emploi qui peuvent être stockés pendant une longue période à l'abri de l'humidité. La majorité des composites TP sont renforcés de fibres courtes, mais ce sera sur les composites à fibres continues que portera l'étude actuelle, plus particulièrement sur les polyamides 12 renforcés en fibres de verre continues. Ce type de composite commence à être de plus en plus répandu, mais présente encore des défauts d'imprégnation et des faiblesses au niveau de l'interface fibre/matrice.

II.1.3 Cas particulier des polyamides

Les polyamides aliphatiques sont identifiés par le nombre d'atomes de carbone de l'unité de répétition [12-14].

Si les monomères sont des aminoacides ou des lactames, le polyamide résultant est caractérisé par le nombre total d'atomes de carbone de l'unité de répétition.

Dans le cas où le polyamide résulte d'une condensation entre une diamine et un diacide, on obtient une dénomination du polyamide par deux chiffres, le premier étant le nombre d'atomes de carbone séparant les atomes d'azote de la diamine, et le second caractérisant le nombre total d'atomes de carbone présents dans le diacide. A titre d'exemple, le PA4-6 est représenté en figure 1.1.

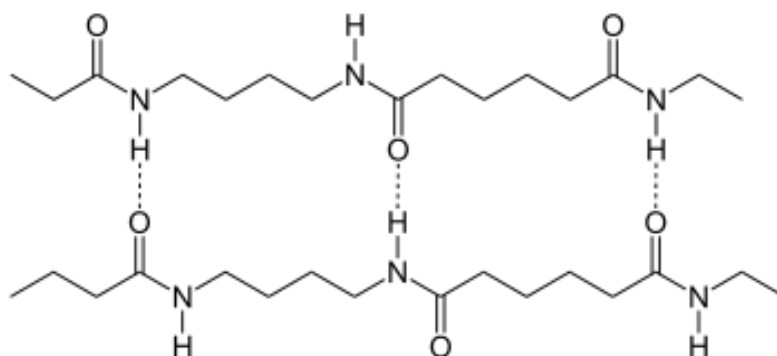


Figure 1.1 : Conformation théorique possible des chaînes d'un PA 4-6 avec liaisons hydrogènes

Les polyamides sont synthétisés, suivant le polymère à obtenir, soit par ouverture de cycle, soit par condensation, soit par addition [14].

Le tableau suivant récapitule les différents polyamides existants sur le marché, à partir de leurs monomères jusqu'à leurs formules chimiques:

	Monomères	Symbole	Nomenclature	Formule chimique du polymère
Polyamides aliphatiques semi-cristallins	Caprolactame	PA6	polycaprolactame	$H[NH-(CH_2)_5-CO]_nOH$
	Acide amino-11-undécanoïque	PA11	polyundécanamide	$H[NH-(CH_2)_{10}-CO]_nOH$
	Lauro lactame	PA12	polylauroamide	$H[NH-(CH_2)_{11}-CO]_nOH$
	Diamine-1,4-butane + acide adipique	PA 4-6	polytétraméthylène adipamide	$H[NH-(CH_2)_4-NH-CO-(CH_2)_4-CO]_nOH$
	Héxaméthylènediamine + acide adipique	PA 6-6	polyhexaméthylène adipamide	$H[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO]_nOH$
	Héxaméthylènediamine + acide azélaïque	PA 6-9	polyhexaméthylène nonanediamide	$H[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_7-CO]_nOH$
	Héxaméthylènediamine + acide sébacique	PA 6-10	polyhexaméthylène sébaçamide	$H[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO]_nOH$
	Héxaméthylènediamine + acide dodécanoïque	PA 6-12	polyhexaméthylène dodécanediamide	$H[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_{10}-CO]_nOH$

Tableau 1.3 : Principaux homopolymères commercialisés

I.1.1.1 Caractéristiques et comportement de la matrice polyamide

Les matrices polyamides ont la particularité de pouvoir former des interactions de type liaisons hydrogène entre les chaînes macromoléculaires. Ces interactions se produisent au niveau des groupements amides (figure 1.2), généralement entre l'atome d'hydrogène lié à un azote (forte électronégativité) et l'atome d'oxygène. Il s'ensuit des liaisons très énergétiques résultantes de moments dipolaires importants.

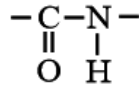


Figure 1.2 : Formule chimique du groupement amide

Ces liaisons confèrent aux polyamides des énergies cohésives beaucoup plus élevées que celles des autres matrices thermoplastiques. C'est cette caractéristique qui est à l'origine de leurs diverses propriétés avantageuses (résistance aux solvants, tenue en fatigue, résistance au choc, à l'abrasion, etc...).

Les matrices polyamides sont à caractère semi-cristallin (une phase amorphe et une phase cristalline). Cette morphologie peut avoir une influence sur les propriétés et la structure du composite, la phase cristalline étant favorisée par l'établissement de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires.

Lors de la mise en forme, en particulier lors du refroidissement, la matrice présente un retrait fortement influencé par la morphologie, lié à l'importance du retrait de la phase cristalline par rapport à la phase amorphe.

Cette différence de retrait peut être à l'origine de contraintes résiduelles dans le matériau ainsi qu'à l'origine de défauts (fissures, délaminage...) qui peuvent altérer les propriétés du composite final.

L'un des facteurs les plus influents sur la cristallinité des polyamides est la vitesse de refroidissement : lorsqu'elle est élevée, le taux de cristallinité ainsi que la taille des cristaux sont faibles, alors qu'un comportement inverse est constaté pour une vitesse de refroidissement lente [12]. La température joue aussi un rôle très important dans le comportement de la matrice. En effet, une augmentation de température peut entraîner une diminution de la viscosité du polymère par destruction des interactions secondaires existantes. Une température trop élevée peut aussi entraîner un fluage important de la matrice, ce qui conduit à une hétérogénéité de la distribution de la matrice au niveau du composite final, et ce qui peut aussi conduire à des dégradations (porosités, fissures...) dues à l'oxydation de la matière.

Les polyamides sont aussi connus pour leur sensibilité à l'oxydation et à l'humidité, deux phénomènes ayant une influence importante sur les propriétés chimiques, mécaniques et thermophysiques de la matrice, d'après une étude menée par Pillay et al. [13].

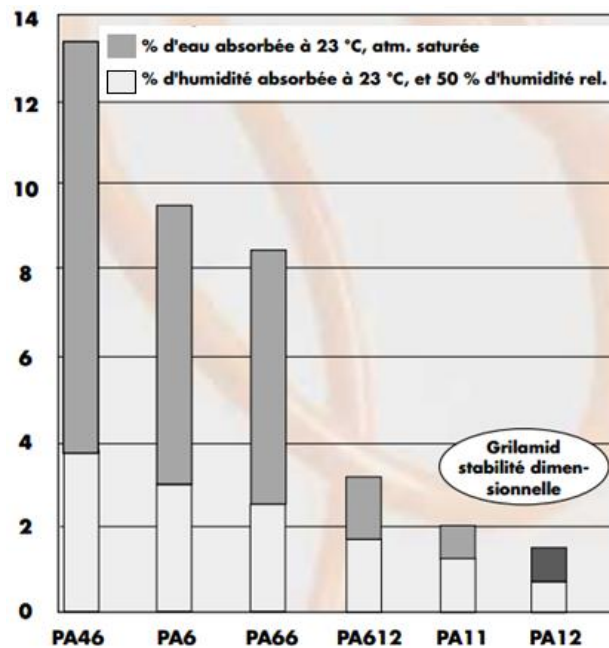


Figure 1.3 : Absorption d'humidité des différents polyamides [15]

En effet, la pénétration de l'humidité se fait par diffusion (Fickienne) dans la phase amorphe ou à l'interface entre les phases amorphes et cristallines de la matrice. Il est possible que la pénétration se fasse par capillarité ou à travers les microfissures. Ce phénomène dépend de plusieurs paramètres, tels que la température de l'eau, la direction de sa diffusion, l'orientation des renforts, mais aussi le type de matrice.

Kawagoe et al. ont aussi démontré l'effet de l'humidité sur les propriétés thermophysiques, mécaniques, et chimiques du polyamide par plastification ou hydrolyse [16]. Ce sont les liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les groupements polaires de la chaîne polyamide qui sont à l'origine de ce phénomène de plastification, phénomène visible notamment au niveau de la diminution de la température de transition vitreuse. Cependant, il est important de savoir que l'humidité ne modifie en rien le taux de cristallinité et la taille des cristaux du polymère.

L'influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques a été démontrée par les travaux de Pillay et al. [13] suite à la mise en évidence de la réduction des propriétés en flexion prouvant une diminution de l'adhésion et de la qualité de l'interface fibre/matrice, et donc du transfert de charge.

Pour les besoins des applications par voie solvant, les polyamides qui représentent un nombre de carbones inférieur ou égal à 6 dans les séquences amides pourraient être dissouts dans certains solvants, tels que l'acide formique par exemple. Ceci n'est pas aussi simple pour les polyamides possédant un nombre de carbones supérieur à 6 dans les séquences amides, tels que le PA11 et le PA12, qui ne peuvent pas être dissouts dans ce type de solvant. Ces polyamides sont résistants à la plupart des solvants communs, que ce soit les acides minéraux, les acides organiques, ou encore les agents oxydants.

Une partie sera consacrée à cet aspect des polyamides à chaînes longues dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

I.1.1.2 Comparatif entre les différents polyamides

Le tableau suivant regroupe les différentes caractéristiques des matrices de la famille des polyamides :

Propriétés	PA12	PA11	PA612	PA66	PA6	PA46
Module d'élasticité (MPa)	1100	1100	1800	1700	1100	1100
Résistance aux chocs entaillés à 23°C (Charpy, kJ/m ²)	7	14	6	12	20	45
Résistance aux chocs entaillés à -30°C (Charpy, kJ/m ²)	6	11	6	4	3	12
Point de fusion (DSC, °C)	178	189	218	260	222	295
Température de transition vitreuse (Tg, °C)	37	46	50	57	50	80
Stabilité dimensionnelle HTD-B (0.45 MPa, °C)	115	145	180	225	170	280
Absorption d'humidité (23°C, 50% humidité rel., %)	0,7	0,8	1,3	2,5	3,0	3,7
Masse volumique (à sec, g/cm ³)	1,01	1,03	1,06	1,14	1,14	1,18
Taux de cristallinité maximal (Xc, %)	20 à 30	20 à 30	40 à 50	40 à 50	40 à 50	40 à 50

Tableau 1.4 : Comparatif entre les différents polyamides [14]

Le PA12 est le polyamide qui absorbe le moins d'humidité, ce qui lui donne une stabilité importante, en plus d'être le plus léger de tous les polyamides mais aussi de tous les polymères techniques. Son utilisation est de ce fait très intéressante en industrie.

I.1.1.3 Le polyamide 12 : propriétés et réactivité

Le polyamide 12, appelé aussi le Nylon 12 ou polylauroamide, est un polyamide aliphatique cristallin synthétisé par ouverture de cycle, ou polycondensation, de la molécule de lauryllactame qui est un amino-acide.

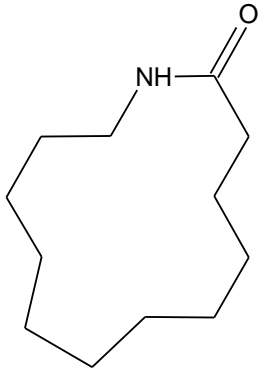


Figure 1.4 : Structure du lauryllactame

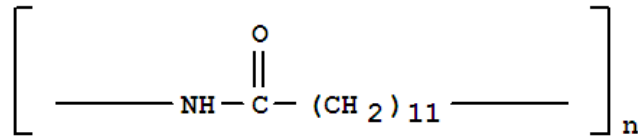


Figure 1.5 : Formule chimique du polyamide 12

La réaction de polycondensation qui permet l'obtention des polyamides est un équilibre réactionnel entre la polymérisation et l'hydrolyse, où il y a libération de molécules d'eau dans un sens et leur incorporation dans l'autre.

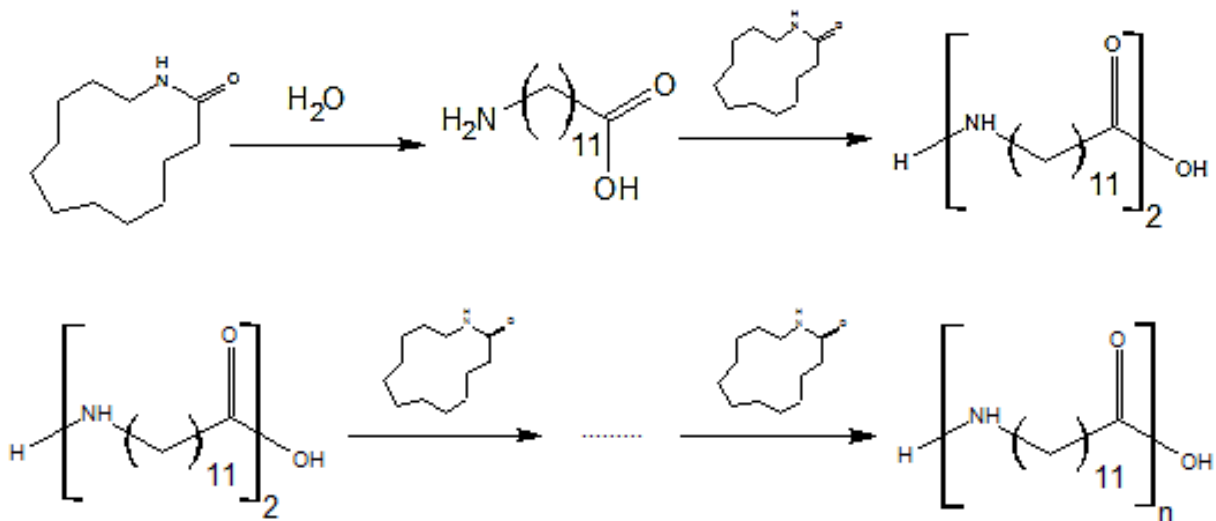


Figure 1.6 : Obtention du polyamide 12 à partir du lauryllactame : polymérisation par ouverture de cycle

II.1.3.1.1 Impact de l'humidité

Les polymères obtenus par polycondensation sont généralement sensibles à l'hydrolyse (augmentation de la mobilité, fragilité, absorption d'eau), mais dans le cas du polyamide 12, grâce à sa longue chaîne carbonée, l'impact de l'humidité est limité. En effet, la quantité de fonctions amide dans un polyamide ainsi que le nombre d'atomes de carbone de sa chaîne macromoléculaire définit le taux d'absorption de l'humidité de la matrice, et la chaîne macromoléculaire à 12 atomes de carbone du PA12 fait que ce polymère possède un faible

pourcentage de groupements amides le long de sa chaîne en comparaison des autres polyamides (11 atomes de carbone entre chaque fonction amide) ce qui lui attribue une meilleure stabilité hygroscopique (faible absorption de l'humidité).

II.1.3.1.2 Effet de la masse molaire

Les matrices polyamides, comparées à d'autres matrices thermoplastiques, possèdent des masses molaires relativement faibles (5000 à 10000 g/mol pour les PA6 et PA11 par exemple), caractéristique qui contribue à procurer au polymère une viscosité faible à l'état fondu, ce qui simplifie son utilisation dans certains procédés de mise en œuvre [17].

Le polyamide 12, contrairement aux autres polyamides, possède une masse molaire moyenne relativement élevée se situant entre 70000 et 170000 g/mol selon sa forme (poudre, granulés), les conditions de son élaboration (présence d'additifs, de charges) et de stockage (vieillessement, polymère usagé, polymère pur) [18-20]. En conséquence, de telles masses molaires vont induire une diminution de la mobilité moléculaire au sein du polymère augmentant ainsi sa viscosité à l'état fondu [19]. La masse molaire du PA12 définit également son taux de cristallinité, par conséquent, une masse molaire élevée pourrait conduire à des taux de recristallisation faibles [20].

II.1.3.1.3 Cristallinité et morphologie

Le PA12 est un polymère semi-cristallin possédant une phase amorphe vitreuse à température ambiante, qui peut atteindre un taux de phase cristalline de 30%. Sa température de fusion est de 178°C et celle de transition vitreuse se situe aux alentours de 37°C.

Quatre structures cristallines se distinguent pour le polyamide 12 : les formes α , α' , γ et γ' .

La structure la plus commune obtenue dans des conditions expérimentales classiques (température ambiante, refroidissement à pression atmosphérique) est la forme γ [21-24]. Cette forme englobe trois structures cristallines stables bien décrites dans la littérature : la forme monoclinique, hexagonale et orthorhombique.

La mise en évidence des structures cristallines se fait par diffraction des rayons X aux grands angles (ou WAXS pour Wide Angle X-ray Scattering).

La différence principale entre les mailles provient de l'orientation des liaisons hydrogène : elles sont parallèles au plan de la chaîne carbonée dans le cas d'une maille monoclinique, et dans le cas d'une maille orthorhombique elles peuvent être placées en dehors du plan avec un angle de 60° [24]. Plusieurs auteurs [22-28] ont mentionné la déviation de la forme γ en maille pseudo-hexagonale.

La plupart des études existantes sur la cristallinité du PA12 [25-28] utilisent des échantillons orientés pour obtenir des résultats bien précis. L'ensemble des types de structure ainsi que les paramètres de maille sont présentés dans le tableau suivant :

Système	Paramètres de maille					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (Å)	β (Å)	γ (Å)
Hexagonal [25]	4,7	31,0	4,7	90	120	90
Pseudo-hexagonal [26]	4,79	31,9	9,58	90	120	90
Monoclinique [27]	9,38	32,2	4,87	90	121,5	90
Pseudo-hexagonal [28]	4,79	32,0	4,79	90	120	90
Monoclinique [28]	4,9	32,1	4,67	90	121,7	90

Tableau 1.5 : Principales structures cristallines proposées pour la forme γ du PA12

D'après ces observations, différentes structures de la forme γ sont mises en évidence selon les conditions d'obtention du polyamide 12 [29-32]. Dans les parties cristallines de ce polymère, les chaînes macromoléculaires s'alignent parallèlement les unes aux autres et sont reliées entre elles par un maximum de liaisons hydrogène. Les groupements amides s'agencent alternativement de chaque côté de la chaîne carbonée.

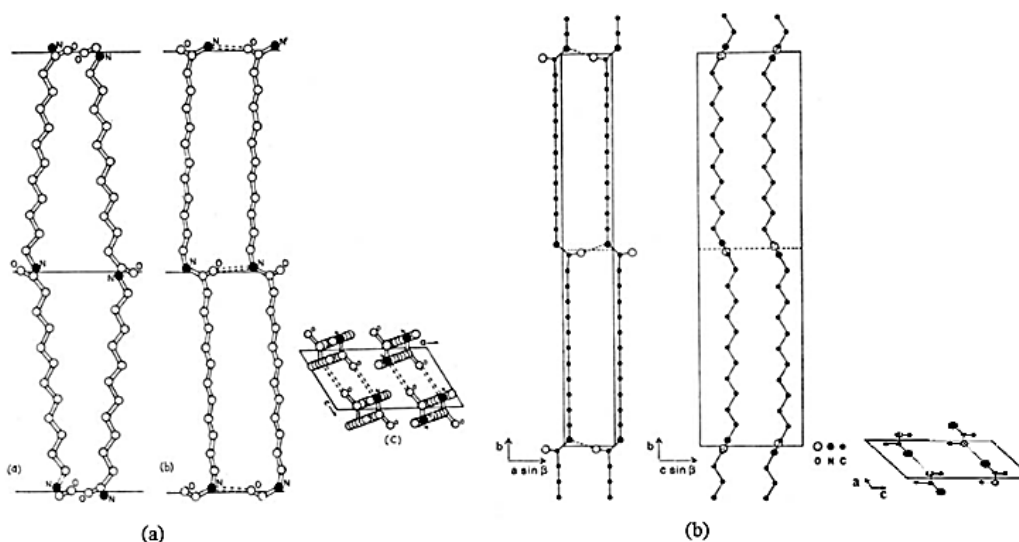


Figure 1.7 : Structures cristallines du PA12 (a) Modèle de Inoue et Hoshino, (b) Modèle de Cojazzi [25-28]

La forme γ' , obtenue par recuit du polymère à 60°C, est stable à basse température, se compose de petits cristaux avec certains défauts [24] et présente un cliché WAXS très proche de la forme γ . A de basses températures (<100°C) la géométrie hexagonale peut se transformer en géométrie orthorhombique ou monoclinique [29].

En ce qui concerne les formes α et α' , elles s'obtiennent dans des conditions expérimentales bien spécifiques également : la forme α par exemple s'obtient à haute pression (>500 MPa) ou par étirage [29], et la forme α' correspond selon Ramesh [31] à la forme stable du PA12 à

haute température indépendamment de l'histoire thermique du polymère [24]. La structure cristalline exacte de cette forme n'a pas pu être totalement déterminée.

Les transitions entre les différentes formes, connues sous le nom de transition de Brill [30] ont aussi été étudiées [24, 32-33]. La modification des températures influencent fortement la forme de la maille. La transition entre les formes γ et γ' par exemple se fait par simple recuit. La transition entre les formes γ et α' se fait par chauffage du polymère qui induit une rupture des liaisons hydrogène et par conséquent des feuillets de la structure cristalline, tandis que la transition inverse entre ces deux formes se produit par refroidissement du polyamide fondu à une température de 120°C, ce qui pourrait conduire à la forme γ de nouveau [29].

Les détails sur la structure de ces polymorphes restent assez restreints dans la littérature.

Dans leurs études, Varlet et al. [34] ainsi que Carin [35] ont pu démontrer que l'orientation et la microstructure du PA12 dépendent du procédé de mise en œuvre : des plaques injectées en PA12, par exemple, cristallisent sous forme de lamelles perpendiculaires à la direction de l'injection et les chaînes carbonées sont orientées selon la direction de l'écoulement [34] alors que dans le cas des tubes extrudés en PA12, l'orientation moléculaire des couches externes des tubes observée est dans la direction de la pultrusion [35].

Malgré l'étroite dépendance de la forme de la maille vis-à-vis des conditions expérimentales de cristallisation et de température, elle peut être vue dans les cas des formes α , α' , γ et γ' comme étant une maille hexagonale ou pseudo-hexagonale. Il est donc possible de déterminer les orientations cristallines indépendamment du type de la maille.

Dans le cadre de cette thèse, le polyamide subit des températures de mise en œuvre au-delà de sa température de fusion (>178°C), ce qui mène à dire que les formes les plus attendues seraient les formes α et α' . La détermination des orientations cristallines sera cependant effectuée suivant le type de mise en œuvre.

II.1.3.1.4 Choix de l'utilisation du PA12

Le polyamide 12 possède une grande résistance à l'impact, à l'hydrolyse, à l'abrasion, mais aussi aux agents chimiques. Il a aussi la particularité d'avoir une bonne stabilité thermique et dimensionnelle, en plus de sa très faible capacité à absorber l'humidité [14-15].

Bien que très peu étudié dans le domaine des composites, le PA12 possède une large gamme d'applications. Il est principalement utilisé en tant que film et matériau d'emballage dans l'industrie alimentaire mais aussi dans l'industrie pharmaceutique et le domaine médical.

Possédant une bonne résistance aux flammes, le PA12 est très bien adapté aux applications électriques (câbles électriques et téléphoniques).

Grâce à sa résistance élevée à l'impact et au vieillissement, il représente aussi un matériau de choix dans le secteur automobile (système de freinage, suspension, embrayage, conduites pneumatiques et amplificateur pneumatique, ...) mais aussi dans le transport maritime et dans l'aéronautique (conduite de carburant, conduites internes au réservoir, raccords des conduites de carburant). Il est également très utilisé dans l'industrie du textile, l'industrie chimique, le génie civil ou encore les matériels de sports et de loisirs.

D'un point de vue de la mise en œuvre, le PA12 est un thermoplastique relativement facile à mettre en œuvre, que ce soit en pultrusion, injection, rotomoulage, ou autre technique [36].

Le choix du polyamide 12 dans le cadre de cette thèse repose sur ses multiples propriétés avantageuses évoquées précédemment, notamment en termes de stabilités hygroscopique, dimensionnelle et thermique, qui sont des atouts fondamentaux pour l'élaboration de semi-produits et produits renforcés pour les applications de transfert de fluide en aéronautique (rubans composites pour tubes de conduite de carburant).

La chimie bien connue de ce polymère permet également de simplifier l'étude de son adhérence avec les surfaces fonctionnalisées de verre, plus particulièrement les fibres de verre et les lames de verre. D'autre part, grâce à l'étude de sa cristallinité, il est possible de mettre en évidence l'implication des groupements fonctionnels intervenant à l'interface matrice/renfort dans les zones cristallines (liaisons hydrogène entre les C=O et NH des chaînes).

II.2 Les renforts

II.2.1 Généralités

Les renforts, partie essentielle dans un matériau composite, sont utilisés dans le but d'assurer la tenue mécanique du composite, notamment en termes de rigidité et de résistance. Dans la plupart des cas, les renforts sont 10 à 100 fois plus rigides et plus résistants que la matrice, voire plus. Les renforts fibreux en particulier assurent cette tenue selon la forme et l'orientation des fibres.

Il existe une multitude de fibres utilisées dans les composites (fibres de verre, fibres de carbone, aramide ou Kevlar, basalte, Zylon, fibres naturelles, etc...) dont les principales caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant :

Capacité	Fibres de verre E	Fibres de carbone	Kevlar	Fibres de basalte	Zylon
Résistance à la traction (MPa)	3100~3400	3500~6000	2500~3800	3000~4840	5800
Module élastique (GPa)	72~75	220~600	130	80~95	180
Elongation à la rupture (%)	4,7	1,5~2,0	2,3	3,1	3,5
Diamètre du filament (μm)	10~35	5~20	12	6~21	12
Température d'utilisation max ($^{\circ}\text{C}$)	380	700	270	500	600
Prix ($\text{€}/\text{kg}$)	1,5	20	>30	2,5	>30

Tableau 1.6 : Comparatif entre les différentes fibres utilisées dans les composites [37-41]

Dans la figure suivante, les valeurs de résistance à la traction et les modules spécifiques sont consignés pour les principaux renforts fibreux.

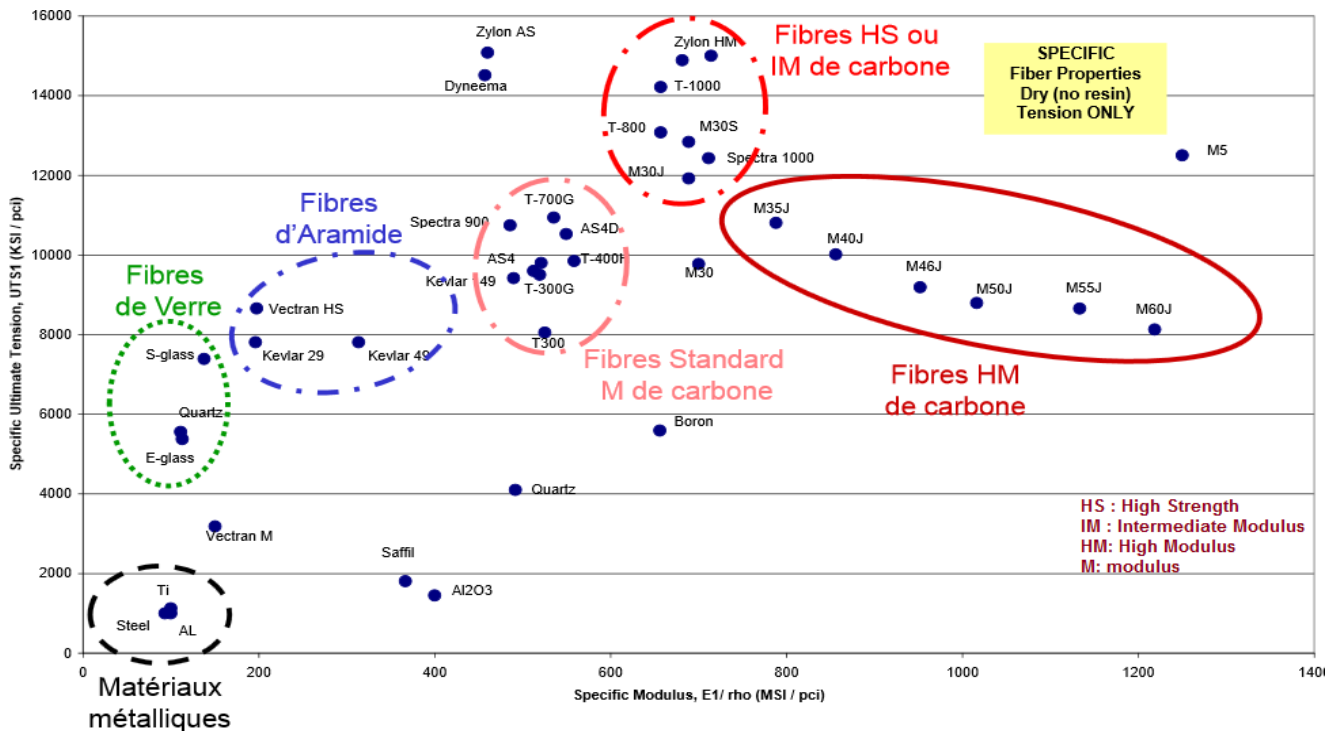


Figure 1.8 : Différentes fibres de renforcements et leurs propriétés mécaniques [42]

II.2.2 Architecture des renforts fibreux

Les renforts fibreux sont anisotropes. D'un point de vue géométrique, on peut distinguer deux grands types de renforts :

- les fibres longues
- les fibres courtes

Ces renforts peuvent être inclus au sein d'une matrice qui permet de répartir les efforts entre eux et les protège des agressions extérieures.

Les fibres linéiques permettront un bon renfort dans le sens de la fibre, c'est à dire en traction, mais n'apporteront pas un bon renfort en cisaillement ou en compression [43].

Pour avoir une architecture adaptée, il est important de bien choisir la géométrie adéquate. On peut donc trouver des fibres unidirectionnelles (UD) ou des tissus qui diffèrent les uns des autres par l'armure ou le mode d'entrecroisement des fibres. Il existe aussi des tissus bi ou tridimensionnels, et d'autres renforts hybrides tissés à partir de fibres de natures différentes, ou encore des fibres non-tissées (mat).

Les renforts possèdent généralement, sauf dans certains cas particuliers, des caractéristiques mécaniques supérieures à celles des matrices. Par conséquent, les propriétés mécaniques du composite final dépendent fortement de la forme et de l'orientation des renforts : les composites à fibres longues présentent un meilleur comportement mécanique dans les directions de renforcement que ceux à fibres courtes.

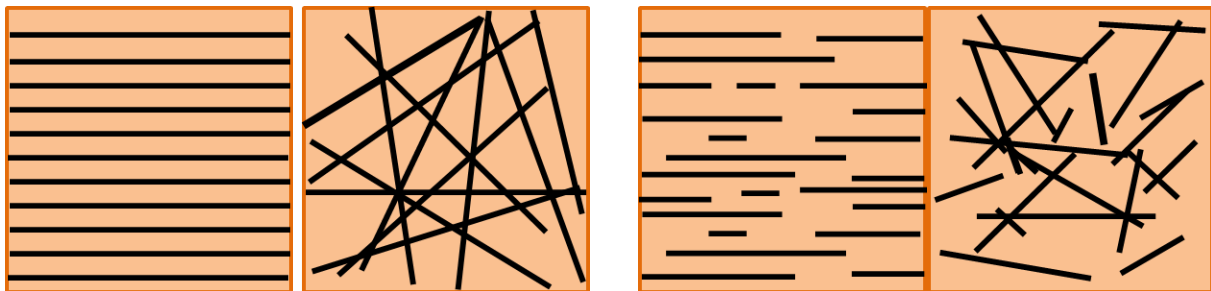


Figure 1.9 : Architecture des renforts au sein d'une matrice: fibres longues (gauche) fibres courtes (droite)

Pour des applications structurelles par exemple, mettant en jeu des pièces devant résister à des efforts importants, ce sont généralement les fibres longues qui sont utilisées dont l'orientation est adaptée aux sollicitations subies par la pièce. Les composites ainsi conçus ont généralement des comportements mécaniques anisotropes. En ce qui concerne les applications non structurelles, ce sont plutôt les fibres courtes, dont le coût de mise en œuvre est moins élevé, qui sont utilisées. Dans ce cas-là, les composites ont préférentiellement des comportements mécaniques isotropes.

II.2.3 Cas particulier du verre et des fibres de verre

Les fibres de verre constituent le renfort essentiel le plus utilisé dans les composites de grande diffusion. Elle est obtenue à partir de sable (silice) et d'additifs (alumine, carbonate de chaux, magnésie, oxyde de bore, oxydes de métaux alcalins). [5, 36]

On distingue plusieurs catégories de fibres de verre selon les constituants:

- Verre E : utilisé dans les composites de grande diffusion et les applications courantes, c'est le verre le plus développé actuellement grâce à la facilité de sa mise en œuvre, ses bonnes propriétés et son faible coût.
- Verres R et S: utilisés dans les composites hautes performances, ils possèdent de meilleures propriétés que les fibres de verre E, mais sont assez coûteux.
- Verre D : utilisé dans les applications électroniques haute performance (fabrication de circuits imprimés par exemple) ce type de verre possède de hautes propriétés diélectriques.
- Verre A : utilisé sous forme de voile de surface (haute teneur en alcali, sensible à l'eau et mauvaises propriétés diélectriques).
- Verre C : utilisé en tant que couche superficielle de renfort dans les barrières anticorrosion (peintures, revêtements sol-gels) (bonne résistance chimique).

Dans le cas de l'étude actuelle, c'est le verre E qui est utilisé en tant que renfort principal.

I.1.1.4 Structure du verre

Il existe plusieurs types de verre, le plus connu étant le verre de silice. Ce verre est constitué de tétraèdres $(\text{SiO}_4)_4$ liés par les ions O_2 des sommets, d'où la formule globale SiO_2 de la silice [44-45] (figure 1.10). Les liaisons Si-O-Si dans le verre sont des liaisons ionocovalentes, c'est-à-dire ioniques et covalentes à la fois, qui expliquent la température élevée de la fusion de la silice (jusqu'à 1600°C).

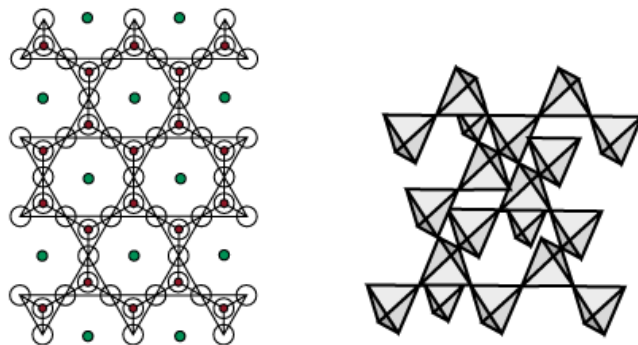


Figure 1.10: Représentation de la structure du verre (tétraédrique) [45]

I.1.1.5 Composition

La composition du verre à destination des fibres de renforcement est très différente de celle employée pour les verres courants. Les fibres doivent pouvoir résister aux agressions chimiques et avoir une résistance mécanique en traction très élevée.

Les différentes catégories de verre sont élaborées à partir de matières premières d'origine naturelle ou synthétique, essentiellement d'origine naturelle pour leur faible coût. Elles sont très pauvre en oxydes alcalins, contiennent des quantités importantes d'alumine Al_2O_3 , de silice SiO_2 , d'anhydride borique B_2O_3 et d'oxydes alcalino-terreux (chaux CaO , magnésie MgO , etc...). On utilise également le bore pour abaisser la température de fusion et la fluidité du mélange (ce qui améliore le filage).

Ces oxydes présentent cependant l'inconvénient d'être chimiquement instables et concentrés en impuretés, il en résulte des spécifications strictes demandées aux fabricants en termes de chimie et de granulométrie, et plusieurs contrôles qualité sont réalisés sur les matières premières avant leur utilisation.

La silice, source principale du verre, est très présente dans sa composition avec un taux dépassant les 52%. Grâce à la silice, la surface du verre est riche en fonctions silanols qui sont connues pour être les acteurs principaux pour l'accroche des silanes lors des opérations de traitement de surface [44-45].

Plusieurs types de compositions verrières sont utilisés en fonction de l'usage spécifique de la fibre.

Les principaux éléments chimiques présents dans les différents verres utilisés ainsi que les fibres de verre sont identifiés et classés par fractions massiques dans le tableau suivant :

	Verre de type E	Verre de type C	Verre de type R	Fibres de verre
SiO₂	52 - 56	60 - 65	60	54 - 60
Al₂O₃	10 - 13	3,5 - 6	25	14,18
CaO	16 - 25	8	9	17,5
MgO	0 - 5	3	6	0,1-5
Na₂O	0 - 2	14	-	0,6
B₂O₃	0 - 10	6	-	8
FeO₃	0 - 0,8	0,5	-	-
TiO₂	0 - 1,5	-	-	-
K₂O	0 - 2	1	-	

Tableau 1.7 : Composition massique théorique des oxydes dans les différents verres et les fibres de verre (en %) [46]

D'après ce tableau, il existe peu de différences de composition entre un verre E classique et de fibres de verre fabriquées en sortie de filière.

Les compositions des fibres de verre varient selon la norme appliquée, généralement la norme ASTM D578 [47] souvent citée en référence.

La norme définit le type de fibres en terme de titre (unité de masse linéique du fil de base : 1 tex = 1 g /km), de micronage (diamètre de la fibre), de type de verre et de nombre de « twists », ou torsions, pour les fils textiles.

La gamme des fils varie de 34 tex à 4800 tex, et le twist est défini par le nombre de tours par mètre de fil textile.

Une fibre de verre a un diamètre qui varie de 10 à 35 μm , et un brin de filaments (une mèche) peut contenir de 50 à 45000 fibres. Idéalement, une mèche contient 4000 à 5000 fibres de diamètre allant de 17 jusqu'à 25 μm .

I.1.1.6 Procédé de fabrication des fibres de verre

Les fibres de verre peuvent être fabriquées selon différents procédés (fibrage par **fusion directe** ou fibrage du verre fondu en continu dans un four, ou fibrage par **fusion indirecte** ou fibrage d'un verre par refusions de calcins de verre sous forme de berlingots ou de billes) [48-52].

Le procédé le plus courant est le fibrage par fusion directe, qui se fait en plusieurs étapes :

- la préparation du *batch* (mélange de plusieurs matières premières)
- la fusion du *batch* pour obtenir le verre fondu
- le fibrage et l'ensimage du verre
- le bobinage de la fibre
- le finissage et le séchage

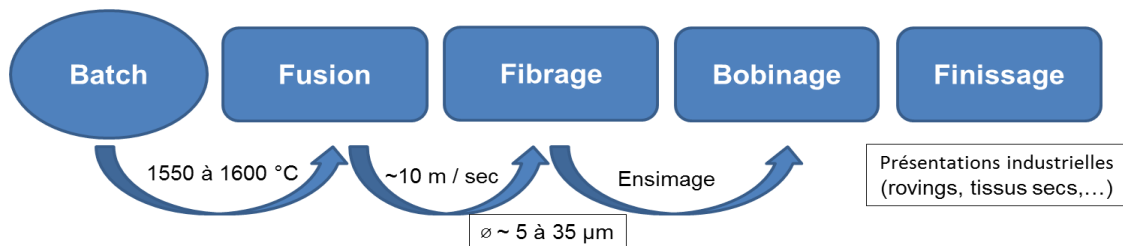


Figure 1.11 : Ligne pilote pour la production de fibres

Dans le cas des produits dits *plastiques*, il s'agit essentiellement de la production :

- de fils coupés et de fibres broyées, à partir de fils de base
- de stratifils (ou *rovings*) assemblés, obtenus par assemblage et bobinage de plusieurs fils de base identiques
- de mats de fils coupés, obtenus par la coupe de fils de base ou de stratifils, distribués de manière aléatoire en un feutre continu, liés mécaniquement par aiguilletage ou chimiquement avec des liants organiques
- de mats de fils continus, obtenus par la dépose en couches multiples de fils continus arrangés sous forme de boucles et liés par un liant organique
- de tissus stratifils et mixtes, obtenus après tissage de stratifils.

Dans le cas des produits dits *textiles*, il s'agit de la transformation en :

- fils simples obtenus à partir des fils de base
- fils retors obtenus à partir de plusieurs fils simples
- fils câblés obtenus à partir de plusieurs fils retors

I.1.1.7 Surface du verre

Le verre est un matériau fragile dont la surface présente des défauts dès le moment de sa fabrication. Ces défauts de surface menacent sa résistance mécanique étant donné la facilité de leur propagation à la moindre sollicitation mécanique, entraînant la rupture du matériau. La protection de la surface du verre est donc une étape importante afin de procurer au matériau des caractéristiques plus élevées. Cette protection consiste principalement à traiter et à fonctionnaliser la surface du verre par adsorption ou par greffage chimique [48]. Plusieurs méthodes de traitement de surface existent, la plus courante étant le procédé de trempage dans un bain d'ensimage [51]. Le traitement de la surface du verre peut également s'effectuer par dépôt chimique en phase vapeur, par pulvérisation ou par procédés plasma [49-50].

Dans le cas des fibres de verre de renforcement pour les composites, les défauts de surface doivent être contrôlés avec précaution vu leur impact direct sur les caractéristiques mécaniques de la fibre, notamment sa résistance à la traction. L'ensimage et le traitement de surface lors de l'étape de filage durant le procédé de fabrication des fibres de verre consiste justement à protéger leurs surfaces et éviter toute apparition de défauts suite aux frottements des fibres et leur traction lors des opérations de bobinage et de stockage.

I.1.1.8 Impact de l'humidité

Le verre et les fibres de verre ne sont généralement pas impactés par l'humidité vu leur imperméabilité, ils n'absorbent donc pas l'humidité et ne subissent aucune modification chimique ou physique lors d'une exposition à l'eau [53]. L'humidité est cependant susceptible d'avoir une influence sur le traitement présent à la surface de la fibre ainsi que sur ses propriétés mécaniques au-delà d'une certaine durée d'exposition à une atmosphère humide [44-45]. .

I.1.1.9 Caractérisation des propriétés du verre

Plusieurs techniques d'analyses physico-chimiques permettent de déterminer les différentes propriétés du verre. L'état de surface du verre, que ce soit sous forme de lame de microscopie ou de fibres, est un paramètre fondamental dans son influence sur le greffage et la fonctionnalisation de surface.

Des analyses qualitatives sont possibles grâce à des techniques telles que la Microscopie à Balayage Électronique (MEB), la Microscopie à Force Atomique (AFM) ou encore la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ou la spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

Les microscopies électronique à balayage et à force atomique permettent d'observer l'état de surface respectivement à l'échelle du micromètre et du nanomètre (analyse morphologique), et grâce au couplage du MEB avec un analyseur X (Spectroscopie de

dispersion d'énergie des rayons X EDX), une analyse semi-quantitative des éléments présents à la surface du verre est possible. Les techniques spectroscopiques permettent de caractériser les éléments présents à la surface et dans certains cas de connaître leurs répartitions et leurs conformations.

Les propriétés mécaniques du verre, sont évaluées par à des techniques de caractérisations mécaniques classiques (traction, compression, flexion) et sont connues dans la littérature. Elles servent de référence pour qualifier les produits fournisseurs dont les caractéristiques ne sont pas toujours révélées [54-57].

Ces différentes techniques d'analyses permettent également de mettre en évidence les caractéristiques du verre suite aux opérations de traitement de surface.

I.1.1.10 Choix de l'utilisation du verre

Grâce à ses nombreux avantages, le verre est couramment utilisé dans différents secteurs : L'isolation (laine de verre), le renforcement (béton, matériaux composites, matrices thermodurcissables, thermoplastiques), l'optique et la télécommunication (fibres optiques), etc... En effet, le verre possède une résistance considérable aux agents chimiques, à la corrosion, aux rayons UV, au vieillissement et aux intempéries. D'autre part, possédant des caractéristiques mécaniques proches de celles de l'acier et de l'aluminium pour une masse volumique plus faible, son utilisation dans des pièces pour l'industrie aéronautique représente un avantage de taille, ce qui favorise son choix dans le renforcement des matériaux composites.

Le choix du verre en tant que renfort de la matrice polyamide dans le cadre de cette thèse se justifie tout d'abord sur l'accessibilité du verre sur le marché à des prix avantageux, nettement plus faibles que ceux proposés pour les renforts en carbone, mais également pour son caractère isolant qui joue un rôle déterminant dans la spécification des propriétés du composite à élaborer. Le choix s'est plus particulièrement porté sur le verre pour les nombreux avantages que représente ce matériau en terme de caractéristiques surfaciques ainsi que de propriétés mécaniques, mais aussi par les possibilités de la modification de surface ainsi que la simplification de la compréhension de la chimie de surface lors des opérations de compatibilisation qui conduisent à l'apparition d'une zone appelée l'interphase fibre/matrice.

Cette partie demeure cependant assez délicate à mettre en évidence. Ce qui sera détaillé dans la suite.

III- Problématique: l'interface fibre-matrice

L'association de fibres à des matrices donne lieu à des composites qui possèdent des performances accrues, notamment dans la direction du renforcement. Ces performances ainsi que le comportement mécanique instantané du composite dépendent non seulement des propriétés intrinsèques des matériaux constitutifs, mais également de la nature de l'interface, c'est-à-dire de la liaison entre la fibre et la matrice, qui s'établit entre les constituants lors de l'élaboration du composite [58].

L'interface fibre/matrice n'est pas seulement une simple discontinuité entre les deux phases du matériau composite, mais une zone d'extension spatiale finie appelée « interphase » et dont le comportement diffère de celui des phases constituantes.

L'interphase assure plusieurs fonctions essentielles pour le matériau. On en distingue principalement trois :

- Assurer la continuité physique d'un constituant à l'autre à travers tout le matériau en empêchant, par exemple, la formation de porosités ou l'accumulation d'humidité.
- Transmettre les efforts (en effet, si la matrice répartit et transmet les efforts aux fibres, ces efforts passent d'abord par l'interphase).
- Protéger l'une ou l'autre phase : les fissures peuvent être déviées ou stoppées, l'humidité peut être arrêtée par l'ensimage (cas des fibres de verre)



Figure 1.12 : L'existence d'une interphase entre le renfort et la matrice

Les informations existantes dans la littérature sur l'influence de l'interface fibre/matrice sont assez restreintes et les fournisseurs de matériaux primaires restent assez discrets là-dessus. Il est cependant connu que la présence d'une couche d'ensimage permettant l'existence d'une interphase est capable d'assurer la compatibilité et l'adhésion entre le renfort et la matrice en transmettant les contraintes de l'un à l'autre [1].

Outre le fait d'assurer la compatibilité fibre/matrice, l'ensimage des fibres destinées à la fabrication des composites permet également d'améliorer le filage et d'assurer une fonction de lubrification (protection contre l'abrasion due aux frottements entre fibres).

Cet ensimage qui constitue l'interface concentrique à la fibre, d'épaisseur fine (10 à 100 nm) est de nature chimique définie. Elle peut être contrôlée soit pour protéger la fibre, soit pour contrôler la compatibilité chimique fibre/matrice. L'ensimage est un constituant indispensable aussi bien lors de la mise en œuvre que pour optimiser les performances des composites.

III.1 Ensimage : élément clé de l'interface fibre-matrice

Plusieurs approches sont adoptées pour améliorer l'interface fibre/matrice dans un composite, dont le développement d'un ensimage spécifique à la matrice avec laquelle on souhaite compatibiliser les fibres.

L'ensimage est idéalement une émulsion aqueuse contenant 0,05-10% en poids de composés organiques. Parmi ces composés organiques, on distingue des silanes, des agents lubrifiants, des agents collants, des agents mouillants, des émulsifiants,.... Sa composition chimique fait partie du savoir-faire de chaque producteur et est gardée secrète ou protégée par des brevets.

Chacun de ces composants joue un rôle sur les propriétés physiques et chimiques apportées à la fibre par l'ensimage. Ainsi les agents lubrifiants, tensioactifs cationiques ou non-ioniques, ont pour rôle de réduire la friction entre les fibres et ainsi de limiter la création de défauts de surface. Les silanes sont connus pour être de bons agents de couplage fibre-matrice, notamment dans le cas des fibres de verre.

Une très grande variété d'agents de couplage, appelés aussi promoteurs d'adhésion, qui peuvent être greffés sur les fibres de verre existe, et ils appartiennent à la famille des organosilanes. Ces agents de couplage comportent une chaîne carbonée d'une longueur variable, une extrémité portant une fonction triéthoxy ou tri-méthoxy silane (fonction silane) qui se greffe par hydrosilylation ou par condensation sur la fibre de verre et l'autre extrémité portant un groupement fonctionnel, qui est spécifique à une matrice donnée, et qui permet la compatibilisation des deux parties (fibre et matrice) (figure 1.13).

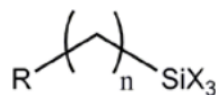


Figure 1.13 : Structure type d'un agent de couplage de type organosilane

III.1.1 Les différentes familles d'agents promoteurs d'adhésion

Il existe plusieurs familles d'agents de couplage pouvant être classées selon le groupement organique fonctionnel de la molécule (tableau 1.8) :

Les acétoxy, les amines (simples, aminoalkyles, ou diamines), les aryls, les époxy, les mercaptos, les methacryls, les ureidos, les vinyls, les vinyls alkyls, etc...

Groupement organique	Molécule illustrative	Site(s) réactif(s)
acétoxy		double liaison oxygène
amine		fonction amine
amino-alkyl		double liaison oxygène fonction amine
aryl		cycle aromatique
diamine		fonctions amine
époxy		fonctions époxy
mercapto		fonction thiol
methacryl		double liaison oxygène double liaison carbone
ureido		fonction amine, double liaison
vinyl, vinyl alkyl		double liaison carbone

Tableau 1.8 : Différentes familles d'agents de couplage

Parmi les nombreuses familles d'agents de couplage connues, on en définit cinq qui sont spécifiques aux matrices polyamides (figure 1.14) :

- les fonctions amine (a)
- les fonctions ureido (b)
- les chloropropyles (c)
- les « water-borne » (d'origine hydrique, c.à.d. riche en groupements hydroxyle) (d)
- les dipodales (e)

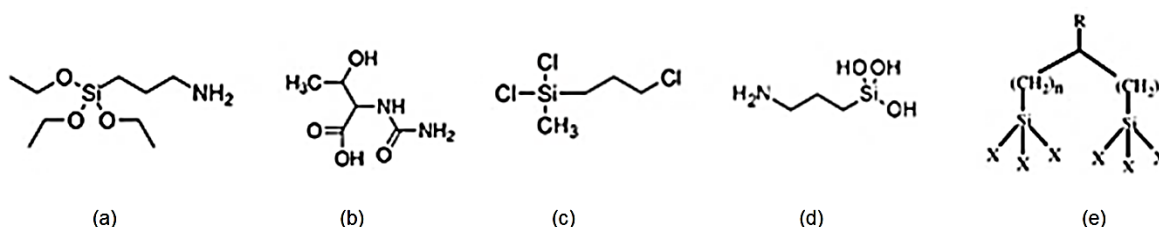


Figure 1.14 : Exemples d'agents de couplage spécifiques aux polyamides

Le choix se porte sur ces familles car elles possèdent des groupements susceptibles de réagir avec les sites réactifs des matrices polyamides. Grâce à la fonction amine présente en

bout de chaîne par exemple, des interactions type liaison hydrogène se créent avec les carbonyles présents le long des chaînes du polyamide.

La réaction d'amidification, décrite dans les travaux de Jenneskens [59], illustre un exemple de l'interaction amine/ acide carboxylique en bout de chaîne (figure 1.15):

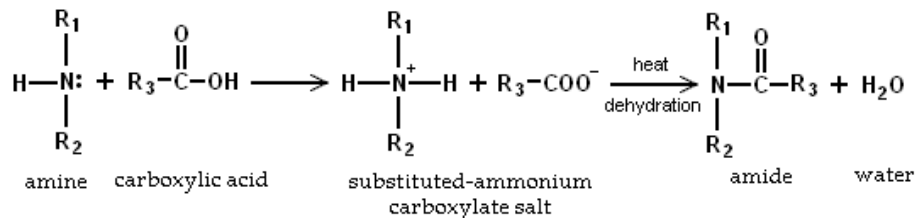


Figure 1.15 : Réaction d'amidification [59]

L'amélioration de l'adhérence entre les surfaces traitées avec des agents de couplage silane et des matrices organiques est principalement due à:

- une meilleure mouillabilité de la surface traitée par la matrice organique
- une amélioration de la compatibilité entre la surface traitée et la matrice
- la création de liaisons hydrogène et/ou de liaisons covalentes entre la surface traitée et la matrice organique.

Les points évoqués précédemment dépendent étroitement de la nature de la matrice utilisée, qu'elle soit avec ou sans groupement fonctionnel spécifique, qu'elle soit polaire ou non, ou simplement qu'elle soit thermoplastique ou thermodurcissable.

Pour les matrices thermoplastiques par exemple, les liaisons chimiques issues de la réaction avec des agents de couplage silane sont relativement faibles. Ce sont plus les liaisons hydrogène qui sont aptes à se former, ce qui par conséquent tend à dire qu'une bonne compatibilité entre une matrice thermoplastique et un agent de couplage silane réside dans la capacité à former des liaisons hydrogène [60], et cela, contrairement aux matrices thermodurcissables, qui tendent à former des liaisons covalentes avec les agents de couplage silane.

Il est donc important d'utiliser un agent de couplage silane réactif portant un groupe fonctionnel approprié qui correspond à la réactivité fonctionnelle des matrices considérées, thermoplastiques ou thermodurcissables.

III.1.2 Ensiimage et réactivité

L'utilisation des agents de couplage silane n'est pas seulement limitée à l'amélioration de l'interface des matériaux composites. Ils peuvent aussi être utilisés directement dans la matrice polymère, ce qui permet de leur procurer de hautes performances et des caractéristiques physiques et mécaniques supérieures.

Pour chaque type d'ensimage, des familles de constituants sensiblement identiques sont à chaque fois retrouvées.

On distingue trois catégories d'ensimage :

- **Les ensimages plastiques** : qui confèrent aux fibres les propriétés qui permettent leur mise en œuvre et optimisent les caractéristiques du composite.
- **Les ensimages textiles** : qui ne sont utilisés que pour conférer aux fils les qualités de résistance à l'abrasion et de glissant nécessaires aux opérations textiles (retordage, tissage, tressage, tricotage, etc.). Ils doivent ensuite pouvoir être enlevés aisément par traitement thermique (*désensimage*).
- **Les ensimages textilo-plastiques** : assurant la mise en œuvre textile, ne nécessitant pas de désensimage (opération coûteuse) et se rapprochant de la composition des ensimages plastiques.

Sans ensimage, les fibres de verre de renforcement perdraient la plus grande partie de leur utilité. Et le plus important encore est de bien choisir la composition de l'ensimage pour de meilleures propriétés de mouillage et de compatibilité fibre/matrice, puisque la nature de l'ensimage dépend non seulement de la fibre, mais aussi de la nature de la matrice.

Plusieurs paramètres contribuent à l'amélioration de l'adhérence entre les surfaces traitées par les agents de couplage silane et les matrices organiques (meilleure mouillabilité de la surface traitée, création de liaisons hydrogène et/ou de nombreuses liaisons covalentes entre la surface traitée et la matrice organique, etc...). Ces paramètres sont fixés lors des étapes de traitement des matériaux avant l'assemblage du composite final (paramètres thermiques, chimiques, physiques, environnementaux,...), mais aussi lors des étapes d'assemblage du composite final (température, pression, matériels et conditions de mise en œuvre,...).

Différents modes d'action de l'ensimage sont décrits dans la littérature :

- **Le mélange réactif avec la matrice**

Étant donné la variété des agents de couplage silane qui est disponible (différents groupements fonctionnels) et les nombreux types de matrices organiques qui existent, plusieurs réactions chimiques sont envisageables.

Un exemple d'application pour ce type de résines modifiées est représenté par les mastics, où les résines polyoxyalkylène portant un groupement terminal aryle réagissent avec un hydrosilane en présence d'un catalyseur à base de platine [61].

- **La copolymérisation**

La copolymérisation d'un silane insaturé avec un ou plusieurs monomères organiques est largement utilisée pour modifier des résines pour peintures acryliques. Cette méthode nécessite un agent de couplage silane avec un groupement fonctionnel méthacrylique, qui réagit avec des comonomères compatibles.

- Le greffage

La fonctionnalisation de la surface du verre par greffage chimique, ou chimisorption, est un classique en chimie des surfaces, notamment le greffage par les organosilanes, qui représente une voie riche et prometteuse étant donnée la diversité des fonctions réactives disponibles pour ce genre de composé [62].

Des travaux sur le greffage et la fonctionnalisation de la surface du verre pour différentes applications ont été menés, variant différents paramètres de traitement et mettant en avant les techniques de caractérisation les plus pertinentes. Grâce à la chimisorption, des densités de greffages élevées peuvent être atteintes avec une stabilité des couches déposées [63 - 66].

Dans une étude axée sur le renforcement d'une résine polyoléfine [52], le plus judicieux était de choisir une composition d'ensimage à base d'une émulsion de polyoléfines de nature voisine de celles des polyoléfines constituant la matrice à renforcer.

Plusieurs autres composants doivent cependant être introduits dans la composition de l'ensimage, notamment des agents de couplages aminosilanes, des agents stabilisants (des amines primaires, secondaires, ou tertiaires), et aussi des groupements réactifs, tels que les groupements carboxyles, qui sont aptes à réagir avec d'autres composés présents dans l'ensimage.

Tous ces éléments favorisent la formation d'une interface résistante entre les fibres et la matrice. En partant de ces différentes informations, plusieurs recherches sont actuellement focalisées sur le développement d'un ensimage de fibres de verre spécifique aux matrices polyamides. Un nombre important de travaux existant dans la littérature a été effectué sur les polyamides 6 et 6,6 [67-73].

L'étude menée par Bonfield et al. [67] avait pour but d'expliquer le comportement de l'interface fibre/matrice selon la nature de l'ensimage utilisé. Il s'est agi de modifier le polymère réactif de la base de l'ensimage (base polyuréthane, connue pour être compatible avec le polyamide 6,6 dans les ensimages industriels, et base polypropylène, compatible aux polymères non polaires généralement) en utilisant le 3-aminopropyltriéthoxysilane comme agent de couplage.

Le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS) est très décrit dans la littérature [59, 68] (figure 1.16).

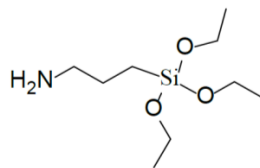


Figure 1.16 : Structure type du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS)

Il est connu pour être utilisé en tant que compatibilisant entre le polyamide 6 ou 6,6 et les fibres de verre. Grâce à la fonction amine présente en bout de chaîne, des interactions type

liaisons hydrogène se créent avec les carbonyles présents le long des chaînes du polyamide [66]. Les fonctions portées par le silicium sont des fonctions éthoxy facilement hydrolysables qui permettent une réaction avec les groupes silanols (-OH) qui sont présents à la surface d'une fibre de verre.

Cela est considéré comme un cas « idéal » étant donné que l'on retrouve généralement d'autres composés que l'agent de couplage à la surface de la fibre de verre.

En plus de la possibilité d'améliorer ou de modifier l'ensimage utilisé pour une matrice spécifique en agissant directement sur sa composition ou éventuellement en modifiant l'agent de couplage silane, il est aussi possible de compatibiliser la matrice aux fibres directement par réaction de polycondensation. La réaction d'amidification entre le groupement aminé porté par l'agent de couplage APS cité précédemment et les groupements acides présents en bout de chaîne de la matrice polyamide a été décrit dans les travaux de Jenneskens et al. [59].

Cette réaction ne peut avoir lieu qu'à des températures assez élevées (220°C – 230°C), et de préférence en présence d'un gaz inerte pour éviter l'oxydation et la dégradation de la matrice.

Salehi-Mobarakeh et al. [69] se sont plus intéressés à la polycondensation à l'interface de fibres de verre greffées avec la matrice polyamide 6,6 et à son impact sur l'interface fibre/matrice. Ils commencent par greffer un agent de couplage, l'hexaméthylènediamine, sur les fibres de verre en utilisant le chlorure d'adipoyl. L'imprégnation de ces fibres par la matrice PA-66 préalablement étuvée se fait à 285°C par compression. Ils procèdent ensuite à plusieurs tests de caractérisation pour évaluer l'adhérence entre les fibres et la matrice, ainsi que les caractéristiques mécaniques du composite élaboré.

Une autre méthode décrite dans la littérature permet de compatibiliser les fibres et la matrice dans le cas des polyamides. Il s'agit de l'amorçage d'une polymérisation anionique directement à partir du composé greffé sur la fibre. Cette méthode est basée sur l'ouverture du cycle lactame pour la synthèse anionique du polyamide. Dans les travaux de Van Rijswijk et al. [70], un procédé de greffage d'un activateur à base de caprolactamate de sodium sur la fibre de verre est décrit. C'est cet activateur qui permettra l'amorçage par la suite de la polymérisation anionique par ouverture de cycle à partir de la fibre de verre, et de former les liaisons covalentes avec la matrice PA-66.

Au vu des similitudes qui existent au niveau de la structure des différentes matrices polyamides, ces travaux pourraient nous éclairer sur l'étude concernant le polyamide 12, qui présente une longueur de chaîne carbonée deux fois plus importante que celle du polyamide 6, mais qui possède aussi les sites réactifs connus qui pourraient réagir avec les agents de couplage compatibles avec le polyamide 6.

Au cours de cette étude, il s'agira de se focaliser sur la fonctionnalisation de la surface du verre, et non pas sur la modification de la matrice polymère.

Les différentes techniques de modification de surface mettent en jeu au premier abord une adsorption physique, mais à l'échelle interfaciale, des liaisons chimiques se créent donnant lieu à une chimisorption.

Ce sera donc la chimisorption (ou le greffage chimique) des agents de couplage de type silane qui constituera le principal sujet de cette étude, étant donné le nombre d'avantages que représente ce mécanisme, en plus de l'influence de différents facteurs extérieurs sur sa qualité et son efficacité pour assurer une interface solide.

III.2 Greffage et paramètres d'influence

Le greffage chimique est un mécanisme qui dépend de différents paramètres extérieurs, qui contribuent plus ou moins à l'amélioration des propriétés de la surface traitée et à son optimisation.

Les silanes sont les principaux éléments de compatibilisation des fibres de verre avec différents polymères, mais aussi de fonctionnalisation de différents renforts naturels [75-78].

Le principe d'action des silanes se résume en quatre étapes (figures 1.17 à 1.20), expliquées dans de nombreux de travaux [79-81], notamment dans le cas de la fonctionnalisation des fibres naturelles, ou encore de surfaces siliciques (le verre), au vu de la disponibilité des fonctions silanols à la surface:

Etape 1 : L'hydrolyse : en présence d'eau et/ou d'un catalyseur, les monomères silanes s'hydrolysent. Il en résulte la formation d'alcool et de groupes silanols réactifs.



Figure 1.17 : Etape 1 : L'hydrolyse [76]

Etape 2 : Auto-condensation (ou homo-condensation) : cette étape est généralement à éviter si le but est d'obtenir une adsorption optimale en monocouche des silanols libres sur les groupes hydroxyles à la surface des fibres à fonctionnaliser. Il est donc préférable de favoriser l'hydrolyse rapide des silanes et de ralentir son auto-condensation en préparant des solutions à pH acide.

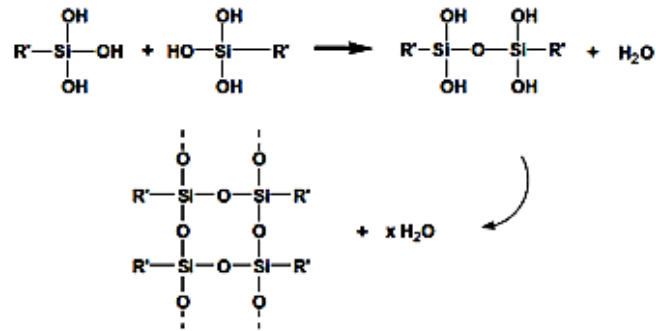


Figure 1.18 : Etape 2 : L'auto-condensation [76]

Etape 3 : L'adsorption: phénomène physique, mettant en jeu des liaisons hydrogène qui se forment entre les silanols réactifs et les groupes hydroxyles de la surface à traiter. Il se produit aussi une réaction mutuelle entre des silanols libres, l'homo-condensation, qui aboutit à la formation de ponts siloxane -Si-O-Si- de structure stable et rigide.

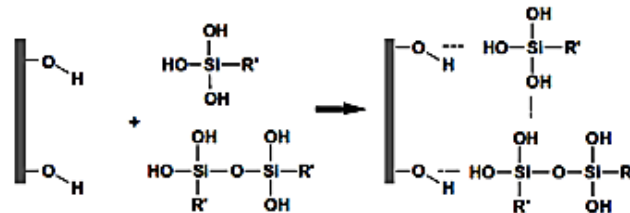


Figure 1.19 : Etape 3 : L'adsorption [76]

Etape 4 : le greffage : cette étape se produit plus particulièrement lors des phases d'étuvage à température élevée, qui théoriquement, sont censées convertir les liaisons hydrogène en liaisons covalentes (-Si-O-C-) avec la libération des molécules d'eau (condensation).

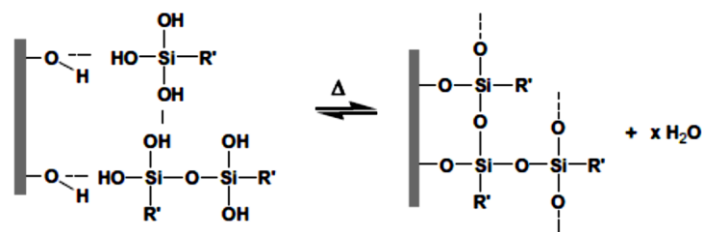


Figure 1.20 : Etape 4 : Le greffage chimique [76]

L'arrivée à l'étape de greffage est une représentation totalement idéalisée du mécanisme d'action des silanes, et les réactions secondaires susceptibles d'avoir lieu parallèlement, aussi complexes soient-elles, ne sont pas prises en compte.

Dans le cas des silanes multifonctionnels, comme les tri-silanes par exemple, les fonctions qui n'ont pas réagi lors de l'étape 1 risquent de s'hydrolyser par les molécules d'eau présentes dans le milieu, et finir par se condenser entre elles (auto-condensation) et une réticulation à la surface finit par avoir lieu, limitant ainsi l'efficacité de la fonctionnalisation de surface en créant des multicouches de silanes polycondensées [80-81]. Cette étape

« parasite » peut être évitée dans des conditions expérimentales précises, ou sinon par une étape de rinçage, servant à éliminer toutes les espèces « physisorbées » potentiellement réactives [82].

La fonctionnalisation de la surface du verre par des silanes est donc une opération relativement simple à réaliser avec un taux de greffage optimal dans les conditions expérimentales requises.

Différents paramètres de greffage ont été étudiés et mis en évidence dans plusieurs études scientifiques de traitement de surface par greffage chimique [83-87]. Les principaux facteurs impactant la qualité du greffage sont détaillés dans les paragraphes suivants :

III.2.1 Nature du solvant de traitement

Le taux de silanol qui se forme en solution dépend fortement du solvant utilisé. Dans la plupart des cas, ce sont des mélanges eau/alcool qui sont utilisés, étant donné la solubilisation aisée des organosilanes dans les milieux organiques, et la possibilité de contrôler plusieurs paramètres, tels que la nature des espèces greffées et la couche de silane de surface déposée [88].

Dans la littérature, plusieurs solvants ont été testés pour l'hydrolyse des silanes, tels que le dichlorométhane (DCM), le tétrahydrofurane (THF), ou encore le toluène, l'éthanol, l'isooctane, etc... La nature du solvant est un paramètre expérimental significatif dans la préparation de la solution de greffage étant donné qu'il joue le rôle de solubilisant de l'organosilane, et qu'il ne doit pas trop entrer en interaction avec la surface à traiter (phénomène de physisorption) pour ne pas interférer dans le mécanisme de greffage de l'organosilane. Des études ont été menées par Manifar et al. [85] pour mettre en évidence l'influence de la nature des solvants polaires tels que le DCM et le THF sur la morphologie et la structuration finale de couches d'octadécyltrichlorosilane (OTS) greffées, qui semble être assez homogène, bien que des agrégats de tailles plus importantes aient été observés lors de l'utilisation du THF, et de tailles encore plus importantes avec des solvants apolaires, tels que l'hexane ou le toluène. Ceci a été confirmé par les travaux de Behringer et al. [89] qui ont démontré que l'utilisation d'un solvant apolaire conduit à un fort recouvrement de la surface traitée.

Fan et al. [90] ont aussi effectué de leur côté une étude mettant en jeu une variation des proportions d'eau et de solvant afin d'observer les différentes interactions se produisant entre le silane et le solvant, ainsi qu'entre le silane et le substrat à traiter. Ils ont pu grâce à cette étude maîtriser la taille, la forme, et la nature des structures greffées selon les rapports molaires des constituants mis en jeu.

Des travaux plus détaillés ont été menés par Brochier-Salon et Belgacem [91] pour déterminer les cinétiques d'hydrolyse et de condensation de différents alkoxy-silanes dans

différents mélanges eau/alcool, et il a été observé que l'addition d'eau dans la solution de solubilisation augmentait les vitesses d'hydrolyse et de condensation, sauf dans le cas des aminosilanes, dont le taux de condensation se retrouve diminué. D'autre part, il a été démontré que limiter la quantité d'eau dans les solutions de solubilisation permettait de mieux contrôler la réaction d'hydrolyse, étant donné qu'un certain équilibre stœchiométrique entre les molécules d'eau et les groupements alkoxy est nécessaire pour atteindre un taux d'hydrolyse optimum avant le début de la réaction de condensation [92].

La présence d'eau dans le milieu de solubilisation est donc un paramètre important dans la maîtrise de la qualité du greffage [93]. Bien que des greffages en solutions purement aqueuses soient réalisables, ils restent assez limités, et dans la plupart des travaux récents il a souvent été jugé nécessaire d'ajouter un co-solvant polaire tel que l'acétone ou l'éthanol dans les solutions de greffage afin d'éviter les problèmes d'interfaces qui peuvent intervenir dans les systèmes silane/eau [92, 94-95]. La proportion éthanol/eau la plus communément utilisée est de 95/5 en masse, et dans certains cas elle peut aller jusqu'à un rapport 50/50 en masse pour maintenir un greffage correct de l'organosilane.

Cette association eau/co-solvant permet d'améliorer la maîtrise du taux de greffage et de contrôler la couche de silane déposée, mais ne permet pas de vérifier la structure adsorbée ou greffée de cette couche [96]. Cela est dû à la présence de réactions d'auto et de polycondensation, principalement dues à la présence des molécules d'eau, en compétition avec les réactions de greffage directement à la surface traitée, et dont le contrôle dépend fortement du pH de la solution [97-98].

Peu de publications existent dans la littérature scientifique traitant des conditions optimales de greffage, étant donné le nombre de paramètres d'influence et la difficulté de les maîtriser tous. Ce problème est néanmoins limité dans les cas des aminosilanes.

III.2.2 pH de la solution de greffage

Le pH est un paramètre qui a beaucoup été étudié quant à son impact sur l'hydrolyse et la condensation des agents de couplage silane en solution. Dans leurs travaux, Erickson et al. [97] expliquent le contrôle de l'hydrolyse et de la condensation par la variation de pH. En effet, d'après leurs observations, les alcoxysilanes s'hydrolysent assez rapidement en conditions acides pour former des groupements silanols, et leur condensation dans ces conditions est ralentie. Dans des conditions de pH supérieur à 7, l'hydrolyse a lieu normalement, mais la condensation des espèces formées augmente fortement. Ainsi pour avoir un minimum de condensation, un pH acide doit être maintenu, un pH proche de 4 selon ce qui a été reporté dans la littérature [95, 99].

Cette valeur reste néanmoins une valeur indicative, étant donné qu'elle varie selon la nature de l'organosilane utilisé [98].

III.2.3 Concentration en organosilane

L'influence de la concentration de silane en solution sur la structuration finale de la surface traitée a été mise en évidence dans plusieurs études [86-87]. Des greffages en voie solvant à partir de solutions de concentrations différentes en APTMS (3-aminopropyl triméthoxysilane) ainsi qu'en MPTMS (3-mercaptopropyl triméthoxysilane) ont été réalisés par Zhang et al. [100]. Des analyses en microscopies à balayage électronique (MEB) et à force atomique (AFM) ont permis de constater que plus la concentration en silane était élevée, plus les molécules allaient réagir entre elles, et plus les nodules et les agrégats présents en surface étaient nombreux et de tailles importantes.

En effet, la réaction qui se produit entre les différents groupements silanols en solution donne naissance à de gros agrégats qui se chimisorbent sur la surface modifiant ainsi la structuration de surface.

Plus généralement, la majorité des travaux montrent qu'une faible concentration en organosilane augmente les avantages des traitements silane. Osterholtz et al. [101] ont préconisé l'utilisation de solutions avec moins de 1% en masse de silane, alors que plusieurs autres auteurs proposeraient plutôt des concentrations comprises entre 2% et 4% en masse [102-103].

III.2.4 Température de la solution de greffage et effet de l'étuvage

Des travaux ont été effectués pour mettre en évidence l'influence de la température de greffage sur la morphologie des monocouches d'OTS (octadécyltrichlorosilane) [104-105]. Pour des températures faibles (12°C), il a été constaté que des îlots de tailles comprises entre 2 et 4 µm se formaient, alors que pour des températures plus élevées (43°C), la taille de ces agrégats diminue et il en résulte une surface nettement plus homogène. Cette différence topographique, d'après les auteurs, est due à la mobilité accrue des molécules en surface favorisée par l'augmentation de la température.

D'autre part, comme évoqué précédemment dans les travaux de Xie et al. [106], une phase d'étuvage à haute température, suite au traitement des surfaces concernées, est nécessaire pour activer la chimisorption et convertir les liaisons hydrogène en liaisons covalentes.

III.2.5 Temps de greffage

Dans une étude axée sur le greffage des molécules d'OTS, Yang et al. ont montré par des analyses AFM que le temps de greffage pouvait moduler la morphologie des monocouches de ce silane : plus le temps de greffage est long, plus les agrégats formés sont importants et plus nombreuses sont les molécules qui s'adsorbent à la surface pour finir par former une couche homogène [107].

III.2.6 Structure de l'alkoxysilane utilisé

Les cinétiques et les taux d'hydrolyse et de condensation des silanes dépendent en particulier de la structure et de la nature de leurs fonctions organiques. En effet, l'affinité entre l'organosilane et la surface à traiter dépend de la polarité du substituant organique [87], mais dépend surtout des conditions de pH et du type de solvant utilisé, ainsi que d'autres facteurs extérieurs [108].

Il a été observé dans plusieurs travaux que selon le nombre de fonctions organiques du silane, ce dernier se comportait différemment dans les solutions de solubilisation, comme par exemple dans le cas des aminosilanes : des silanes contenant une seule fonction amine sont plus aptes à se solubiliser qu'un silane à trois fonctions amine. Dans les cas des époxysilanes, tel qu'étudié par Buyl et Kretschmer [109], c'est l'ouverture du cycle époxy qui joue un rôle prépondérant dans l'hydrolyse du silane, notamment dans des conditions acides, avec des interactions via des liaisons hydrogène entre les différents composés formés.

Il a aussi été observé que l'hydrolyse des groupements alkoxy se déroulait d'une façon ordonnée, et avec des cinétiques d'absorption différentes, puisque le premier groupement tend à s'hydrolyser assez lentement, le deuxième un peu plus rapidement, et le troisième groupement alkoxy encore plus rapidement [110-111]. Il est donc évident que les silanes possédant des groupements alkoxy volumineux sont ceux qui s'hydrolysent le plus lentement [112]. De ce fait, l'hydrolyse d'un groupement éthoxy serait 5 à 10 fois plus lente que l'hydrolyse d'un groupement méthoxy dans un agent de couplage silane [98, 101, 113-117]. Tous ces facteurs impactent d'une façon non négligeable la structuration de la surface ainsi que l'organisation des groupements greffés. Nishyama et al. [95, 99] ont aussi démontré que le pH des solutions de greffage ainsi que les conditions d'étuvage influent sur la masse moléculaire des oligomères (auto-condensation) ainsi que sur la quantité de silane déposée à la surface traitée.

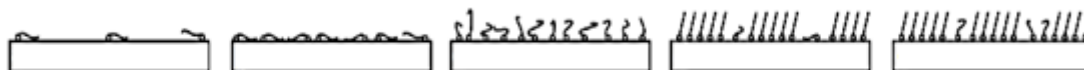


Figure 1.21 : Illustration du mécanisme de croissance des monocouches d'OTS après différents temps de réaction [107]

Selon les conditions de traitement de surface, il est possible d'avoir un mécanisme de greffage classique (figure 1.22), en particulier dans des milieux aqueux, ou un mécanisme par ouverture de pont siloxane directement (figure 1.23) lorsque le milieu est totalement anhydre, avec l'absence de l'étape d'hydrolyse [116-117].

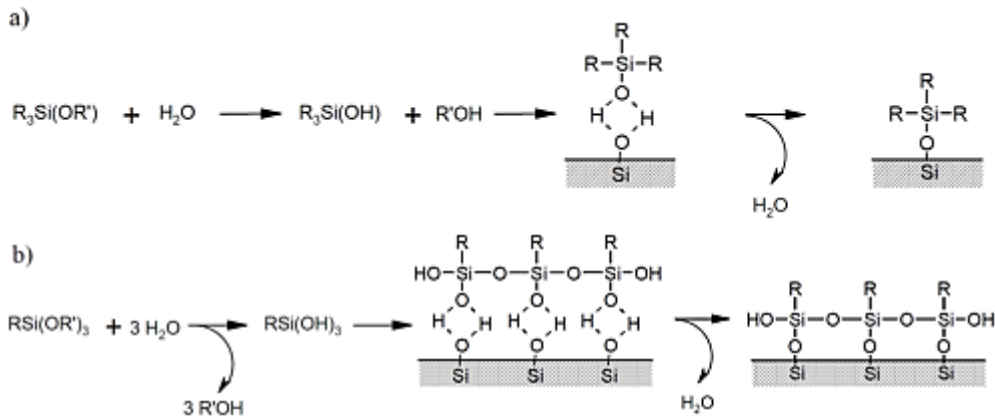


Figure 1.22 : Illustrations des mécanismes de greffage classiques dans les cas d'un a) monosilane et b) trisilane sur une surface en silice hydroxylée [116]

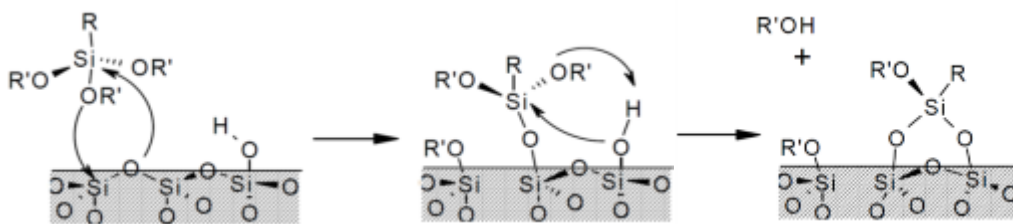


Figure 1.23 : Illustration du mécanisme d'ouverture de pont siloxane [109]

Il est aussi important de considérer la longueur de la chaîne carbonée présente dans l'agent de couplage. En effet, cette partie de la molécule joue le rôle du liant, et c'est l'élément qui contrôle l'efficacité de la compatibilité du couple groupement fonctionnel organique/atome de silicium ainsi que ses propriétés [49].

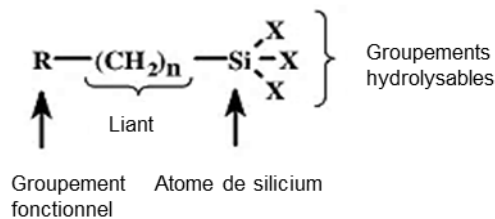


Figure 1.24 : Agent de couplage silane à longueur de chaîne variable [49]

La longueur de cette chaîne influence un certain nombre de propriétés physiques et la réactivité de l'agent de couplage. Plus elle est courte, plus il y a de chance d'éviter un encombrement stérique lors du greffage sur une surface inorganique, et par conséquent d'impacter les propriétés physiques et mécaniques de cette surface. La longueur idéale de la chaîne carbonée d'un agent de couplage se limite à trois atomes de carbone, étant donné que le groupement propyle peut être synthétisé facilement et présente une bonne stabilité thermique [119].

Le contrôle et la qualité du greffage dépendent donc du choix de l'organosilane, notamment de sa concentration dans le milieu de traitement, de sa structure, de sa fonctionnalité, de la

nature chimique de ses différents groupements organiques, ainsi que des cinétiques d'hydrolyse et de condensation. La qualité de greffage dépend aussi du choix du solvant, du pH du milieu, de la température et de la durée de la réaction.

Quelle que soit la technique utilisée pour traiter les surfaces des renforts ou améliorer les caractéristiques de la matrice, le but principal de l'ensimage est de conférer au composite final des propriétés élevées, notamment au niveau de l'interface renfort/matrice, dont la qualité dépend fortement de la nature chimique de l'agent de couplage utilisé.

III.2.7 Cas particulier du greffage thiol

Un intérêt particulier est porté sur l'étude fondamentale des mécanismes se déroulant à l'interface au cours de ce travail de thèse. Pour ce faire, un système modèle mettant en jeu des thiols fonctionnalisés a été élaboré.

Les thiols (mercaptans ou thioalcools) sont des composés organiques monofonctionnels caractérisés par la présence de groupements sulfhydryle (-SH). Ils dégagent souvent une odeur très forte et désagréable, même à faible concentrations [120-121].

L'intensité de l'odeur d'un thiol est inversement proportionnelle au nombre d'atomes de carbone présents dans la molécule. Les alcane-thiols en C1 à C6 ainsi que le benzène-thiol possèdent une odeur désagréable même à une très faible concentration, contrairement aux molécules à longues chaînes carbonées (à partir de 12 carbones) qui sont quasiment inodores.

Les thiols sont légèrement solubles dans l'eau et très solubles dans les alcools, les éthers et les hydrocarbures, ce qui facilite leur manipulation. Ils présentent également une grande affinité pour l'or, et y sont adaptés lors de l'opération de greffage.

Le choix de thiols pour l'élaboration de substrats modèles est justifié par la simplicité de leur manipulation et de leur adsorption irréversible sur des surfaces dorées [122-123], qui permet d'obtenir des structures moléculaires auto-organisées, les SAMs (Self Assembly Monolayers), dont la caractérisation est simple. Ceci en plus de leur particularité de posséder un groupement fonctionnel spécifique facilement identifiable lors des étapes de caractérisation de surfaces.

III.3 Défauts à l'interface fibre/matrice et techniques d'étude

Les caractéristiques de l'interface au sein d'un composite sont responsables de la résistance du matériau lorsqu'il est soumis à diverses sollicitations (mécaniques, thermiques, chimiques,...). En effet, les constituants d'un matériau composite adhèrent parfaitement l'un à l'autre lorsque l'assemblage est effectué dans les conditions requises avec les traitements adéquats, mais sa qualité ne peut être définie qu'au moment où l'interface est sollicitée.

Plusieurs études mettent en avant les différents défauts susceptibles d'apparaître au sein d'un composite [124-133], et le mécanisme de rupture qui apparaît est souvent le même : un défaut déjà présent dans la matrice (porosité, pollution) ou une fissure initiée dans la matrice qui se propage jusqu'à l'interface. Le comportement qui s'en suit est généralement lié à la qualité de l'interface : soit l'interface dévie la fissure et il en résulte une décohésion au niveau de l'interface renfort/matrice, et le renfort n'est pas endommagé (cas d'une interface faible), soit l'interface joue son rôle de transfert de charge, et la fissure atteint le renfort et s'y propage (cas d'une interface forte) (figure 1.25).

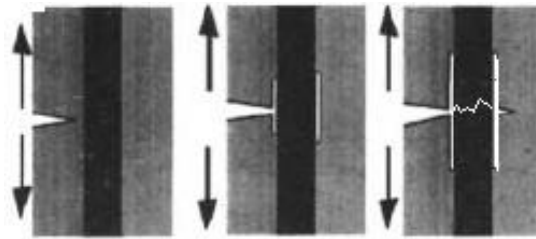


Figure 1.25 : L'initiation d'une fissure au sein d'un composite: décohésion puis rupture étendue jusqu'au renfort [1]

Une bonne interface joue donc le rôle de fusible et rend les composites plus ductiles et plus tenaces, c'est-à-dire plus résistants à la rupture que leurs constituants élémentaires.

Le problème qui se pose donc lors de l'élaboration d'un composite est de connaître la contribution mécanique et physico-chimique de l'interface fibre/matrice, donc la tenue globale du composite. Il est de ce fait primordial de pouvoir évaluer la résistance interfaciale sous sollicitation, ce qui revient à dire : pouvoir évaluer la qualité de l'interface et identifier la nature des liaisons qui s'établissent à ce niveau du matériau, mais aussi de savoir la contrôler afin d'assurer une constance et une homogénéité au moment de l'assemblage du matériau final.

Plusieurs techniques de caractérisation existent aujourd'hui permettant de déterminer la qualité de l'interface fibre/matrice.

Le moyen le plus pertinent pour visualiser l'interface au sein d'un composite reste les techniques microscopiques : en effet, avec des techniques dites directes, telles que la microscopie optique, il est possible d'observer les matériaux directement après élaboration, mais aussi les faciès de rupture suite aux sollicitations mécaniques, thermiques et environnementales. Il est possible d'observer, sur la figure 1.26 par exemple, une rupture en cisaillement interlaminaire simple amorcée au sein de la matrice d'un composite renforcé en fibres de verre suite à un essai mécanique de flexion. Sur la figure 1.27, une fracture dans le sens des fibres est observée sur une éprouvette composite sollicitée en traction.

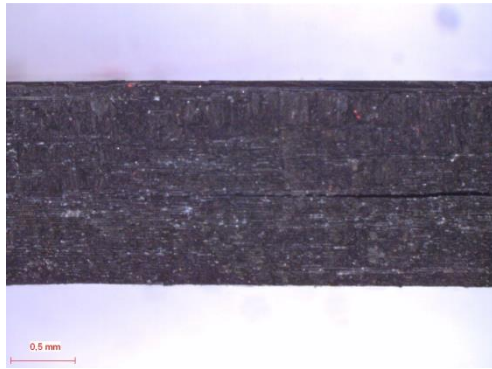


Figure 1.26 : Image par microscopie optique : rupture en cisaillement interlaminaire simple

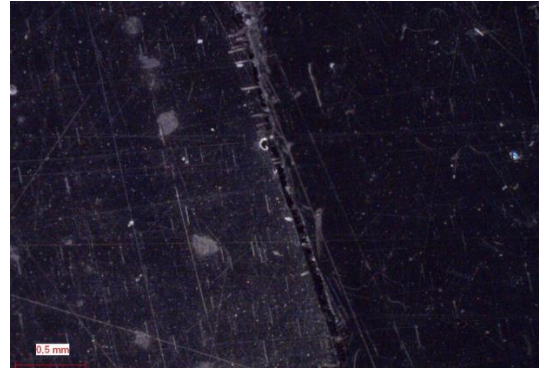


Figure 1.27 : Image par microscopie optique : faciès de rupture suite à un essai de traction

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de bonne qualité avec de meilleurs grossissements, illustrant les géométries et les morphologies des défauts au niveau de l'interface d'un matériau composite. Il est possible d'observer sur les figures 1.28 à 31 la qualité de l'interface au sein d'un composite TP renforcé en fibres de verre. La figure 1.28 illustre une coupe mettant en avant une interface correcte aux limites des fibres, alors que la figure 1.29 montre des surfaces de fibres de verre nues sans traces de matrice dessus. Les défauts illustrés sur les figures 1.30 et 1.31 mettent en évidence l'impact d'une mauvaise interface sur la qualité du composite et sur l'état des fibres de verre suite à une mauvaise imprégnation par la matrice.

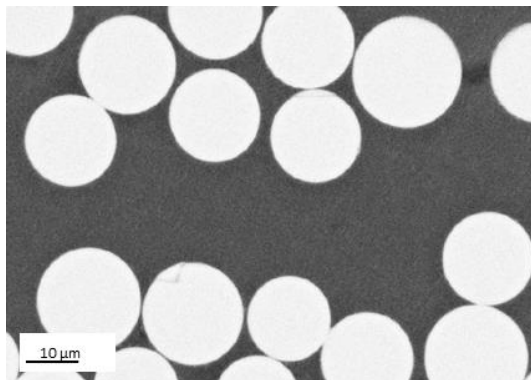


Figure 1.28 : Image MEB de fibres de verre au sein d'une matrice polypropylène: pas de défauts à l'interface

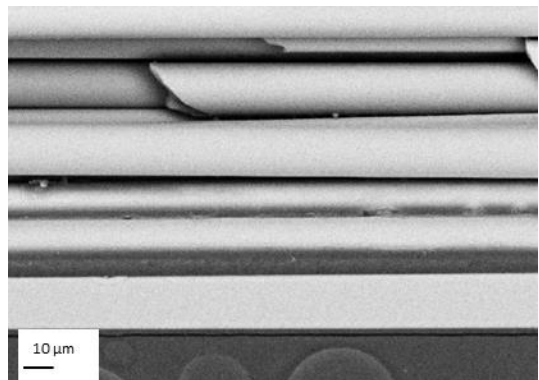


Figure 1.29 : Image MEB de fibres de verre au sein d'une matrice PPS: interface inexistante : manque d'imprégnation

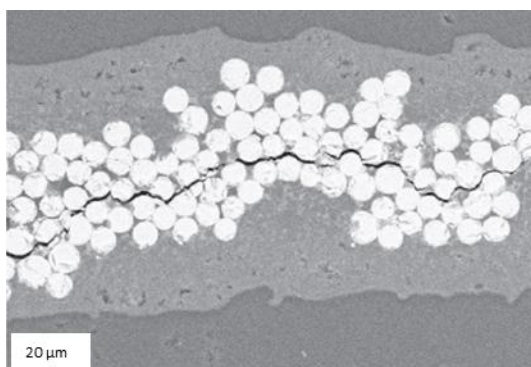


Figure 1.30 : Image MEB d'un exemple de propagation de fissure au sein d'un composite PEEK renforcé en fibres de verre

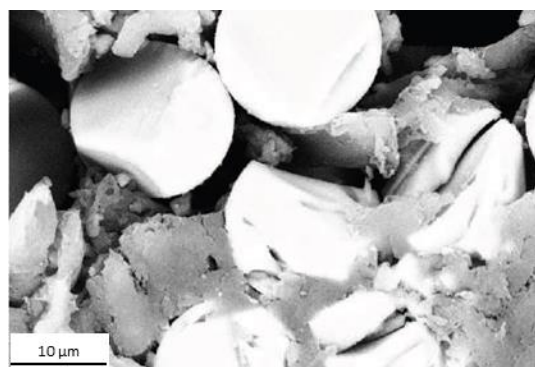


Figure 1.31 : Image MEB de fibres de verre fissurées suite à une sollicitation de l'interface

Parmi les autres techniques d'imagerie, la tomographie à rayons X est utilisée pour détecter des défauts dans le volume d'un matériau composite, mais reste limitée pour des raisons de coût élevé et de longs délais d'analyses.

Les techniques physico-chimiques sont aussi très utilisées dans les composites pour caractériser les interfaces. Parmi ces techniques il est possible de citer la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ou encore la spectroscopie des électrons Auger (AES), qui permettent principalement d'analyser les surfaces ou l'extrême surface des renforts et d'en extraire des informations permettant d'optimiser l'élaboration du composite par la suite [1].

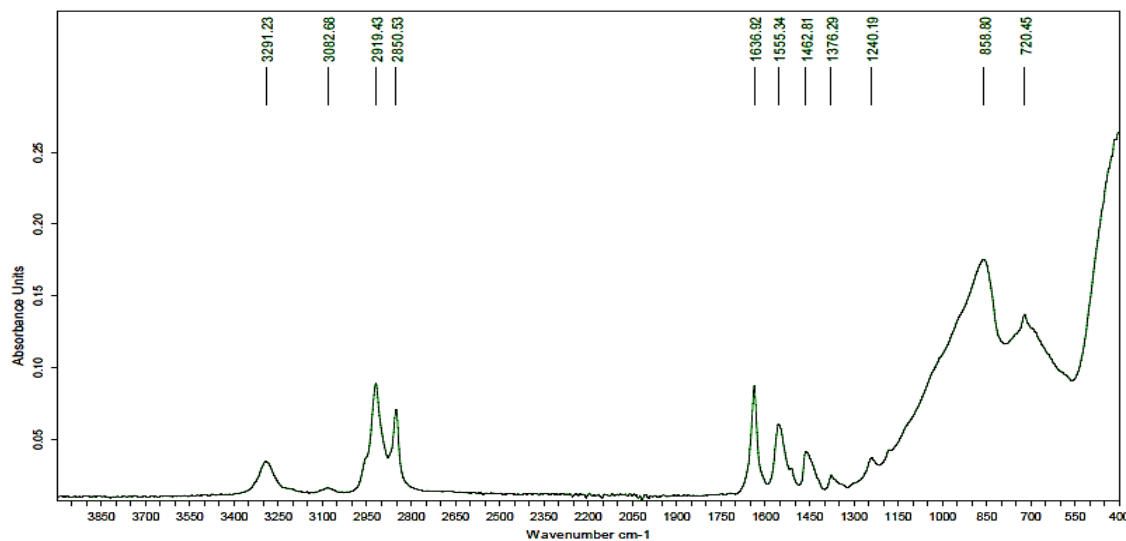


Figure 1.32 : Exemple d'un spectre infrarouge (ATR) sur un tissu commercial de fibres de verre ensimées

Les techniques d'analyses indirectes, telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermomécanique (TMA) ou la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) permettent aussi de caractériser les interfaces en ciblant plus particulièrement les transformations des matrices au niveau de l'interface en terme de cristallinité et de plasticité [134-136].

D'autre part, les essais auxquels les industriels ont le plus recours sont les techniques de caractérisation mécaniques qui sollicitent particulièrement l'interface dans les composites, et certaines de ces techniques sont généralement assez délicates à mettre en œuvre.

Parmi les plus connues il est possible de citer les tests de traction, compression, flexion trois points, qui nécessitent souvent l'élaboration d'une pièce composite sous forme de plaques et ensuite la découpe des éprouvettes à tester. Ces essais nécessitent une rigueur et une homogénéité au niveau de l'élaboration des éprouvettes afin d'obtenir des résultats pertinents [130, 132-133]. Il existe aussi les tests directement applicables sur les composites monofilamentaires, tels que les tests d'indentation, de déchaussement de mèche, de déchaussement de microgoutte, de pull-out, de fragmentation...

Ces différents essais mécaniques sont souvent applicables à certains types de composites, et il est généralement difficile de les adapter à toutes les fibres ou matrices.

Les différentes techniques adoptées pour la caractérisation du système composite PA12/verre sélectionné pour cette étude seront développées plus en détails au cours du chapitre suivant.

III.4 Propriétés du composite PA12 / fibres de verre

Plusieurs travaux sur les composites PA12 renforcés en fibres de carbone, en noir de carbone, ou même en cellulose sont disponibles dans la littérature [137-140], ce qui est loin d'être le cas des composites à matrice PA12 renforcés en fibres de verre. Bien que la littérature soit assez restreinte sur les systèmes à fibres de verre continues, il est possible de trouver des études sur des systèmes composites PA12 / fibres de verre courtes [15, 141].

Dans l'étude actuelle, les propriétés usuelles de PA12 sont connues et peuvent être trouvées dans les fiches techniques délivrées par les fournisseurs (contrainte et déformation à la rupture, module de Young...) [142-143]. Le fait de connaître les caractéristiques des constituants du composite permet de mettre en évidence l'influence de chacun d'entre eux sur le comportement du matériau composite final.

Des essais mécaniques effectués sur des éprouvettes en PA12 renforcées en fibres de verre élaborées au Centre de recherche Hutchinson permettent de déterminer les caractéristiques des constituants du composite. Ces valeurs peuvent également être comparées avec celles de composites présents sur le marché.

Les valeurs obtenues sont classées dans le tableau suivant à titre de comparaison :

	PA12	Fibres de verre	PA12 renforcé en fibres de verre (30%) ^[139]	PA12 renforcé en fibres de verre (45%)
Contrainte à la rupture (MPa)	50	3100-3400	105	605
Déformation à la rupture (%)	> 50	4,7	8	1,8
Module de Young (GPa)	1,1	72-75	6	36

Tableau 1.9 : Propriétés des matériaux de départ et du composite élaboré à différents taux de fibres

Les valeurs de la contrainte à la rupture ainsi que celles du module d'élasticité du PA12 renforcé en fibres de verre sont supérieures à celle du PA12 seul, mais inférieures à celle des fibres de verres. Il est donc à supposer que la présence des fibres de verre dans le polyamide augmente ses caractéristiques mécaniques.

D'autre part, la baisse des valeurs des déformations à la rupture soulignent la contribution des fibres de verre à rigidifier le matériau [144].

Il est cependant remarquable que la variation du taux de fibres dans la matrice influe considérablement sur les caractéristiques du composite final, ce qui laisse à supposer que c'est en jouant sur le taux de fibres que les propriétés du matériau final sont fixés.

Des observations au microscope optique ont néanmoins démontré l'hétérogénéité de la rupture observée suite à la sollicitation du composite en traction : des traces de polymère sont observables sur quelques fibres (rupture cohésive, pas de sollicitation de l'interface) alors que les autres fibres sont quasiment « nues » (décohésion de la matrice donc rupture adhésive) (figure 1.33).

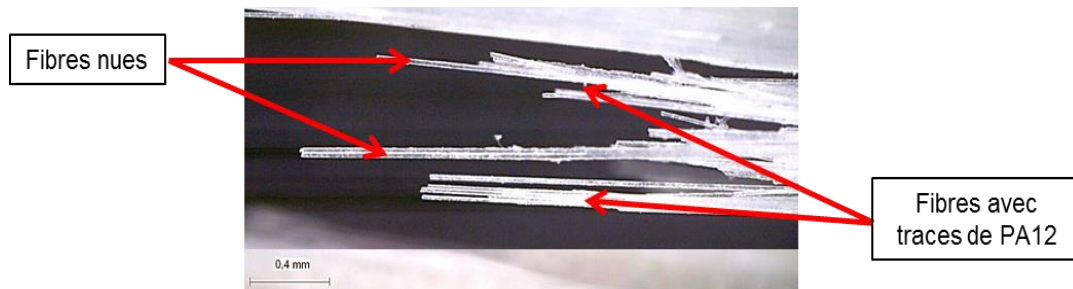


Figure 1.33 : Faciès de rupture d'un composite PA12 renforcé en fibres de verre continues

C'est ici qu'entre en jeu le rôle de l'interface : en effet, l'association des fibres et du polyamide avec les meilleures caractéristiques techniques n'assure pas l'obtention du meilleur composite. L'interface doit être optimisée et développée afin d'assurer les meilleures caractéristiques au matériau final, mais il demeure délicat de la caractériser seule, dans la mesure où elle n'existe pas en l'absence des deux constituants.

Tout l'intérêt de ce travail de thèse réside donc dans la mise en évidence des caractéristiques de cette interface et de la mise au clair de sa contribution aux propriétés finales du composite élaboré.

Ces caractéristiques s'avèrent être étroitement liées au procédé de mise en œuvre, qui est principalement le procédé d'extrusion, ou pultrusion, procédé à l'origine de l'étude actuelle.

IV- Contexte industriel et mise en œuvre de rubans composites 1D par pultrusion

Il existe plusieurs procédés de mise en œuvre des composites. Il est possible, soit de mettre en œuvre des semi-produits élaborés séparément, soit de réaliser le matériau et le produit final simultanément.

Le semi-produit prêt à l'emploi pour les composites thermoplastiques est obtenu en employant une méthode dite sèche. Cette méthode consiste à mettre en forme des renforts pré-imprégnés avec une matrice thermoplastique. La difficulté réside dans l'accrochage de la matrice sur le renfort, en particulier lorsque celui-ci est sous forme de fibres longues ou de tissu.

La réalisation d'un produit composite se déroule en deux étapes :

- fabrication et stockage du semi-produit.
- mise en forme du semi-produit et consolidation.

La mise en forme des semi-produits est effectuée selon plusieurs techniques, on peut citer par exemple l'injection, l'estampage, la pultrusion, la compression, ou encore l'enroulement filamentaire [145-151].

Il existe plusieurs types d'imprégnations pour la fabrication de semi-produits/produits composites TP [152], dont par exemple :

- L'imprégnation poudre, qui consiste à pulvériser le polymère, sous forme de poudre de granulométrie contrôlée, sur le renfort à l'aide de lits fluidisés ou par électrodéposition.
- L'imprégnation par voie solvant, qui consiste à imprégner le renfort par une résine mise en solution dans un solvant adéquat, poursuivie d'une étape d'évaporation du solvant.
- L'imprégnation par voie fondue, dite aussi « hot-melt », qui implique le passage en continu du renfort dans un bain de polymère fondu, dit bain d'imprégnation.

Les principaux procédés de fabrication des composites thermoplastiques renforcés en fibres continues sont classés dans le tableau suivant :

Produits	Procédés
Rovings composites TP à fibres continues	Pultrusion Enroulement filamentaire
Renforts plats non consolidés	Moulage sous vide Moulage à chaud ou à froid
Plaques consolidées ou tissées	Moulage par thermo-estampage Moulage par thermocompression
Composites TP granulés à fibres continues	Injection Injection-compression

Tableau 1.10 : Composites à fibres continues et leurs procédés de transformation [150]

Dans le cadre de cette étude, la principale technique de mise en œuvre concernée est la pultrusion, qui se fait par imprégnation par voie fondue. Cette technique est adoptée pour

l'élaboration des semi-produits composites sous forme de bandes (ou rubans) thermoplastiques renforcées en fibres continues. Ces rubans composites serviront par la suite à fabriquer des pièces semi-finies (plaques, tuyaux, embouts, connecteurs, barreaux, etc...).

IV.1 La mise en œuvre par extrusion (ou pultrusion)

L'extrusion est un procédé de fabrication thermomécanique de pièces finies ou semi-finies. Il s'agit de faire passer le matériau en compression dans une filière ayant les dimensions de la pièce à obtenir, et permettant de former en continu un produit long (tubes, rubans, profilés, plaques, films, ...).

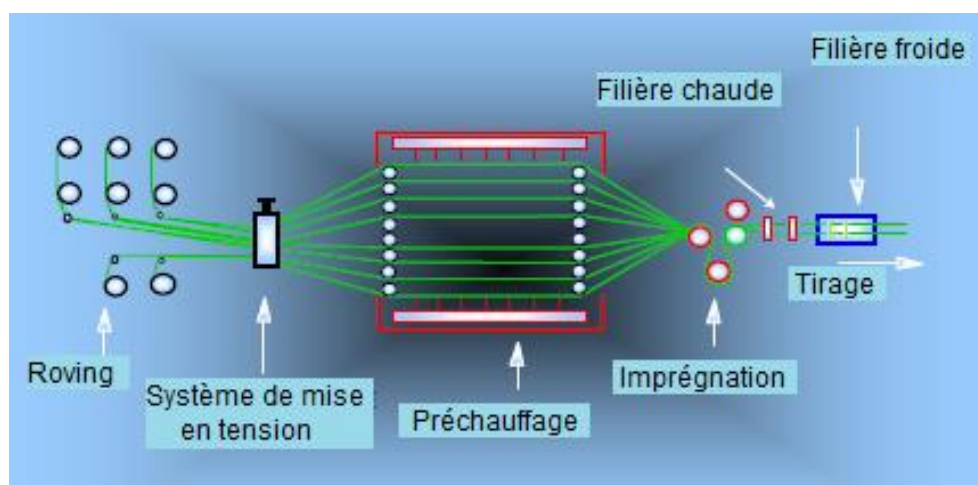


Figure 1.34 : Fabrication d'un semi-produit composite par extrusion

L'extrusion donne aux pièces des formes toujours plus précises que celles réalisées avec l'estampage ou le matriçage. Cette technique s'applique à différents produits : les métaux, les matières plastiques, les caoutchoucs, les matériaux composites, les argiles, mais également les pâtes alimentaires, ...

Différentes technologies s'appliquent à l'extrusion [153] : l'extrusion-gainage (revêtement de fils et câbles), l'extrusion-formage (éléments de carrosserie), l'extrusion-calandrage (feuilles, plaques, bandes), l'extrusion en filière plate (films plastiques de faibles épaisseurs), l'extrusion-gonflage (sacs plastiques), l'extrusion-soufflage : à partir d'un tube (paraison) obtenu par extrusion et porté à une température suffisamment élevée, étirage et moulage en discontinu pour fabriquer des corps creux (bouteilles, flacons), mais également la coextrusion (emballage alimentaire de films multicouches).

Dans le cas de l'extrusion des composites à fibres continues concernée par ce travail de thèse, les rubans sont produits par imprégnation par voie fondue d'un nombre défini de brins de fibres de verre par une matrice PA12. En partant de granulés de polymère, des pièces de

grande longueur sont fabriquées en continu. La manipulation des fibres est relativement délicate (figure 1.34) et il est important de prendre en compte plusieurs paramètres pour réussir une imprégnation sans défauts au sein du matériau mais aussi à sa surface.

IV.2 Procédé de mise en œuvre et interface fibre-matrice

Les nombreux travaux réalisés dernièrement au sein du centre de recherche Hutchinson visant à l'amélioration de la qualité du semi-produit composite sont principalement effectués au niveau du procédé de mise en œuvre. Les différentes améliorations apportées à la ligne d'extrusion des rubans composites ont permis d'obtenir des semi-produits de meilleure qualité, mais des défauts subsistent au sein des matériaux, étroitement liés à la qualité du traitement présent à la surface des fibres, et par conséquent impactant la qualité de l'interface qui se crée entre ces fibres et la matrice d'imprégnation.

En effet, plusieurs paramètres peuvent influencer sur la qualité de l'ensimage durant l'étape d'imprégnation [154-155]. Par exemple, les températures appliquées dans les différentes zones de la ligne d'extrusion (zone de préchauffage, tête d'imprégnation, filière) jouent un rôle prépondérant sur la réactivité de surface des fibres traitées: un séjour trop long des filaments à une température trop élevée détériore le traitement de surface et conduit à l'apparition de pollutions qui risquent de fragiliser les fibres, mais aussi d'altérer une imprégnation convenable. Dans ce cas-là, la vitesse d'extrusion entre en jeu pour diminuer le temps d'exposition de ces renforts à de hautes températures, mais ne doit pas être trop élevée afin d'éviter de provoquer des dommages au niveau des fibres qui, malgré la présence d'une couche protectrice d'ensimage, ne sont pas à l'abri d'une dégradation de surface [156-157].

La qualité de l'ensimage représente un paramètre très important pour assurer une imprégnation optimale. Son comportement lors du procédé de mise en œuvre, mais surtout sa compatibilité avec la matrice polymère d'imprégnation sont des facteurs non négligeables pour réussir le procédé d'imprégnation et aboutir à une bonne interface fibre/matrice.

Jusqu'à-là, des fibres de verre disponibles sur le marché et préconisées par les fournisseurs pour cette application ont été utilisées, mais elles comportent un traitement de surface de composition et de nature inconnues, censées être compatibles à la matrice polyamide. Des essais mécaniques sur des produits composites consolidés ont montré que ces fibres n'assurent pas la répétabilité de l'obtention d'une bonne interface malgré des paramètres de mise en œuvre adaptés. **Une étude approfondie plus orientée vers la chimie et physico-chimie des surfaces est donc nécessaire pour comprendre l'origine de l'apparition des défauts à l'interface, mais aussi pour arriver à des résultats plus pertinents mettant en avant la contribution de la qualité de cette interface à améliorer les caractéristiques mécaniques des différents matériaux produits par extrusion.**

V-Conclusion

En conclusion de cette partie bibliographique, il est clair que la littérature détaille bien les caractéristiques des composants d'un matériau composite, dans le but d'arriver à mieux comprendre le comportement du matériau élaboré. Bien que les conditions de traitement de surface, les paramètres d'élaboration des composites, ainsi que les méthodes de caractérisations globales soient bien décrits dans la littérature, l'amélioration de beaucoup de paramètres demeurent indispensables afin d'aboutir à des matériaux à propriétés élevées. Certains composites sont plus simples à élaborer et à caractériser (les composites TD à base de résine époxy par exemple) alors que certains autres présentent des défauts à l'interface difficiles à améliorer malgré les optimisations et les développements lors de leurs études (les composites TP à matrice PA par exemple).

L'amélioration de l'interface fibre/matrice dans les composites TP est intimement liée à la nature de l'ensimage présent sur les fibres, et les techniques de traitements de surfaces citées dans la littérature sont relativement faciles à appliquer [52, 67-73], le tout étant de bien choisir les éléments à utiliser, mais aussi d'adopter la technique adéquate à chaque type de fibre et de matrice.

Bien que les caractéristiques des matériaux de départ soient très importantes dans la définition de la qualité du matériau final, le procédé de mise en œuvre joue aussi un rôle primordial dans la définition des propriétés mais surtout de la qualité du matériau élaboré.

La méthode de mise en œuvre par pultrusion, généralement utilisée pour la production de pièces en plastique, est choisie pour l'élaboration des semi-produits composites TP renforcés de fibres continues, ce qui complique la définition des paramètres de mise en œuvre (prise en compte du traitement de surface des fibres, de la tension de tirage, de la viscosité du polymère et son impact sur l'état des fibres, etc...).

Dans le cas du composite polyamide 12 renforcé en fibres de verre, peu cité dans la littérature, en comparaison des composites à matrice polyamide 6 et 66, les résultats obtenus avec le matériau élaboré au Centre de Recherche Hutchinson montrent des défauts au niveau de l'interface qui ont amené à se focaliser sur la contribution physico-chimique de l'ensimage à garantir des caractéristiques mécaniques élevées du matériau.

L'objectif de cette thèse est donc de mettre en évidence l'importance et l'influence de l'interface fibre/matrice au sein du composite polyamide 12 / fibres de verre. La difficulté réside dans le fait de se focaliser sur les mécanismes interfaciaux à l'échelle composite à fibres, ce qui a orienté les travaux vers l'élaboration d'un système macroscopique dans un premier temps, où les caractérisations des surfaces traitées et des interfaces sollicitées sont simplifiées.

CHAPITRE 2 : Matériaux de l'étude et techniques de caractérisations

I- INTRODUCTION.....	55
II- MATERIAUX DE L'ETUDE.....	56
II.1 Le polyamide 12.....	56
II.1.1 Propriétés thermiques	56
II.1.2 Propriétés mécaniques.....	56
II.2 Le verre.....	57
II.2.1 Forme du renfort en verre utilisé dans l'étude	57
II.2.1.1 Lame de verre de microscopie	57
II.2.1.2 Fibres de verre.....	57
II.2.1.3 Fibre optique.....	57
II.2.2 Traitement de surface.....	58
II.2.2.1 Préparation de la surface des lames de verre avant utilisation.....	58
II.2.2.1.1 Nettoyage	58
II.2.2.1.2 Stockage.....	58
II.2.2.2 Le désensimage	59
II.2.2.2.1 Fibres de verre.....	59
II.2.2.2.2 Fibres optiques	59
II.3 Fonctionnalisation de surface	60
II.3.1 Agents de couplage silane.....	60
II.3.2 Les thiols.....	61
II.3.3 Solvants et autres produits	62
II.3.4 Protocole de traitement de surface	62
II.3.4.1 Sur lames de verre.....	62
II.3.4.2 Sur fibres de verre	63
II.3.5 Cas du greffage thiol	63
II.3.6 Dépôt en couche mince de polyamide 12	64
III- TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES.....	65
III.1 Mesures de mouillabilité	65
III.2 Contrôle de la densité d'amine en surface : la méthode ADECA	67
III.3 Techniques microscopiques.....	69
III.3.1 Microscopie optique	69
III.3.2 Microscopie à Force Atomique : AFM.....	70
III.3.3 Microscopie électronique à balayage : MEB	71
III.4 Techniques spectroscopiques.....	72
III.4.1 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier : IRTF.....	72
III.4.1.1 Caractérisation IR en mode Transmission	73
III.4.1.2 Caractérisation IR en mode ATR.....	73
III.4.1.3 Caractérisation IR en mode PM-IRRAS.....	75
III.4.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	77
IV- TECHNIQUES D'ANALYSES THERMIQUES	78
IV.1 Calorimétrie différentielle à balayage : DSC	78

IV.2	Analyse thermogravimétrique : ATG	78
V-	TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS MECANQUES	79
V.1	Echelle macroscopique	79
V.1.1	Test de pelage	79
V.1.1.1	Principe de l'essai	80
V.1.1.2	Éprouvettes de pelage	81
V.1.2	Test de clivage en coin.....	82
V.1.2.1	Principe de l'essai	83
V.1.2.2	Éprouvettes de clivage.....	84
V.2	Echelle microscopique	85
V.2.1	Tenue à l'arrachement T-Test.....	85
V.2.2.1	Principe de l'essai	85
V.2.2.2	Éprouvettes de test	86
V.2.3	Test de fragmentation.....	87
V.2.3.1	Principe de l'essai	88
V.2.3.2	Éprouvettes de fragmentation	89
VI-	CONCLUSION	90

I- Introduction

Au cours de ce chapitre, une première partie est consacrée à la présentation des matériaux de l'étude ainsi que leurs différentes caractéristiques.

Le polyamide 12, qui est un polymère thermoplastique aliphatique semi-cristallin, représente la matrice principale de l'étude, et ses diverses propriétés sont détaillées.

Différentes formes et caractéristiques de renforts en verre, selon l'échelle et le modèle étudiés, sont par la suite présentées.

Les agents de traitement de surfaces, représentés ici par des agents de couplage silane pour la fonctionnalisation de la surface du verre et par des thiols pour la fonctionnalisation des substrats d'or, sont également décrits, ainsi que les protocoles de préparation et de traitement des différentes surfaces.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, il est question de présenter les techniques d'analyses physico-chimiques et mécaniques employées tout au long de ce travail de thèse. La plupart des techniques d'analyses de surface utilisées sont basées sur les observations microscopiques d'une part (microscopie optique, microscopie à force atomique et microscopie électronique à balayage) afin de déterminer les caractéristiques topographiques et morphologiques des surfaces, et sur les analyses spectroscopiques d'autre part (spectroscopie infrarouge) qui sont plus focalisées sur la caractérisation surfacique en termes de composition et de structure. Deux techniques complémentaires d'analyse de surface sont aussi présentées dans le cadre de cette thèse : la détermination de l'énergie de surface par mouillabilité, qui est un moyen simple et rapide pour déterminer les propriétés thermodynamiques d'une surface donnée, et la méthode de dosage ADECA, qui concerne principalement les surfaces fonctionnalisées avec des amines, et qui permet de quantifier le nombre d'espèces amine greffées/adsorbées à la surface du verre. Toutes ces informations permettent d'accéder à la nature chimique des surfaces et des interfaces étudiées. Des analyses thermiques sont également effectuées : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour déterminer les propriétés de la matrice PA12, et l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour la détermination du taux d'ensimage sur les fibres.

Différentes techniques de caractérisation mécanique à différentes échelles sont aussi détaillées dans cette partie.

Deux techniques, le pelage à 90° et le clivage en coin, utilisées à l'échelle macroscopique et permettant d'évaluer la résistance adhésive à l'interface renfort-matrice, sont décrites.

A l'échelle microscopique, les essais de tenue à l'arrachement T-Test et de fragmentation sont présentés. Ces essais permettent de qualifier les caractéristiques de l'interface à l'échelle filamentaire et monofilamentaire.

Les protocoles d'élaboration des éprouvettes d'essai sont décrits pour chaque technique.

II- Matériaux de l'étude

II.1 Le polyamide 12

La matrice polyamide 12 choisie pour cette étude est un Grilamid L16 LM fourni par EMS-Grivory, un grade de polyamide de basse viscosité qui peut être travaillé à des vitesses de mise en œuvre élevées, notamment au cours du procédé d'pultrusion.

La plupart des propriétés du PA12 sont fournies sur la fiche technique du produit Grilamid L16 LM [15, 118]. Des analyses complémentaires sont effectuées en laboratoire. Les différentes caractéristiques sont présentées dans les paragraphes suivants.

II.1.1 Propriétés thermiques

Les différentes propriétés thermiques de la matrice PA12 de l'étude sont classées dans le tableau suivant :

PA12 L16 LM	T° de fusion (°C) (*)	T° de cristallisation (°C) (*)	T° de transition vitreuse (°C) (**)			Taux de cristallinité (%) (*)	T° d'utilisation (°C) (pultrusion)	T° de dégradation thermique (°C) (***)
	181	159	Milieu ambiant	Milieu humide	Etuvé	27	190 - 250	401
			49	45	55			

Tableau 2.1 : Propriétés thermiques du PA12 L16 LM

(*) Valeurs déterminées suites à des mesures par DSC (Calorimétrie différentielle à balayage)

(**) Valeurs déterminées suites à des mesures par DMA (Analyse Mécanique Dynamique) – valeurs mesurées à 1Hz correspondant au sommet de la relaxation alpha associée à la transition vitreuse

(***) Valeurs déterminées suites à des mesures par ATG (Analyse ThermoGravimétrique)

Le PA12 Grilamid L16 LM présente un taux d'absorption d'humidité de 0,7% à température ambiante (50% d'humidité relative) et un taux d'absorption d'eau à saturation de 1,5% à température ambiante. Les valeurs des températures de transition vitreuse présentées dans le tableau 2.1 dans différentes conditions de stockage du polymère suggèrent qu'un phénomène de plastification peut avoir lieu, d'où la nécessité d'éteuver le PA12 à 80°C pendant une durée d'au moins 24h avant son utilisation.

Malgré le fait qu'il soit sujet au phénomène de plastification, le PA12 ne subit pas de modifications au niveau de son taux de cristallinité et de la taille des cristaux avec l'humidité (stabilité hygroscopique).

II.1.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques vérifiées du PA12 L16 LM sont spécifiées dans le tableau suivant :

PA12 L16 LM	Module d'élasticité en traction (1 mm/min) (MPa)	Contrainte à la rupture (50 mm/min) (MPa)	Allongement à la rupture (50 mm/min) (%)
	1100	50	>50

Tableau 2.2 : Propriétés mécaniques du PA12 L16 LM

II.2 Le verre

II.2.1 Forme du renfort en verre utilisé dans l'étude

Différents systèmes sont étudiés au cours de cette thèse, du modèle macroscopique au modèle microscopique, et la forme du renfort utilisé est spécifique à chaque modèle considéré.

II.2.1.1 Lame de verre de microscopie

Dans la première partie de cette étude, focalisée sur un système macroscopique, le verre utilisé est sous forme de lames de verre E à bords bruts fournies par VWR International, de référence ECN 631-1550 ($L \times l \times e = 76 \times 25 \times 1$ mm). Des lames de verre d'épaisseur 5 mm élaborées spécifiquement pour l'optimisation des essais mécaniques ont également été employées.

Avant l'utilisation et le traitement du verre, il est important que la surface soit préalablement nettoyée et décontaminée afin d'éviter toute altération des propriétés de surface et des résultats qui s'en suivent.

Suite aux étapes de greffage et d'analyses de surface, les lames de verre sont assemblées avec du PA12 sous forme de films pour élaborer des éprouvettes destinées à des essais mécaniques de pelage et de clivage.

II.2.1.2 Fibres de verre

Des fibres de verre sous forme de fibres longues sont testées au cours de ce travail de thèse : le TufRov 4510 (rovings UD) de chez PPG, dont la surface est traitée par un ensimage silane destiné aux matrices polyamides dont la composition est inconnue.

	Type	Verre	Diamètre filament (μm)	Ensimage	Application
TufRov 4510	Roving	E	17	Silane	Matrices PA

Tableau 2.3 : Caractéristiques des fibres de verre sélectionnées pour l'étude

Ce renfort a été analysé par spectroscopie infrarouge (IR), par analyse thermogravimétrique (ATG) et par micrographie MEB avant et après l'étape de désensimage.

Les fibres TufRov 4510 ont été utilisées pour les essais de tenue à l'arrachement T-Test.

II.2.1.3 Fibre optique

Le choix s'est porté sur l'utilisation des fibres optiques pour l'échelle intermédiaire (ou mésoscopique). En effet, la particularité de ces fibres réside dans leurs structures et leurs diamètres importants (à peu près 10 à 40 fois le diamètre d'une fibre de verre classique au sein de mèches de fibres utilisées dans les composites), qui représentent des paramètres avantageux par rapport aux fibres classiques en termes d'analyses de surface et

d'imprégnation par la matrice, et permettant par conséquent de simplifier la mise en place des méthodes de caractérisations des interfaces à cette échelle.

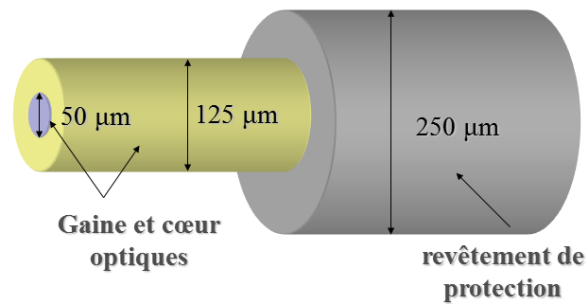


Figure 2.1: Représentation schématique de la composition d'une fibre optique

Les fibres optiques utilisées au cours de cette étude sont des fibres en verre nu de chez IDIL Products de différents diamètres internes ($\varnothing = 125, 220, 440 \mu\text{m}$) obtenues suite aux étapes d'élimination du gainage et de nettoyage de surface.

II.2.2 Traitement de surface

II.2.2.1 Préparation de la surface des lames de verre avant utilisation

II.2.2.1.1 Nettoyage

Le nettoyage des lames de verre de microscopie se fait dans un mélange d'eau et de méthanol. Ce mélange est efficace pour l'élimination des graisses et des pollutions présentes à la surface du verre non usagé.

La vérification de la propreté de la surface de verre peut s'effectuer par simple mesure de l'énergie de surface. Des lames de verre standard sans traitement spécifique présentent des énergies de surface proches de 70 mJ/m^2 si la surface du verre est propre (avec un angle de contact de l'eau proche de zéro), et 20 à 40 mJ/m^2 si la surface du verre est polluée (avec un angle de contact de l'eau variant entre 20° et 60°) [159].

II.2.2.1.2 Stockage

Pour stocker les lames de verre, une solution d'eau distillée mélangée à du méthanol (solution 50-50) est utilisée. Cette solution doit être agitée de temps en temps, et le retrait des lames se fait avec une pince pour éviter toute contamination de surface. Le séchage se fait avec du papier absorbant.

Pour que les lames soient mouillables, il faut les passer une fois chaque face dans la flamme non fumeuse d'un brûleur à gaz (bec Bunsen), et les essuyer une fois refroidies avec un linge imbibé de méthanol. Cette pratique permet un étalement très facile des liquides sur la lame.

II.2.2.2 Le désensimage

II.2.2.2.1 Fibres de verre

La méthode principale pour désensimer les fibres de verre est de calciner toutes les substances existantes à sa surface à très haute température. La méthode suivante a été adoptée [160] :

- Pyrolyse à 600°C pendant 12h.
- Rinçage et maintien des fibres dans de l'eau distillée pendant quelques heures afin de saturer en fonction hydroxyle (-OH) la surface du verre.

Dans un premier temps, la vérification de la disparition du traitement préalablement présent sur les fibres est effectuée par analyses infrarouges.

Une vérification comparative peut être effectuée par ATG avant et après pyrolyse pour s'assurer de la disparition de tous les composés à la surface du verre mais aussi des espèces chimisorbées.

Une seule étape de pyrolyse est nécessaire pour éliminer intégralement les entités organiques à la surface du verre.

II.2.2.2.2 Fibres optiques

Il est possible de procéder au nettoyage de la surface des fibres optiques (élimination de la gaine de protection en polymère) par traitement thermique : pyrolyse à très haute température, ensuite rinçage et maintien dans de l'eau distillée.

Les étapes suivantes ont été appliquées lors de cette opération :

- Analyse de surface pour évaluer la nature et la quantité de matière organique présente autour de la fibre de verre (analyse infrarouge et analyse thermogravimétrique ATG).
- Pyrolyse à 600°C pendant 12h pour éliminer les substances organiques identifiées.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Deuxième phase de contrôle de la surface pour évaluer la propreté de la fibre et s'assurer de la disparition de tous les composés polluants la surface du verre.
- Maintien de la fibre dans de l'eau distillée pendant quelques heures afin de saturer la surface en fonctions hydroxyles (-OH) et faciliter le greffage par la suite.

Il est très important de maintenir les fibres de verre dans l'eau assez longtemps (au moins 24h) pour saturer la surface en fonctions hydroxyles et libérer les ponts siloxanes.

En effet, au-delà de 450°C, un phénomène de déshydroxylation a lieu : les ponts siloxanes se condensent à la surface du verre et libèrent les molécules d'eau, ce qui rend la surface du verre inaccessible pour certaines réactions de greffage.

II.3 Fonctionnalisation de surface

II.3.1 Agents de couplage silane

Plusieurs agents de couplage silane pour le traitement du verre ont été sélectionnés parmi les différentes familles compatibles avec les matrices polyamides :

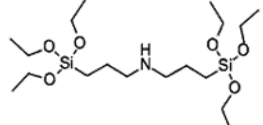
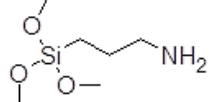
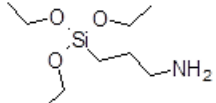
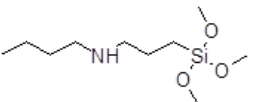
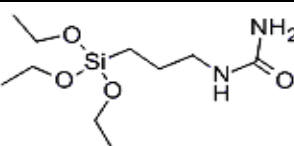
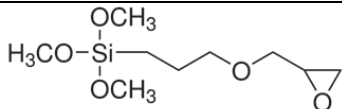
Agent de couplage	Fournisseur	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Structure chimique
Bis(3-triéthoxysilyl-propyl)amine (Dynasytan 1122 ou BTESPA)	Evonik (N°CAS 13497-18-2)	C ₁₈ H ₄₃ NO ₆ Si ₂	425,71	
3-aminopropyltriméthoxysilane (Dynasytan AMMO)	Evonik (N°CAS 13822-56-5)	C ₆ H ₁₇ NO ₃ Si	179,29	
3-aminopropyltriéthoxysilane (Dynasytan AMEO)	Evonik (N°CAS 919-30-2)	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si	221,37	
N(n-butyl)3-aminopropyltriméthoxysilane (Dynasytan 1189 ou NBAPTMS)	Evonik (N°CAS 31024-56-3)	C ₁₀ H ₂₅ NO ₃ Si	235,4	
3-Ureidopropyltriéthoxysilane (Dynasytan 2201 EQ ou UPTES) (méthanol >20%)	Evonik (N°CAS 116912-64-2)	C ₁₀ H ₂₄ N ₂ O ₄ Si	264,39	
(3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane (GPS) (100%)	Sigma-Aldrich (N°CAS 2530-83-8)	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si	236,34	

Tableau 2.4 : Différents agents de couplage compatibles avec les matrices polyamides

Ces agents de couplage ont été choisis à cause de la présence de la fonction amine dans leur structure, qui présente une affinité avec les sites réactifs carbonyles présents dans l'unité de répétition de la matrice polyamide.

L'agent de couplage fonctionnalisé époxyde, le (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane, a été choisi pour son affinité considérable pour les amines et les groupements acides carboxyliques en bouts de chaîne mais aussi avec les fonctions amine au sein de la chaîne polymère dans des conditions expérimentales bien spécifiques (figures 2.2 à 2.4).

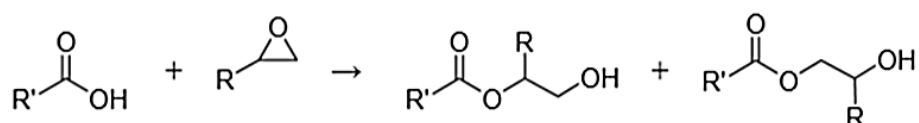


Figure 2.2 : Réaction d'un groupement carboxyle avec un composé à pont époxyde

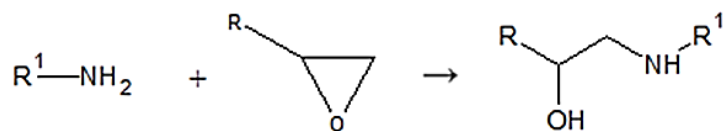


Figure 2.3 : Réaction d'une amine avec un composé à pont époxyde

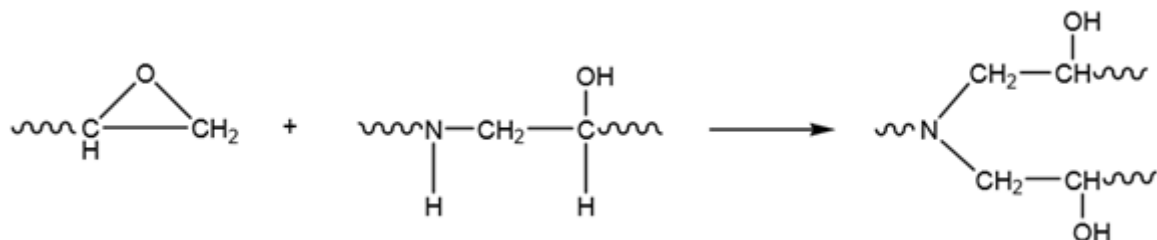


Figure 2.4 : Réaction d'un composé à pont époxyde avec une amine secondaire

Les réactions illustrées précédemment ne peuvent avoir lieu sans élévation de température (étuvage à 120°C pour l'activation de l'ouverture du pont époxyde par exemple) ou sans la présence d'un catalyseur [161-164].

II.3.2 Les thiols

Deux thiols sont principalement utilisés au cours de cette étude : le mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTS), et la cystéamine :

Thiol	Fournisseur	Formule chimique	Poids moléculaire (g/mol)	Structure chimique
(3-Mercaptopropyl) triméthoxysilane (95%)	Sigma-Aldrich (N°CAS4420-74-0)	HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	196,34	
La cystéamine (2-aminoethanethiol)	Sigma-Aldrich (N°CAS 60-23-1)	C ₂ H ₇ NS	77,15	

Tableau 2.5: Agents de couplage thiol

Le MPTS est utilisé pour assurer la stabilité de la couche d'or à la surface du verre lors de la métallisation. La cystéamine est le thiol utilisé pour l'étude et la compréhension des interactions interfaciales ayant lieu entre les sites réactifs des polyamides et les différents agents de couplage. Ce thiol à chaîne carbonée courte et terminée amine a été choisi afin d'être représentatifs des agents de couplage terminés amine sélectionnés précédemment.

Les essais avec des thiols terminés époxy n'ont pas été possibles étant donné que ce type de produit n'existe pas sur le marché. Seules les expériences avec le thiol terminé amine seront développées au cours de cette étude.

II.3.3 Solvants et autres produits

Différents solvants sont utilisés au cours de cette étude (nettoyage de surface, dissolution, rinçage, etc...). Ils sont classés dans le tableau suivant :

Solvant	Fournisseur	Formule chimique	Poids moléculaire (g/mol)	Utilisation
Méthanol	Sigma-Aldrich (N°CAS 67-56-1)	CH ₄ O	32,04	Nettoyage lames de verre Solution de stockage
Éthanol (96%)	VWR (N°CAS 64-17-5)	C ₂ H ₆ O	46,06	Solvant pour les solutions de greffage Solution de rinçage
Acide acétique	Sigma-Aldrich (N°CAS 64-19-7)	CH ₃ CO ₂ H	60,05	Ajustement de pH
Acide formique	Sigma-Aldrich (N°CAS 64-18-6)	CH ₂ O ₂	46,03	Mélange solvants pour polyamide
Dichlorométhane	VWR (N°CAS 75-09-2)	CH ₂ Cl ₂	84,93	
Toluène	VWR (N°CAS 108-88-3)	CH ₆ H ₅ CH ₃	92,14	Solvant pour le MPTS (greffage sur verre + fixation de la couche métallisée)

Tableau 2.6: Les différents solvants utilisés au cours de l'étude

II.3.4 Protocole de traitement de surface

Le dépôt à partir d'une solution d'alcool est la méthode la plus simple pour préparer des surfaces silanisées. L'agent de couplage doit être solubilisé dans une solution aqueuse à une concentration de 0,2 à 5 % en masse [165].

Si le produit ne peut pas être solubilisé (cas des agents de couplage hydrophobes), il est possible d'acidifier la solution aqueuse jusqu'à un pH de 4 avec de l'acide acétique. Les agents de couplage hydrophiles (les aminosilanes par exemple) ne nécessitent pas un ajustement du pH de la solution aqueuse pour être solubilisés.

En effet, les conditions acides favorisent la formation des fonctions silanols et limitent les réactions d'auto-condensation des espèces hydrolysées.

Pour les fonctionnalisations de surface, une solution à 95% d'éthanol et 5% d'eau est préparée avec 2% en masse d'agent de couplage silane sous agitation. Le pH de la solution sera ajusté à un pH de 4 à 5,5 par de l'acide acétique.

Cinq minutes minimum d'agitation sont nécessaires pour que l'hydrolyse ait lieu et qu'il y ait la formation des groupements silanols.

II.3.4.1 Sur lames de verre

Les lames de verre sont immergées dans la solution de greffage décrite précédemment, sont légèrement agitées, puis retirées après 1 à 2 minutes d'immersion. Cette durée a été fixée

suite à des essais préliminaires de fonctionnalisation de surface et représente le temps d'immersion minimal nécessaire pour que le greffage soit effectif [49]. Cela permet également d'être dans des conditions proches de celles appliquées en industrie.

L'élimination de l'excès de silane se fait en plongeant brièvement la lame traitée dans une solution d'éthanol. Cette opération permet d'éliminer les espèces physisorbées à la surface et d'avoir des lames de verre chimiquement greffées, c'est à dire ne possédant à leurs surfaces que des espèces chimisorbées.

Le greffage et la structuration de la couche de silane (notamment dans les cas de l'agent de couplage époxy, le GPS) se fait à 120°C pendant une durée de 10 à 15 minutes, ou à température ambiante pendant 24h.

II.3.4.2 Sur fibres de verre

Les fibres de verre sont traitées par immersion dans une solution d'agent de couplage à 2% en masse (protocole identique à celui appliqué aux lames de verre) :

- Préparation d'une solution eau/éthanol à 2% en masse d'agent de couplage (silanisation durant au moins 5 minutes sous agitation).
- Immersion des fibres de verre pendant une durée d'au moins 5 minutes dans la solution préparée.
- Rinçage des échantillons à l'éthanol.
- Étuvage à 120°C pendant 15 minutes.

II.3.5 Cas du greffage thiol

Des lames de verre métallisées à l'or (Au) sont préparées afin d'effectuer les greffages thiol. Après l'étape de nettoyage de surface, les lames de verre sont greffées par un silane avec une fonction thiol, le 3-mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTS). Les lames de verre sont donc immergées durant une douzaine d'heures dans une solution à 2% en poids de MPTS dilué dans du toluène. Le choix de cet agent de couplage silane est justifié de par sa capacité à se greffer chimiquement à la surface du verre grâce à la partie du silane hydrosilylée, ainsi que de la présence de la fonction thiol qui possède une affinité particulière à la couche d'or qui sera déposée à la surface (figure 2.5).

A la suite de l'étape de greffage, les lames sont rincées au toluène, et la métallisation de surface est effectuée. Des couches minces d'or de l'ordre de 50 nm sont déposées sur les surfaces de verre fonctionnalisées thiol en utilisant un métalliseur *Cressington Serie 108* sous Argon. Cette épaisseur est suffisante pour obtenir une surface homogène d'or possédant la réflectivité nécessaire pour assurer les différentes analyses spectroscopiques, notamment en spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS.

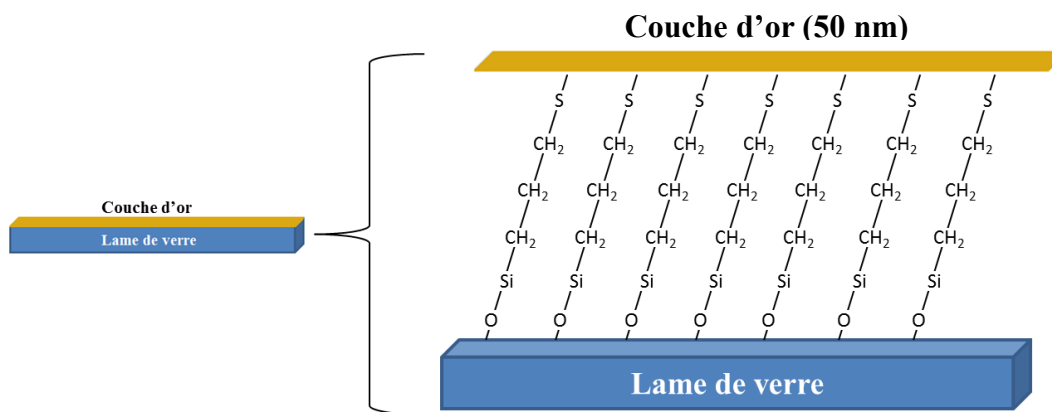


Figure 2.5: Schéma représentatif d'un dépôt de couche mince d'or sur un verre fonctionnalisé thiol

Les substrats métallisés à l'or ont été immergés dans une solution à 2% en poids de cystéamine dissoute dans l'eau pendant une durée de 60 minutes, durée optimale pour obtenir une couche homogène de cystéamine à la surface de l'or. Suite au greffage, les substrats sont rincés à l'eau distillée, et séchés à l'air libre sous la hotte.

Le protocole de greffage de la cystéamine présenté est optimisé. Plusieurs essais avec différents solvants ont permis de choisir l'eau distillée comme le solvant le plus adapté à la cystéamine pour obtenir un greffage de surface dans les meilleures conditions.

II.3.6 Dépôt en couche mince de polyamide 12

Dans la partie de l'étude consacrée aux mécanismes interfaciaux, le PA12 sera étudié sous forme de couches minces, après solubilisation dans un mélange de solvants.

Une couche mince de PA12 en solution est déposée sur les différents substrats fonctionnalisés par enduction centrifuge (*spin coating*) [166-167] (**Cf. Annexes : Principe de l'enduction centrifuge**) à une vitesse de 250 rpm pendant une durée de 90 secondes. Ce protocole permet d'obtenir une couche mince d'une épaisseur inférieure à 100 nm.

Les dépôts de films minces de PA12 solubilisé ont été effectués en utilisant un *Spin coater Sheen Filmfuge1112N* muni d'un panneau de contrôle pour la gestion de la vitesse ainsi que du temps de rotation du plateau tournant.

L'utilisation de cet appareil garantit la répétabilité des résultats et permet d'obtenir des échantillons avec un dépôt homogène du film polyamide.

III- Techniques de caractérisation physico-chimiques

III.1 Mesures de mouillabilité

La mesure de l'angle de contact nous renseigne sur l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité [168-170]. La goutte de liquide formant un angle peut être considérée comme étant en équilibre entre trois forces impliquées, à savoir les tensions interfaciales entre le solide et le liquide, celle entre le solide et la vapeur et celle entre le liquide et la vapeur. L'angle entre la phase liquide et solide est connu sous le nom d'angle de contact ou d'angle de mouillage. C'est l'angle entre la tangente à la surface du liquide et la tangente à la surface du solide, à un point quelconque de leur ligne de contact.

Grâce à la mesure de l'angle de contact, on peut accéder à l'énergie libre d'une surface, et ainsi définir son caractère hydrophile ou hydrophobe.

La méthode principalement utilisée pour ce type de mesure est la méthode de la goutte posée qui consiste à déposer une goutte d'un liquide de tension de surface connue sur la surface à analyser et à effectuer une mesure optique de l'angle de contact à partir du profil de la goutte (figure 2.6). A partir de cette mesure il est possible de remonter au calcul de l'énergie de surface du solide γ_s .

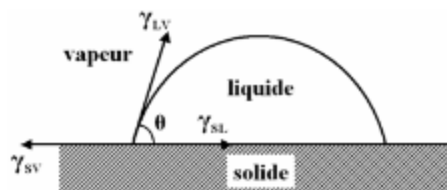


Figure 2.6: Modèle d'Young dans un système solide-liquide-vapeur

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régie par 3 paramètres :

- La tension interfaciale solide-liquide γ_{sl}
- La tension interfaciale solide-vapeur γ_{sv} (γ_s)
- La tension interfaciale liquide-vapeur γ_{lv} (γ_L)

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young :

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta - \gamma_{sv} = 0$$

L'énergie de surface est exprimée en mN/m (ou en mJ/m²). Elle est directement reliée à la cohésion des molécules entre-elles.

La mesure de l'angle de contact se fait en utilisant différents liquides dont la tension de surface γ_L et ses composantes dispersives (d) et non-dispersives (nd) sont connues :

Liquides	Composantes de la tension de surface (mJ/m ²)		
	γ_L	γ_L^d	γ_L^{nd}
Eau	72.8	21.8	51
Glycérol	64.0	34.0	30.0
Formamide	58.0	39.0	19.0
diiodométhane	50.8	50.8	0
α -bromonaphtalène	44.4	44.4	0
Héxadécane	27.1	27.1	0

Tableau 2.7 : Tensions de surface des liquides de tests usuels [168]

Les valeurs de γ_L et θ étant connues, il reste à déterminer la valeur de γ_S . Pour cela, le modèle d'Owens et Wendt a été utilisé.

Modèle d'Owens et Wendt ^[168]

Dans ce modèle, on peut considérer que l'énergie de surface s'exprime de la façon suivante :

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^{nd} \quad \gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{nd}$$

Avec : γ_L^d et γ_S^d : composantes dispersives

γ_L^{nd} et γ_S^{nd} : composantes non-dispersives (ou polaires)

L'équation d'Owens et Wendt reliant ces composantes est la suivante :

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d}\sqrt{\gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^{nd}}\sqrt{\gamma_L^{nd}}$$

Ce modèle nécessite les mesures d'angles de contact effectuées avec au moins deux liquides de polarité différentes et dont les composantes dispersives et non-dispersives sont connues.

On peut accéder aux valeurs des composantes du solide par régression linéaire de la forme : $y = ax + b$, et la transformation de l'équation d'Owens-Wendt nous permet d'identifier les points en abscisse et en ordonnée tel que :

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_L^{nd}}{\gamma_L^d}} \quad \text{et} \quad y = \frac{\gamma_L}{2\sqrt{\gamma_L^d}} \cdot (1 + \cos\theta)$$

La régression linéaire nous donne directement les composantes du solide $\gamma_S^{nd} = a^2$ et $\gamma_S^d = b^2$. Ce modèle est celui qui est le plus fréquemment utilisé pour le calcul des énergies de surface.

Les différentes mesures ont été effectuées sur le goniomètre *Krüss DSA 100* combiné au logiciel d'acquisition *Drop Shape Analysis*. Trois liquides de polarités différentes sont utilisés : l'eau (liquide polaire), le diiodométhane et l' α -bromonaphtalène (liquides apolaires). La moyenne des résultats est effectuée sur une série de dix gouttes déposées.

Le volume de la goutte n'excède pas 5 μL , et une fois déposée sur la surface à analyser, une mesure de l'angle de contact se fait automatiquement.

Le calcul de l'angle de contact est effectué de façon automatique (une caméra filme le dépôt de la goutte directement et les images sont visualisées grâce au logiciel d'acquisition).

III.2 Contrôle de la densité d'amine en surface : la méthode ADECA

Le protocole ADECA, pour *Amino Density Estimation by Colorimetric Assay*, est une méthode de caractérisation non destructrice, simple et rapide de fonctions amine, qui peut être effectuée avec du matériel de laboratoire classique et l'utilisation d'un spectrophotomètre UV. Le choix s'est porté sur ce protocole pour sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre, ainsi que la rapidité d'obtention des résultats [171]. Destiné à la base pour des applications en biologie et biomatériaux, il peut facilement être utilisé pour tout type de surface et de structure [171-172]. Il est donc possible, grâce à cette méthode, de doser les fonctions amine en surface des lames de verre, mais aussi des fibres, et ainsi obtenir une estimation proche de la réalité de la quantité d'amine disponible en surface.

L'utilisation de ce kit a initialement été décrite dans les travaux de Coussot et al. [171] pour évaluer l'influence de la densité d'amine en surface sur les caractéristiques et les performances de la surface considérée. Plusieurs travaux par la suite se sont appuyés sur cette technique afin d'estimer la densité d'amine en surface de polymères dendrimères greffés sur des surfaces en polystyrène ou en verre/époxy [173].

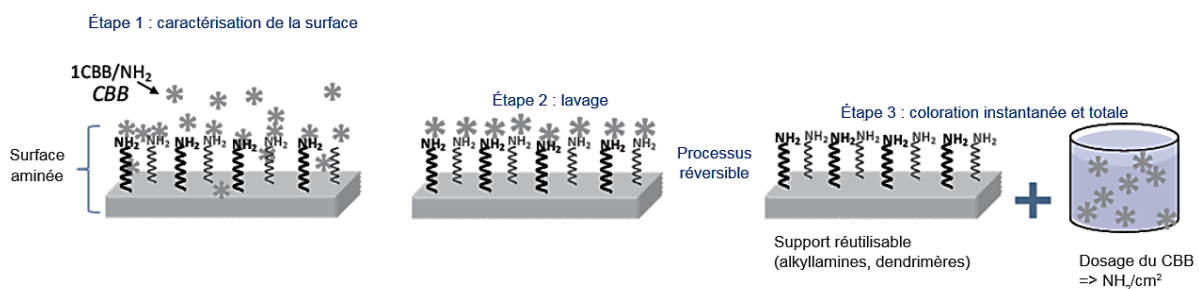


Figure 2.7: Protocole général de manipulation (méthode ADECA) : caractérisation des surfaces aminées

L'originalité de cette méthode et son efficacité qui ont été démontrées dans plusieurs travaux [171-173] résident dans les 3 étapes principales de la manipulation :

Étape 1- La complexation du CBB ((Bleu de Coomassie) avec les groupements N⁺ de la surface traitée en milieu hydro-organique.

Étape 2- Le rinçage et le lavage de la surface qui visent à éliminer toutes les espèces physisorbées et le CBB non fixé.

Étape 3- Le traitement avec une solution tampon basique (pH= 11) pour libérer le CBB fixé aux N⁺.

L'acidification du CBB libéré et la mesure de l'absorbance à 611 nm via un spectrophotomètre permettra de quantifier le CBB dans la solution qui est proportionnel au nombre de N⁺ de la surface analysée.

Grâce à la courbe d'étalonnage préparée préalablement (**Cf. Annexes : Protocole ADECA : préparation de la courbe d'étalonnage**), il sera possible de dénombrer les espèces N^+ à la surface traitée en considérant que seulement 90% des fonctions amine pourront être détectées. A partir de la connaissance de la géométrie et des dimensions de la surface traitée, il est possible d'estimer le nombre théorique de N^+/nm^2 .

Au vu de son caractère non destructeur, le procédé ADECA peut être appliqué à plusieurs reprises sur une même surface afin de démontrer, par exemple, la stabilité des revêtements et des dépôts sur une surface.

Dans le cadre de cette étude, la technique sera appliquée dans un premier temps à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire sur les lames de verre de microscopie traitées par des agents de couplage aminosilane, afin d'estimer la densité optimale de fonctions amine greffées pour obtenir la meilleure qualité finale d'adhésion interfaciale. Plus loin dans le manuscrit, les résultats de l'application de la technique à l'échelle des fibres de verre seront détaillés.

Détermination du taux d'amine en surface

L'utilisation du kit de dosage ADECA se fait suivant les étapes suivantes :

- Conditionnement de la surface (rinçage à l'eau distillée et nettoyage au tampon A).
- Trempage / coloration (utilisation du CBB).
- Rinçage (à l'eau distillée et ensuite au tampon A).
- Préparation de la détection (utilisation du tampon C).
- Décoloration (utilisation du tampon B).
- Détection.
- Lecture à 611 nm.

Ces différentes étapes sont détaillées dans le protocole d'utilisation du kit [174] et ont été adaptés aux différents systèmes de l'étude actuelle.

Pour connaître la quantité exacte de produit tampon à utiliser pour déterminer la densité d'amine en surface des échantillons traités, une mesure à blanc doit être effectuée. Par exemple, si la surface de la lame de verre traitée est de 625 mm², au moins 3 mL de solution tampon sont nécessaires pour recouvrir toute la surface à analyser. Suite aux différentes étapes de manipulation et la lecture des résultats au spectrophotomètre, les concentrations exactes en CBB pourront être déterminées en se référant à la courbe d'étalonnage (**Cf. Annexes : Protocole ADECA : préparation de la courbe d'étalonnage**).

Afin de calculer le nombre de fonctions amine en surface du verre analysé, plusieurs étapes de calcul sont nécessaires suite à la mesure de l'absorbance des solutions de dosage. Il faut tout d'abord déterminer la concentration en [CBB] à partir de la droite d'étalonnage :

$$y = 0,0868 x + 0,0009$$

Où x représente la concentration [CBB] et y l'absorbance A à la longueur d'onde $\lambda = 611 \text{ nm}$. La détermination du nombre d'espèces CBB $n_{(\text{CBB})}$ s'en suit en appliquant l'équation $n_{(\text{CBB})} = ([\text{CBB}] \cdot V) / M_{\text{CBB}}$, la valeur de V étant une donnée expérimentale et $M_{\text{CBB}} = 854,02 \text{ g/mol}$.

La détermination du nombre N de NH_2 par cm^2 se fait par la suite en considérant que :

$$n_{\text{CBB}} = N_{(\text{NH}_2)} / N_A \text{ avec } N_A : \text{ le nombre d'Avogadro } (6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

Un calcul théorique nous indique qu'idéalement, environ $10^{14} \cdot \text{NH}_2$ couvrent un centimètre carré de surface de verre. En effet, le verre présente un nombre de sites d'ancrage voisins et très important (environ $10^{14} \text{ site/cm}^2$) [175]. En supposant qu'il n'y a qu'un seul groupement NH_2 par molécule greffée, il en résulte un nombre total ancré à la surface du verre pouvant atteindre $10^{14} \cdot \text{NH}_2/\text{cm}^2$.

III.3 Techniques microscopiques

Il existe diverses techniques d'analyses microscopiques, et chaque technique présentée dans la suite est utilisée selon la nature de l'échantillon, le type d'information recherchée mais aussi selon la résolution qui dépend des caractéristiques des composés analysés.

III.3.1 Microscopie optique

Cette technique permet d'effectuer des observations sur différentes surfaces, structures, faciès de rupture et d'observer la morphologie cristalline des polymères selon le mode d'observation et la lumière utilisée.

Deux modes d'observations sont possibles: le mode réflexion, utilisé principalement pour la visualisation de l'aspect et de l'état de surface d'échantillons opaques, et le mode transmission, qui n'est possible que sur des échantillons minces et non opaques, et qui permet également de visualiser la structure interne de l'échantillon. Le choix du mode d'observation dépend étroitement de la nature de l'échantillon à analyser, de sa capacité à réfléchir la lumière ou à la transmettre, mais aussi du type de résultat escompté. Il est également possible d'effectuer des observations en lumière polarisée, notamment dans le cas des échantillons cristallins qui ont la particularité de modifier la polarisation de la lumière grâce à leur structure anisotrope (biréfringence).

Des observations simples, par transmission ou réflexion, avec un grossissement variant de 50x à 500x, sont effectuées à l'aide d'un microscope *Olympus Statif BX51* sur les lames de verre ayant subi un traitement de surface, sur des échantillons de films polyamide et sur des échantillons de fibres de verre.

Un suivi de cristallisation de la matrice polyamide 12 a aussi été réalisé grâce à la cellule chauffante *LinkamLTS350* couplée au microscope et à l'unité de contrôle de température *LinkamTP94*, en mode transmission en lumière polarisée. Une lame de verre fonctionnalisée couverte d'une couche fine de PA12 est placée dans la platine qui sera mise à haute température : un chauffage d'une vitesse de 10°C/min est lancé pour atteindre une température de 180°C (température de fusion du PA12). La lame est maintenue durant quelques minutes à cette température afin d'homogénéiser et de stabiliser le polymère à l'état fondu. Une rampe de refroidissement est ensuite appliquée avec une vitesse de 2°C/min jusqu'à la température ambiante pour l'étape de cristallisation.

Différentes images et vidéos sont enregistrées grâce à une caméra couplée au logiciel d'acquisition et de traitement d'images *Cell^A*.

Les limites de cette technique étant rapidement atteintes (résolution insuffisante, grossissement limité, etc...), il a été nécessaire d'avoir recours à d'autres techniques d'analyses de surface et de structure afin d'accéder aux informations recherchées.

III.3.2 Microscopie à Force Atomique : AFM

Le microscope à force atomique (ou Atomic Force Microscope pour AFM) est utilisé pour les analyses topographiques tridimensionnelles des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution nanométrique. Cette technique est aussi capable de donner des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, études tribologiques, mesure de forces d'adhésion, avec la possibilité d'imager les composantes magnétiques ou électriques [176].

Les études peuvent être réalisées sur tous types d'échantillons : métaux, polymères, composites, molécules adsorbées... échantillons sous forme de films, de fibres, que ce soit à l'air, en atmosphère contrôlée ou en milieu liquide, qu'ils soient conducteurs ou non conducteurs.

L'AFM permet d'obtenir des résolutions verticales inférieures à 1 Å et une résolution latérale comprise entre 1 et 5 nm.

La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux qui sont :

* Le mode contact : mode qui consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe en contact avec l'échantillon est défléchie verticalement par toute variation topographique en raison des forces de répulsion. La rétroaction s'effectue sur la distance levier-échantillon.

* Le mode Tapping (ou contact intermittent) : le mode le plus utilisé en AFM, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance avec une certaine amplitude. L'amplitude décroît au moment où la pointe interagit avec la surface, et la rétroaction se fait sur l'amplitude d'oscillation du levier.

* Le mode non-contact, ou modulation de fréquence, est un mode plus délicat à utiliser, et il est essentiellement utilisé sous vide. La rétroaction s'effectue sur la déviation de la fréquence de résonance.

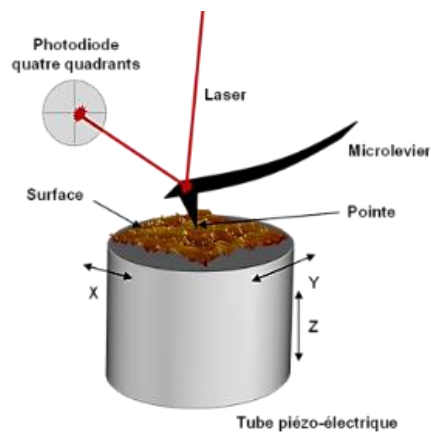


Figure 2.8 : Principe du microscope à force atomique

Les différents types de forces mesurées dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée. C'est la raison pour laquelle, en fonction de ces trois modes découlent différents types de mesures et ainsi différentes applications.

Au cours de cette thèse, de nombreuses surfaces ont été analysées par AFM, et le principal mode utilisé a été le mode contact, que ce soit sur les surfaces de lames de verre traitées par des agents de couplage, les surfaces de fibres de verre, ou les surfaces de verre métallisées à l'or (greffage thiol).

Les analyses de surface en AFM sont effectuées à l'aide d'un microscope Bruker Dimension Edge combiné au logiciel d'acquisition NanoDrive et NanoScope Analysis. Ces analyses permettent de visualiser la topographie de surface, la morphologie ainsi que la structuration de surface des échantillons concernés, et ce, à l'échelle nanométrique. Le mode contact est utilisé avec une moyenne de 512 points d'acquisition par ligne de balayage sur des surfaces allant de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ à $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, et une fréquence de balayage de 1 Hz.

III.3.3 Microscopie électronique à balayage : MEB

La microscopie électronique à balayage est une méthode d'analyse qui permet de réaliser des images haute résolution en se basant sur le principe de l'interaction électron-matière. Les échantillons à caractériser ont préalablement été métallisés avant de procéder aux analyses.

Les informations obtenues grâce à cette technique concernent généralement la morphologie, la texture, les reliefs de surface, les faciès de rupture, soit toute information qui se rapporte à l'aspect de l'échantillon.

Le MEB peut être couplé à un détecteur de photons X (MEB-EDX) dans le but d'effectuer une analyse qualitative de la composition de l'échantillon caractérisé, et ainsi définir les éléments chimiques présents à la surface ciblée.

Dans le cadre de cette étude, les observations microscopiques réalisées par MEB ont principalement été effectuées sur les fibres de verre classiques et optiques en utilisant le mini microscope électronique à balayage *Hirox SH-1500* associé au logiciel d'acquisition *SH-1500* de traitement d'images. Cette technique permet de visualiser et de contrôler l'aspect de surface des fibres ainsi que les dépôts d'ensimage.

Les observations sont réalisées avec un grossissement variant de 20x à 30000x à une distance de travail de 10 à 15 mm sous un faisceau d'électrons accélérés par une tension de 15 kV. L'acquisition des images se fait à une faible vitesse de balayage afin d'obtenir des clichés avec une résolution et une qualité optimales.

III.4 Techniques spectroscopiques

Les techniques d'analyses spectroscopiques sont très utilisées dans la détermination structurale et élémentaire de composés complexes. Le choix de la technique la plus pertinente s'appuie sur la nature, la taille et l'épaisseur des échantillons à analyser, dans la limite du seuil de détection de chaque appareil et de sa résolution.

III.4.1 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier : IRTF

La spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier est une technique destructive permettant d'identifier les groupements fonctionnels d'un composé organique ou inorganique suite à l'interaction d'une onde électromagnétique avec un système moléculaire. Elle est considérée comme étant non destructive uniquement en mode ATR. Cette technique est aussi basée sur l'absorption de la radiation par ces groupements, permettant une analyse qualitative (identification de la nature des groupements chimiques) et quantitative (intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique) [177].

Les spectromètres mesurent les nombres d'onde (en cm^{-1}), et le domaine du moyen infrarouge se situe entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , ce qui correspond au domaine de vibration des molécules.

Il existe un grand nombre de montages expérimentaux, ce qui permet de caractériser quasiment tout type d'échantillon, quel que soit son état physique ou sa surface.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Dans le cadre de cette thèse, trois montages expérimentaux principaux ont été utilisés:

- Le montage en transmission pour la caractérisation des agents de couplage avant dépôt sur la surface du verre
- Le montage en réflexion (plus particulièrement le mode ATR pour Attenuated Total Reflexion = Réflexion Totale Atténuée) pour l'analyse directe des surfaces de verre traitées par une couche mince d'agent de couplage silane.
- Le montage en Réflexion-Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS) pour la caractérisation des couches minces sur substrats métalliques, plus particulièrement des dépôts sur des substrats dorés greffés avec des agents à fonction thiol (détaillé dans le chapitre 3).

III.4.1.1 Caractérisation IR en mode Transmission

Ce type de caractérisation concerne les échantillons incorporés (poudre) ou déposés (liquide) sur des pastilles KBr ou AgBr, qui présentent l'avantage d'être totalement transparentes dans la région du moyen infrarouge, et qui permettent donc la transmission du faisceau infrarouge.

Dans le cadre de cette étude, cette méthode expérimentale a été utilisée pour la caractérisation des agents de couplage silane qui sont sous forme liquide.

Des pastilles d'AgBr sont préalablement préparées pour ces analyses : environ 250 mg d'AgBr sont broyés à l'aide d'un mortier en agate afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite mise sous pression dans une pastilleuse afin d'obtenir des pastilles d'environ 1 cm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, homogènes et sans défauts. Une goutte de chaque agent de couplage silane est ensuite déposée sur une pastille. Après séchage de ces silanes, une analyse par spectroscopie infrarouge en transmission est réalisée à l'aide du spectromètre *Vertex 70* de *Bruker* équipé d'un module de mesure vertical, dans lequel la pastille est posée pour effectuer les mesures.

Le nombre d'accumulations des spectres est de 50 avec une résolution de 4 cm^{-1} sur un domaine spectral de 400 à 4000 cm^{-1} . Aucune interaction entre l'agent de couplage et l'AgBr n'a été constatée suite aux différentes analyses. On peut donc considérer les différents spectres obtenus comme étant représentatifs des silanes analysés. Le traitement spectral se fait à l'aide du logiciel *OPUS*, la pastille en AgBr étant considérée comme référence.

III.4.1.2 Caractérisation IR en mode ATR

Les lames de verre traitées par les différents agents de couplage présentés précédemment ont été analysées en mode ATR.

La caractérisation en réflexion totale atténuée, ou ATR, est une technique simple et rapide qui concerne en général les polymères et les échantillons à surface plane.

Le principe consiste à faire propager une onde évanescente dans l'échantillon. Un rayonnement infrarouge est envoyé à travers un cristal ATR d'indice de réfraction plus élevé

que celui de l'échantillon analysé. Ce rayonnement se réfléchit à l'interface de contact entre le cristal et l'échantillon pour être dirigée ensuite vers le détecteur.

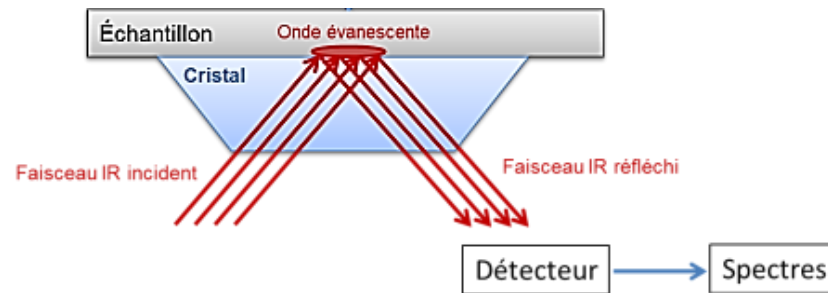


Figure 2.9: Principe de la caractérisation infra rouge en mode ATR

Cependant, le faisceau guidé est légèrement perturbé par l'existence d'ondes progressives transversales, dites ondes évanescentes, qui se propagent dans l'échantillon à l'interface de contact. L'énergie d'une onde évanescente peut s'exprimer de la façon suivante :

$$E = E_0 \cdot \exp(-z/Dp)$$

Avec E l'amplitude du champ propagatif à la distance z, E₀ l'amplitude maximale du champ propagatif, et Dp la profondeur de pénétration de l'onde évanescente [178-180].

Cette onde décroît exponentiellement dans l'échantillon. Une atténuation de 1/e de l'amplitude du champ électrique est observée pour une profondeur de pénétration Dp, dont l'expression est donnée par la relation suivante :

$$Dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

Elle est fonction de la longueur d'onde considérée λ, de l'angle d'incidence au niveau du cristal θ et des indices de réfraction respectives n₁ du cristal et n₂ de l'échantillon.

L'ordre de grandeur de cette profondeur analysée est faible (de l'ordre de quelques microns).

L'appareil utilisé pour les analyses en mode ATR est un spectromètre *Vertex 70* de *Bruker* équipé d'un module ATR monoréflexion à cristal diamant. Les échantillons sous forme de lames de verre ont été analysés. 50 scans ont été appliqués sur chaque échantillon avec une résolution de 4 cm⁻¹ sur un domaine spectral de 400 à 4000 cm⁻¹. Les spectres obtenus ont été traités grâce au logiciel *OPUS*, avec le cristal sans échantillon comme référence.

Les lames de verre étant fines (e=1 mm) et transparentes, les effets de diffusion, diffraction et distorsion chromatique qui risqueraient de faire dévier le rayon infrarouge sont limités. Néanmoins, il s'avère nécessaire de procéder à une correction de la ligne de base lors du traitement des spectres. Cette inclinaison de la ligne de base est notamment observable lors de l'analyse des films polyamides, en raison de l'opacité plus ou moins importante du film selon son épaisseur.

III.4.1.3 Caractérisation IR en mode PM-IRRAS

La spectroscopie de Réflexion-Absorption par Modulation de Polarisation, ou PM-IRRAS, est une technique de spectroscopie infrarouge qui permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés [181-184]. Elle consiste à détecter un rayon infrarouge réfléchi sur une surface après sa polarisation et double modulation. Cette technique permet d'améliorer la détection des absorptions de surface en distinguant les absorptions polarisées de surface des absorptions isotropes de l'échantillon et repose sur trois principes :

- 1) La réflectivité en lumière polarisée et sous incidence rasante IRRAS.
- 2) La modulation de la polarisation du faisceau incident entre les polarisations p (dans le plan d'incidence) et s (normale au plan d'incidence) au moyen d'un modulateur photoélastique (PM).
- 3) Le traitement du signal qui permet de filtrer, démoduler et traiter mathématiquement le signal reçu par le détecteur.

La différence de réflectivité entre les deux états de polarisation est caractéristique des couches adsorbées en surface. En conséquence des règles de sélectivité induites par la modulation de la polarisation du faisceau et après traitement mathématique des signaux, la sensibilité des mesures est améliorée et le bruit du signal fortement réduit. Avec la normalisation en temps réel du signal de surface, la spectroscopie PM-IRRAS permet de s'affranchir des fluctuations temporelles du montage optique et de l'échantillon.

Le montage expérimental utilisé pour l'analyse de films minces déposés sur des substrats modèles est présenté ci-dessous :

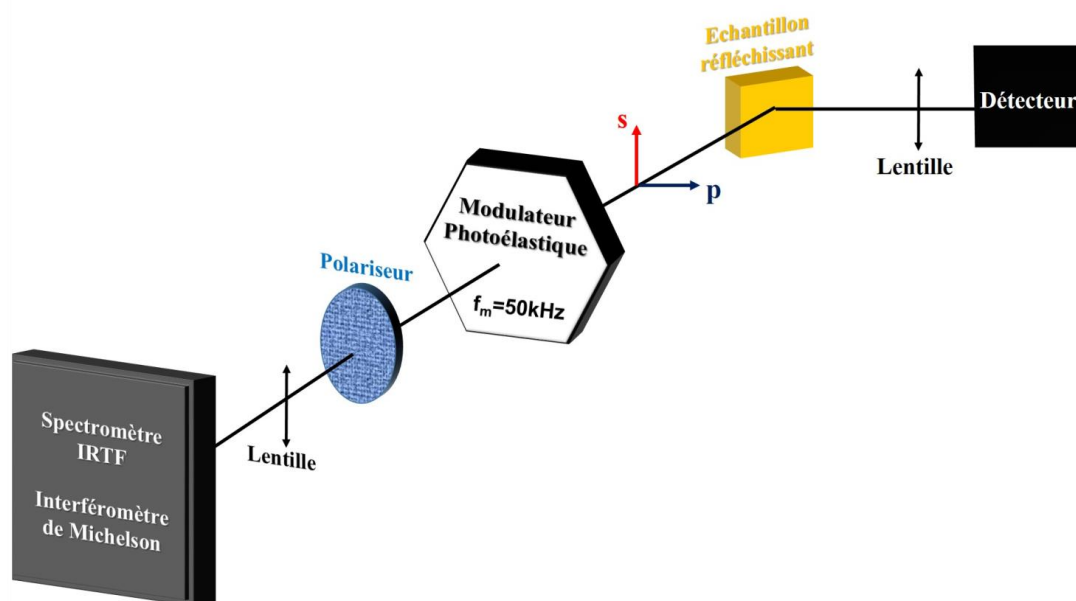


Figure 2.10: Montage expérimental de la spectroscopie infrarouge PM-IRRAS.

Le montage expérimental est constitué d'un spectromètre IRTF *Vertex 70* de marque *Bruker* et couplé à un montage optique à l'extérieur du spectromètre. Le rayon infrarouge est dévié depuis le spectromètre vers le montage optique grâce à un miroir puis est rendu convergent au moyen d'une lentille. Le rayon est ensuite polarisé (s) et passe à travers un modulateur photoélastique *PMA 50* en ZnSe qui module la polarisation du faisceau à une fréquence fixe entre des états s et p. L'application d'une tension sinusoïdale de fréquence f_m (50kHz) au modulateur photoélastique permet de moduler la polarisation du faisceau infrarouge entre les états de polarisation s et p à fréquence fixe égale à $2f_m$ (100kHz). Le faisceau est alors doublement modulé : en intensité par l'interféromètre de Michelson, et en polarisation par le modulateur photoélastique. Une fois polarisé et modulé, le rayon en incidence rasante est réfléchi sur l'échantillon qui renvoie le signal au détecteur MCT refroidit par azote liquide après focalisation par une lentille ZnSe. L'intensité détectée est la somme de 2 signaux, I_{BF} modulé aux basses fréquences f_i de l'interféromètre de Michelson, et I_{HF} modulé à la basse fréquence f_i de l'interféromètre et à la haute fréquence f_m du modulateur photoélastique. Une détection synchrone permet de démoduler I_{HF} . Après démodulation et traitement des signaux, le signal obtenu à la sortie de la détection synchrone est proportionnel à $(R_p - R_s)$. On obtient ainsi le signal de réflectivité différentiel normalisé:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_p - R_s}{R_p + R_s}$$

Les conditions d'acquisition des spectres sont fixées à 1000 scans sous un angle d'incidence du faisceau de 80° , proche d'une incidence rasante, et une résolution de 4 cm^{-1} un intervalle de 400 à 4000 cm^{-1} . Les spectres sont traités par Transformée de Fourier et analysés avec le logiciel *OPUS*.

L'avantage de ce type de montage, en plus du gain en détectivité et du rapport signal sur bruit, est la réduction des effets de dérives, d'instabilités et de pollution due à l'environnement dans les spectres. La facilité d'acquisition est également améliorée par rapport à la spectroscopie IRRAS car aucun spectre de référence n'est nécessaire au préalable. Enfin, les règles de sélectivité de surface impliquent une relation entre l'orientation du moment dipolaire pour un mode de vibration spécifique d'une liaison et l'intensité et la direction de la bande observée sur le spectre. En effet, l'intensité d'une bande d'absorption associée à un mode de vibration i est proportionnelle à :

$$|\vec{M}_i \times \vec{E}|^2 = |M_i \times E|^2 \times \cos^2 \theta$$

Où \vec{M}_i est le vecteur moment de transition associé au mode de vibration i et \vec{E} est le vecteur champ électrique excitateur. L'intensité d'une bande d'absorption est donc directement liée à l'angle que fait le moment de transition avec la direction du vecteur champ électrique

produit à l'interface. Plus l'angle est proche de zéro (orientation perpendiculaire à la surface), plus l'intensité de la bande d'absorption est élevée. Pour une orientation parallèle à la surface il extinction du signal. C'est ce qu'on appelle une règle de sélectivité.

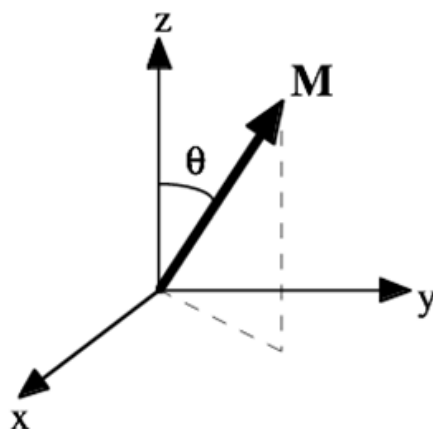


Figure 2.11: Orientation (θ) du moment de transition par rapport à la normale (axe z) au plan de l'interface (plan xy).

Du fait de la très petite quantité de matière déposée sur les substrats modèles par greffage (de l'ordre de 10 à 100 nm), la caractérisation de l'interface ne peut se faire avec les techniques de spectroscopie infrarouge conventionnelles et requiert l'utilisation de la spectroscopie infrarouge PM-IRRAS. L'intérêt de l'étude de films minces est de pouvoir mieux comprendre l'organisation des silanes adsorbés sur la surface solide et particulièrement de pouvoir remonter à l'orientation des chaînes alkyles.

III.4.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie XPS est une technique non destructive qui permet de caractériser l'extrême surface d'un matériau et de déterminer quantitativement et qualitativement sa composition chimique. Il est par conséquent possible d'identifier les éléments présents en surface, leur pourcentage atomique ainsi que leur état chimique. La profondeur d'analyse varie entre 50 et 100 Å selon la densité du matériau et l'énergie du faisceau de photons X irradiant la surface.

La surface d'analyse circulaire a un diamètre qui peut être ajusté de 20 μm à quelques millimètres.

Dans le cadre de ce travail, les analyses XPS ont été effectuées à l'aide de l'appareil *Instruments PHI Quantera SXM*, qui présente un seuil de détection de 0,1 à 0,5 % atomique avec une profondeur d'analyse inférieure à 10 nm et un diamètre aire analysée de 200 μm . Cette technique est employée pour identifier la nature des surfaces mises en jeu dans le mécanisme de l'adhésion interfaciale ainsi que les éléments se trouvant à l'interface suite aux interactions ayant eu lieu entre les différents matériaux de l'étude. Un intérêt plus particulier sera porté sur les énergies de liaisons établies à ce niveau du composite.

IV- Techniques d'analyses thermiques

IV.1 Calorimétrie différentielle à balayage : DSC

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique de caractérisation qui permet de mesurer les températures ainsi que les flux thermiques propres aux transitions thermiques au sein d'un matériau donné.

Grâce à cette méthode, il est possible d'évaluer les performances d'utilisation des produits en définissant leurs propriétés en termes de transition vitreuse, de cristallisation, de fusion, de stabilité, de changement de phase, etc... [185].

La DSC a été utilisée dans le cadre de cette étude pour caractériser les propriétés du polyamide 12 à l'état massique et déterminer son taux de cristallinité. Le PA12 analysé est sous forme de granulé et de films. 3 à 10 mg de matière sont placés dans un creuset en aluminium non percé et hermétiquement fermé. Les caractérisations sont effectuées à l'aide du calorimètre *DSC Q200 TA Instruments* couplé au logiciel de de contrôle *TA Instruments Explorer*. Deux cycles de balayage au moins sont nécessaires, le premier permettant d'éliminer l'histoire thermique de l'échantillon, et le deuxième permettant de définir ses propriétés thermiques. Une vitesse de chauffage à 5°C/min jusqu'à 300°C et une vitesse de refroidissement de 10°C/min sont appliquées pour chaque cycle. Les vitesses employées permettent une bonne définition des pics caractéristiques de la fusion et de la cristallisation du polymère conduisant ainsi à la mesure du taux de cristallinité.

L'analyse des thermogrammes obtenus se fait à l'aide du logiciel de traitement *TA Analysis* et permet la détermination des valeurs des températures de fusion T_f , de cristallisation T_c ainsi que les enthalpies de fusion ΔH_f et de cristallisation ΔH_c .

Le calcul du taux de cristallinité X_c est par conséquent possible en effectuant le rapport de l'enthalpie de fusion obtenue expérimentalement par l'enthalpie de fusion théorique $\Delta H_{réf}$ du polyamide 12 totalement cristallin :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{réf}}$$

L'enthalpie de fusion du PA12 totalement cristallin étant de 230 J/g [186].

IV.2 Analyse thermogravimétrique : ATG

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant la mesure des variations de masse d'un échantillon donné en fonction de la température dans une atmosphère contrôlée. Cette méthode d'analyse est très utilisée pour la détermination de la stabilité thermique d'un matériau ou de sa dégradation thermique, ou encore pour effectuer des mesures comparatives de formulation d'un composé [187].

Les mesures en ATG dans le cadre de cette étude concernent principalement les renforts fibreux dans le but d'évaluer le taux d'ensimage / agent de couplage greffé à la surface, et elles sont effectuées à l'aide de la thermobalance avec débitmètre massique *TGA Q50* de *TA Instruments* qui possède une grande sensibilité de mesure, couplée au logiciel de contrôle *TA Instruments Explorer*. 8 à 10 mg de fibres sont placés dans un creuset en aluminium qui est placé dans le four de l'appareil, et la vitesse de mesure est fixée à 10°C/min à partir de la température ambiante jusqu'à 800°C pour assurer la dégradation de l'intégralité du traitement de surface. Les thermogrammes ATG sont traités grâce au logiciel *TA Analysis*. Les taux de perte de masse ainsi que les températures de dégradation sont ainsi déterminés.

V-Techniques de caractérisations mécaniques

V.1 Echelle macroscopique

V.1.1 Test de pelage

Le test de pelage est un essai dont le but est d'évaluer et de contrôler les propriétés adhésives d'un assemblage collé comprenant deux supports joints à l'aide d'un adhésif ou d'une substance adhésive (colle, film adhésif, traitement de surface spécifique...). Plusieurs normes et méthodes d'essais existent selon le type d'assemblage à caractériser: pelage 90°, pelage 180°, pelage flexible sur rigide, flexible sur flexible, etc... [188-191].

Ces essais déterminent la force d'adhésion (ou force de pelage), qui est rapportée à la largeur de la surface sollicitée. Cette force est calculée durant l'essai de séparation du matériau à une vitesse constante.

Selon le type de test, plusieurs exemples de montages peuvent être utilisés :

- Banc de pelage et mors de traction (pelage 90°)
- Mors de traction (pelage en T ou 180°)
- Roue pour rubans adhésifs

Lorsque l'angle de pelage est faible (<90°), le décollage de l'adhésif se fait d'une manière tendue qui traduit une force appliquée élevée. Dans le cas d'un angle de pelage à 90°, la force appliquée est modérée et la traction est réalisée perpendiculairement à la partie fixée de l'assemblage. La force est encore plus faible lorsque le test de pelage est effectué avec un angle de 180°.

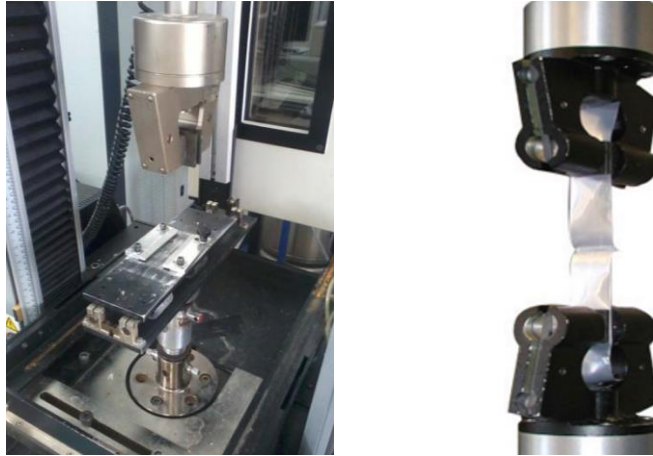


Figure 2.12: Exemples de montage avec banc de pelage 90° (gauche) et système de pelage 180° (droite)

La résistance adhésive (R_{adh}) est déterminée à partir de la force moyenne appliquée (F) durant l'essai divisé par la largeur de l'échantillon (l) :

$$R_{adh} = F/l$$

Cette force s'exprime en N/m.

Dans le cadre de cette thèse, c'est l'essai de pelage à 90° qui est utilisé sur des assemblages lame de verre / film polyamide.

V.1.1.1 Principe de l'essai

Tous les essais de pelage ont été effectués sur la machine de traction Instron 5567 avec une cellule de force de ± 1 kN. La machine est commandée par le logiciel de contrôle et d'acquisition Bluehill2. La vitesse de pelage a été fixée à 10 mm/min sur un échantillon de dimensions 75 x 25 x 5 mm³. Les résultats sont directement enregistrés par le logiciel et s'en suit la détermination de la moyenne de la force de pelage de chaque échantillon.

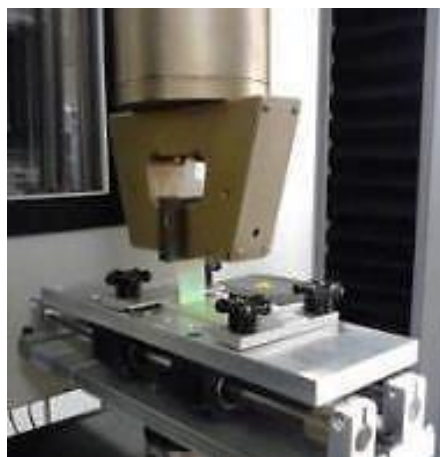


Figure 2.13: Dynamomètre Instron avec banc de pelage 90°

V.1.1.2 Éprouvettes de pelage

Les éprouvettes de pelage sont élaborées sous presse manuelle à partir des lames de verre traitées et du film polyamide d'épaisseur e en adaptant la norme **NF EN 28510-1** [192] ($300/250 \times 25 \pm 0.5 \times e \text{ mm}^3$) aux dimensions de la lame de verre ($76 \times 25 \times 1,1 \text{ mm}^3$) (figure 2.14).

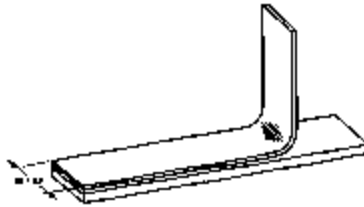


Figure 2.14: Exemple d'une éprouvette de pelage à 90°

Le film polyamide adhérent à la lame a une longueur de 90 mm et une épaisseur de 0,15 à 0,25 mm. Une partie de la lame (10 à 15 mm) sera non adhérente au film pour permettre le maintien du film dans le mors de traction.

Le but de l'utilisation d'une presse est d'avoir une répartition homogène de la chaleur sur tout l'échantillon, d'avoir une bonne adhésion entre la lame de verre et le film utilisé en appliquant une pression adéquate et homogène sans briser le verre, et d'éliminer toute formation de bulles d'air à l'interface.

Les éléments constitutifs des éprouvettes sont placés dans un papier en téflon (pour éviter le collage de la matière en fusion sur toute autre surface), qui à son tour est placé entre deux plaques en silicone qui permettent d'avoir un appui « mou » sur les éprouvettes et une pression suffisante pour fixer le film sur le verre.

Des plateaux métalliques ($20 \times 27 \text{ cm}^2$) sont aussi prévus pour faciliter le transport des éprouvettes.

Le tout est placé sous une presse hydraulique manuelle Carver.

Plusieurs essais suivant un plan d'expérience nous ont permis de fixer les paramètres finaux d'élaboration comme suit :

- Température de mise en œuvre : $T_f = 180^\circ\text{C}$
- Pression : $P = 1$ à 2 bars
- Durée de séjour sous presse : 2 minutes.

Le refroidissement des éprouvettes doit être rapide afin de limiter la cristallisation de la matrice et la taille des cristaux qui risqueraient de se former [193], ce qui rendrait le polymère plus fragile et plus cassant, et par conséquent les essais difficiles à exécuter.

Il a aussi été nécessaire de renforcer le film polyamide à fixer sur le verre par un tissu adhésif de fibres de verre afin d'améliorer la résistance élongationnelle lors des tests de pelage et d'éviter la traction sur le film PA lors de la sollicitation en pelage, et ainsi d'éviter la rupture du film PA à la jonction (figure 2.15).

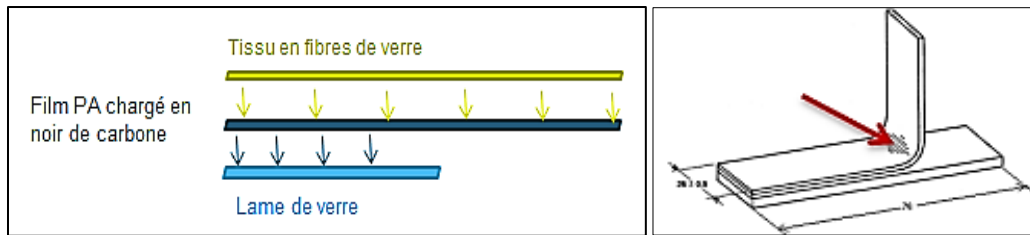


Figure 2.15: Élaboration d'une éprouvette de pelage à 90° / jonction du film PA

V.1.2 Test de clivage en coin

Le clivage en coin est une technique utilisée à l'origine pour exercer une sollicitation de l'interface sur un assemblage métal/polymère/métal à l'aide d'un coin entre les deux substrats métalliques afin de créer une fissure d'une certaine longueur au sein de l'adhésif. Après une période de stabilisation de la fissure, l'éprouvette partiellement clivée peut être placée dans un environnement supposé agressif pour le joint, de façon à accélérer la propagation de la fissure au sein de l'adhésif ou à l'interface.

L'extension de la fissure est suivie au cours du temps et elle est alors symptomatique de la résistance à la fracture du joint collé ou du matériau qui sert d'adhésif dans ce milieu.

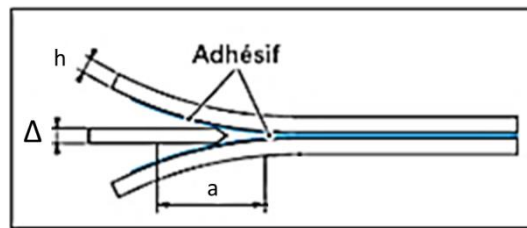


Figure 2.16: Éprouvette de clivage avec un coin entre deux substrats

La réunion des conditions de l'apparition d'une rupture à l'interface peut permettre de comparer l'influence du traitement de surface sur les propriétés d'adhésion s'exerçant à ce niveau du matériau. La délamination qui pourrait avoir lieu est principalement un mécanisme qui se produit au niveau de l'interface [194].

La résistance au clivage est illustrée par la détermination du taux de restitution critique d'énergie G_c (ou énergie de fracture critique) qui s'exprime en N/m.

Pour calculer ce taux, les principes de la mécanique de la rupture linéaire et élastique sont appliqués par simple mesure de la longueur de la fissure a .

L'évaluation du taux de restitution critique d'énergie se fait en fonction des dimensions de l'assemblage et des modules élastiques des polymères de part et d'autre de l'interface :

a : longueur de la fissure

Δ : épaisseur du coin

E_1, E_2 : modules d'Young de chaque bras

h_1, h_2 : épaisseur de chaque bras

α_1, α_2 : coefficients du modèle de Kanninen [195]

(Les étapes du calcul sont exposées dans les travaux de Kalb [196])

$$G_c = \frac{3\Delta^2 E_1 h_1^3 E_2 h_2^2}{8a^4 (E_1 h_1^3 \alpha_1^2 + E_2 h_2^3 \alpha_2^2)}$$

Lorsque le modèle d'éprouvette est symétrique, l'équation se simplifie et s'écrit de la façon suivante (modèle de Kanninen) :

$$G_c = \frac{3\Delta^2 E h^3}{16a^4}$$

Les paramètres de calcul peuvent avoir une influence importante sur les résultats :

- La longueur de la fissure a : son évaluation influence l'erreur liée à la détermination de G par un exposant 4 (mesure sur les deux tranches de l'éprouvette et valeur moyenne calculée)
- La condition d'enfoncement du coin, le temps entre l'insertion et la mesure, le moyen d'identification de la vraie position de la tête de fissure.

Il est donc important de prendre en compte tous ces paramètres lors de l'interprétation des résultats.

Dans le cadre de cette étude, les éprouvettes de clivage seront constituées de lames de verre traitées par un agent de couplage et un film polyamide en guise d'adhésif entre deux lames de verre traitées.

V.1.2.1 Principe de l'essai

Un système manuel de clivage en coin adapté a été élaboré au sein du Centre de recherche Hutchinson (figure 2.17). Il permet d'introduire un coin de 0,6 mm d'épaisseur (une lame de cutter par exemple) dans l'assemblage fixé dans le dispositif afin d'amorcer, à l'aide d'un levier manuel, une fissure dont l'avancement est suivi et mesuré.

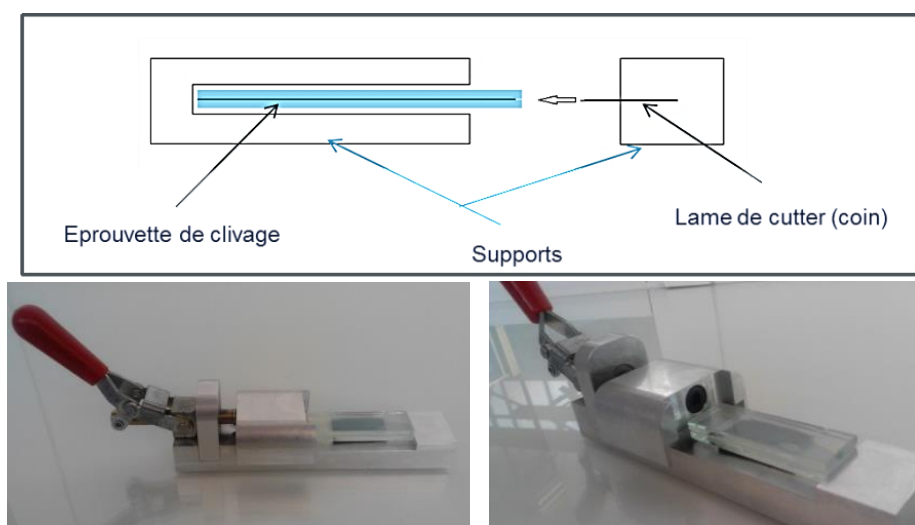


Figure 2.17: Système manuel de clivage d'une éprouvette en assemblage sandwich

En appliquant le modèle de calcul de Kanninen au système étudié, les paramètres suivants sont pris en compte:

a : la longueur de la fissure

Δ : l'épaisseur du coin = 0,6 mm

E : le module d'Young de la lame de verre = 70 GPa

h : l'épaisseur de la lame de verre : $e = 1$ ou 5 mm

V.1.2.2 Éprouvettes de clivage

Les éprouvettes de clivage sont élaborées de la même manière que les éprouvettes de pelage, c'est-à-dire sous presse manuelle, à partir de lames de verre et de film polyamide. Les éprouvettes de clivage ont une configuration en sandwich (figure 2.18).

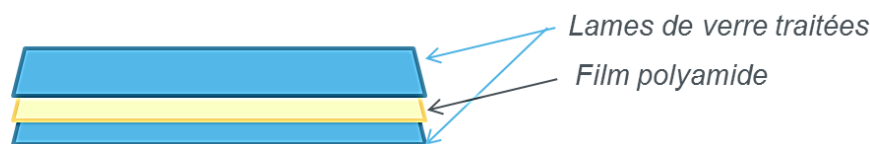


Figure 2.18: Éprouvette type sandwich avec un film polyamide entre deux lames de verre

Le film polyamide placé entre les deux lames de verre a une longueur inférieure à celle de la lame afin de laisser un espace maximal d'environ 5 mm pour permettre l'introduction du coin dans l'éprouvette.

Plusieurs éprouvettes ont été élaborées, utilisant des lames de verre de microscopie ($e = 1$ mm) et des lames de verre plus épaisses ($e = 5$ mm) (figure 2.19).



Figure 2.19 : Échantillon représentatif d'un assemblage en sandwich de deux lames de verre traitées (5 mm)

Les paramètres d'élaboration des éprouvettes sont les suivants :

- Température de mise en œuvre : $T_f = 180^\circ\text{C}$ (pour les lames $e = 1$ mm)

$T_f = 195^\circ\text{C}$ (pour les lames $e = 5$ mm)

- Pression : $P = 1$ à 2 bars

- Durée de séjour sous presse : 2 minutes ($e = 1$ mm) et 5 minutes ($e = 5$ mm).

V.2 Echelle microscopique

V.2.1 Tenue à l'arrachement T-Test

Cet essai, appliqué sur un bloc polymère contenant plusieurs mèches de fibres a été inspiré de la méthode de déchaussement de mèche [197-201]. Cette méthode d'arrachement permet de déterminer les propriétés de l'interface fibre/matrice pour des renforts unidirectionnels ou tissés, et donc d'évaluer l'adhésion entre les différents substrats.

La méthode de la tenue à l'arrachement, mise en place au Centre de Recherche Hutchinson, est destinée à l'origine à la caractérisation de l'adhésion entre des fils simples (filés ou multifilaments) avec un bloc en caoutchouc en se basant sur les normes ASTM D2229-04 et ASTM D4776 [202-203], et a été adaptée dans le cadre de cette étude au système fibres de verre/ matrice polyamide 12.

La réussite de cet essai suppose que tous les filaments sont imprégnés de la même façon par la matrice polyamide et que leur résistance en traction ne subit pas d'effet statistique (variation de résistance selon le filament et sa longueur).

V.2.2.1 Principe de l'essai

Les essais de tenue à l'arrachement ont été effectués sur une machine de traction Instron avec une vitesse d'arrachement de 50 mm/min. La machine est commandée par le logiciel de contrôle et d'acquisition Bluehill2. Les résultats sont directement enregistrés par le logiciel et un calcul de la contrainte de rupture σ est effectué par la suite en prenant en compte la moyenne de la charge appliquée F et la surface totale sollicitée S tel que :

$$\sigma = F/S$$



Figure 2.20 : Schéma du montage pour la tenue à l'arrachement T-Test

V.2.2.2 Éprouvettes de test

Un moule T-test spécifique avec un peigne central adapté à la mèche à tester est utilisé pour l'élaboration de l'éprouvette (figure 2.21). Les dimensions du moule sont de 21,2 x 2,5 x 1,2 cm³.

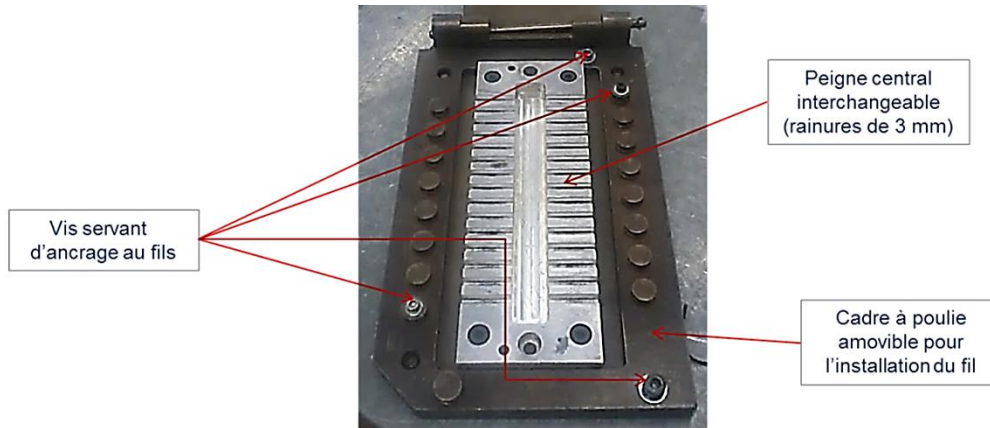


Figure 2.21: Moule pour élaboration d'éprouvettes de pull-out (destiné pour des applications caoutchouc à la base)

La mèche est nouée sur une vis, ensuite un trajet de va-et-vient est effectué de la première poulie jusqu'à la dernière vis d'ancrage où le bout de la mèche sera nouée. Le fil fixé sur le cadre à poulies doit être bien tendu.

Plusieurs films de PA12 d'une épaisseur de 0,25 mm sont découpés aux dimensions du moule, et sont ensuite superposés dans le fond. Le cadre à poulie préalablement préparé est ensuite posé avant de compléter le sandwich par la deuxième série de films (figure 2.22).



Figure 2.22 : Préparation de l'éprouvette : mèche tendue entre deux séries de films PA (gauche), éprouvette après sortie du moule et découpe de mèches (droite)

Au total, la masse de films superposés doit correspondre à environ 15% de plus que nécessaire pour remplir le moule afin de bien imprégner les filaments. Pour le polyamide 12 qui a une densité de 1,01 g/cm³, pour un volume de moule de 63,6 g il faudra un total d'environ 74 g de matrice.

Le moule refermé est ensuite placé sous presse à une température de 200°C et une pression de 100 bars pendant une durée de 5 à 10 minutes.

Un temps de refroidissement d'une heure au moins est nécessaire avant l'ouverture du moule afin d'éviter les effets de déformations résiduelles (gauchissement). Une fois l'éprouvette sortie du moule, les mèches sont découpées par alternance de part et d'autre du bloc de polymère, et les bavures sont nettoyées à l'aide d'un cutter pour éviter les effets de bord. L'essai peut alors s'effectuer mèche par mèche.

V.2.3 Test de fragmentation

L'observation et la caractérisation de la fracturation de la fibre lors du test de fragmentation dans les composites à renforts fibreux est une méthode efficace pour qualifier et comprendre le phénomène du décollement interfacial, ainsi que pour évaluer la qualité de l'interface fibre/matrice.

Ce test, couramment utilisé pour la caractérisation et le contrôle qualité des interfaces au sein des composites monofilamentaires, consiste à déterminer la résistance au cisaillement au niveau de l'interface fibre-matrice (interfacial shear strength (IFSS)) : il s'agit d'appliquer une contrainte croissante à un échantillon contenant un mono-filament noyé dans une matrice, de préférence transparente et possédant une déformation à la rupture au moins 3 fois plus importante que celle des fibres [204-208].

La méthode est convenable pour un contrôle à titre comparatif entre plusieurs systèmes, mais demeure limitée lorsqu'il s'agit de déterminer des données quantitatives précises pour l'élaboration de modèles prédictifs par exemple [209].

Lors de la sollicitation de l'interface par traction de l'éprouvette, le transfert de charge se produit par cisaillement de la matrice vers la fibre via l'interface créée par l'agent de couplage.

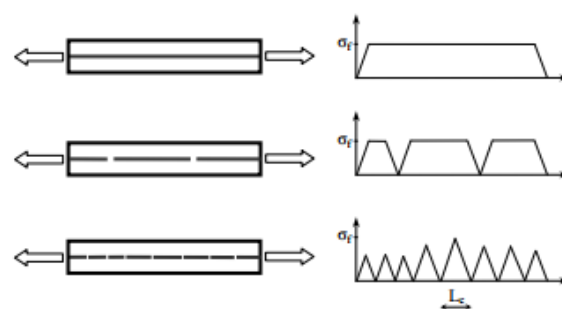


Figure 2.23 Représentation du principe d'essai de fragmentation [204]

Lorsque la limite de traction de la fibre au sein de l'éprouvette est atteinte, celle-ci commence à se rompre en fragments de longueur se réduisant jusqu'à une longueur critique l_c à laquelle le fragment est trop court pour pouvoir transférer une charge pour continuer la fragmentation. La saturation est alors atteinte et le nombre de fragments de la fibre devient constant. La longueur l_c atteinte définit par conséquent la longueur correspondante à la contrainte maximale transférée lors de la sollicitation en traction. Ceci implique que lorsque

la fibre se fragmente en parts de longueur supérieure à l_c , elle continue à se fragmenter et à la saturation, les fragments ont des longueurs variant entre l_c et $l_c/2$.

La longueur critique l_c est déterminée à partir de la longueur moyenne l_{moy} sur l'ensemble des fragments selon l'équation définie par Drzal et al [204] :

$$l_c = 4/3 (l_{moy})$$

Où l_{moy} représente la moyenne de la longueur des fragments obtenus.

Le niveau de transfert de charge entre la fibre et la matrice est évalué en termes de résistance au cisaillement interfacial τ dont l'équation s'exprime de la façon suivante :

$$\tau = \frac{d}{2lc} \sigma_f (l_c)$$

τ : résistance au cisaillement interfacial

d : diamètre de la fibre

l_c : longueur critique des fragments de fibre

$\sigma_f (l_c)$: résistance à la traction des fibres pour la longueur critique

L'essai de fragmentation sera appliqué lors de cette étude à des éprouvettes à matrice polyamide 12 contenant un monofilament de fibre optique préalablement préparée et fonctionnalisée. Cette fibre a été choisie pour l'application de cette méthode au vu de la simplicité de visualisation de la fibre, des défauts de surface, ainsi que des fragments de la fibre à travers la matrice au microscope optique sans éventuelle préparation de l'échantillon, ce qui n'est pas aussi simple pour une fibre de verre classique de quelques dizaines de micromètre de diamètre. Cette méthode permet également de focaliser l'essai sur l'interface et d'obtenir directement une caractérisation mécanique à ce niveau.

V.2.3.1 Principe de l'essai

Les essais de fragmentation ont été effectués sur la machine de traction Instron avec une cellule de ± 3 kN. La machine est commandée par le logiciel de contrôle et d'acquisition Bluehill2. La vitesse de traction varie de 0,1 à 0,5 mm par minute selon la série d'échantillons sollicitée. Les éprouvettes sont de dimensions fixées à 40 x 10 x 0,5-0,75 mm³.

Les échantillons sollicités seront par la suite observés au microscope optique dans le but de visualiser le type de rupture initié suite à la sollicitation mécanique, et dans le cas d'une fragmentation de la fibre, de décompter les fragments et de les mesurer afin de déterminer les valeurs de la résistance au cisaillement interfacial. L'énergie totale de rupture est également déterminée afin d'accéder à la résistance adhésive :

$$R_{adh} = \frac{E_{rupt}}{Surface\ de\ contact_{Fibre/Matrice}}$$

V.2.3.2 Éprouvettes de fragmentation

La préparation des éprouvettes d'essai représente le facteur le plus important pour la réussite du test de fragmentation.

Des plaques de polyamide 12 de 0,5 mm d'épaisseur sont tout d'abord fabriquées à partir de granulés en utilisant un moule spécifique.

Les granulés sont dispersés dans l'empreinte et le moule est mis en température (200°C) pendant une minute sans pression.

Un premier palier de compression est appliqué jusqu'à la limite de pression, avec possibilité de diminution de la pression suite à la fonte des granulés.

Un deuxième palier de compression est appliqué jusqu'à une limite de 75 bars pendant une durée de deux minutes. Le refroidissement du moule se fait sous presse afin d'éviter tout phénomène de déformation résiduelle lors de la sortie de la plaque du moule.

Une fois les plaques obtenues, les éprouvettes de fragmentation peuvent être élaborées.

Les monofibres sont fixées avec du scotch haute-température entre deux plaques en PA, distancées de 1,5 à 2 cm les unes des autres, et le tout est placé entre deux plateaux métalliques sous presse à une température de 185°C pendant une minute à faible pression pour initier la fusion du polyamide. Une pression d'environ 20 bars est ensuite appliquée sur l'ensemble pour procéder à l'imprégnation des fibres.

Une fois l'ensemble refroidi et sorti de la presse, les éprouvettes peuvent être découpées dans la plaque. Des observations microscopiques sont effectuées sur les éprouvettes (microscope optique en mode transmission) afin d'évaluer la qualité de l'imprégnation et de vérifier l'état de la monofibre au sein de la matrice.

L'épaisseur des éprouvettes finales sont comprises entre 0,5 et 0,75 mm pour maintenir la transparence de la matrice et permettre la visualisation de la fibre au sein de l'éprouvette.

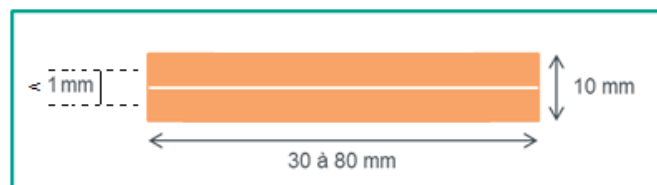


Figure 2.24 : Configuration d'une éprouvette de fragmentation

Les premiers essais ont été effectués sur des éprouvettes à forme rectangulaire de dimension (40 x 10 x 0,5-0,75) mm³ pour évaluer la faisabilité et la répétabilité des essais de fragmentation. Cette même configuration a été gardée par la suite, en rajoutant des talons en verre-époxyde afin d'éviter des résultats faussés à cause d'une fracturation de la fibre de verre au niveau des mors de traction.

VI- Conclusion

Tout au long de ce chapitre, les différentes caractéristiques physico-chimiques, thermiques et mécaniques de la matrice polyamide d'une part, les propriétés des différentes formes de verre utilisé d'autre part, ainsi que les différents agents de couplage sélectionnés pour le traitement de surface, ont été présentés afin de pouvoir aborder les différentes étapes de la caractérisation de la résistance adhésive au niveau de l'interface fibre/matrice, et de la compréhension du mécanisme d'interaction interfacial au sein d'un composite thermoplastique renforcé en verre.

Cette compréhension sera appuyée par les résultats obtenus grâce aux diverses techniques de caractérisation des matériaux et des assemblages présentées dans la deuxième partie de ce chapitre. En effet, les méthodes les plus pertinentes ont été sélectionnées et mises en place afin de mettre l'accent sur les caractéristiques des matériaux de base, des matériaux traités, ainsi que des assemblages composites, mais aussi afin d'établir une méthodologie claire visant à évaluer les caractéristiques de l'interface fibre de verre/matrice polyamide, principal sujet de cette étude.

Les différents résultats expérimentaux sont détaillés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE 3 : Étude d'un système modèle d'un composite polyamide 12 / lame de verre : optimisation du greffage et quantification de l'adhésion

I-	INTRODUCTION	93
II-	ESSAIS DE GREFFAGE	94
II.1	Rappel	94
II.2	Résultats et observations	95
III-	ANALYSES DES SURFACES GREFFÉES	96
III.1	Mesures de mouillabilité	96
III.2	Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	99
III.2.1	Caractérisation IR en mode Transmission	99
III.2.2	Caractérisation IR en mode ATR	103
III.3	Microscopie à Force Atomique : AFM	111
III.4	Contrôle de la densité d'amine en surface : la méthode ADECA	115
IV-	ASSEMBLAGES COMPOSITES	117
IV.1	Essais mécaniques et élaboration des éprouvettes	117
IV.1.1	Test de pelage	117
IV.1.1.1	Élaboration des éprouvettes de pelage : première sélection	118
IV.1.1.2	Essais de pelage avec film PA12	119
IV.1.2	Test de clivage en coin	120
IV.1.3	Vieillissement des éprouvettes de clivage	121
IV.2	Faciès de rupture	125
V-	CONCLUSION	129

I- Introduction

La caractérisation des propriétés de l'interface fibre/matrice est un préalable nécessaire à la compréhension du comportement mécanique du matériau. Celles-ci dépendent non seulement des propriétés de la surface de la fibre, de la nature des interactions fibre/matrice, mais aussi du mode de transfert des contraintes à l'interface [2] et de la présence d'un ensimage spécifique sur les fibres [3].

Dans le cas des composites à matrice thermoplastique renforcés par des fibres de verre, il est important de se focaliser sur la qualité de l'interface fibre/matrice pour assurer des performances mécaniques élevées [72]. Dans le but de simplifier le développement de cette interface, qui reste malgré le nombre de travaux existant dans la littérature une étude incomplète [210-212], ce travail sera appuyé sur un modèle macroscopique développé sous forme d'assemblages de lames de verre fonctionnalisées avec un agent de couplage silane et d'un film polymère (le polyamide 12).

Deux parties seront alors développées : la fonctionnalisation de la surface du verre par greffage d'un agent de couplage silane, et l'élaboration des assemblages à l'échelle macroscopique. Grâce à ce modèle, il sera possible de comprendre les interactions au niveau de l'interface, non seulement d'un point de vue mécanique, mais aussi d'un point de vue physico-chimique, partie souvent inexploitée lors des études classiques des interfaces au sein des composites.

Dans ce chapitre il sera donc question de présenter les premiers essais de greffage dans le cadre du développement d'une interface fibre/matrice de bonne qualité à l'échelle macroscopique. Les différents résultats physico-chimiques seront présentés ainsi que les résultats des essais mécaniques correspondants, ce qui permettra de sélectionner l'agent de couplage idéal et valider les performances adhésives à cette échelle.

II- Essais de greffage

II.1 Rappel

Dans cette partie, il s'agit d'effectuer un greffage chimique sur une surface de verre plane. Le greffage, tel que décrit dans le chapitre 1, se déroule en 4 étapes distinctes : l'hydrolyse, l'auto-condensation, l'adsorption et le greffage. Il est important d'effectuer cette opération dans des conditions spécifiques afin d'obtenir les résultats optimaux de fonctionnalisation.

Le greffage sera effectué à échelle macroscopique et l'on supposera en première approximation que les réactions qui sont susceptibles de se produire à la surface des lames de verre seront celles qui se produiront à la surface des fibres de verre.

Choix des silanes pour l'étude

Les agents de couplage sélectionnés pour l'étude sont rappelés dans le tableau suivant :

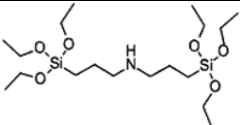
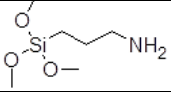
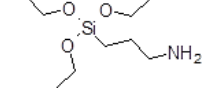
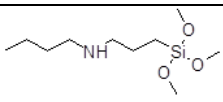
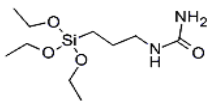
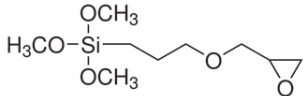
Agent de couplage	Structure chimique
Bis(3-triethoxysilyl-propyl)amine (Dynasytan 1122 ou BTESPA)	
3-aminopropyltrimethoxysilane (Dynasytan AMMO)	
3-aminopropyltriethoxysilane (Dynasytan AMEO)	
N(n-butyl)3-aminopropyltrimethoxysilane (Dynasytan 1189 ou NBAPTMS)	
3-Ureidopropyltriethoxysilane (Dynasytan 2201 EQ ou UPTES)	
(3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (GPS)	

Tableau 3.1 : Agents de couplage compatibles avec les matrices polyamides

Ces silanes seront greffés sur des lames de verre préalablement nettoyées selon le protocole décrit dans le chapitre précédent.

Avec cette méthode, une hétérogénéité de répartition du traitement à la surface de la lame de verre pourrait être constatée. Dans le cas du traitement par un agent de couplage aminosilane, il est possible de quantifier la quantité d'amine en surface par la méthode ADECA (**Cf. Chapitre 2**).

II.2 Résultats et observations

Les différents agents de couplage silane sélectionnés ont été testés suivant le protocole décrit dans le chapitre précédent :

- Solutions d'agent de couplage à 2% en masse.
- Durée d'immersion des lames de verre dans les solutions : 2 minutes.
- pH des solutions (après ajustement) : 4 – 5.
- Type de séchage : étuvage à 120°C.

Des essais comparatifs ont démontré que l'étuvage des lames de verre permet d'obtenir un état de surface de meilleure qualité que le séchage à l'air libre, et ce grâce à l'élimination des molécules d'eau, mais aussi à l'organisation des molécules greffées à la surface.

Les premières observations visuelles sont notées dans le tableau 3.2 :

Agent de couplage	Observations
BTESPA	Film transparent à la surface
AMMO	Film transparent à la surface
AMEO	Précipitation blanche dans la solution de traitement Auto/poly-condensation du silane à la surface du verre (dépôt blanc)
NBAPTMS	Précipitation solide dans la solution de traitement après immersion des lames
UPTES	Film transparent à la surface
GPS	Film transparent à la surface

Tableau 3.2 : Différentes observations visuelles sur les lames de verre après fonctionnalisation de surface

Les agents de couplage AMEO et NBAPTMS présentent des inconvénients lors de l'étape de greffage : leur polycondensation rapide crée un dépôt épais à la surface du verre qui limite ou empêche totalement l'adhésion avec le polyamide, ce qui a été constaté suite aux premiers essais d'assemblage (détaillés plus loin dans ce chapitre).

Les résultats d'analyses de surface qui seront présentés dans la suite confirment ces observations ainsi que la qualité du greffage des différents silanes testés.

III- Analyses des surfaces greffées

Suite à l'étape de la fonctionnalisation de surface des lames de verre, il est nécessaire de les caractériser afin de mettre en évidence la qualité du traitement ainsi que l'efficacité du greffage chimique dans les conditions de traitement choisies.

Pour ce faire, les techniques physico-chimiques d'analyse de surface et ont été utilisées, dont la détermination de l'énergie de surface par mouillabilité, la détermination des espèces greffées par spectroscopie infrarouge (FTIR), ainsi que la visualisation de la morphologie des surfaces de verre par microscopie à force atomique (AFM).

Dans le cas particulier de quelques surfaces traitées à l'aminosilane, un dosage d'amine en surface a été effectué en utilisant le kit de dosage ADECA.

III.1 Mesures de mouillabilité

Les différents essais de greffage ont été effectués sur des lames de verre nettoyées. La mesure des angles de contact a été effectuée sur des lames traitées par les différents silanes référencés dans le tableau 3.2.

Des lames de verre de référence (sans traitement) ont aussi été analysées.

Les angles de contact (θ moyen) mesurés sont classés dans le tableau 3.3 :

Traitement Liquide	Sans traitement (pas de nettoyage)	Sans traitement (nettoyage au méthanol)	BTESPA	NBAPTMS	AMEO	AMMO	GPS	UPTES
Eau distillée ($\pm 2^\circ$)	20	~0	51	75	42	49	54	60
α -bromonaphtalène ($\pm 2^\circ$)	32	23	17	57	15	20	17	26
Diiodométhane ($\pm 2^\circ$)	44	46	33	73	37	40	43	11

Tableau 3.3 : Angles de contact mesurés sur différentes lames de verre

Les valeurs des angles de contact obtenues nous renseignent sur la nature hydrophobe/hydrophile de la surface analysée, mais le calcul de l'énergie de surface γ_s de chaque échantillon est nécessaire pour la caractériser.

Pour ce faire, l'approche d'Owens et Wendt est exploitée pour calculer les énergies de surface, mettant en jeu les composantes dispersives et les composantes non-dispersives :

$$\cos\theta = 2\sqrt{\gamma_s^d \frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L}} + \frac{2\sqrt{\gamma_s^{nd} \sqrt{\gamma_L^{nd}}}}{\gamma_L} - 1 \text{ (eq. 1)}$$

En considérant seulement les liquides apolaires, et donc que les forces dispersives, le terme $2\sqrt{\gamma_s^{nd} \sqrt{\gamma_L^{nd}}}$ s'annule.

On trace le graphe [$\cos\theta = f(\frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L})$] en ne prenant en compte que les points correspondant aux liquides apolaires. La droite passe par ces points et le point de coordonnées (0,-1), et de coefficient directeur α tel que :

$$\cos\theta = \alpha\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L}\right) - 1 \quad (\text{eq. 2})$$

avec α représentant la pente de la droite : $\alpha = 2\sqrt{\gamma_S^d}$

Grâce aux graphes tracés les valeurs des composantes dispersives correspondantes à chaque échantillon peuvent être déterminées.

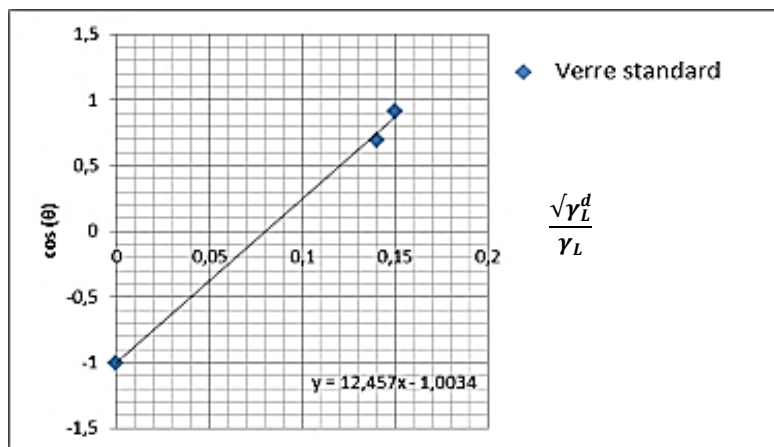


Figure 3.1 : Graphe obtenu pour une lame de verre standard

Pour déterminer les composantes non dispersives, le point correspondant au liquide polaire (l'eau distillée dans le cas de ces mesures) est reporté, et la distance perpendiculairement à l'axe des ordonnées entre le point obtenu et la droite (eq. 2) tracée correspond à $\frac{2\sqrt{\gamma_S^{nd}}\sqrt{\gamma_L^{nd}}}{\gamma_L}$, selon le modèle de Owens et Wendt (eq. 1).

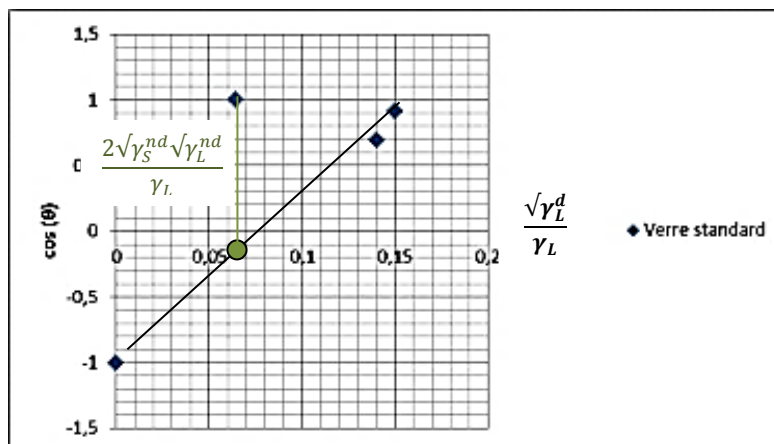


Figure 3.2 : Graphe correspondant à la lame de verre standard avec prise en compte du point correspondant au liquide polaire

Les valeurs des composantes non-dispersives sont ainsi déterminées.

Les résultats suivants sont obtenus :

Traitement	$\gamma_S^{nd} (\pm 1 \text{ mJ/m}^2)$	$\gamma_S^d (\pm 1 \text{ mJ/m}^2)$	$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{nd} (\pm 2 \text{ mJ/m}^2)$
Lame de verre non nettoyée	37	39	76
Lame de verre standard (nettoyée au méthanol)	35	38	73
BTESPA	16	43	59
NBAPTMS	10	24	34
AMEO	22	42	64
AMMO	18	41	59
GPS	17	40	57
UPTES	11	44	55

Tableau 3.4 : Valeurs des énergies de surface de différentes lames traitées

Les lames de verre non traitées (standard, nettoyées ou non) présentent des énergies de surface similaires qui correspondent aux valeurs obtenues dans la littérature [159] (70 mJ/m² pour une surface de verre propre avec un angle de contact de l'eau proche de zéro). Les valeurs obtenues confirment donc la propreté de la surface du verre nettoyé avant le traitement par les promoteurs d'adhésion sélectionnés.

Les énergies de surface calculées pour les lames fonctionnalisées par les différents agents de couplage silanes sont inférieures à celles des lames sans traitement, ce qui montre une modification de l'état de surface du verre après greffage.

La valeur de l'énergie de surface de l'AMEO est supérieure à celles des autres silanes et se rapproche des valeurs obtenues pour les lames de verre standard : ceci s'explique par la présence d'une couche polycondensée de l'agent de couplage sur la surface de la lame de verre, et dont la réticulation s'est déroulée d'une façon relativement rapide.

On peut constater dans le cas du NBAPTMS une polarité plus faible ($\gamma_S^{nd} = 10 \text{ mJ/m}^2$), ce qui est expliqué par la nature de la structure de l'agent de couplage et l'indisponibilité des sites réactifs. Par ailleurs, la terminaison alkyle de la molécule confère à la lame traitée au NBAPTMS une énergie de surface significativement plus basse que celles des autres silanes.

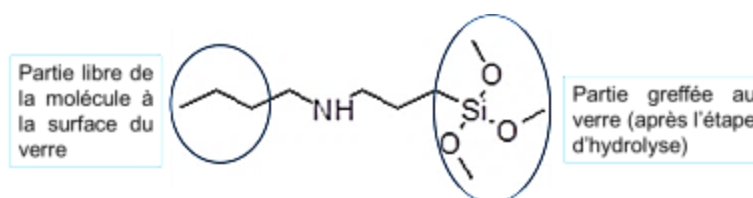


Figure 3.3 : Représentation de la molécule constituant l'agent de couplage silane NBAPTMS

Le même constat peut être fait pour le silane UPTES qui présente une faible polarité ($\gamma_S^{nd} = 11 \text{ mJ/m}^2$) particulièrement due aux interactions H inter-chaînes à la surface du verre [213].

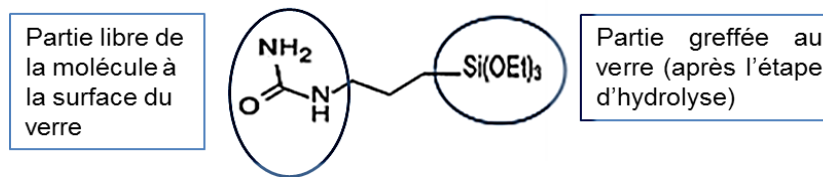


Figure 3.4 : Représentation de la molécule constituant l'agent de couplage silane UPTES

Son énergie de surface est néanmoins similaire à celle des autres agents de couplage, à savoir les BTESPA, AMMO et le GPS, qui contrairement aux NBAPTMS et UPTES, possèdent des composantes polaires légèrement plus élevées.

Tous ces résultats obtenus suite aux mesures d'angles de contact indiquent qu'il y a effectivement eu une fonctionnalisation de la surface du verre par les agents de couplage utilisés. D'autre part, les énergies de surface obtenues pour les traitements sélectionnés pour la suite de l'étude sont équivalentes, aux incertitudes expérimentales près, et tendent à se rapprocher des valeurs de l'énergie de surface des matrices PA (40-47 mN/m), ce qui mène à dire que le verre fonctionnalisé avec les agents de couplage choisis et la matrice PA sont compatibles du point de vue thermodynamique.

Ceci sera démontré plus tard dans ce chapitre dans la partie relative à l'évaluation de la résistance adhésive des assemblages composites.

La mesure des angles de contact est une technique relativement simple et rapide qui permet de mettre en évidence la modification de surface par le calcul des énergies de surface, mais il est nécessaire d'effectuer des analyses complémentaires pour avoir une caractérisation plus complète de ces surfaces après traitement.

Dans ce but, la spectroscopie IRTF a été utilisée pour déterminer la nature des espèces silanes adsorbées, et donc souligner l'efficacité d'un greffage chimique dans les conditions expérimentales fixées.

III.2 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF ou FTIR)

III.2.1 Caractérisation IR en mode Transmission

Six principaux agents de couplage silane ont été analysés en mode transmission dans le but d'obtenir la structure moléculaire de chaque silane et de pouvoir comparer par la suite les spectres avec ceux des surfaces de verre traitées.

Le but de ces analyses est de mettre en évidence les modifications possibles survenues lors des différents traitements sur les surfaces des lames de verre.

Les spectres suivants représentent les BTESPA, NBAPTMS, AMEO, AMMO, UPTES et le GPS (Figures 3.5 à 3.10).

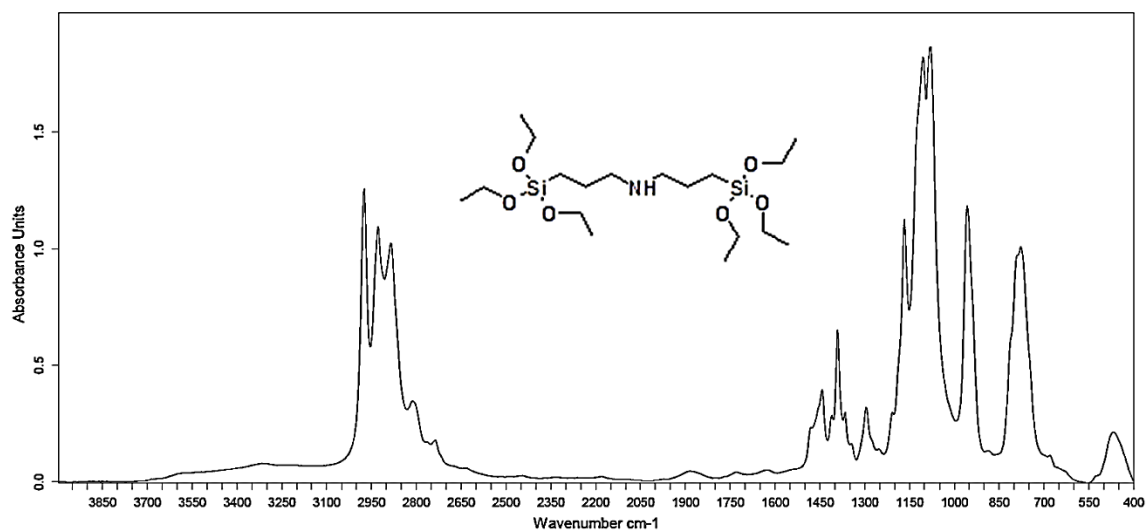


Figure 3.5 : Spectre IR du BTESPA

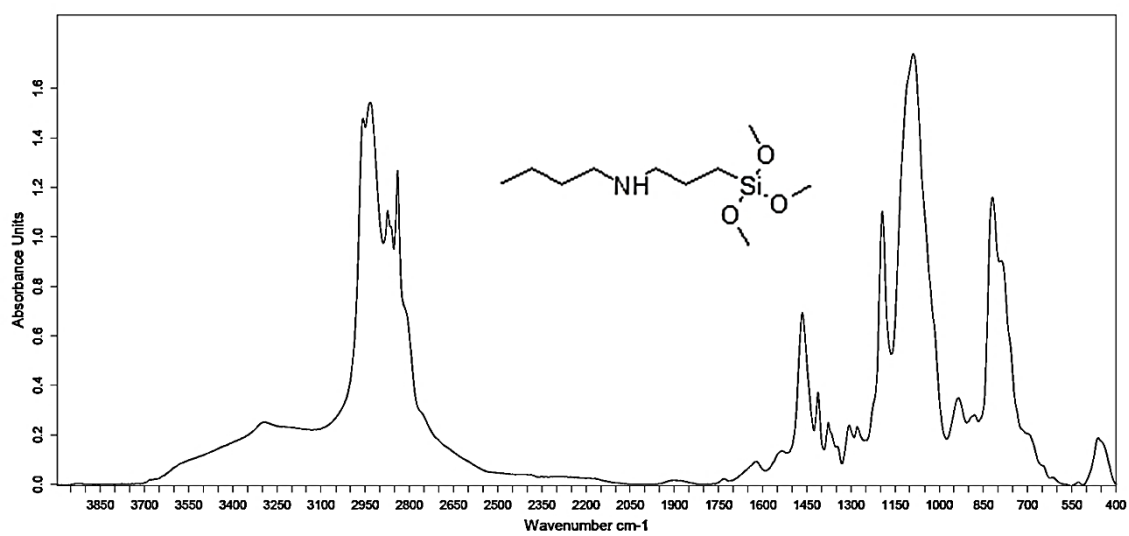


Figure 3.6 : Spectre IR du NBAPTMS

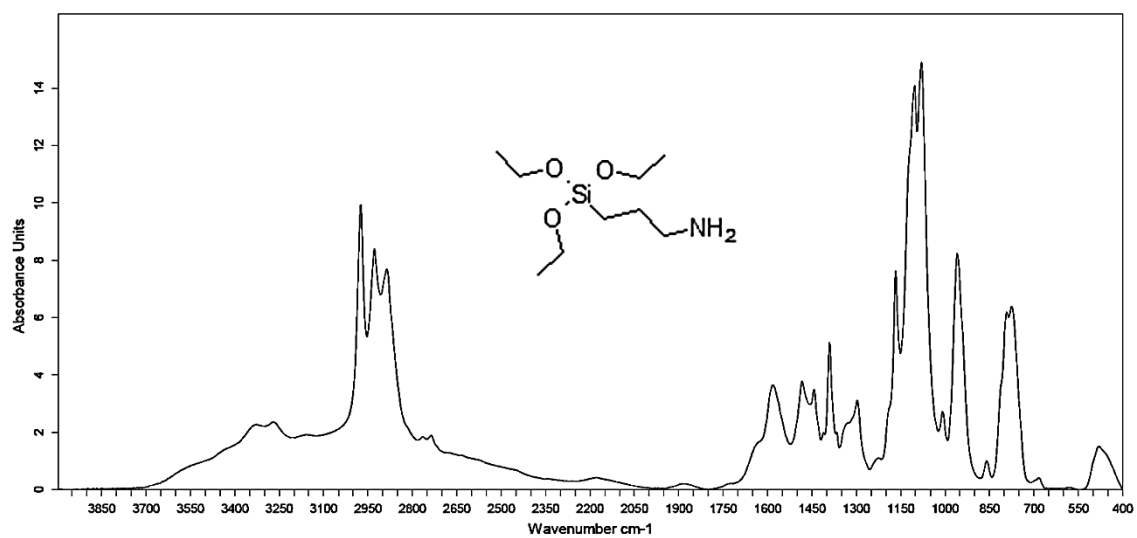


Figure 3.7 : Spectre IR de l'AMEO

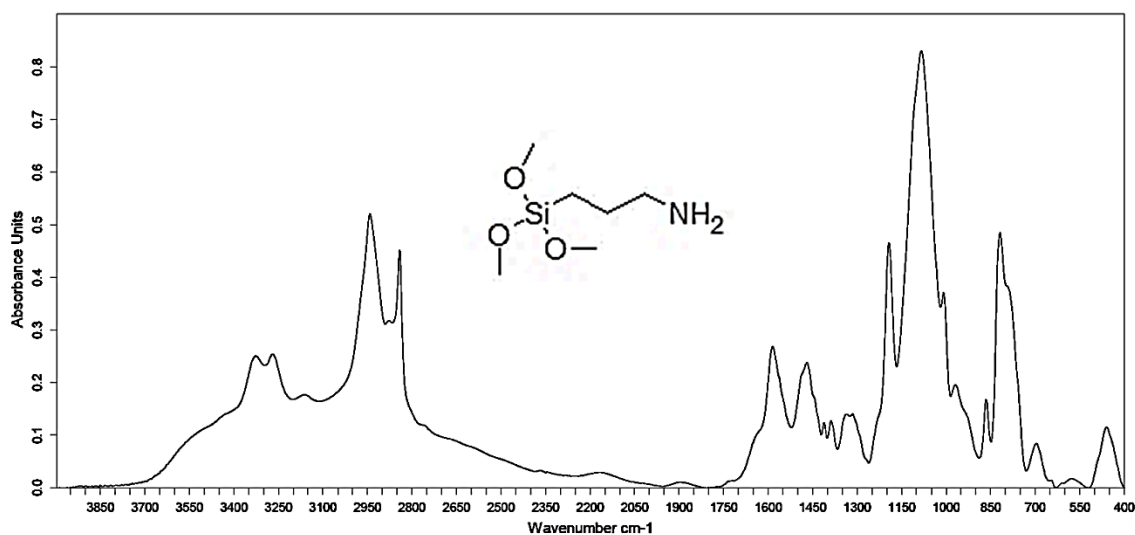


Figure 3.8 : Spectre IR de l'AMMO

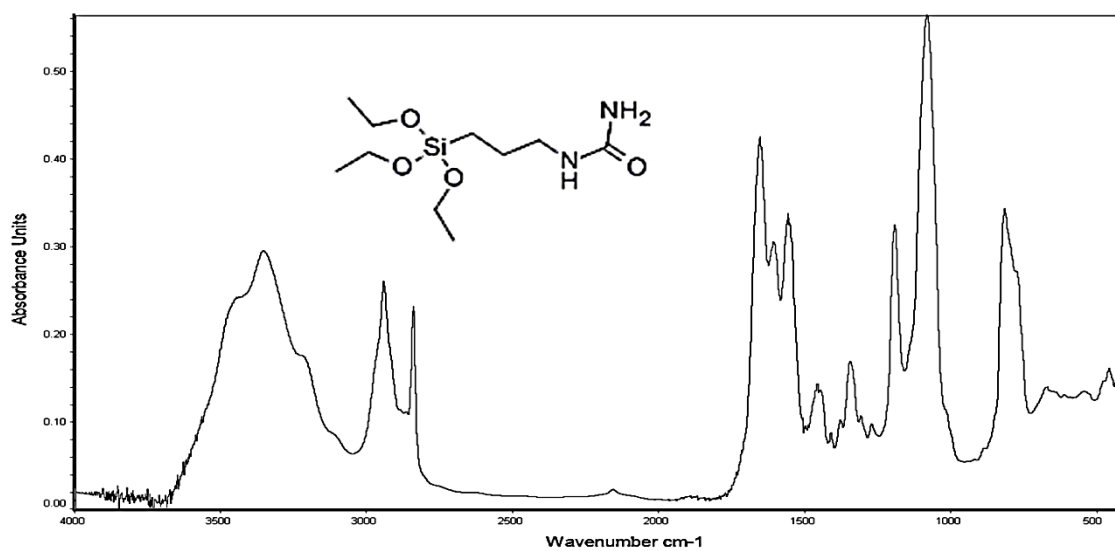


Figure 3.9 : Spectre IR de l'UPTES

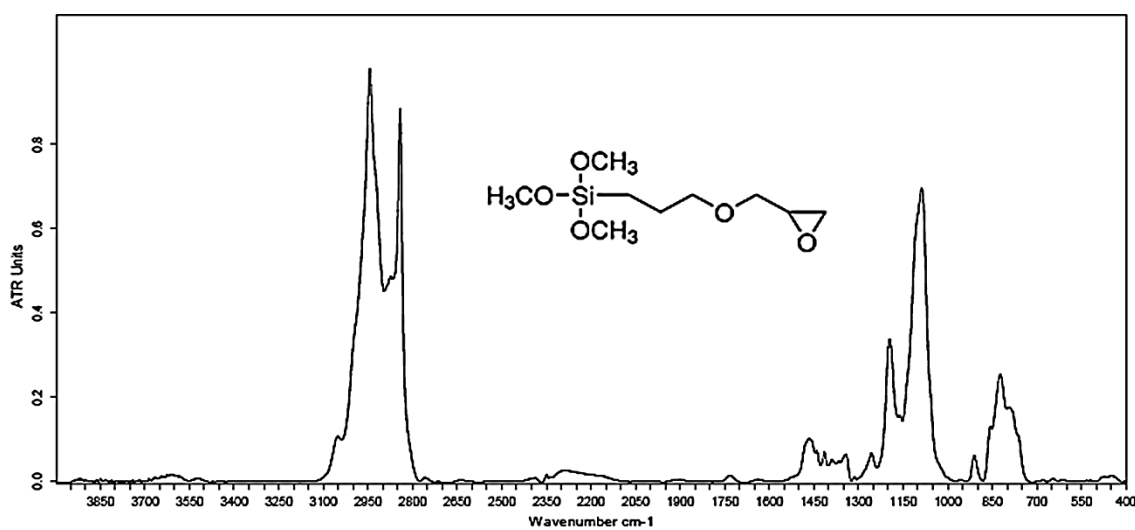


Figure 3.10 : Spectre IR du GPS

L'observation des différents spectres infrarouges montre une certaine similitude, étant donné que quatre des produits analysés sont des aminosilanes.

Les principales bandes caractéristiques qui apparaissent sur ces spectres sont présentées dans le tableau 3.5 :

Fréquence (cm ⁻¹)						Groupement	Assignment [179-180]
BTESPA	NBAPTMS	AMEO	AMMO	GPS	UPTES		
3308	3293	3326/3269	3326/3269	-	3356	NH	Élongation
2974	2957	2974	2941	2943	2944	CH ₂	Élongation asymétrique
2927/2884	2873/2839	2928	2841	2841	2843	CH ₂	Élongation symétrique
-	-	-	-	-	1609/1655	NCO/CO	Déformation N-C=O Élongation C=O
-	-	1582	1584	-	1560	NH ₂ (amide I / amide II)	Déformation NH Élongation CN
1442	1455	1483	1468	1466	1459	CH ₂ / NH	Déformation Déformation NH amide
1390	1306	1390	1315	-	1412	NH	Oscillation
-	-	-	-	1255	1273	CO	Elongation
1167	1193	1166	1192	1194	1194	CCH	Déformation symétrique
1080	1088	1080	1083	1087	1083	Si-O-C	Élongation
956	934	958	968	910	-	CC/NH	Élongation
-	818	860	818	823	817	CNC	Élongation
777	791	775	696	-	670	CN	Élongation

Tableau 3.5 : Bandes d'absorption caractéristiques des différents agents de couplage silane

Il est possible de constater que la plupart des bandes infrarouges des agents de couplage aminosilane apparaissent dans les mêmes zones spectrales. Seules se distinguent les bandes caractéristiques des silanes AMEO et AMMO dans la zone spectrale de 1510 – 1600 cm⁻¹ attribuées au groupement amine primaire en bout de chaîne, ainsi que les bandes caractéristiques du silane UPTES dans la même zone, qui correspondent à l'amine secondaire du produit. La zone de 1610 – 1700 cm⁻¹ caractéristique aussi de l'UPTES est attribuée au groupement carbonyle de la molécule. Les bandes caractéristiques du silane GPS se distinguent plus spécifiquement dans la zone spectrale 1250 – 1300 cm⁻¹ attribuées au groupement époxy de l'agent de couplage.

Ces différents spectres et assignations serviront de références pour les analyses infrarouges effectuées sur les lames de verre fonctionnalisées. Ces analyses sont détaillées dans le paragraphe suivant.

III.2.2 Caractérisation IR en mode ATR

Les lames de verre traitées par les différents agents de couplage présentés précédemment ont été analysées en mode ATR.

Résultats et observations

Les spectres infrarouges obtenus (figures 3.11 et 3.13 à 3.25) nous renseignent sur la nature de la surface après traitement avec l'agent de couplage silane et permettent ainsi de donner la signature spectrale de chaque surface.

Le spectre d'une lame de verre standard, nettoyée et non traitée, présente des bandes d'absorption caractéristiques du silicate : les silicates à 4 terminaisons oxygène (orthosilicate) absorbent à une longueur d'onde autour de 850 cm^{-1} , ceux à 3 terminaisons oxygène (trisilicate) absorbent aux alentours de 900 cm^{-1} , ceux qui possèdent 2 terminaisons oxygène (disilicate) absorbent entre 900 et 1000 cm^{-1} tandis que ceux qui ne possèdent qu'une seule terminaison oxygène (monosilicate) absorbent plutôt entre 1050 et 1100 cm^{-1} .

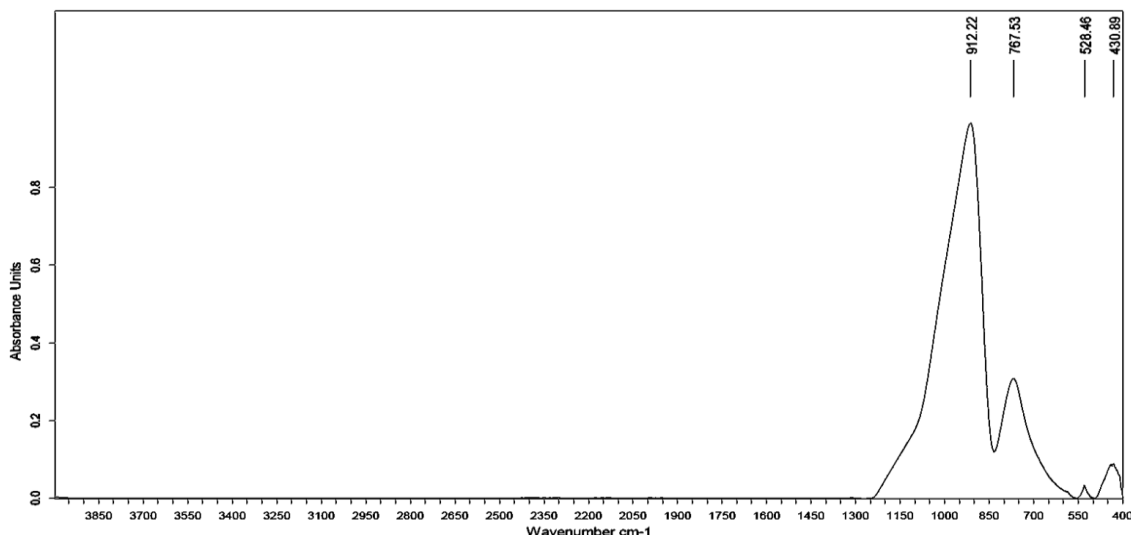


Figure 3.11 : Spectre IR (ATR) d'une lame de verre sans traitement

Le spectre de la figure 3.11 présente deux bandes d'absorptions significatives à 767 et 912 cm^{-1} qui caractérisent les orthosilicates et les disilicates (figure 3.12).



Figure 3.12 : Représentations d'un orthosilicate (gauche) et d'un disilicate (droite)

Le spectre des lames de verre traitées au BTESPA (figure 3.13) présente des bandes d'absorption dans les zones spectrales $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ et $1200 - 1600\text{ cm}^{-1}$ ainsi dans la zone spectrale $700 - 1100\text{ cm}^{-1}$.

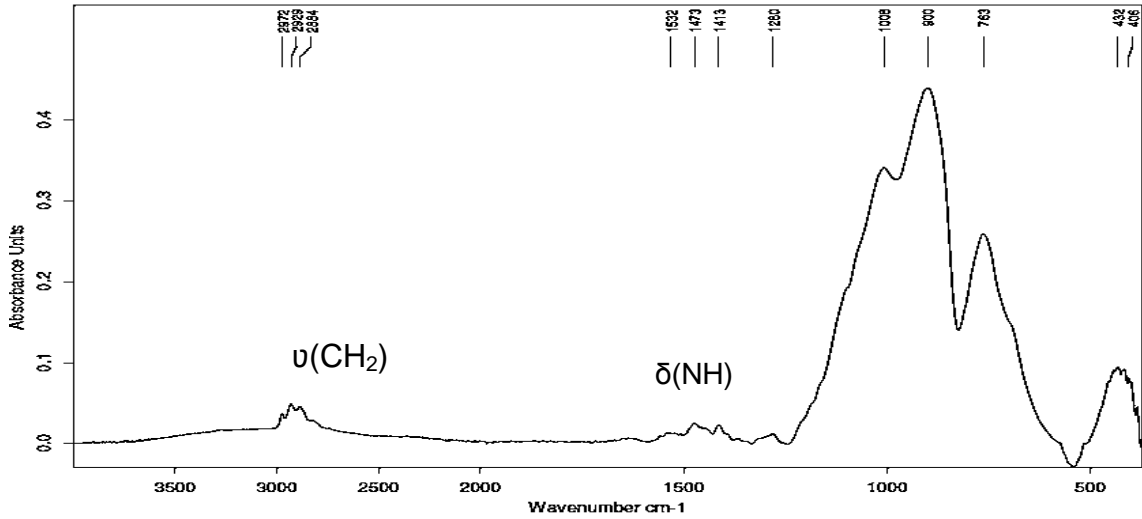


Figure 3.13 : Spectre IR (ATR) du dépôt de BTESPA sur une lame de verre

Des zooms sur les zones spectrales 2800 – 3000 cm^{-1} et 1200 – 1600 cm^{-1} montrent la présence de bandes de faible intensité (figures 3.14 et 3.15).

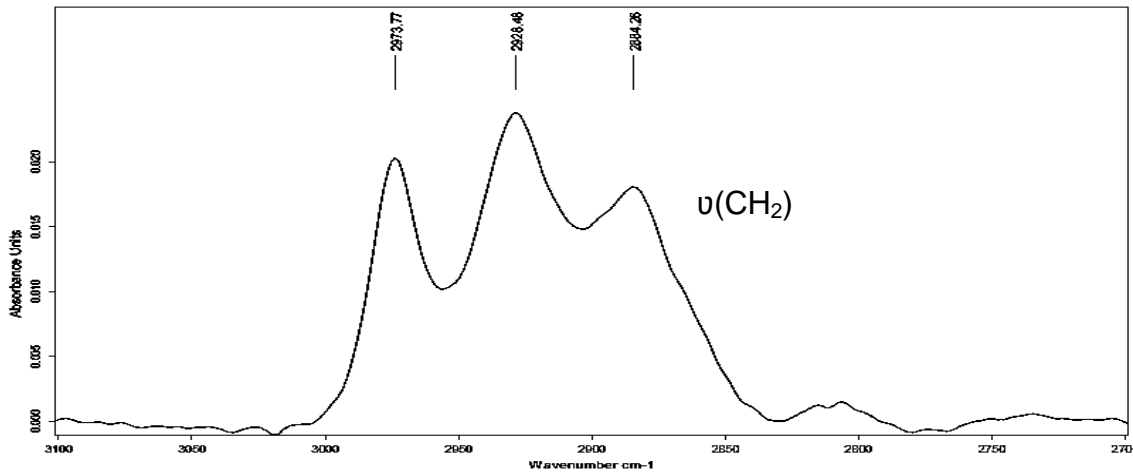


Figure 3.14 : Zoom de la zone spectrale 2800 – 3000 cm^{-1} du dépôt de BTESPA sur une lame de verre

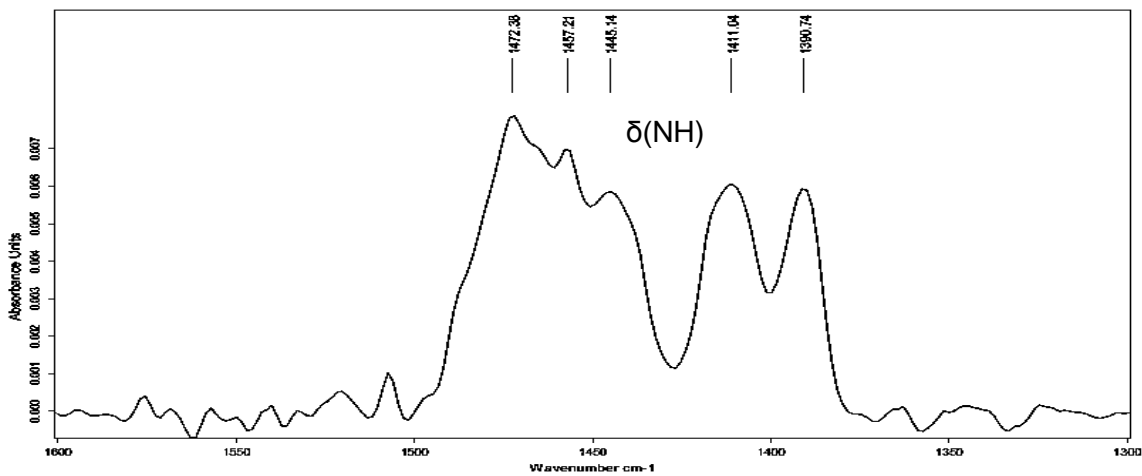


Figure 3.15 : Zoom de la zone spectrale 1200 – 1600 cm^{-1} du dépôt de BTESPA sur une lame de verre

Ces bandes d'absorption sont attribuées aux modes d'élongation et de déformation des groupements NH et CH₂ caractéristiques de l'agent de couplage BTESPA.

La zone spectrale 700 – 1100 cm⁻¹ est attribuée à la partie silicate liée à la lame de verre (1000 cm⁻¹) ainsi qu'au silane de l'agent de couplage (763 et 900 cm⁻¹).

La présence de ces différentes bandes d'absorption indique l'ancrage de l'agent de couplage à la surface du verre, ce qui confère à la surface une signature spectrale bien définie.

Sur le spectre représenté sur la figure 3.16, il est possible de discerner la présence de bandes d'absorption de très faibles intensités attribuées aux groupements spécifiques de l'agent de couplage NBAPTMS.

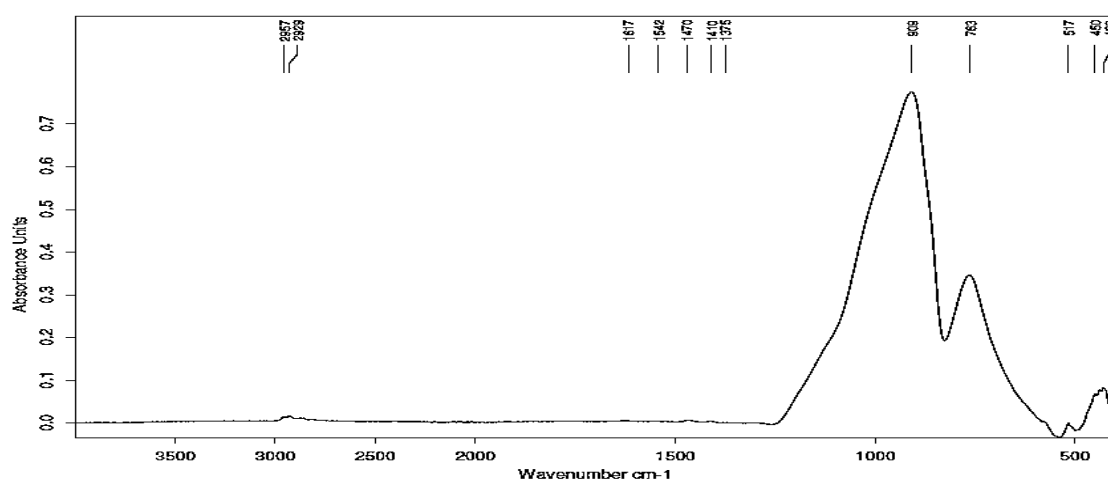


Figure 3.16 : Spectre IR (ATR) du dépôt de NBAPTMS sur une lame de verre

Il est possible de remarquer que la bande qui correspond à l'élongation du groupement NH (3293 cm⁻¹) est quasiment indétectable. En effet, la structure du silane, possédant une longue chaîne carbonée ainsi qu'une terminaison alkyle, induit un encombrement autour de la fonction amide ce qui rend sa détection plus délicate.

Les bandes dans la zone spectrale 600 – 1100 cm⁻¹ sont attribuées au silane et aux silicates de la lame de verre.

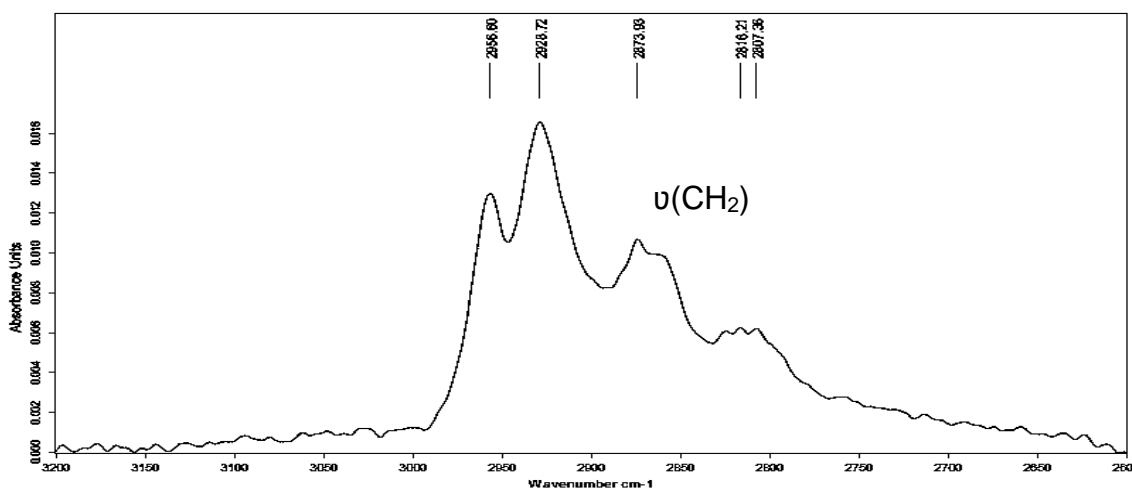


Figure 3.17 : Zoom de la zone spectrale 2800 – 3000 cm⁻¹ du dépôt de NBAPTMS sur une lame de verre

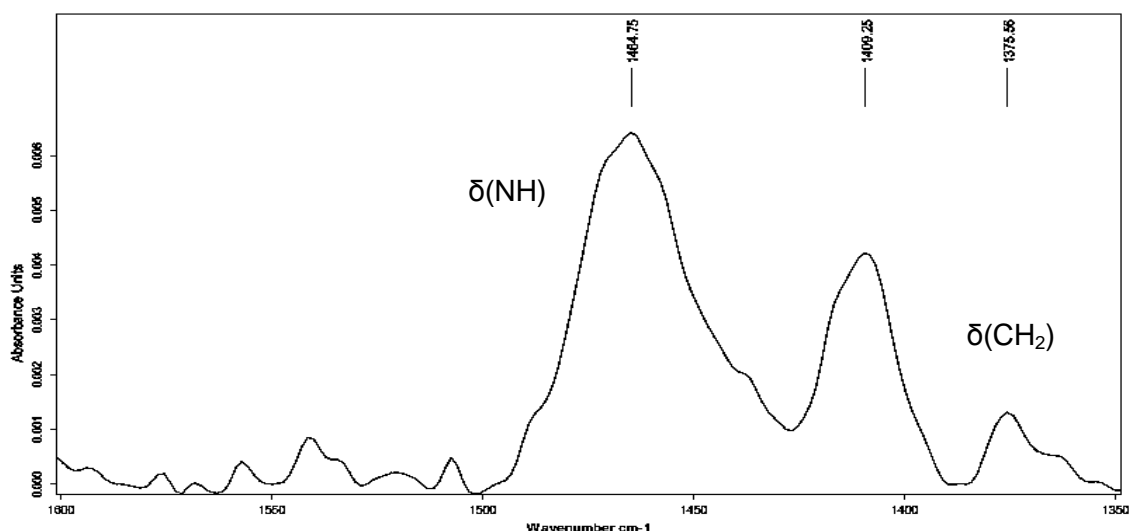


Figure 3.18 : Zoom de la zone spectrale 1200 – 1600 cm^{-1} du dépôt de NBAPTMS sur une lame de verre

Les intensités des bandes d'absorption attribuées au silane NBAPTMS indiquent la présence d'une très faible quantité de greffons après le traitement de surface. En effet, la longueur de la chaîne carbonée de la molécule complique le greffage de l'agent de couplage à la surface et favorise plutôt le phénomène d'auto-condensation à l'ancrage chimique [49, 101, 118].

Le spectre de la figure 3.19 présente des bandes d'absorption différentes de celles observées sur les spectres précédents.

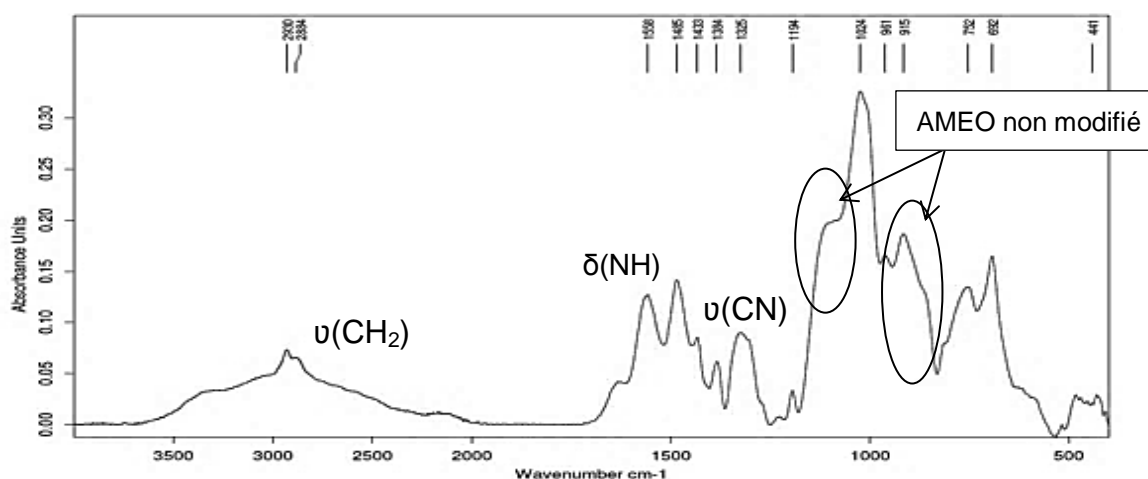


Figure 3.19 : Spectre IR (ATR) du dépôt de l'AMEO sur une lame de verre

Les bandes caractéristiques de la zone spectrale 600 – 1200 cm^{-1} attribuées au silane et aux silicates présentent plusieurs composantes, ce qui traduit la présence de plusieurs phases différentes : celles du silane AMEO à un taux important, et celles de la surface du verre traité. En particulier, la formation d'un réseau auto-condensé de silane [214-215] peut expliquer ces signatures spectrales. En effet, il est possible de remarquer à ce niveau que les bandes d'absorption spécifiques à l'AMEO (figure 3.7) sont présentes à des intensités importantes à la surface du verre.

Par ailleurs, la présence de bandes d'absorption de forte intensité dans les zones 2000 – 3000 cm^{-1} et 1200 – 1650 cm^{-1} traduisent la présence des groupements caractéristiques du silane AMEO non modifié et non-greffé à la surface du verre.

La comparaison des bandes de ce spectre à celui obtenu sur la figure 3.7 confirme les observations précédentes : en supposant que le phénomène de greffage ait bien eu lieu, les informations tirées du spectre infrarouge nous indiquent que dans ce cas particulier, dans les mêmes conditions expérimentales appliquées à tous les agents de couplage utilisés, l'AMEO se polycondense rapidement à la surface du verre, et les bandes spécifiques aux espèces ancrées à la surface du verre sont confondues avec celles présentes dans les couches polycondensées et sont par conséquent indiscernables.

Dans le cas du spectre du silane AMMO (figure 3.20), il est possible de distinguer les bandes d'absorption des groupements caractéristiques de l'agent de couplage.

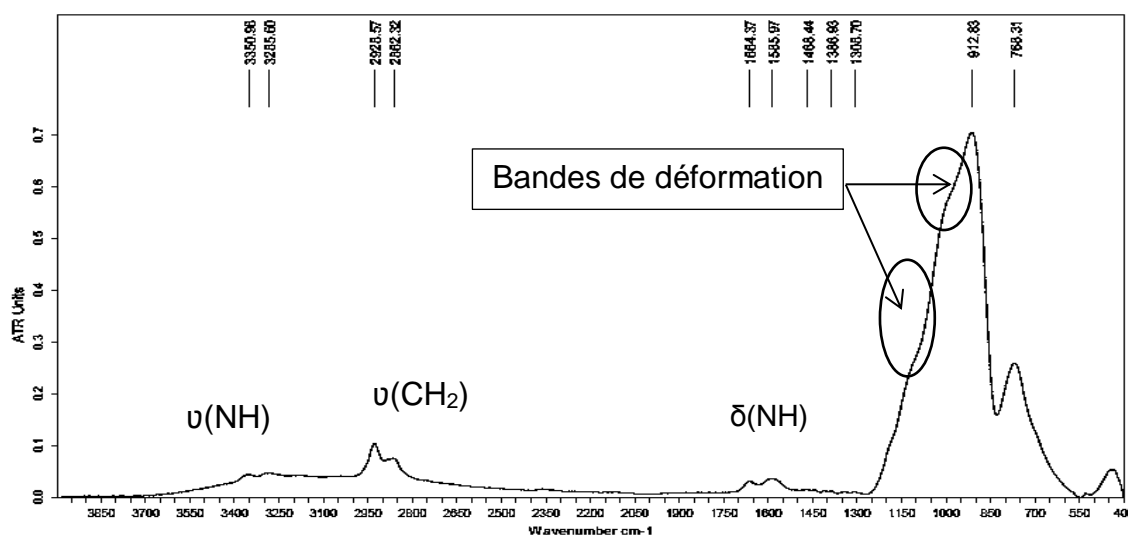


Figure 3.20: Spectre IR (ATR) du dépôt de l'AMMO sur une lame de verre

Dans la zone spectrale 700 – 1100 cm^{-1} , il est possible de constater la présence des bandes d'absorption de la lame de verre traitée, avec de légères déformations indiquant les bandes d'absorption du silane ancré à la surface (bandes de déformation CCH et d'élongation SiOC).

Les bandes d'absorption des zones spectrales représentées à pleine échelle sur les figures 3.21 et 3.22 sont attribuées aux différents modes de vibration des liaisons CH₂ et NH caractéristiques du silane étudié.

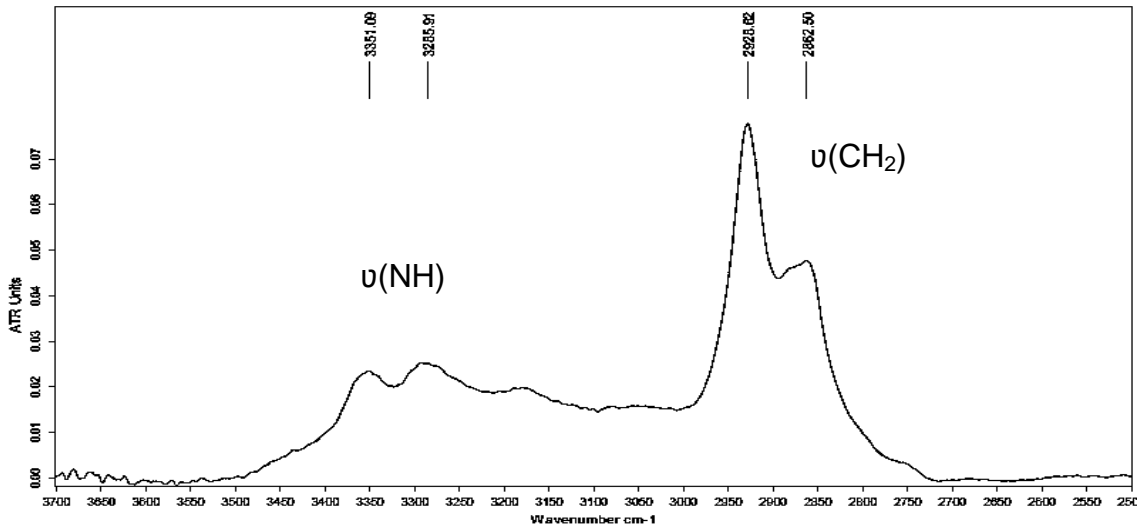


Figure 3.21: Zoom de la zone spectrale 2800 – 3500 cm^{-1} du dépôt de l'AMMO sur une lame de verre

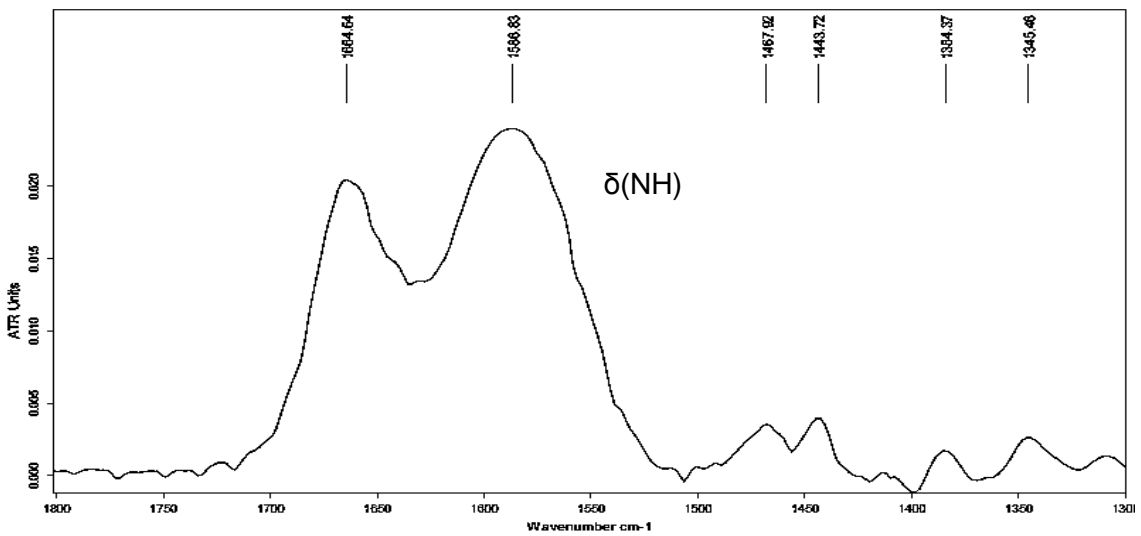


Figure 3.22: Zoom de la zone spectrale 1250 – 1700 cm^{-1} du dépôt de l'AMMO sur une lame de verre

La présence de ces bandes confirme le greffage de l'agent de couplage AMMO à la surface du verre.

Le spectre de l'agent de couplage UPTES présenté sur la figure 3.23 présente une allure proche de celui d'une lame de verre non traitée.

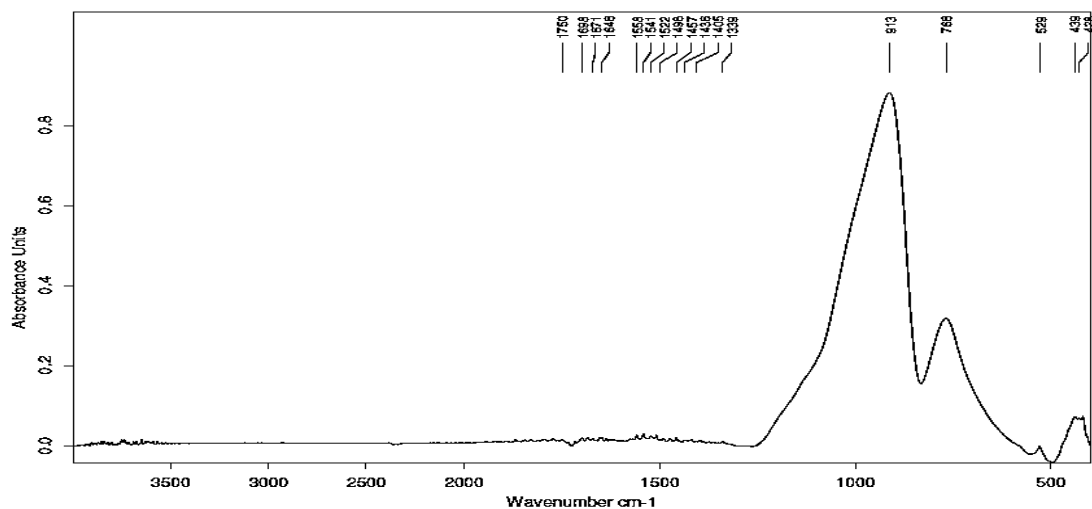


Figure 3.23 : Spectre IR (ATR) du dépôt de l'UPTES sur une lame de verre

Il est possible d'observer des bandes d'absorption dans la zone spectrale $1250 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux différents groupements de l'agent de couplage concerné, mais leur intensité étant très faible (figure 3.24), il est difficile de les attribuer à des espèces spécifiques.

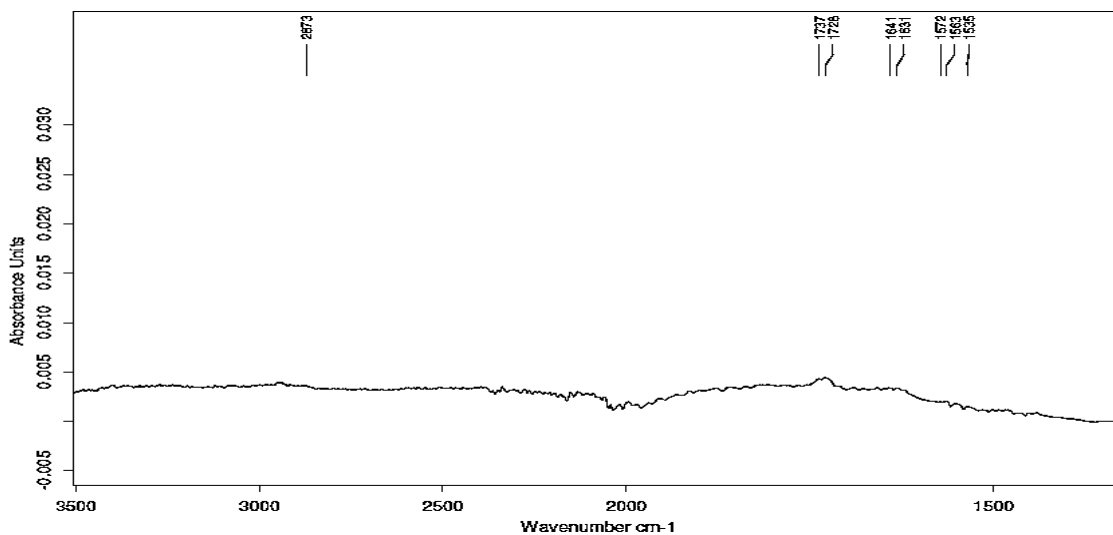


Figure 3.24 : Zoom de la zone spectrale $1500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ du dépôt de l'UPTES sur une lame de verre

La figure 3.25 présente le spectre correspondant au dépôt de l'agent de couplage GPS sur la lame de verre.

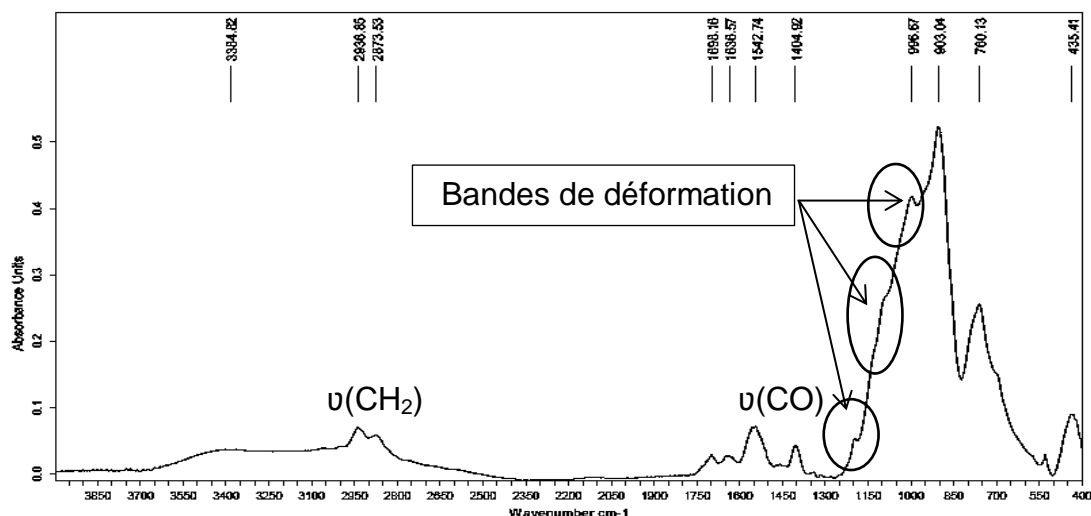


Figure 3.25 : Spectre IR (ATR) du dépôt du GPS sur une lame de verre

Il est possible de constater la présence des bandes d'absorption caractéristiques des groupements CH_2 et CO dans les zones spectrales $2650 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ et $1300 - 1750 \text{ cm}^{-1}$, ce qui indique l'adsorption de ces groupements à la surface.

Dans la zone spectrale $700 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, l'allure des bandes d'absorption attribuées au silane et aux silicates traduit la présence de plusieurs phases, dont une phase réticulée par polycondensation [4] propre à l'agent de couplage, résultante de l'ancrage de l'agent de couplage à la surface de la lame de verre (bandes déformation sur figure 3.25).

Les différentes observations faites suite aux analyses IRTF-ATR prouvent que pour certains silanes testés, un phénomène de chimisorption a bien eu lieu à la surface du verre, et la fonctionnalisation de surface est bien effective. Ces résultats confirment et rejoignent les résultats des tests de mouillabilité. En effet, il a été constaté que pour les agents de couplage silanes à faible polarité, le NBAPTMS et l'UPTES, les spectres obtenus présentaient des bandes d'absorption de très faible intensité, voire indétectables (figures 3.16 et 3.23). La structure de ces deux promoteurs d'adhésion (longues chaînes moléculaires, encombrement stérique) pourrait être à l'origine de ces résultats.

Dans les cas des lames de verre traitées BTESPA, GPS et AMMO, des spectres à signatures spectrales bien définies ont été obtenus, confirmant la chimisorption des espèces concernées à la surface du verre. Dans le cas de l'agent de couplage AMEO, les bandes d'absorption indiquent la présence d'une phase silanisée bien spécifique à l'agent de couplage, ainsi que des bandes d'absorption spécifiques aux fonctions du silane qui n'ont subi aucune modification, et qui par conséquent indiquent la présence de multicouches polycondensées à la surface analysée.

Cependant, suite à des essais préliminaires de résistance adhésive d'assemblages composites de lames de verre traitées / film polyamide, il a été décidé de ne garder que deux traitements pour la suite de l'étude : l'AMMO et le GPS.

Le dépôt de ces silanes sur une surface de verre sera par ailleurs analysé par microscopie à force atomique, afin de mettre en évidence la morphologie de la surface traitée mais aussi l'impact de différents facteurs sur l'organisation et la structuration de surface, tels que l'étuvage et le temps d'immersion, les deux paramètres les plus intéressants dans le cadre de cette étude.

III.3 Microscopie à Force Atomique : AFM

Des lames de verre non traitées ont été analysées dans le but d'avoir des images de référence (figure 3.26) :

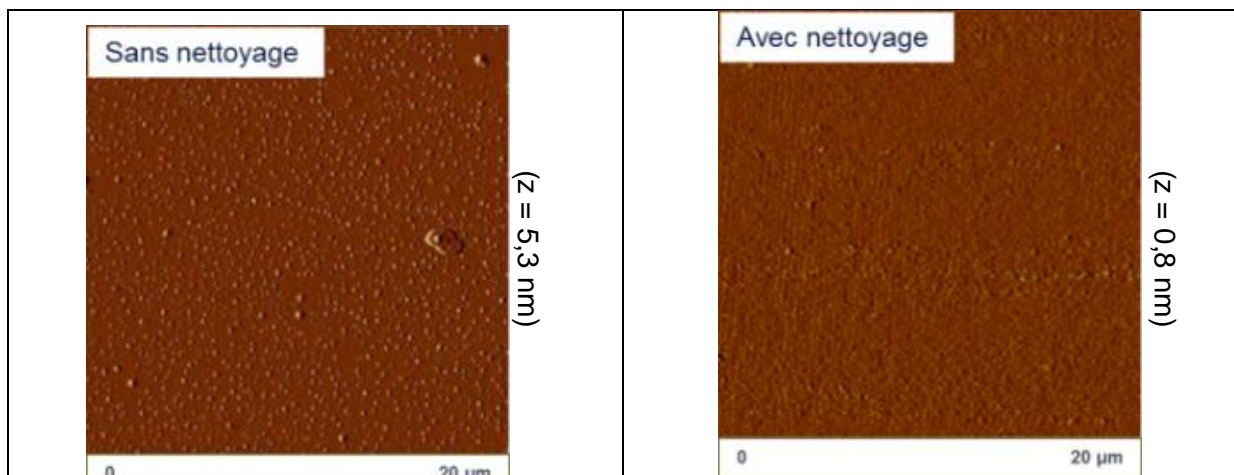


Figure 3.26 : Images AFM de lames de verre non traitées : sans nettoyage au méthanol (à gauche) et avec nettoyage au méthanol (à droite) (échelle = 20x20µm²)

Dans le cas d'une lame d'origine, avant nettoyage de surface, on peut constater la présence d'un dépôt sous formes de petites gouttelettes qui pourraient correspondre à une substance utilisée pour le conditionnement des lames de verre. Le nettoyage des lames de verre avec le mélange eau – méthanol permet d'obtenir une surface dépourvue de pollution de surface, comme il est possible de le constater sur la figure 3.26.

Les images AFM qui suivent correspondent aux lames de verre traitées avec les agents de couplage silane retenus suite aux essais préliminaires d'assemblages avec des films polyamide.

Différents paramètres peuvent influencer l'organisation et la structuration de surface lors du traitement (**Cf. Chapitre 1**).

Dans cette partie du manuscrit seront étudiés l'influence de l'étuvage après greffage qui sera mis en évidence pour les deux silanes concernés, mais aussi le temps d'immersion qui sera détaillé plus particulièrement dans le cas de l'aminosilane AMMO.

Influence de l'étuvage

Un étuvage à 120°C des échantillons a été effectué dans le but d'optimiser le séchage, l'organisation et la structuration des silanes après l'étape de greffage.

Les résultats de mouillabilité et de spectroscopie infrarouge ne permettant pas de discerner des différences entre les surfaces avant et après étuvage, indiquant des résultats similaires, des analyses AFM ont été effectuées afin de visualiser l'effet de ce paramètre sur la structuration de surface.

Comme il est possible de le constater sur les images AFM des figures 3.27 et 3.28, dans le cas de l'agent de couplage AMMO, le dépôt change d'aspect suite à l'étuvage : en effet, un séchage à l'air libre permet d'obtenir des greffons sous forme de petits îlots difficilement discernables (figure 3.27 – a et b).

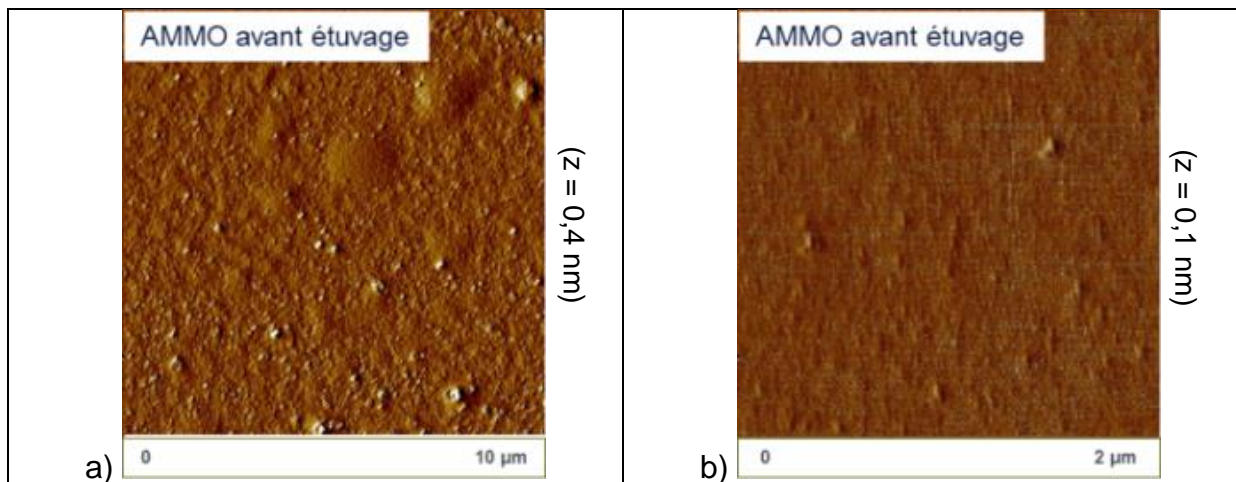


Figure 3.27 : Images AFM de lames de verre traitées à l'agent de couplage AMMO avant étuvage (échelles = 10x10 μm^2 et 2x2 μm^2)

Sous l'effet de l'étuvage à 120°C, ces îlots subissent un phénomène de structuration, et il devient possible de les distinguer sous la forme d'amas délimités d'une façon homogène (figure 3.28 – a et b).

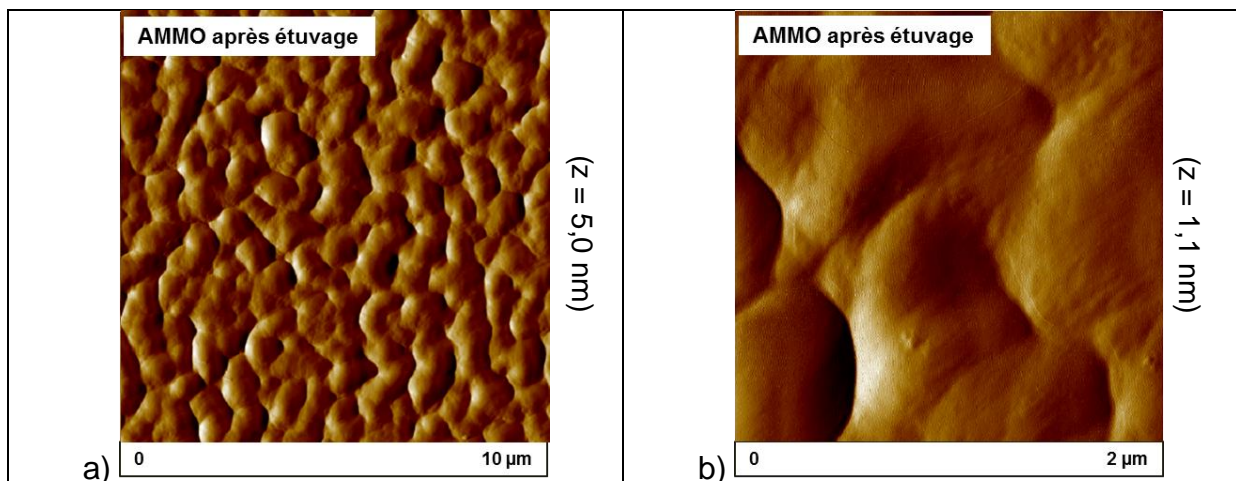


Figure 3.28 : Images AFM de lames de verre traitées à l'agent de couplage AMMO après étuvage (échelles = 10x10 μm^2 et 2x2 μm^2)

Ces observations permettent de mettre en évidence l'évolution de la structuration de surface de petits îlots isolés en amas de molécules, voisins et organisés d'une façon homogène.

Dans le cas de l'agent de couplage GPS, l'effet de l'étuvage sur l'organisation des molécules à la surface du verre est bien observable, notamment sur les images b des figures 3.29 et 3.30.

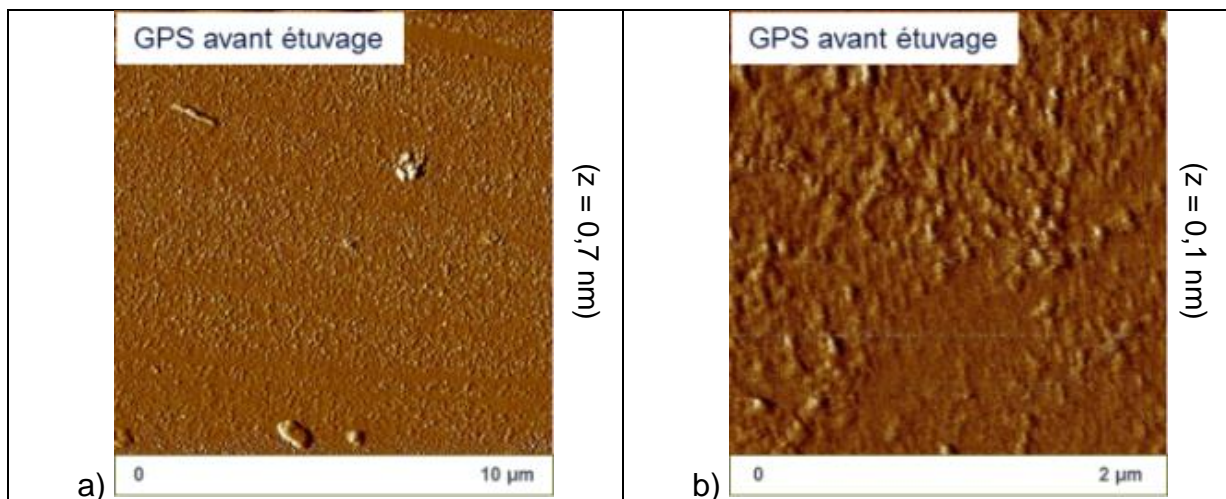


Figure 3.29 : Images AFM de lames de verre traitées à l'agent de couplage GPS avant étuvage (échelles = $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et $2 \times 2 \mu\text{m}^2$)

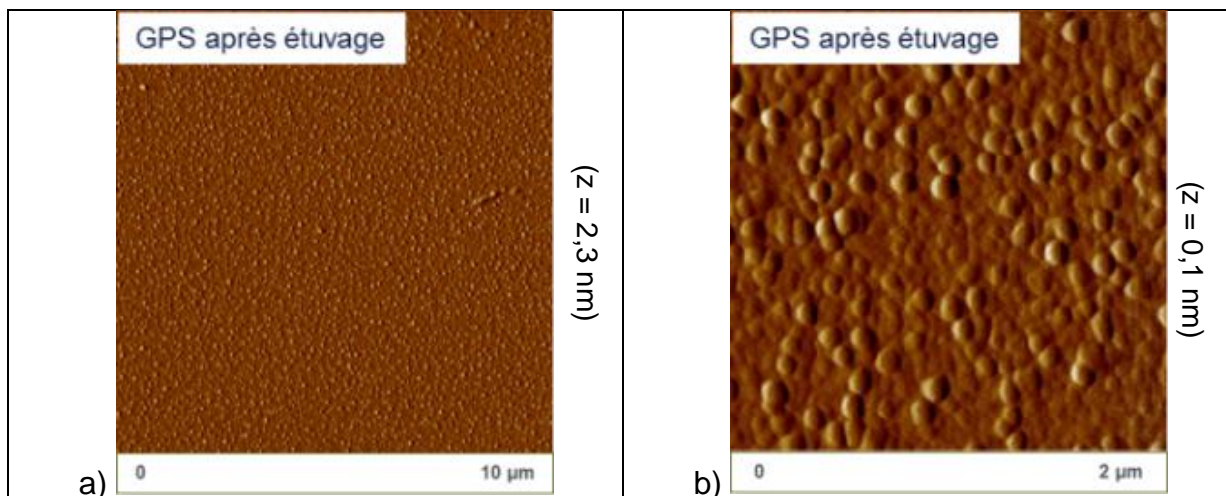


Figure 3.30 : Images AFM de lames de verre traitées à l'agent de couplage GPS après étuvage (échelles = $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et $2 \times 2 \mu\text{m}^2$)

Après l'étuvage, des agrégats sous forme d'îlots bien discernables de 0,1 µm diamètre s'organisent à la surface du verre d'une façon régulière et homogène.

Cette modification de la surface du verre greffée par l'agent de couplage GPS s'explique par le fait que la fonction époxy du silane se structure sous l'effet de la température. En effet, l'étape d'étuvage amorce l'ouverture du pont époxyde ce qui permet aux espèces greffées de s'organiser d'une façon plus ou moins homogène [161-162].

Influence du temps d'immersion

Dans le cas de l'agent de couplage aminosilane AMMO, le temps d'immersion des lames de verre dans les solutions de greffage a été varié dans le but d'étudier l'impact de ce paramètre sur la morphologie de surface des échantillons.

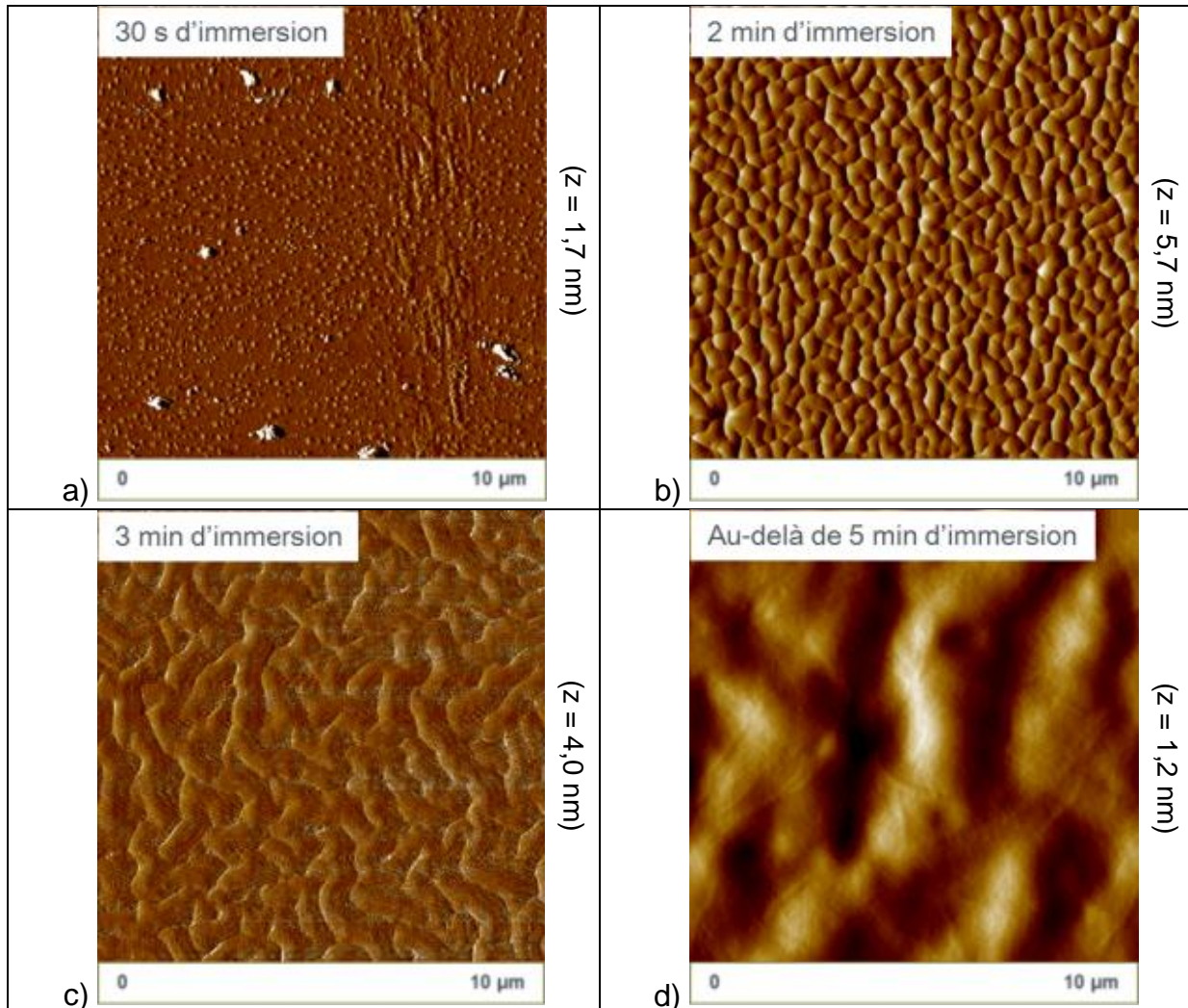


Figure 3.31 : Images AFM de l'évolution de la morphologie de surface des entités AMMO greffées sur le verre suivant le temps d'immersion (échelles = $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

On peut remarquer sur les différentes images de la figure 3.31 que la densité de greffage évolue selon le temps d'immersion. En effet, plus le temps d'immersion est long, plus les îlots de molécules ont tendance à augmenter de volume.

Dès 2 minutes d'immersion, il est possible de constater que les espèces chimiques commencent à s'organiser sous forme de domaines voisins les uns aux autres. Ces domaines continuent d'évoluer, et vers 3 minutes d'immersion (figure 3.31-c), on peut voir que certains ont fusionné entre eux pour former des amas homogènes et continus (structure vermiculaire).

Au-delà de 5 minutes, l'évolution de la structuration à la surface du verre s'arrête : les molécules sont organisées en zones denses de 2,5 µm de largeur environ et de 1,2 nm de hauteur.

Il est évident que la durée d'immersion des lames dans la solution de traitement impacte la morphologie et l'organisation des molécules à la surface du verre. Il serait judicieux donc par la suite d'évaluer l'influence de ce paramètre sur la qualité de l'adhésion au niveau des assemblages composites.

Il est important de préciser que ces observations AFM confirment l'adsorption irréversible des agents de couplage silane étudiés (phénomène de chimisorption). Il est donc possible de considérer ces échantillons prêts à être assemblés avec une matrice, et ainsi s'intéresser de plus près à la qualité de l'interface verre/polyamide avec l'utilisation des différents agents de couplage silane.

III.4 Contrôle de la densité d'amine en surface : la méthode ADECA

Avant de s'intéresser à la partie caractérisation mécanique des assemblages à l'échelle des lames de verre, des surfaces sélectionnées ayant été traitées aux agents de couplage amine ont été caractérisées en ayant recours au protocole d'essais ADECA (*Amino Density Estimation by Colorimetric Assay*).

Cette méthode est utilisée dans un premier temps pour analyser les lames de verre traitées au 3-aminopropyltriméthoxysilane (AMMO) à différents temps d'immersion dans la solution de greffage.

La surface analysée est de 625 mm² et le volume V de solution tampon nécessaire au dosage est de 3 mL.

Le tableau suivant regroupe les différents résultats suite aux mesures d'absorbance de chaque échantillon en fonction du temps d'immersion dans la solution de greffage AMMO :

Temps d'immersion (minutes)	Abs (611 nm) (±0,002)	[CBB] (mg/L) (±0,02)	n _(CBB) (nmol) (±0,1)	10 ¹⁴ NH ₂ / cm ²
0	0	0	0	0
1	0,06	0,7	2,5	2,4
2	0,07	0,8	2,8	2,7
3	0,08	0,9	3,1	3
5	0,09	1	3,5	3,4
10	0,09	1	3,5	3,4
15	0,09	1	3,5	3,4

Tableau 3.6 : Détermination de la densité d'amine en surface par la méthode ADECA : cas de l'AMMO

Les valeurs de densité surfacique des fonctions amine en surface obtenues montrent qu'au-delà de cinq minutes d'immersion dans la solution de traitement de surface, une limite de greffage est atteinte et la surface devient saturée en agent de couplage.

Cependant, en comparant ces valeurs à la valeur de recouvrement de surface théorique, il semblerait que les aminosilanes forment des multicouches à la surface du verre sous forme de réseaux interconnectés créant un encombrement moléculaire (figure 3.32).

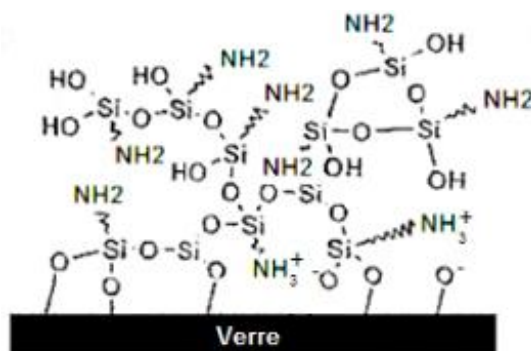


Figure 3.32 : Organisation d'aminosilanes en multicouches à la surface du verre

Il est de ce fait évident que le temps d'immersion des échantillons dans les solutions de greffage, jusqu'à une certaine limite, influe sur la nature de la surface.

La détection des fonctions amine avec l'utilisation de ce kit ne semble donc pas se limiter à l'extrême surface, et concerne aussi bien les fonctions disponibles à l'interface que celles qui se trouvent dans les couches supérieures polycondensées.

La présence de multicouches à la surface du verre avec toutes les fonctions amine disponibles pourrait représenter un facteur avantageux lors de l'opération d'assemblage avec la matrice polyamide (pénétration de la matrice au sein de l'enchevêtrement moléculaire et donc possibilité d'accès à plus de sites d'ancrage).

Dans le tableau 3.7, les mesures de densité d'amine en surface des agents de couplage silane BTESPA et AMEO sont présentées (avec $V = 1,25$ mL). A titre de comparaison, les résultats des dosages de fonctions amine sur les faciès de rupture après les essais préliminaires de pelage sont également présentés :

Traitement	Abs (611 nm) ($\pm 0,002$)	[CBB] (mg/L) ($\pm 0,02$)	$n_{(CBB)}$ (nmol) ($\pm 0,1$)	$10^{14} \text{ NH}_2 / \text{cm}^2$
BTESPA	0,08	0,9	1,3	0,7
AMEO	0,35	4,1	5,9	3,6
Faciès BTESPA (pelage)	0,08	0,9	1,3	0,7
Faciès AMEO (pelage)	0,09	1	1,5	0,8

Tableau 3.7 : Détermination de la densité d'amine en surface par la méthode ADECA : cas des agents de couplage BTESPA et AMEO

Il est possible de remarquer que peu d'amines sont détectées sur la surface traitée BTESPA, ce qui traduit un recouvrement de surface partiel, alors que pour la surface traitée à l'AMEO, la présence de multicouches est détectée. Suite aux premiers essais de sollicitation de l'assemblage, on constate que dans le cas de l'agent de couplage BTESPA, aucune amélioration n'est observée, c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu d'accroche entre le film polyamide et la surface traitée. Dans le cas du traitement AMEO, le nombre d'amine restant a diminué. En effet, une partie de la multicouche de silane polycondensée en surface semble avoir été arrachée suite à la sollicitation mécanique de l'interface. Le promoteur d'adhésion présenterait par conséquent une affinité importante avec la matrice et la couche de silane polycondensée à la surface du verre, régie principalement par des liaisons hydrogène, ne résiste pas à la sollicitation mécanique effectuée.

Ces résultats ont servi d'appui pour le choix et la sélection finale des agents de couplage les plus efficaces pour cette application, à savoir l'AMMO et le GPS.

Il est également à souligner qu'il n'a pas été possible d'effectuer des dosages sur les faciès de rupture des assemblages avec les lames traitées AMMO étant donné la nature de la rupture. Ceci sera détaillé dans la partie suivante de ce chapitre.

IV- Assemblages composites

Suite aux étapes de greffage et d'analyses de surface qui ont confirmé la chimisorption des agents de couplage à la surface des lames de verre, des essais mécaniques ont été mis en place afin d'évaluer la qualité de l'interface verre / matrice polyamide ainsi que sa résistance adhésive.

Dans cette partie de l'étude, le polyamide 12 est utilisé sous forme de film extrudé, découpé aux dimensions requises pour les différentes éprouvettes à élaborer pour deux méthodes d'essais sélectionnées : le pelage à 90° et le clivage en coin.

Les faciès de rupture des éprouvettes suite aux essais ont été analysés par mouillabilité et microscopie AFM. Les résultats seront présentés plus loin dans ce chapitre.

IV.1 Essais mécaniques et élaboration des éprouvettes

IV.1.1 Test de pelage

Dans cette partie, seuls les résultats des essais sur les éprouvettes dont les lames de verre ont été traitées par les silanes BTESPA, AMEO, AMMO et GPS sont présentés, étant donné que les assemblages avec les autres silanes n'ont pas pu être testés (décollement spontané du film polyamide au refroidissement en sortie de presse, aucune adhésion).

IV.1.1.1 Élaboration des éprouvettes de pelage : première sélection

Les premières éprouvettes élaborées à partir des différentes lames de verre traitées dans les conditions évoquées dans le chapitre 2 ($T = 180^{\circ}\text{C}$; $t = 2 \text{ min}$; $P = 1 \text{ bar}$) ont donné les résultats suivants (tableau 3.8) :

Traitement	Observations
Lame de verre standard	Décollement du film au refroidissement : pas d'adhésion
BTESPA	Adhérence du film à la surface du verre
NBAPTMS	Décollement du film au refroidissement : pas d'adhésion
AMEO	Adhérence du film à la surface du verre
AMMO	Adhérence du film à la surface du verre
GPS	Adhérence du film à la surface du verre
UPTES	Décollement du film au refroidissement : pas d'adhésion

Tableau 3.8 : Observations visuelles suite aux essais d'élaboration d'éprouvettes de pelage avec film PA12

Les résultats préliminaires obtenus suite à l'élaboration des premières éprouvettes de pelage permettent d'éliminer deux agents de couplage silane qui n'adhèrent pas à la matrice PA de l'étude : les NBAPTMS et UPTES.

La structure de ces deux silanes expliquerait le fait qu'il n'y ait pas d'adhésion possible entre les sites réactifs de l'agent de couplage et le film PA : l'amine au sein de l'agent aminoalkyle NBAPTMS pourrait être inaccessible à cause de la terminaison alkyle de la molécule, tandis que le groupement fonctionnel de l'agent de couplage UPTES, facilement hydrolysable dans les conditions expérimentales de l'étude [213] induit un phénomène de polycondensation favorisant les interactions H inter-chaînes compliquant l'accès à l'amine de la structure moléculaire, et empêchant par conséquent une éventuelle possibilité d'adhésion (figure 3.33).

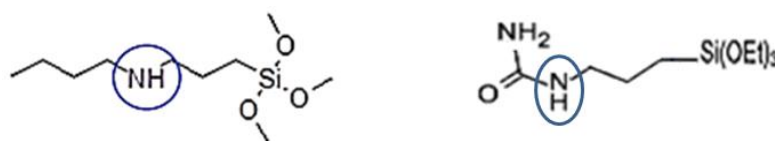


Figure 3.33 : Voisinage des fonctions amine au sein des agents de couplage NBAPTMS (gauche) et UPTES (droite)

Ces observations rejoignent les résultats obtenus précédemment suite aux mesures d'énergies de surface, où il a été constaté que les polarités de ces deux promoteurs d'adhésion sont faibles.

Pour la suite des manipulations, les éprouvettes à tester seront celles qui sont traitées par les agents de couplage BTESPA, AMEO, AMMO et GPS.

IV.1.1.2 Essais de pelage avec film PA12

Les premiers essais de pelage ont été effectués sur les éprouvettes élaborées à partir de films de PA12 tels quels, ce qui a donné des résultats non exploitables (traction sur le film PA et absence de sollicitation de l'interface). Il a donc été nécessaire de renforcer ces films en rajoutant un tissu adhésif de fibres de verre afin d'induire une sollicitation mécanique préférentiellement sur l'interface et non pas sur le film PA.

Des séries de 6 à 12 éprouvettes ont été testées pour chaque traitement de surface.

Les moyennes des résultats obtenus sont présentées dans le tableau 3.9 :

Traitement	Charge appliquée (N)	Résistance au pelage (N/m)	Commentaires
Lame standard	→ 0	→ 0	Délamination totale : pas d'adhésion
BTESPA	8.9	360	Pelage progressif et total
AMEO	--	--	Délamination totale sans effort de pelage
AMMO	31,2	1250	Rupture complexe : cohésive au niveau de l'interface film PA / tissu de renforcement OU Rupture à la jonction
GPS	29,7	1200	

Tableau 3.9 : Résultats des essais de pelage sur les éprouvettes à film PA renforcé en tissu de fibres de verre

Les éprouvettes de référence (lame standard) présentent une force adhésive quasiment nulle, de même que les éprouvettes traitées à l'AMEO se délaminent directement sans application de charge importante. Les éprouvettes au traitement BTESPA présentent une délamination progressive et totale au niveau de l'interface avec une résistance au pelage de 360 N/m, ce qui est une valeur faible comparé à celles obtenues dans les cas des traitements AMMO et GPS. Pour ces derniers cas, une valeur limite de force de pelage de 1200 -1250 N/m est atteinte, cependant elle ne représente pas la force de pelage maximale de sollicitation de l'interface. En effet, l'observation des faciès de rupture montre que la nature de la rupture est assez complexe et présente deux comportements différents du matériau : soit une rupture cohésive au sein de la matrice est constatée, soit une rupture à la jonction du front de pelage, due à la contrainte en traction de la matrice. Dans les deux cas aucune délamination à l'interface verre/film n'a été observée (figure 3.34).

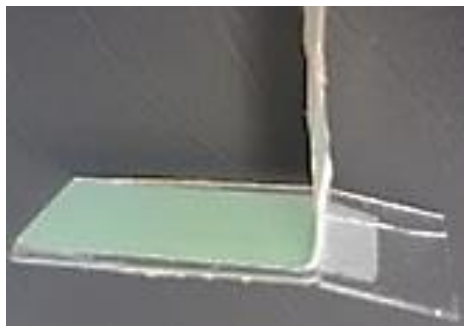


Figure 3.34 : Rupture cohésive au sein de la matrice suite au test de pelage

Il s'en suit donc que la force adhésive réelle au niveau des interfaces des lames de verre traitées / matrice PA dépasse 1250 N/m. La résistance adhésive interfaciale réelle est donc supérieure à la résistance cohésive du film polyamide.

La valeur exacte de la force adhésive de cette interface reste cependant difficilement déterminable par cette technique.

La réussite des essais de pelage dépend de plusieurs paramètres :

- La nature du traitement de surface de la lame de verre.
- La nature de la matrice.
- Les conditions d'élaboration des éprouvettes (pression, température, durée de chauffe,...).

Dans le cadre particulier de cette étude, il n'a pas été possible de déterminer une valeur exacte de la résistance adhésive de l'interface.

Afin d'accéder à la mesure quantitative de la performance adhésive de cette interface, une technique de caractérisation mécanique complémentaire a été employée: le test de clivage en coin.

Il a été décidé de garder les agents de couplage AMMO et GPS pour la suite de l'étude, étant donné que ce sont les deux promoteurs d'adhésion qui présentent les meilleurs résultats d'adhérence.

IV.1.2 Test de clivage en coin

Le but du test de clivage est d'évaluer la résistance adhésive de l'ensemble lame de verre traitée/polyamide/lame de verre traitée.

Dans un premier temps, les éprouvettes élaborées à partir des lames de verre de microscopie ont été testées : une fissure a été amorcée à l'interface et l'avancement de cette fissure a été contrôlé au cours du temps.

Pour un calcul immédiat du taux de restitution de l'énergie critique, la première valeur de front de fissure à l'arrêt suite à l'introduction du coin est notée. Cette valeur sert de référence de la résistance adhésive de l'interface, à condition qu'au cours du temps, la fissure n'avance plus.

En appliquant le modèle de calcul de Kanninen, les paramètres suivants sont considérés:

a : la longueur de la fissure

Δ : l'épaisseur du coin = 0,6 mm

E : le module d'Young de la lame de verre = 70 GPa

h : l'épaisseur de la lame de verre : $e = 1$ ou 5 mm

D'après les premiers essais effectués sur les assemblages à lames de verre de 1 mm d'épaisseur, le coin ne tient pas dans les éprouvettes traitées AMMO et le verre éclate au bout de quelques secondes. Les éprouvettes traitées GPS présentent des fissures qui

avancent au cours du temps, mais au vu de la non-répétabilité des résultats, seuls les essais sur les éprouvettes à lames de verre de 5 mm d'épaisseur seront discutés.

Dans la suite, des séries de 10 éprouvettes ont été sollicitées pour chaque traitement de surface, avec une répétabilité des résultats sur 7 éprouvettes en moyenne.

Les résultats sont classés dans le tableau 3.10:

Série d'échantillons	Remarque	a (mm)	G _c (N/m)
Eprouvette de référence	Séparation immédiate	∞	→ 0
Eprouvettes traitées à l'agent de couplage AMMO	Arrêt de l'avancement de la fissure à la limite de la fracture du verre	24	1800 (±50)
Eprouvettes traitées à l'agent de couplage GPS	Arrêt de l'avancement de la fissure puis avancement lent au cours du temps	60	45 (±2)

Tableau 3.10 : Résultats du test de clivage sur les éprouvettes à lames d'épaisseur $e = 5$ mm

L'introduction du coin dans un assemblage constitué de lames de verre non traitées conduit à la séparation directe des lames sans aucune dissipation d'énergie. Dans le cas des assemblages traités, il y a un amorçage de fissure qui, une fois sa limite d'avancement atteinte, fait éclater le verre : la dissipation de l'énergie au niveau interfacial est très élevée, notamment dans le cas des assemblages traités à l'AMMO. Cet essai nous permet de privilégier un agent promoteur d'adhésion par rapport à l'autre suite à l'obtention de valeurs d'énergie de fracture sensiblement différentes (1800 N/m contre 60 N/m).

Pour avoir une idée de la pertinence des valeurs déterminées par cet essai, il existe dans la littérature des valeurs critiques de G connues pouvant donner une indication sur les ordres de grandeur du taux de restitution de l'énergie critique de fracture de chaque système [216]. Le verre et les céramiques ont par exemple des valeurs très faibles de taux de restitution de l'énergie critique de l'ordre de 10 N/m, tandis que les polymères fragiles présentent des valeurs de l'ordre de 100 à 500 N/m. Dans le cas des composites verre-polymère (TD), l'ordre de grandeur est de 7000 N/m. Les deux systèmes sollicités dans cette partie se classent donc dans les catégories faible (assemblages GPS) et moyen (assemblage AMMO) en termes de taux de restitution d'énergie critique, ce qui confirme les observations effectuées jusque-là au cours des différents essais de caractérisation mécanique.

Cette valeur d'énergie étant étroitement liée à la longueur de la fissure et pouvant cependant être entachée d'erreur, il a été décidé de suivre les éprouvettes en vieillissement en milieu ambiant et en milieu humide afin de caractériser la résistance de l'interface dans ces conditions, en présence du coin dans la fissure amorcée.

IV.1.3 Vieillissement des éprouvettes de clivage

Différentes éprouvettes de clivage ont été mises en vieillissement dans deux environnements différents (milieu ambiant et milieu humide à un taux d'humidité de 100%)

dans le but d'étudier l'évolution de front de clivage au cours du temps, et donc la résistance interfaciale des assemblages dans différentes conditions expérimentales.

Des assemblages avec des lames de verre d'épaisseur 1 mm et 5 mm ont été mis en vieillissement.

Une fissure a été initiée dans chaque éprouvette à vieillir à l'aide d'un coin. Pour le suivi du vieillissement au cours du temps, le coin est maintenu dans l'assemblage. La mesure de l'avancement de la fissure amorcée se fait régulièrement jusqu'à l'arrêt complet de l'avancement, ou jusqu'à la propagation complète de la fissure induisant la séparation des lames. Une vitesse moyenne d'avancement de la fissure est déterminée ainsi que la perte d'énergie au sein de l'assemblage. Ces données permettront d'évaluer l'impact de l'environnement sur la qualité de l'interface verre/polyamide.

Dans le cas des éprouvettes traitées à l'agent de couplage AMMO, le suivi de l'avancement de la fissure de la plupart des éprouvettes (8 éprouvettes sur 10 en moyenne par série d'échantillons) n'a pas pu être effectué correctement étant donné qu'au bout de quelques secondes, le front de fissure fait éclater le verre (en particulier en milieu ambiant). Les différents résultats obtenus sur les éprouvettes restantes et les observations correspondantes sont notés dans le tableau 3.11 :

Assemblage	Milieu ambiant			Milieu humide			
	V_{moy} d'avancement (mm/jour)	G_c (à la rupture) (N/m)	État de l'éprouvette	V_{moy} d'avancement (mm/jour)	G_c initial (t_0) (N/m)	État de l'éprouvette (au 200 ^{ème} jour)	G_c final (t_f) (N/m)
Éprouvette e = 1 mm	/	/	Le verre se brise au moment de l'amorçage de la fissure	0,08	3600 (±50)	Fissure stabilisée : dissipation totale de l'énergie de fracture critique au sein de l'assemblage	350 (±2)
Éprouvette e = 5 mm	/	1800 (±50)	Avancement de la fissure puis rupture du verre	0,22	1200 (±50)		102 (±2)

Tableau 3.11 : Résultats et observations suite au vieillissement des éprouvettes traitées à l'AMMO en milieu ambiant et humide

Les éprouvettes avec des lames de verre de 1 mm d'épaisseur conservées en milieu ambiant ne peuvent pas être clivées sans que le verre ne se brise : la résistance adhésive au niveau de l'interface est importante. Dans le cas des éprouvettes aux lames de verre de 5 mm d'épaisseur, l'introduction du coin amorce une fissure qui avance jusqu'à 24 mm de longueur avant que le verre ne se brise, définissant une énergie critique de fracture de 1800 N/m.

Les éprouvettes mises en vieillissement en milieu humide présentent des fissures dont les vitesses moyennes d'avancement peuvent être déterminées. L'amorçage des fissures avec l'introduction du coin permet de déterminer une énergie critique de fracture initiale de 3600 N/m pour les éprouvettes aux lames de verre de 1 mm d'épaisseur et de 1200 N/m pour les éprouvettes aux lames de verre de 5 mm d'épaisseur. Ces valeurs, nettement inférieures à

celles déterminées pour les éprouvettes en milieu ambiant, indiquent la fragilisation de l'interface verre/PA en milieu humide avant sa sollicitation mécanique. Dans ces conditions, l'avancement de la fissure peut être suivi plus facilement.

Ces résultats montrent également que les éprouvettes réalisées avec des lames de verre de 1 mm d'épaisseur présente une capacité plus faible à dissiper l'énergie lors de la sollicitation de l'interface, contrairement aux éprouvettes réalisées avec des lames de verre de 5 mm d'épaisseur qui ont tendance à dissiper une quantité plus importante d'énergie avant de se rompre, et ce dans les deux environnements de vieillissement. Ceci implique la contribution de la géométrie de l'éprouvette à définir les conditions de l'essai, et par conséquent les résultats obtenus.

Par ailleurs, la rupture immédiate du verre en milieu ambiant ainsi que la vitesse d'avancement lente de la fissure en milieu humide confirment la qualité de l'adhésion interfaciale des assemblages traités AMMO.

Dans le cas des éprouvettes traitées GPS, la régularité et la répétabilité des résultats (8 éprouvettes sur 10 par série d'échantillons), notamment dans le cas des éprouvettes réalisées avec des lames de verre de 1 mm d'épaisseur, permettent de tracer des courbes d'avancement de la fissure en fonction du temps de vieillissement (figures 3.35 et 3.36).

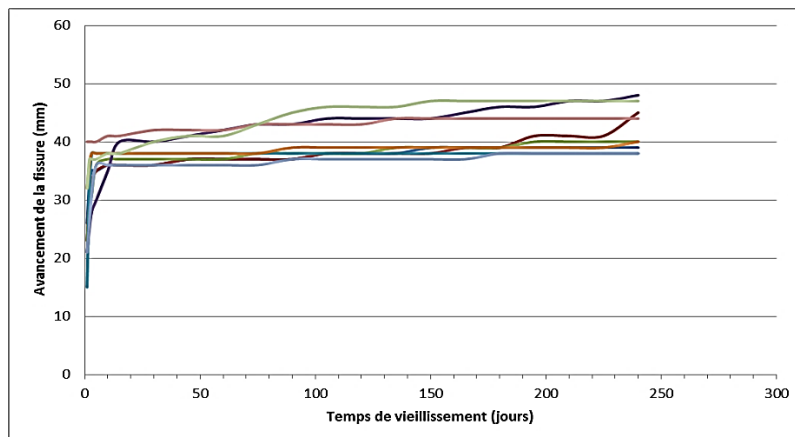


Figure 3.35 : Avancement de la fissure des éprouvettes GPS en fonction du temps en milieu ambiant

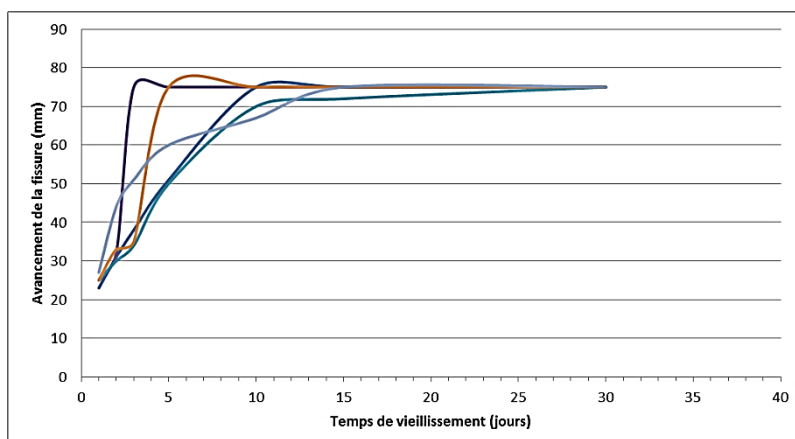


Figure 3.36 : Avancement de la fissure des éprouvettes GPS en fonction du temps en milieu humide

Pour les assemblages réalisés avec des lames de verre de 5 mm d'épaisseur, l'avancement de fissure à long terme n'a pas pu être suivi. Les résultats obtenus pour ces éprouvettes n'ont donc pas été présentés dans ce manuscrit.

Les résultats de vieillissement sur les assemblages aux lames de verre de 1 mm d'épaisseur sont présentés dans le tableau 3.12 :

Assemblage	Milieu ambiant				État de l'éprouvette	Milieu humide			
	V_{moy} d'avancement (mm/jour)		G_c (N/m) (± 2)			V_{moy} d'avancement (mm/jour)	G_c (N/m) ($\pm 0,5$)		
Éprouvette e = 1 mm	0 - 10 ^{ème} jour	10 - 150 ^{ème} jour	(t_0)	(t_i)	Fissure stable à partir du 150 ^{ème} jour	2,5	(t_0)	(t_i)	Avancement intégral au bout du 20 ^{ème} jour : rupture totale de l'éprouvette
	0,23	0,04	117	60			13	0,8	

Tableau 3.12 : Résultats et observations suite au vieillissement des éprouvettes traitées au GPS en milieu ambiant et humide

Le vieillissement en milieu ambiant montre deux comportements des assemblages traités GPS : tout d'abord un avancement de la fissure relativement rapide de 0,23 mm/jour jusqu'au 10^{ème} jour, puis une vitesse d'avancement plus faible de l'ordre de 0,04 mm/jour jusqu'à l'arrêt total au bout du 150^{ème} jour. Cette baisse de vitesse jusqu'à l'arrêt est appuyée par une dissipation progressive de l'énergie de fracture au sein de l'assemblage : le taux de restitution d'énergie de fracture a baissé de 49% entre le moment où la fissure a été initiée jusqu'à son arrêt complet.

En milieu humide, le taux de perte au cours de l'avancement de la fissure est de l'ordre de 94%, ce qui confirme la vitesse élevée de 2,5 mm/jour qui a entraîné la rupture totale de l'interface au bout de 20 jours.

Pour appuyer ces résultats, des mesures par analyse mécanique dynamique (DMA) ont été effectuées sur différents échantillons de films PA12 étuvés, conservés en milieu ambiant et conservés en milieu humide. Les résultats obtenus sont classés dans le tableau 3.13:

	Etuvé	Milieu ambiant	Milieu humide
T° de transition vitreuse (°C)	55	49	45

Tableau 3.13 : Résultats des mesures DMA sur des films PA12 dans différentes conditions

Il est possible de remarquer que les conditions de vieillissements des échantillons de PA12 influent sur la température de transition vitreuse qui diminue en fonction de l'exposition des échantillons à l'humidité. Le polymère subit alors un phénomène de plastification [217-218] qui limite ses propriétés mécaniques au niveau de l'interface.

Ces résultats démontrent que dans un environnement présentant un taux d'humidité de 100%, des assemblages dont l'interface a été sollicitée se trouvent plus exposés à la

fragilisation et donc à la rupture. D'autre part, les conditions d'élaboration des éprouvettes ainsi que l'épaisseur du verre déterminent la qualité de l'interface et sa durabilité.

IV.2 Faciès de rupture

Après les différents essais mécaniques réalisés à l'échelle macroscopique, il a été nécessaire d'analyser et de contrôler les faciès de rupture après-test afin de localiser le lieu de rupture. La localisation de la zone de propagation de la fissure apporte des éléments de compréhension des mécanismes d'adhésion à l'interface verre/matrice et peut mettre en évidence la nature des interactions entre les sites réactifs de la matrice polyamide et des agents de couplage silane.

Pour ce faire, trois techniques principales de caractérisation ont été utilisées : la mesure de l'angle de contact, la spectroscopie infrarouge en mode ATR et la microscopie AFM.

Résultats et observations

Les calculs des énergies de surface à partir des mesures des angles de contact sur les différentes surfaces de verre après pelage et clivage sont classés dans le tableau 3.14 :

	γ_s^{nd} (± 1 mJ/m ²)	γ_s^d (± 1 mJ/m ²)	$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{nd}$ (± 2 mJ/m ²)
Film PA	3	42	45
Lame de verre standard	35	38	73
Surface traitée AMMO (référence)	18	41	59
AMMO après pelage	3	39	46
AMMO après clivage	1	43	44
Surface traitée GPS (référence)	17	40	57
GPS après pelage	6	42	48
GPS après clivage	5	43	48

Tableau 3.14 : Valeurs des énergies de surface de différents supports avant et après séparation des assemblages

Les énergies de surface des faciès pelés et clivés tendent à se rapprocher de la valeur de l'énergie de surface du film PA. On peut alors émettre l'hypothèse de l'existence d'interactions interfaciales spécifiques entre le PA et la couche structurée de silanes conduisant à une rupture apparemment cohésive de la matrice PA.

Des analyses par spectroscopie infrarouge en mode ATR sur les faciès de rupture du côté des lames de verre suite aux sollicitations mécaniques (figures 3.37 et 3.38) sont effectuées afin d'appuyer ces résultats.

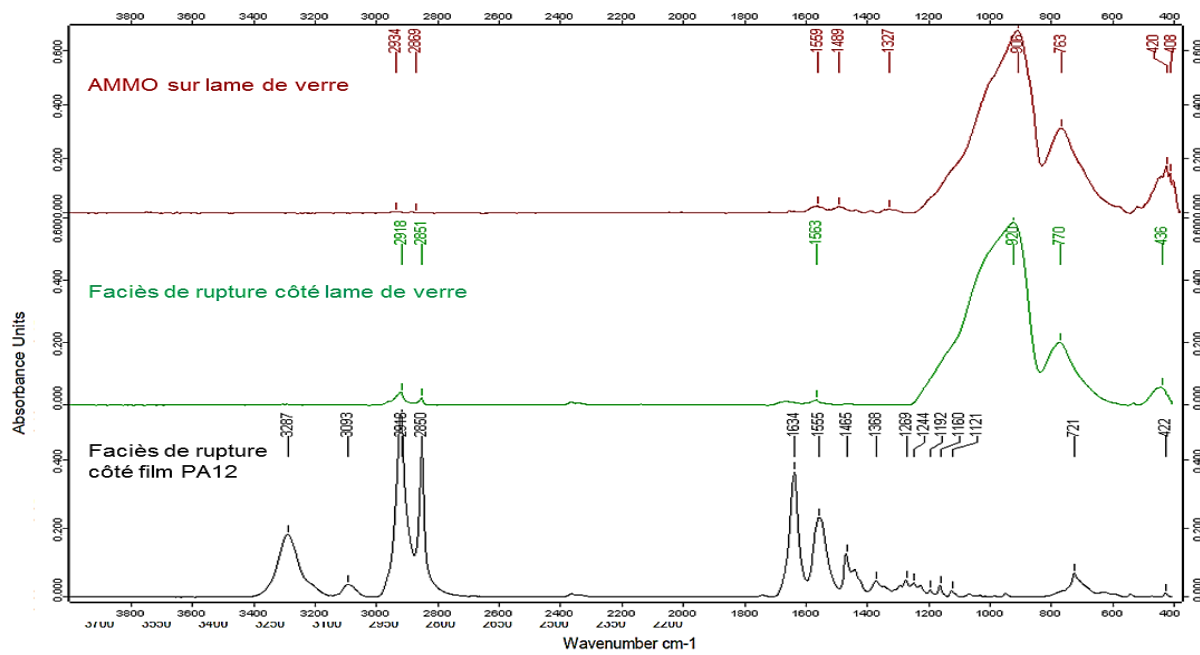


Figure 3.37: Spectres IR (ATR) de différentes surfaces avant et après sollicitation mécanique : cas de l'agent de couplage AMMO

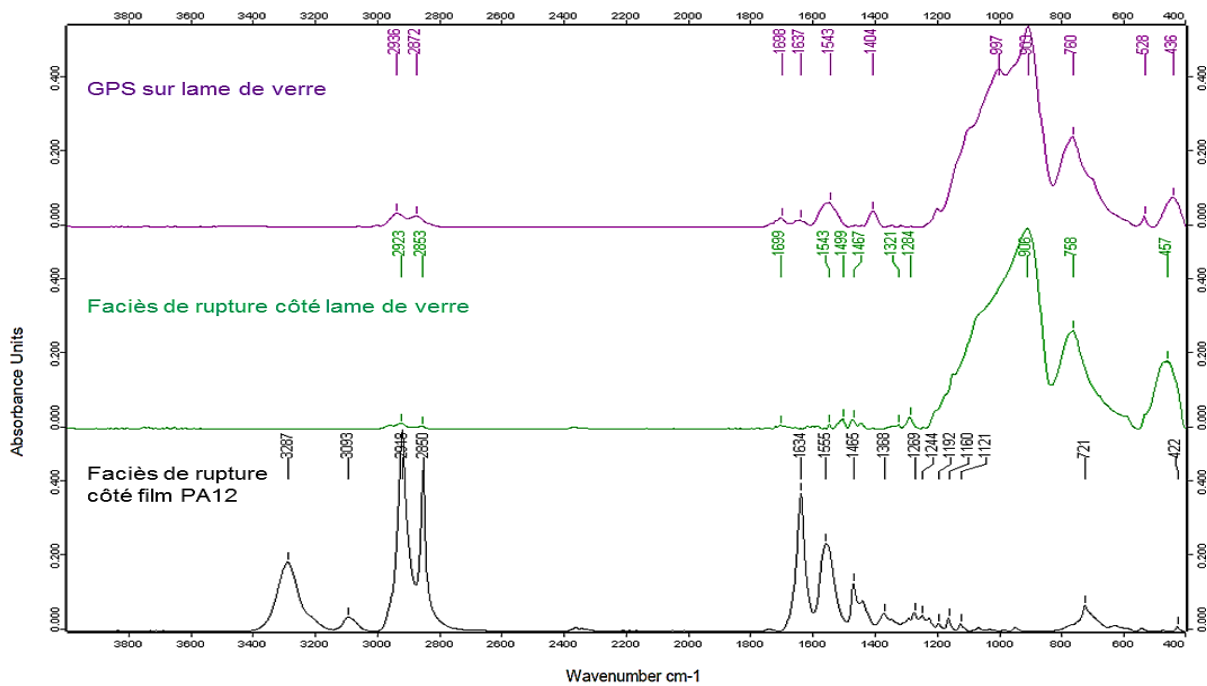


Figure 3.38: Spectres IR (ATR) de différentes surfaces avant et après sollicitation mécanique : cas de l'agent de couplage GPS

Les spectres des faciès de rupture dans les figures 3.37 et 3.38 montrent la présence de bandes d'absorption de très faibles intensités dans les zones spectrales $1200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ et $2700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ qui pourraient être attribuées soit aux modes de vibrations caractéristiques des silanes greffées à la surface du verre, soit aux modes de vibrations caractéristiques du PA12 résiduel accroché à la surface du verre suite aux essais mécaniques.

La résolution des spectres à cette échelle ne permet pas de définir exactement les attributions de ces bandes spectrales, d'où le recours à l'analyse microscopique par AFM des faciès de rupture pour confirmer ou infirmer l'hypothèse de la présence d'interactions interfaciales spécifiques entre le PA et la couche structurée de silane.

Il est possible de constater sur les images AFM (Figures 3.39 et 3.40) que la morphologie de la surface du verre est différente de celle observée avant assemblages.

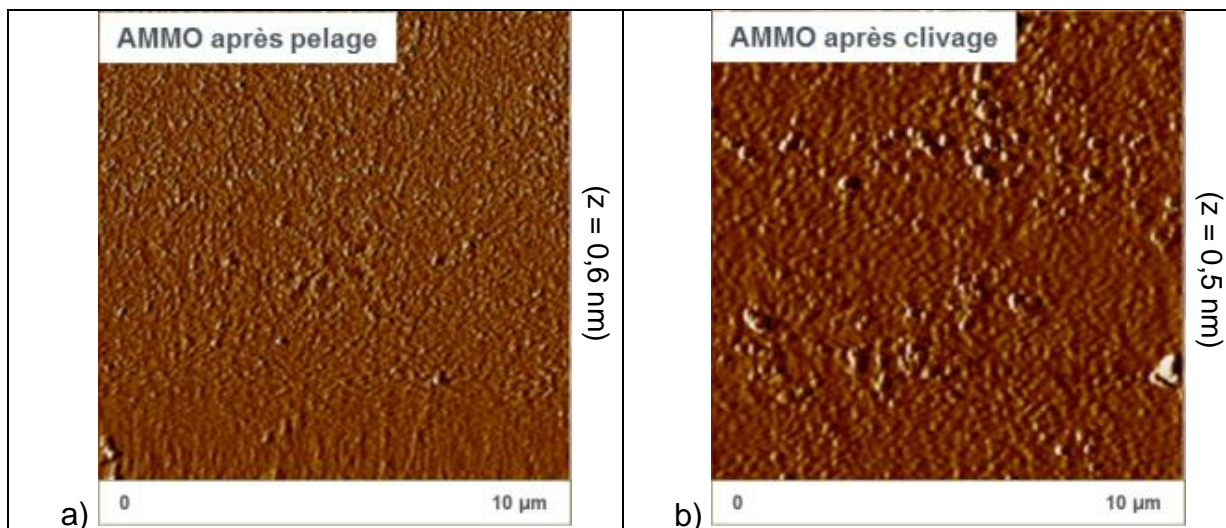


Figure 3.39: Images AFM des faciès de rupture de lames de verre traitées à l'AMMO (côté verre) (échelle = $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

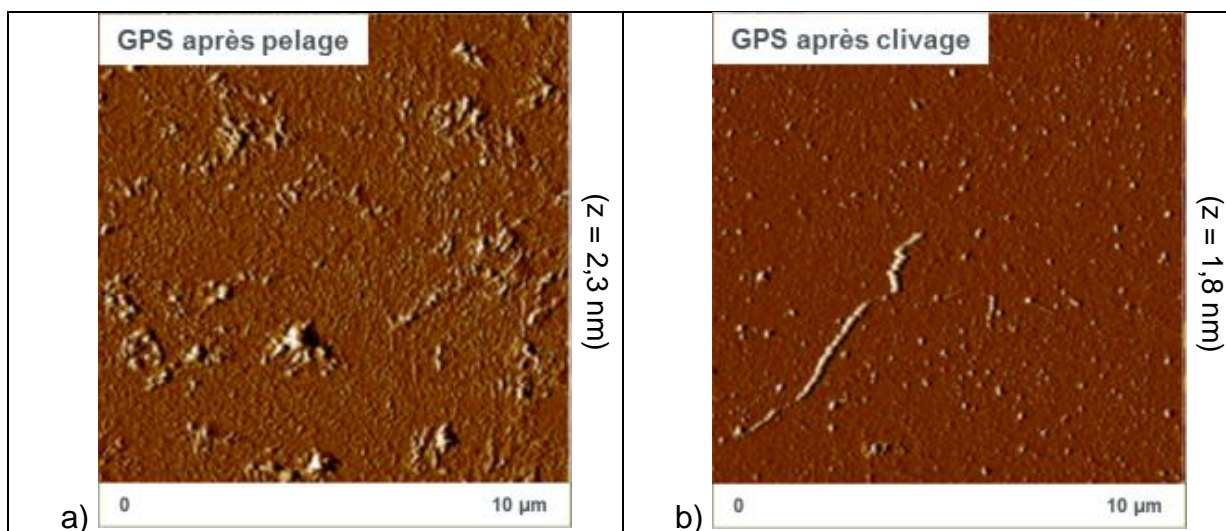


Figure 3.40: Images AFM des faciès de rupture de lames de verre traitées GPS (côté verre) (échelle = $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

Des dépôts de matrice à la surface des lames de verre traitées AMMO et GPS après les séparations mécaniques en pelage et en clivage sont observés. Ces images expliquent les valeurs des composantes polaires trouvées lors de la détermination des énergies de surface (tableau 3.14). Ces observations confirment aussi la rupture cohésive au sein de la matrice suite à la chimisorption du PA à la surface du verre traité.

Les images suivantes (figures 3.41-a et 3.41-b) illustrent les faciès de rupture du côté du film polyamide.

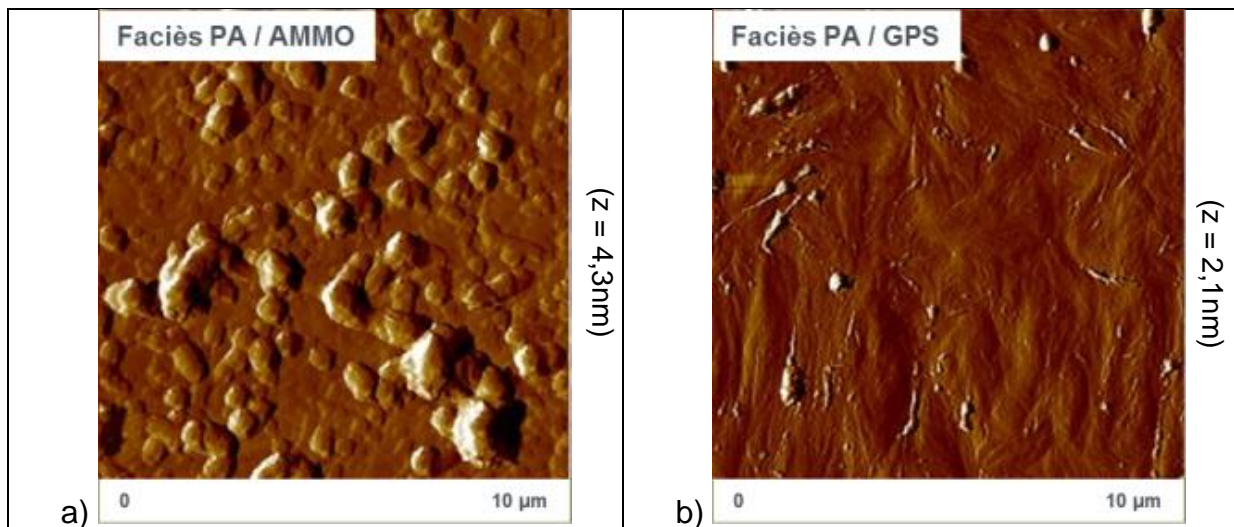


Figure 3.41 : Images AFM des faciès de rupture côté film PA (échelle = $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

Le faciès du film polyamide décollé du verre traité à l'AMMO (figure 3.41-a) présente une certaine rugosité et la présence d'îlots qui traduisent un arrachement induisant la rupture cohésive du film. L'aspect du faciès en contact avec le verre traité GPS (figure 3.41-b) est plus lisse, ce qui mène à dire qu'il y a moins de PA12 ancré à la surface du verre. Cela confirme aussi les valeurs de résistances adhésives plus faibles obtenues lors des sollicitations mécaniques.

La figure 3.42 représente à titre de comparaison l'image AFM d'un film PA12 avant assemblage.

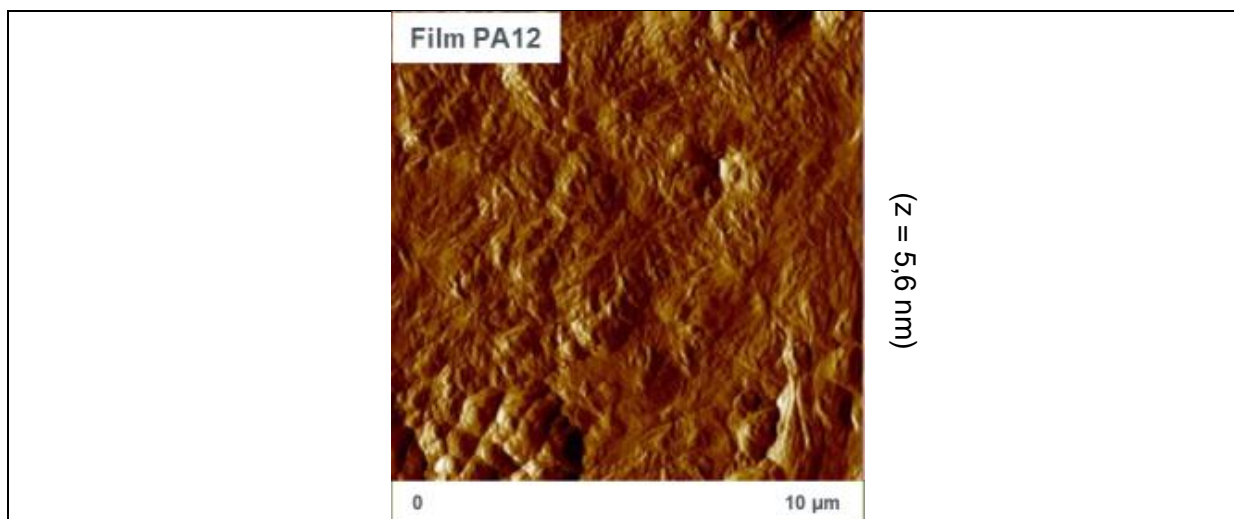


Figure 3.42 : Image AFM d'un film polyamide 12 (échelle = $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

En comparant les images AFM des figures 3.42 et 3.41, les modifications de surface sont clairement observables, ce qui indique que les traitements de surface de type silane induisent une modification morphologique du PA et notamment de son mode de cristallisation, aspect qui sera étudié plus en détail dans le chapitre suivant.

V-Conclusion

Au cours de ce chapitre, **une méthode simple** a été mise en place pour fonctionnaliser un substrat modèle (lame de verre) en vue d'améliorer son adhérence avec la matrice polyamide. **L'efficacité et la qualité du greffage silane** en surface de la lame de verre ont été démontrées suite à l'utilisation de différentes techniques d'analyses de surface :

- La mesure des angles de contact et le calcul des énergies de surface ont permis de mettre en avant les agents de couplage **compatibles du point de vue thermodynamique** avec la matrice polyamide 12, qui sont ainsi les promoteurs d'adhésion véritablement pertinents pour la suite de l'étude.
- Grâce à la spectroscopie IR en mode ATR, il a été possible de mettre en évidence la **chimisorption** des différents agents de couplage silane à la surface des lames de verre.
- La microscopie à force atomique (AFM) a été l'outil idéal pour visualiser la **structuration et la morphologie de surface**, en démontrant l'impact de l'étuvage des échantillons sur l'organisation des silanes à la surface du verre, mais aussi l'effet de la variation de la durée d'immersion dans les solutions de greffage.
- Le dosage des amines en surface effectué avec le kit ADECA a permis de **quantifier le nombre optimal d'amines** pouvant être greffés sur une surface plane de verre.

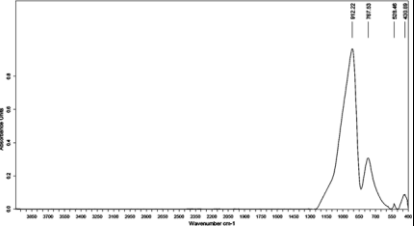
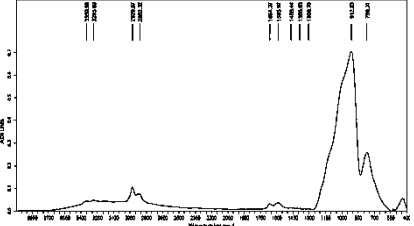
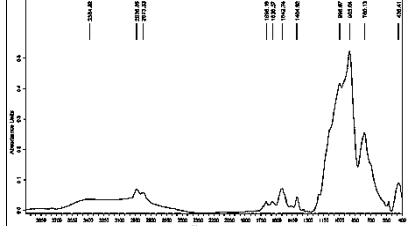
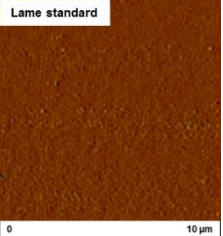
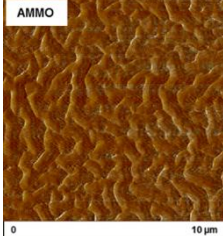
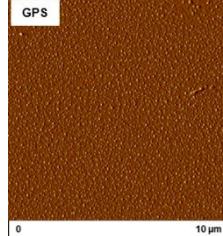
	Sans traitement	AMMO	GPS
Energie de surface (mJ/m ²)	73	59	57
Spectroscopie infrarouge			
Imagerie AFM			
Dosage amine (10 ¹⁴ NH ₂ / cm ²)	0	3,4	Non réalisable

Tableau récapitulatif des résultats physico-chimiques

Toutes ces techniques d'analyse de surface ont été nécessaires et complémentaires pour qualifier au mieux la surface de verre traitée.

Par la suite, la **qualité de l'interface** au sein d'assemblages lames de verre/ films PA12 a été évaluée par des essais mécaniques à l'échelle macroscopique. Les faciès de rupture ont été étudiés par des analyses physico-chimiques.

Des essais de pelage et de clivage ont pu confirmer la **bonne qualité d'adhésion** au niveau des interfaces verre traité/film PA, permettant de **discriminer le meilleur agent de couplage** parmi tous ceux qui ont été testés au cours de cette partie de l'étude : l'**AMMO**.

Grâce à l'étude des **faciès de rupture**, une certaine compréhension du comportement du matériau au niveau interfacial a été possible : la **rupture cohésive** observée lors des essais mécaniques a été appuyée par les résultats de microscopie AFM et les résultats de mouillabilité, grâce auxquels une confirmation de la **chimisorption du PA à la surface du verre traité** a pu être avancée.

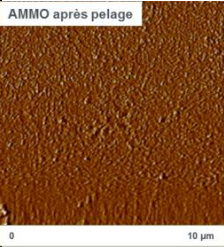
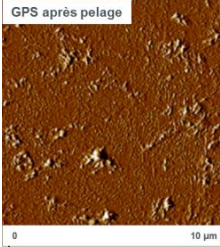
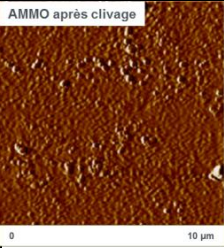
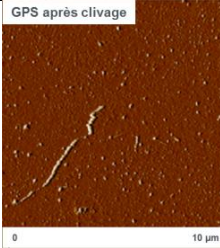
	Sans traitement		AMMO		GPS	
	Résultat mécanique	Faciès de rupture	Résultat mécanique	Faciès de rupture	Résultat mécanique	Faciès de rupture
Pelage (résistance au pelage)	→ 0 N/m	Pas d'adhésion	1250 N/m	 AMMO après pelage 46 mJ/m ²	1200 N/m	 GPS après pelage 48 mJ/m ²
Clivage (énergie critique de fracture)	→ 0 N/m	Pas d'adhésion	1800 N/m	 AMMO après clivage 44 mJ/m ²	60 N/m	 GPS après clivage 48 mJ/m ²

Tableau récapitulatif des résultats mécaniques et des faciès de rupture

Des mesures complémentaires permettront de déterminer la **nature précise** des liaisons interfaciales entre le PA et le verre traité (**étude d'interfaces modèles** PA/agent de couplage par PM-IRRAS, analyse des faciès de rupture par XPS, autres essais mécaniques avec possibilité de définir une valeur exacte de la résistance adhésive à l'interface).

Ceci fera l'objet de la suite de ce manuscrit.

CHAPITRE 4 : Identification et compréhension des mécanismes interfaciaux : Interaction des sites réactifs du polyamide avec la surface greffée

I-	INTRODUCTION.....	133
II-	SOLUBILITE DES POLYAMIDES ET CHOIX DU SOLVANT IDEAL	134
II.1	Présentation	134
II.2	Dépôt de couche mince de polyamide	135
II.2.1	Sélection du solvant idéal.....	135
II.2.2	Impact du solvant sur les propriétés du polyamide 12.....	136
II.2.2.1	Mesures de mouillabilité.....	136
II.2.2.2	Spectroscopie infrarouge en mode ATR.....	136
II.2.3	Impact du solvant sur les surfaces traitées par des agents de couplage.....	137
II.2.3.1	Mesures de mouillabilité.....	138
II.2.3.2	Spectroscopie infrarouge en mode ATR.....	138
II.2.4	Dépôt de couche mince de polyamide	139
II.2.5	Résultats et observations	140
II.2.5.1	Mesures de mouillabilité.....	140
II.2.5.2	Spectroscopie infrarouge en mode ATR.....	141
II.2.5.3	Imagerie AFM	143
II.2.5.4	Spectroscopie XPS.....	144
III-	ÉLABORATION D'UN SUBSTRAT MODELE.....	147
III.1	Présentation	147
III.2	Greffage thiol	148
III.3	Caractérisations de surface	150
III.3.1	Spectroscopie infrarouge : Caractérisation en mode PM-IRRAS.....	150
III.3.1.1	Substrat doré non greffé.....	150
III.3.1.2	Substrat doré greffé au thiol cystéamine.....	151
III.3.1.3	Dépôt de la couche mince de polyamide 12 sur les différents substrats	151
III.3.2	Microscopie à force atomique AFM	157
III.3.2.1	Substrat non greffé.....	157
III.3.2.2	Substrat greffé à la cystéamine.....	158
III.3.3	Spectroscopie XPS.....	159
IV-	INFLUENCE DU GREFFAGE SUR LA MORPHOLOGIE DE SURFACE, LA CRISTALLINITE DU POLYAMIDE ET LES INTERACTIONS INTERFACIALES ..	160
IV.1	Rappel: Modèle macroscopique de la lame de verre: influence de la nature du greffage.....	160
IV.1.1	Impact de la nature de la surface sur la cristallinité du PA12.....	161
IV.1.1.1	Observation de la morphologie du dépôt par AFM.....	161
IV.1.1.2	Suivi de la cristallisation par microscopie optique	163
IV.1.2	Influence de la variation du temps d'immersion dans la solution de greffage sur la cristallinité du dépôt de PA12 : Cas particulier de l'agent de couplage AMMO	166

IV.1.3	Limites du modèle.....	167
IV.2	Substrat modèle: greffage thiol	167
IV.2.1	Élaboration et caractérisation de substrats de densité de greffage variable.....	168
IV.2.1.1	Spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS.....	168
IV.2.1.2	Microscopie optique.....	170
IV.2.1.3	Dosage amine.....	171
IV.2.2	Influence du temps de greffage sur la cristallinité du dépôt de PA12.....	172
IV.2.2.1	Spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS.....	172
IV.2.2.1.1	Exploitation des spectres	172
IV.2.2.1.2	Détermination du taux de cristallinité.....	177
IV.2.2.2	Morphologie cristalline et densité de greffage : imagerie AFM	179
V-	CONCLUSION	182

I- Introduction

Les caractéristiques mécaniques d'un composite thermoplastique dépendent fortement de la qualité de l'interface au niveau de la matrice et du renfort [3], mais la compréhension des mécanismes interfaciaux d'un point de vue physico-chimique reste une question difficile à résoudre [58]. En effet, la compréhension des interactions interfaciales dans un matériau est un paramètre fondamental pour développer un composite ayant des propriétés mécaniques et physico-chimiques élevées.

Tout au long de ce chapitre, il sera question de se focaliser sur les interactions entre les agents de couplage silane sélectionnés et les sites réactifs de la matrice polyamide 12 déposée sous forme de film mince sur une surface de verre fonctionnalisée, dans le but de déterminer la nature des liaisons qui s'établissent au niveau de l'interface.

Une étude plus axée sur la physico-chimie des surfaces a donc été mise en place en complément des résultats de caractérisations mécaniques obtenus précédemment.

Trois parties principales seront développées :

- La première partie décrit la méthodologie de dépôt d'une couche mince de polyamide sur des lames de verre traitées et les différentes analyses physico-chimiques réalisées.
- La seconde partie sera plus focalisée sur les interactions entre les différents sites réactifs. Cette partie de l'étude est réalisée en utilisant des surfaces modèles métallisées à l'or (Au) et greffées par des thiols fonctionnels dans le but de comprendre les mécanismes d'adhésion, de mouillage, ainsi que les phénomènes interfaciaux en ayant recours à des techniques d'analyses appropriées : la spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS et l'AFM.
- Un intérêt particulier sera porté sur l'impact du traitement de surface sur la cristallinité du polyamide 12 dans la troisième partie.

II- Solubilité des polyamides et choix du solvant idéal

II.1 Présentation

Peu de matrices polyamides sont solubles dans les solvants classiques, et quelques variétés de PA peuvent être solubilisées dans des solvants fluorés ou phénoliques, mais ce type de solvants ne permet pas la mise en œuvre de la matrice sans altérer ses propriétés et présente des inconvénients industriels et environnementaux [14]. Néanmoins, les polyamides à séquences carbonées courtes peuvent être dissouts dans de l'acide formique, contrairement aux polyamides à séquences carbonées plus longues, tels que le PA11 et le PA12 par exemple, qui manifestent une certaine résistance à la plupart des solvants communs, que ce soit les acides minéraux, les acides organiques, ou encore les agents oxydants.

Dans les travaux de Behler et al. [220], il a été prouvé qu'un mélange d'acide formique et de dichlorométhane est capable de dissoudre tous les polyamides selon les proportions de chaque solvant, et ce mélange aurait la particularité d'être un solvant universel pour la famille des polyamides. Plusieurs mélanges à différentes proportions ont été testés, et il a été démontré que le PA11 et le PA12 se dissolvaient uniquement dans un mélange (1/1) d'acide formique et de dichlorométhane (AF/DCM). D'autre part, plus la séquence carbonée est courte, plus le mélange de solvants doit être concentré en acide formique pour être plus efficace. Par conséquent, c'est la longueur de la séquence carbonée du polyamide qui fixe les proportions d'acide formique et de dichlorométhane dans le mélange.

Dans cette partie de l'étude, plusieurs solvants ont été testés, dont le mélange préconisé par Behler et al..

Les différentes étapes de manipulation pour la compréhension des interactions interfaciales au cours de ce chapitre se présentent comme suit :

- Fonctionnalisation de la surface du verre par l'agent de couplage silane (**Cf. Chapitre 3**).
- Dépôt d'un film mince de PA12 solubilisé dans un solvant adéquat.
- Recuit de l'échantillon (activation des sites réactifs / fixation du PA12).
- Elimination du film mince de PA12 par le solvant sélectionné précédemment.
- Contrôle de surface (à chaque étape).
- Comparatif, discussion des résultats et conclusion.

Il est à noter que les échantillons analysés ont été étuvés, on considère donc que tout le solvant est éliminé par évaporation lors des étapes d'étuvage.

II.2 Dépôt de couche mince de polyamide

II.2.1 Sélection du solvant idéal

Plusieurs solvants ont été testés en suivant le protocole de Behler et al. : le tétrahydrofurane (THF), l'isopropanol, le mélange (1/1) d'acide formique/dichlorométhane, mais aussi le m-crésol, connu pour être un bon solvant des matrices polyamides [220]. Des solutions de 25 g de polyamide 12 par litre de solvant ont été préparées. Le mélangeage s'effectue dans un bain à ultrasons pendant une durée de 30 à 45 minutes.

Les films PA dans le mélange de solvants AF/DCM sont dissous plus rapidement que les films dans les autres solvants. Comme il est possible de le constater sur la figure 4.1, le PA se dissout également dans le m-crésol, mais aucune modification n'est observable dans les solvants THF et isopropanol. Ces solvants ne sont pas adaptés pour des polyamides à chaînes longues tels que le PA12.

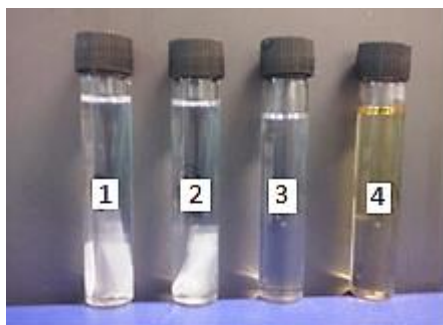


Figure 4.1: Dissolution de films PA12 dans le 1) THF 2) isopropanol 3) mélange AF/DCM 4) m-crésol, après 30 minutes d'agitation

Après la dissolution totale du PA12 dans le mélange AF/DCM et le m-crésol, une fine couche de solution est déposée sur différentes lames de verre, traitées par les agents de couplage amine (AMMO) et époxy (GPS), et des lames standard sans traitement.

La matrice dissoute dans le mélange AF/DCM se fixe sur le verre d'une manière plus homogène que le PA12 dissous dans le m-crésol (figure 4.2).

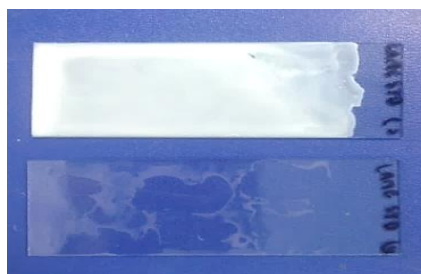


Figure 4.2: Couche de PA12 sur une lame de verre: après l'évaporation de l'AF/DCM (haut), après l'évaporation du m-crésol (bas)

Différentes analyses ont été effectuées sur ces surfaces afin de déterminer d'éventuelles modifications chimiques ou structurelles ayant pu avoir lieu.

Les échantillons avec le film PA solubilisé dans le m-crésol n'ont pas été pris en considération dans la suite. Ce solvant possède une viscosité élevée, conduisant à la formation de films hétérogènes en épaisseur et présente des contraintes de manipulation.

Pour des résultats plus pertinents, les concentrations en PA12 dans le mélange de solvant AF/DCM ont été réduites à 0,5 g/L dans la suite de l'étude afin de focaliser les analyses sur des couches minces (≤ 100 nm) ainsi qu'au plus proche de l'interface.

II.2.2 Impact du solvant sur les propriétés du polyamide 12

Des mesures préliminaires d'énergie de surface ainsi que des analyses par spectroscopie infrarouge ont été effectuées sur un film de PA12 (référence à l'état massique) ainsi que sur un dépôt de PA12 solubilisé dans le mélange de solvants AF/DCM puis étuvé (200°C), afin de confirmer la conservation des caractéristiques du polymère sous l'effet du solvant.

II.2.2.1 Mesures de mouillabilité

Échantillon	$\gamma_s^{nd} (\pm 1 \text{ mJ/m}^2)$	$\gamma_s^d (\pm 1 \text{ mJ/m}^2)$	$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{nd} (\pm 2 \text{ mJ/m}^2)$
Film PA12	3	42	45
PA 12 solubilisé (25g/L)	1	44	45

Tableau 4.1: Valeurs des énergies de surface du film PA12 et du dépôt de PA12 solubilisé

Les résultats de calcul des énergies de surface des deux échantillons de PA12, présentés dans le tableau 4.1, montrent que les valeurs obtenues sont similaires, ce qui indique que le mélange de solvants n'altère pas les caractéristiques surfaciques du polymère.

Des analyses complémentaires en infrarouge (mode ATR) permettent de vérifier la structure du polymère et les éléments présents après l'évaporation du solvant.

II.2.2.2 Spectroscopie infrarouge en mode ATR

Les spectres IR des échantillons de PA12 sont présentés sur la figure 4.3 :

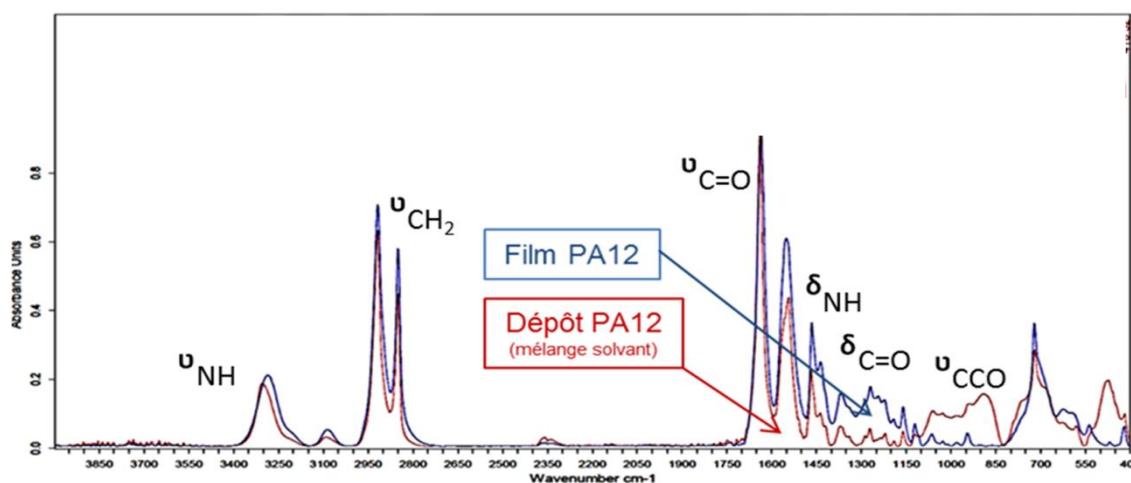


Figure 4.3: Superposition des spectres IR (ATR) d'un film PA12 et du dépôt de PA12 solubilisé sur une lame de verre non traitée

Les différentes attributions des bandes d'absorption sont classées dans le tableau 4.2 :

Fréquence (cm ⁻¹)		Groupement	Assignment ^[179-180]
Film PA12	Dépôt PA12 sur lame de verre		
3286 / 3087	3304 / 3088	NH	Élongation
2918 / 2850	2919 / 2850	CH ₂	Élongation asymétrique / symétrique
1635	1638	NCO/CN (amide I)	Déformation N-C=O Élongation CN
1551	1557	NH ₂ (amide II)	Déformation NH Élongation CN
1466	1468	CH ₂ / NH	Déformation Déformation NH amide
1368	1370	CO / CH ₂	Déformation
1268	1271	Amide III	Déformation NH Elongation CN
1160	1160	CCH CN	Déformation symétrique Elongation
800 -1000		CCO (amide)	Elongation

Tableau 4.2: Bandes d'absorption caractéristiques du PA12 sous forme de film et de dépôt

Bien que les mêmes bandes d'absorption soient présentes sur les spectres des deux échantillons, de légères modifications sont constatées. Un mouvement de la bande d'absorption à 3286 cm⁻¹ est observé (mode d'élongation de la liaison NH, déplacée à 3304 cm⁻¹), ainsi que certaines différences dans la zone cristalline du polymère (les différents modes d'élongation et de déformation $\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{NH})$ et $\delta(\text{CO})$ dans la zone spectrale 1000 – 1650 cm⁻¹) indiquant une différence de cristallinité. Ces modifications sont principalement dues à la manière dont ont été obtenus les échantillons analysés (**Cf. Chapitre 1 : Le polyamide 12, Cristallinité et morphologie**), mais qui peuvent aussi être dues à d'éventuelles modifications orientationnelles. Cependant, la structure globale de la matrice n'est pas modifiée par le solvant.

II.2.3 Impact du solvant sur les surfaces traitées par des agents de couplage

Avant de mettre en évidence la nature des interactions entre les sites réactifs du PA12 et des agents de couplage sélectionnés, il a été nécessaire de vérifier que le mélange de solvants choisi n'altérerait pas la nature des surfaces de verre fonctionnalisées.

Pour ce faire, les lames de verre fonctionnalisées par des agents de couplage AMMO et GPS ont été plongées dans une solution (1/1) d'acide formique et de dichlorométhane pendant une durée de 10 minutes, puis ont été séchées à l'air libre. Différentes analyses ont été effectuées pour vérifier les caractéristiques physico-chimiques des surfaces (**Cf. Chapitre 3**).

II.2.3.1 Mesures de mouillabilité

Les valeurs des énergies de surface calculées sur les échantillons qui ont subi une immersion dans les mélanges de solvants sont présentées dans le tableau 4.3 :

Traitement	$\gamma_S^{nd} (\pm 1 \text{ mJ/m}^2)$	$\gamma_S^d (\pm 1 \text{ mJ/m}^2)$	$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{nd} (\pm 2 \text{ mJ/m}^2)$
AMMO	18	41	59
Immersion AF/DCM lame AMMO	19	40	59
GPS	17	40	57
Immersion AF/DCM lame GPS	16	42	58

Tableau 4.3: Valeurs des énergies de surface avant et après immersion dans le mélange (1/1) AF/DCM

Les résultats obtenus sont identiques à celles obtenues précédemment dans le cas des lames de verre après fonctionnalisation.

L'analyse par mouillabilité montre donc que le mélange de solvant ne semble pas modifier les caractéristiques superficielles des surfaces traitées par des agents de couplage silane.

Des analyses complémentaires en infrarouge (mode ATR) permettent de vérifier la présence des groupements chimiques caractéristiques de chaque silane.

II.2.3.2 Spectroscopie infrarouge en mode ATR

Dans le cas du verre fonctionnalisé par l'agent de couplage AMMO (figure 4.4), il est possible d'observer, suite à l'immersion dans le mélange de solvants, une diminution des intensités des bandes caractéristiques du silane dans les zones $2600 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ et $1250 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ attribuées aux modes d'élongation $\nu(\text{CH}_2)$ et de déformation $\delta(\text{NH})$, corrélée à la diminution des bandes des silicates de la zone spectrale $600 - 1200 \text{ cm}^{-1}$.

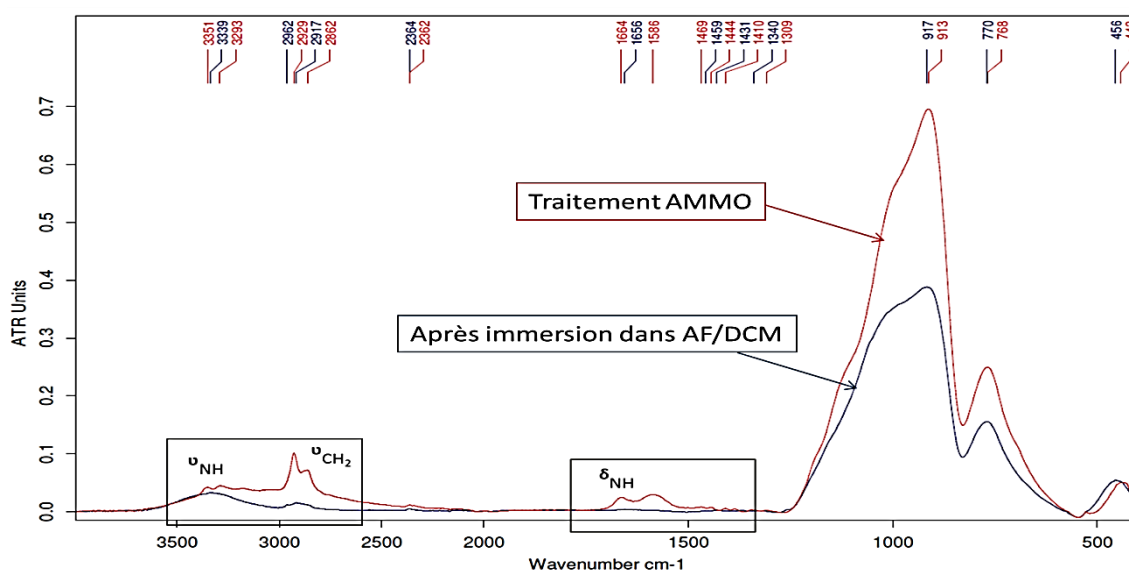


Figure 4.4: Superposition des spectres IR (ATR) d'une lame de verre traitée à l'AMMO avant et après immersion dans le mélange AF/DCM

Suite au rinçage au mélange de solvants, la présence des bandes d'absorption de faibles intensités attribuées aux modes de vibrations de l'agent de couplage AMMO indique la subsistance du silane greffé à la surface analysée.

Cette différence d'intensité constatée est cependant supposée être liée à l'effet du solvant qui aurait éliminé les espèces physisorbées résiduelles à la surface greffée.

Dans le cas du verre traité par l'agent de couplage GPS (figure 4.5), une seule modification est constatée dans la zone spectrale 600 – 1200 cm^{-1} attribuée aux silicates.

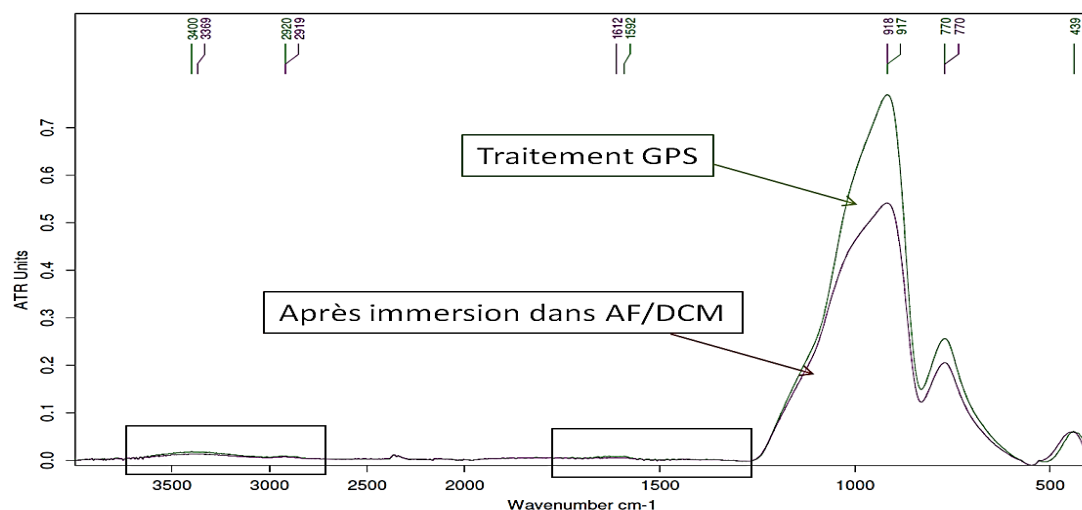


Figure 4.5: Superposition des spectres IR (ATR) d'une lame de verre traitée au GPS avant et après immersion dans le mélange AF/DCM

Les bandes correspondantes aux fonctions de l'agent de couplage n'ont pas été modifiées suite à l'immersion dans le mélange de solvants, mais sont d'intensités très faibles, ce qui démontre la présence d'espèces chimisorbées à la surface du verre.

Ces résultats concordent avec les valeurs d'énergie de surface calculées précédemment. Il est donc possible de confirmer que le solvant choisi pour solubiliser le polyamide est convenable pour mener l'étude sur les interactions à l'interface polyamide / verre traité sans altérer les caractéristiques du polymère ni celles de la surface fonctionnalisée.

II.2.4 Dépôt de couche mince de polyamide

Dans toute la suite de l'étude, le solvant utilisé est le mélange (1/1) de l'acide formique avec le dichlorométhane, qui permet une dissolution relativement rapide du polyamide 12 et qui n'altère pas les propriétés de la matrice [220].

Les lames de verre sont recouvertes d'une couche de PA12 déposée par enduction centrifuge (*Cf. Chapitre 2*) et sont mises à l'étuve à une température de 200°C afin d'évaporer tout le solvant à la surface, d'amorcer d'éventuelles liaisons entre la matrice et l'agent de couplage, et d'obtenir une cristallisation optimale du dépôt.

II.2.5 Résultats et observations

Les différentes surfaces élaborées ont été analysées en utilisant les techniques d'analyses évoquées précédemment : la mesure des angles de contact pour le calcul des énergies de surface, la spectroscopie infrarouge en mode ATR, et les observations par microscopie à force atomique. Des analyses complémentaires par XPS sont également réalisées. Les dépôts de couche mince de PA12 sont réalisés à partir d'une solution à 0,5 g/L.

II.2.5.1 Mesures de mouillabilité

Le tableau 4.4 regroupe les différents résultats suite aux mesures des angles de contact :

Traitement	$\gamma_S^{nd}(\pm 1 \text{ mJ/m}^2)$	$\gamma_S^d(\pm 1 \text{ mJ/m}^2)$	$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{nd}$ ($\pm 2 \text{ mJ/m}^2$)
Film PA12	3	42	45
Lame de verre standard	35	38	73
Dépôt PA sur lame standard	1	44	45
Rinçage AF/DCM PA-lame standard	28	39	67
Lame traitée à l'AMMO	18	41	59
Dépôt PA sur lame traitée AMMO	1	45	46
Rinçage AF/DCM PA-AMMO	12	38	50
Lame traitée au GPS	17	40	57
Dépôt PA sur lame traitée GPS	1	45	46
Rinçage AF/DCM PA-GPS	7	39	46

Tableau 4.4: Valeurs des énergies de surface des différents échantillons étudiés

Les valeurs des énergies de surface des différents échantillons avec un dépôt de PA12 solubilisé dans le mélange AF/DCM (lame standard, lame traitée à l'AMMO et lame traitée au GPS) sont identiques (45 – 46 mJ/m²). Ces valeurs sont aussi similaires à l'énergie de surface d'un film polyamide extrudé, ce qui montre que le dépôt de film possède en surface des caractéristiques identiques à celles d'un polyamide non traité.

Après l'élimination de la couche de PA12 par le mélange de solvant, il est possible de constater que les composantes non dispersives de chaque surface analysée tendent vers les valeurs du substrat :

Pour une surface de verre non traitée, l'énergie de surface passe de 45 mJ/m² à 67 mJ/m², caractéristique d'une surface de verre propre.

L'énergie de surface du verre traité à l'AMMO augmente également mais demeure légèrement inférieure à la valeur initiale. Il est supposé que la différence des énergies de surface dans ce cas-ci est due à la présence d'un résidu de matrice à la surface du verre après l'élimination du PA12.

En ce qui concerne l'échantillon de verre traité par l'agent de couplage GPS, la valeur de l'énergie de surface après l'élimination du PA12 est identique à celle obtenue sur une surface avec le dépôt de PA12. La différence ici réside dans les valeurs des composantes

non dispersives (augmentation) et dispersives (diminution). Dans ce cas-ci il est également possible de supposer la présence de matrice résiduelle à la surface du verre, ce qui justifierait la valeur faible de la composante non dispersive.

Afin de confirmer ces différents résultats, des analyses infrarouges ont été effectuées.

II.2.5.2 Spectroscopie infrarouge en mode ATR

Dans les résultats qui suivent, les différents spectres infrarouges de chaque échantillon ont été superposés (figures 4.6 à 4.8). Les spectres correspondants aux dépôts des couches de PA12 en solution de 25 g/L et de 0,5 g/L sont aussi exposés à titre comparatif.

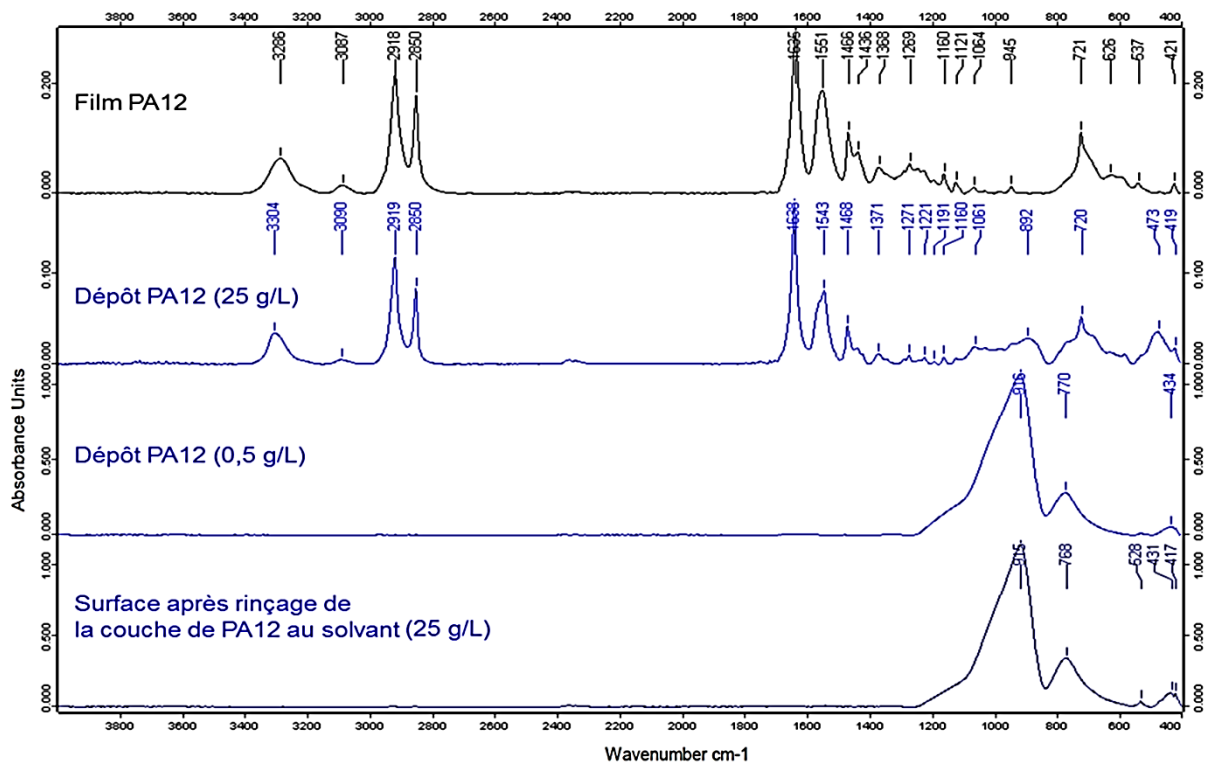


Figure 4.6: Comparaison des spectres IR (ATR) de différents dépôts sur une lame non traitée

L'allure des spectres du film PA12 et des dépôts à 25g/L sur les différentes lames sont similaires : les bandes caractéristiques dans les zones spectrales $1200 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ et $2700 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ attribuées aux sites réactifs de la matrice PA12 indiquent la présence des mêmes modes de vibrations et confirment ainsi la signature spectrale du polymère.

Une très légère différence est cependant observable au niveau de la zone spectrale $600 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ de chaque échantillon, zone correspondant aux modes de vibration définissant la cristallinité de la matrice. Il est possible que cette zone soit altérée par la bande caractéristique du verre, étant donné la faible épaisseur de la couche de PA12 déposée à la surface.

Dans le cas des spectres des dépôts à 0,5 g/L, seules les bandes d'absorption de la lame de verre dans la zone $700 - 950 \text{ cm}^{-1}$ sont détectées à de fortes intensités. La couche déposée

semble être indétectable à une épaisseur aussi faible, bien que les résultats exposés précédemment en termes d'énergies de surface confirment sa présence.

Les spectres IR des surfaces suite au rinçage par le mélange de solvant AF/DCM indiquent également la présence des bandes caractéristiques du verre. Les bandes d'absorption attribuées aux fonctions spécifiques des agents de couplage silanes sont indétectables, alors que les valeurs des énergies de surface calculées précédemment indiquent leur présence.

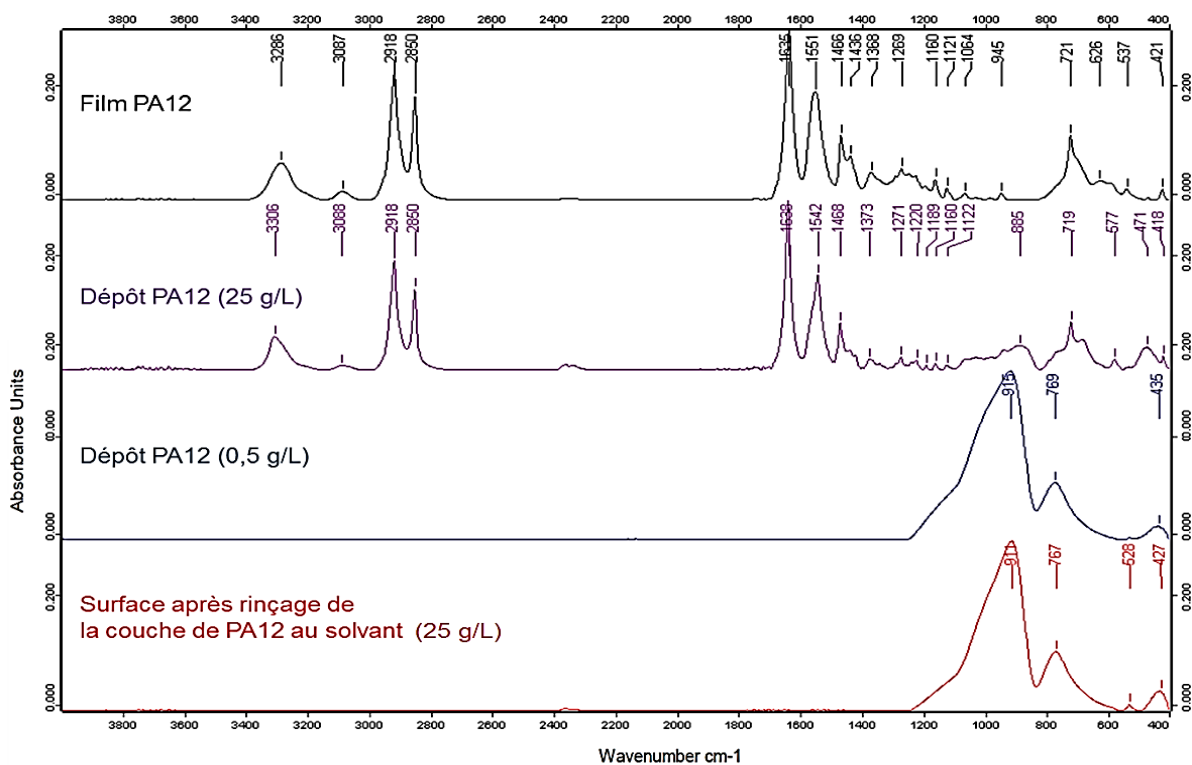


Figure 4.7: Comparaison des spectres IR (ATR) de différents dépôts sur une lame traitée à l'AMMO

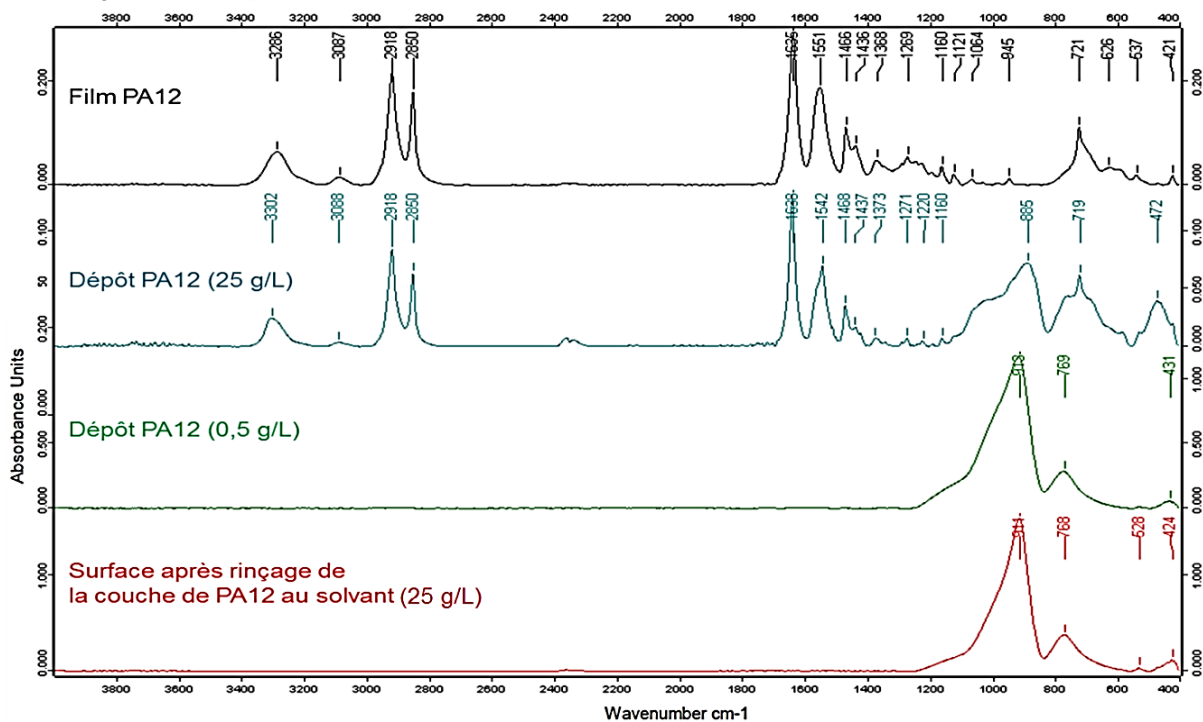


Figure 4.8: Superposition des spectres IR (ATR) de différents dépôts sur une lame traitée au GPS

Ces résultats indiquent manifestement que le mode ATR n'est pas adéquat pour détecter la présence des espèces chimiques à cette échelle. D'où le recours à une méthode plus sensible dans une partie ultérieure de ce chapitre : la spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS.

Des observations complémentaires au microscope à force atomique sont détaillées dans la suite afin de clarifier ces différents résultats.

II.2.5.3 Imagerie AFM

Des images AFM des surfaces des différents échantillons de lames de verre avant et après l'élimination du film PA12 (dépôts à 0,5 g /L) sont présentées sur les figures 4.9 à 4.11 :

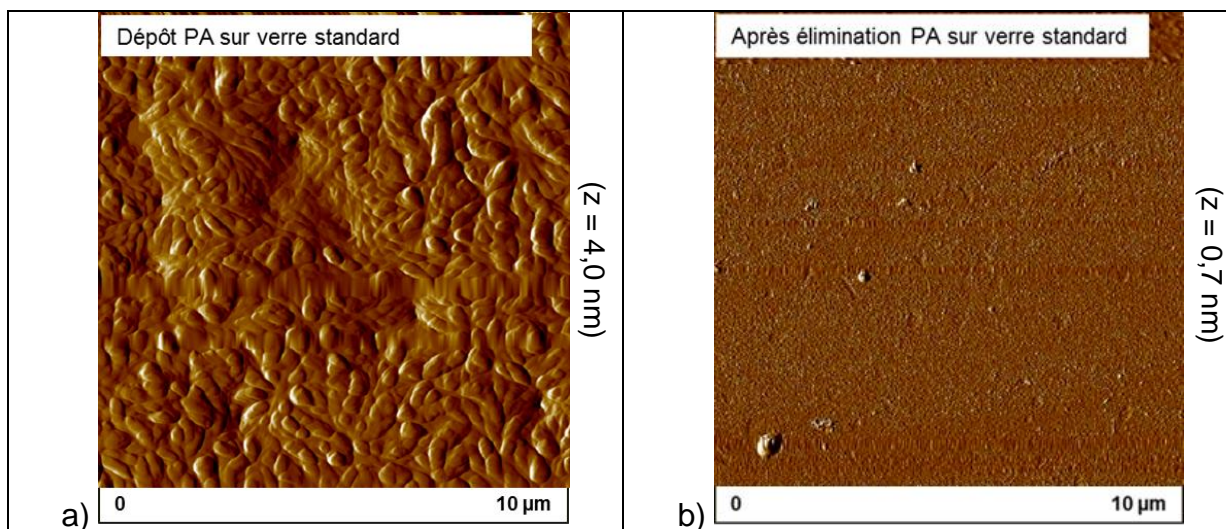


Figure 4.9: Lame de verre standard avant et après élimination du film PA12 (échelle = 10x10 µm²)

Les images correspondantes à la lame de verre sans traitement (figure 4.9) montrent l'absence de résidu de PA12 à la surface. La corrélation avec les résultats trouvés en mouillabilité indique la présence de pollutions de surface (poussière, traces de produits,...). La totalité de la couche de matrice est néanmoins éliminée grâce au rinçage au solvant.

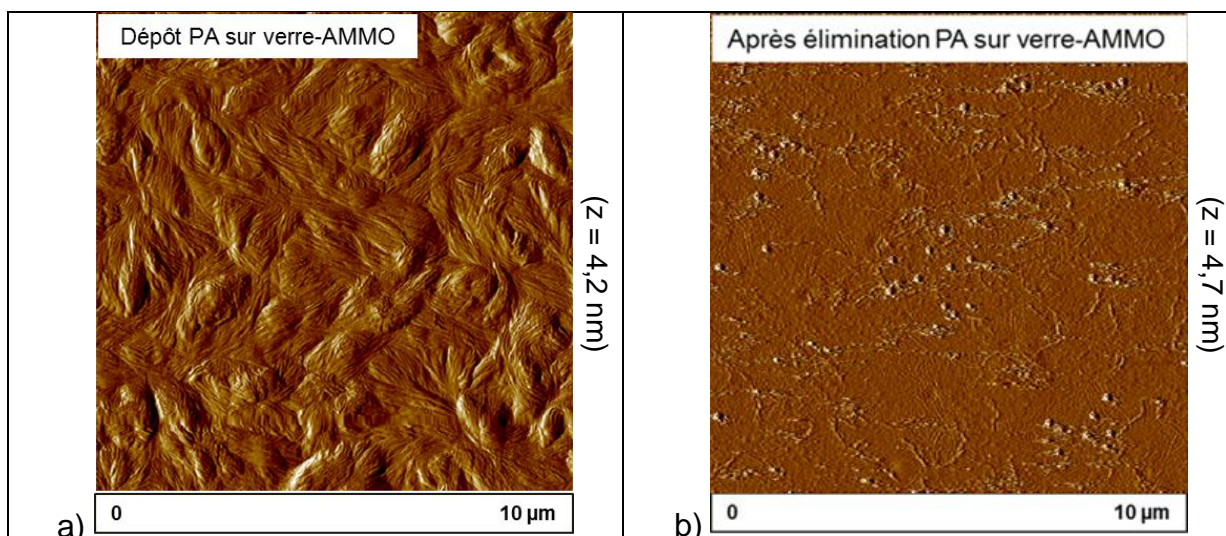


Figure 4.10: Lame de verre traitée à l'AMMO avant et après élimination du film PA12 (échelle = 10x10 µm²)

Dans le cas de l'échantillon traité AMMO (figure 4.10), une couche cristalline lamellaire et moins rugueuse est observable suite au rinçage au solvant : du polyamide résiduel est présent à la surface du verre sous forme d'une couche ultra mince. Cela peut être confirmé par la valeur de l'énergie de surface intermédiaire calculée précédemment (50 mJ/m^2).

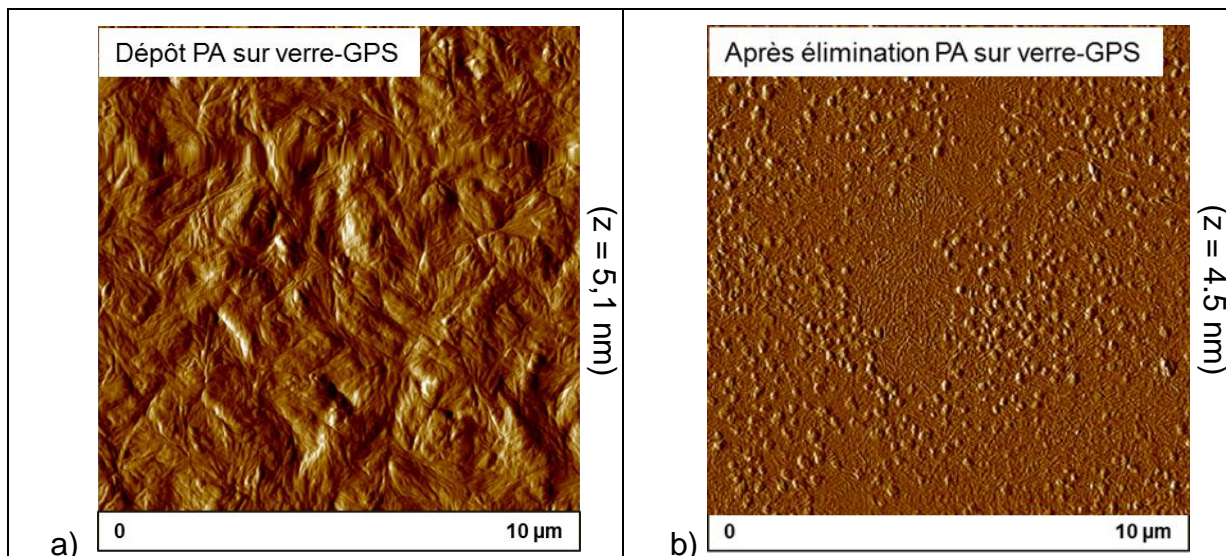


Figure 4.11: Lame de verre traitée au GPS avant et après élimination du film PA12 (échelle = $10 \times 10 \text{ } \mu\text{m}^2$)

Sur la figure 4.11-b correspondant à l'échantillon traité GPS, deux types de morphologies se distinguent : de petites particules sous forme d'îlots ordonnés (**Cf. Chapitre 3: Microscopie à force atomique**), et un résidu hétérogène de dépôt avec une structure lamellaire fine similaire à celle de la figure 4.11-a. Cette constatation confirme la valeur faible de la composante polaire trouvée précédemment (7 mJ/m^2) qui correspond à la présence simultanée de zones fonctionnalisées par l'agent de couplage et de zones où se trouve du polyamide résiduel.

Une différence morphologique est également observable entre les films PA12 de chaque échantillon (figures 4.9-a, 10-a et 11a) : la matrice cristallise différemment selon la surface sur laquelle elle est déposée. Ceci confirmerait les observations précédentes suite aux analyses infrarouges (zone spectrale $600 - 1100 \text{ cm}^{-1}$). Ce résultat sera détaillé ultérieurement au cours de ce chapitre.

Des analyses élémentaires et quantitatives par XPS sont réalisées sur les différentes surfaces traitées afin de vérifier les observations détaillées précédemment. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

II.2.5.4 Spectroscopie XPS

Des analyses par XPS ont été effectuées sur des échantillons de lames de verre traitées AMMO et GPS, ainsi que sur ces mêmes lames après élimination des couches minces de PA12 préalablement déposées.

Des spectres de survol sont obtenus (figure 4.12 + **Cf. Annexes** : Spectres de survol obtenus par spectroscopie XPS).

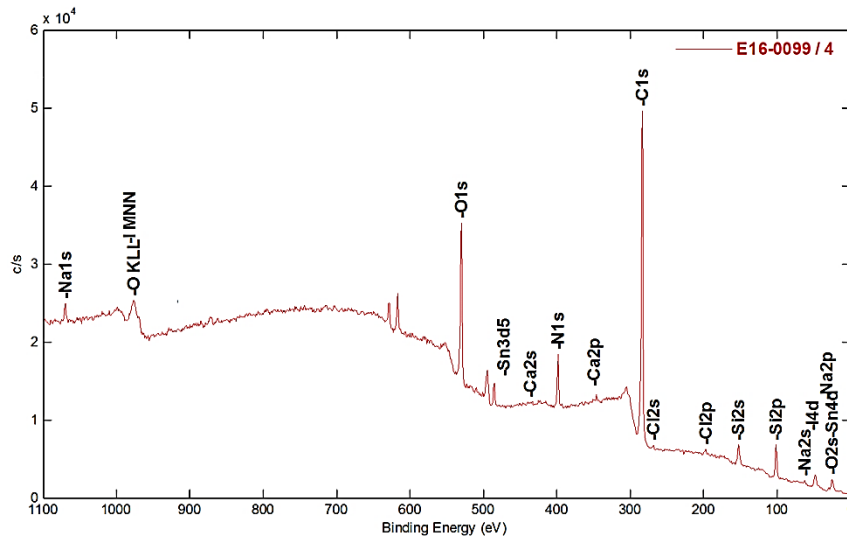


Figure 4.12 : Spectre de survol obtenu sur une surface traitée AMMO après élimination de la couche de PA12

Les compositions atomiques des surfaces analysées, obtenues à partir des différents éléments détectés repérés sur la figure 4.12, sont présentées dans le tableau 4.5 :

Échantillons	C	O	N	Si
Surface AMMO	59,8	19,9	8,3	9,9
Surface GPS	39,0	37,5	1,0	12,4
Surface AMMO après élimination du PA12	73,6	13,8	6,4	4,3
Surface GPS après élimination du PA12	45,6	33,4	2,4	13,6

Tableau 4.5 : Compositions atomiques des différentes surfaces analysées

Les résultats relatifs à la lame de verre fonctionnalisée AMMO indiquent la présence d'une quantité importante de silicium (9,9%) en plus de la présence de 8,3% d'azote à la surface traitée. Ce résultat indique le greffage d'une couche fine (<100 nm) de l'agent de couplage à la surface du verre.

De même, une quantité importante de silicium est détectée dans le cas de la lame traitée GPS (12,4%), en plus d'une quantité élevée d'oxygène (37,5%) représentatif de l'agent de couplage. Ce résultat indique également le greffage d'une couche fine (<100 nm) du silane GPS.

Dans le cas de la surface AMMO, les résultats d'analyses de l'échantillon après l'élimination de la couche mince de PA12, révèlent la présence de quantités plus importantes de l'élément carbone représentatif de l'adsorption irréversible (chimisorption) de la matrice PA 12. Il est possible de remarquer la diminution de la quantité de silicium indiquant la présence d'une couche relativement importante de polymère recouvrant la surface traitée.

Dans le cas de la surface GPS, les résultats d'analyses de l'échantillon après l'élimination de la couche mince de PA12, indiquent que les quantités d'éléments carbone, oxygène et azote sont relativement proches de celle de la surface GPS avant dépôt de PA, ce qui indique une accroche moins favorable de la matrice à cet agent de couplage.

Ces résultats montrent l'affinité élevée de la matrice PA12 par rapport à l'agent de couplage AMMO, ce qui permet de confirmer les différents résultats obtenus précédemment par spectroscopie infrarouge et microscopie AFM, mais également d'appuyer les différents résultats mécaniques de pelage et de clivage présentés dans le chapitre 3.

Trois des techniques d'analyse de surface utilisées sur les échantillons de lame de verre fonctionnalisée, c'est-à-dire la mesure des angles de contact, la microscopie AFM et la spectroscopie XPS, permettent de souligner la modification de surface survenue suite au dépôt de la couche mince de polyamide et son élimination. Bien que les résultats déterminés par ces techniques concordent et démontrent la présence de traces résiduelles de matrice « accrochée » à la surface du verre, peu d'informations peuvent être tirées des spectres infrarouges effectués en mode ATR. En effet, la sensibilité de ce mode n'est pas suffisante pour caractériser les couches ultra-minces.

Il a donc été question dans la suite d'avoir recours à une technique offrant une sensibilité accrue à de très faibles quantités de matières, et permettant la caractérisation des couches minces avec une résolution spectrale plus élevée, l'identification chimique des surfaces ainsi que la mise en évidence des interactions moléculaires : la spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS (Spectroscopie Infrarouge de Réflexion Absorption par Modulation de Polarisation). Cette technique ne peut être utilisée que sur des surfaces réfléchissantes (aluminium, acier, or, etc...), il a donc été nécessaire d'élaborer un substrat modèle sur lequel il est possible de greffer des entités à terminaisons compatibles avec les sites réactifs du polyamide, et qui permettrait de mieux appréhender les mécanismes d'interactions à l'interface.

III- Élaboration d'un substrat modèle

III.1 Présentation

Dans le but de clarifier les mécanismes interfaciaux se déroulant à l'échelle moléculaire et de cibler les interactions ayant lieu entre les sites réactifs des polyamides et des différents agents de couplage, des substrats modèles ont été élaborés. Ces substrats, principalement des substrats d'or dans le cadre de cette étude, ont été choisis pour leur caractère réfléchissant adapté à un bon nombre de techniques de caractérisation de surface [221], mais aussi connus pour leur aptitude à être greffés par des molécules ayant des groupements fonctionnels terminaux bien définis : les thiols [222-223]. L'avantage d'avoir recours à ce type de substrat se présente aussi dans le fait qu'il est possible d'obtenir des surfaces organisées, connues sous le nom de couches auto-assemblées (SAM : Self Assembled Monolayers) dont le contrôle chimique et physique est simplifié. Les couches auto-assemblées sont souvent utilisées pour la compréhension des phénomènes fondamentaux d'adhésion et de mouillage et présentent un rôle important dans la compréhension des mécanismes interfaciaux [223-225]. Elles sont constituées de molécules avec une fonction d'accroche, la tête, qui présente une affinité avec les substrats à fonctionnaliser, une fonction terminale qui définit les propriétés de la surface visée et une chaîne carbonée qui représente l'espaceur (figure 4.13).

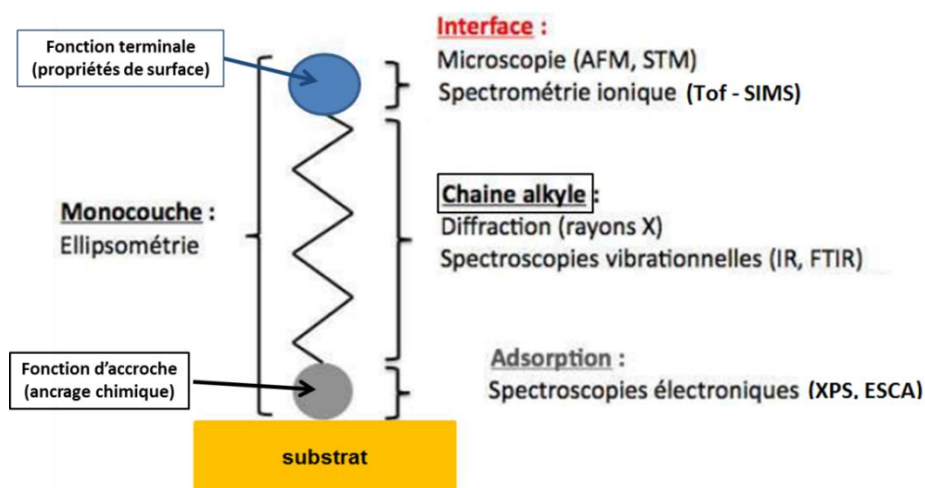


Figure 4.13: Schéma représentatif d'une molécule bifonctionnelle constitutive d'un substrat SAM et des techniques de caractérisation utilisées pour son étude [221]

Il existe un protocole simple pour préparer des couches auto-assemblées sur un substrat métallisé à l'or, qui consiste à immerger des échantillons métallisés et propres dans une solution de thiols dilués dans un solvant pendant une durée donnée à température ambiante. Tel le cas d'un greffage silane sur le verre (*Cf. Chapitre 2*), la qualité d'une surface SAM dépend de plusieurs facteurs (nature du solvant, concentration de la solution de greffage,

température, temps d'immersion, structure du thiol et longueur de la chaîne alkyle). Cependant, le recouvrement d'une surface métallique lors de l'opération de greffage se fait en quelques minutes, tandis que l'organisation des molécules greffées peut prendre plusieurs heures pour arriver à une densité de greffage optimale et thermodynamiquement stable.

Plusieurs techniques d'analyse expérimentales peuvent être utilisées pour caractériser les SAMs : angle de contact, ellipsométrie, spectroscopie de photoélectrons X (XPS), spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS), spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption (IRRAS) ou à modulation de polarisation (PM-IRRAS), microscopie à force atomique (AFM), etc... [221]

Chacune de ces techniques permet d'apporter une information différente sur la nature et les caractéristiques de la surface, et sont complémentaires entre elles (figure 4.13). L'épaisseur de la monocouche peut être estimée par des mesures ellipsométriques par exemple. La caractérisation de la structure et l'organisation des molécules à la surface se fait par des observations microscopiques AFM ou STM (microscope à effet tunnel) qui sont des techniques non destructives, contrairement à la spectrométrie de masse SIMS et les techniques spectroscopiques (ESCA, XPS) qui permettent cependant de fournir des informations concernant l'organisation des chaînes et des groupements terminaux. Les spectroscopies vibrationnelles (IR, PM-IRRAS) permettent quant à elles de renseigner l'orientation et la conformation des molécules, et entre autres, le taux de cristallinité en couche mince.

Au cours de ce chapitre, seules les techniques non destructives seront utilisées (angle de contact, AFM et spectroscopie infrarouge PM-IRRAS).

III.2 Greffage thiol

Deux thiols sont utilisés dans cette partie : le mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTS), pour la fixation de l'or sur le verre, et la cystéamine, pour l'étude des interactions avec la matrice polyamide (tableau 4.6).

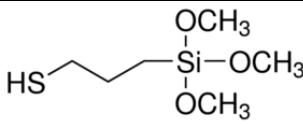
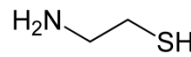
Thiol	Fournisseur	Formule chimique	Poids moléculaire (g/mol)	Structure chimique
(3-Mercaptopropyl) triméthoxysilane (95%)	Sigma-Aldrich (N°CAS4420-74-0)	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	196,34	
La cystéamine (2-aminoethanethiol)	Sigma-Aldrich (N°CAS 60-23-1)	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NS}$	77,15	

Tableau 4.6: Agents de couplage thiol

Le spectre infrarouge de la cystéamine est présenté sur la figure 4.14 pour simplifier les comparatifs dans la suite de l'étude. Les attributions spécifiques aux bandes d'absorption du thiol sont présentées dans le tableau 4.7.

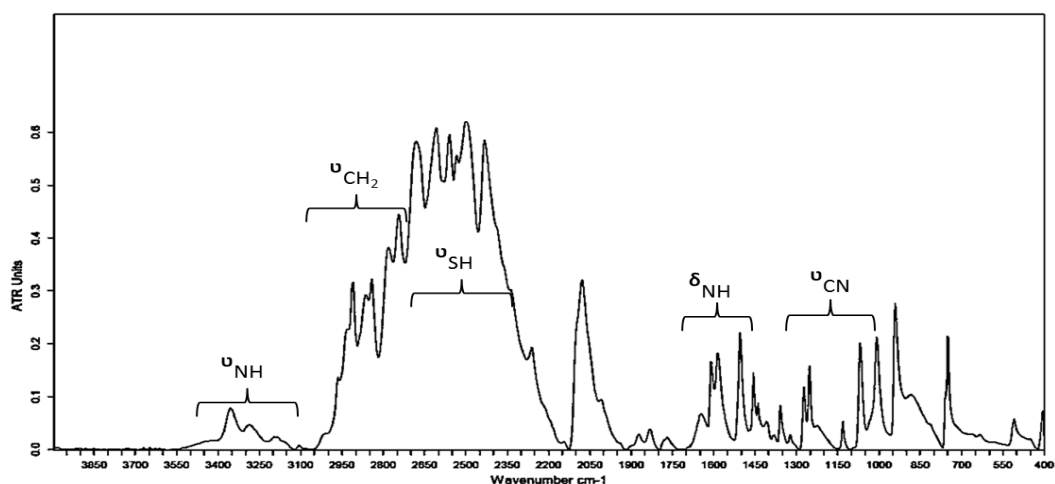


Figure 4.14: Spectre IR (ATR) de la cystéamine pure

Le protocole de préparation des surfaces et de greffage thiol a été décrit précédemment (**Cf. Chapitre 2**). Les échantillons sont préparés en 3 étapes principales :

- Greffage MPTS sur le verre (solution 2% wt. dans du toluène).
- Métallisation à l'or.
- Greffage du thiol cystéamine (solution 2% wt. dans de l'eau distillée).

Fréquence (cm ⁻¹)	Groupement	Assignation [179-180]
3354	NH	Élongation
2909	CH ₂	Élongation asymétrique
2862	CH ₂	Élongation symétrique
2431 – 2680	SH	Élongation SH
1585	NH ₂ (amide I / amide II)	Déformation NH
1321	CN	Élongation CN

Tableau 4.7: Bandes d'absorption caractéristiques du thiol cystéamine

Résultats et observation

L'efficacité du greffage peut-être contrôlée, tout d'abord qualitativement avec la disparition de l'odeur caractéristique du thiol, mais aussi grâce aux mesures de l'angle de contact de l'eau.

Les valeurs mesurées sont groupées dans le tableau 4.8, et permettant de comparer le substrat Au original et le substrat Au après le greffage de la cystéamine.

	Au	Au-NH ₂
θ (°) ±1	76	35

Tableau 4.8: Valeurs des angles de contact sur des substrats d'or

Dans la littérature, les valeurs d'angles de contact de l'eau mesurées sur des surfaces traitées avec des agents à fonctions amine sont situées entre 21 et 68° [226]. La valeur de 35° trouvée expérimentalement indique que le substrat d'or est bien fonctionnalisé avec le thiol amine.

Une fois le greffage thiol confirmé, des dépôts de couches minces de PA12 sont effectués par enduction centrifuge. Les mêmes étapes de recuit, élimination de la couche de matrice et rinçage par un mélange de solvants réalisées précédemment ont été effectuées.

Différentes analyses de surface ont été effectuées sur les échantillons après chaque étape. Les résultats sont détaillés dans les paragraphes suivants.

III.3 Caractérisations de surface

III.3.1 Spectroscopie infrarouge : Caractérisation en mode PM-IRRAS

Différents échantillons ont été analysés par spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS : les substrats dorés sans greffage et traité cystéamine, ces mêmes substrats après dépôt d'un film mince de polyamide 12, puis après l'élimination du film PA grâce au rinçage par le mélange solvant AF/DCM.

Les spectres sont présentés ci-après (figures 4.15 à 4.20) :

III.3.1.1 Substrat doré non greffé

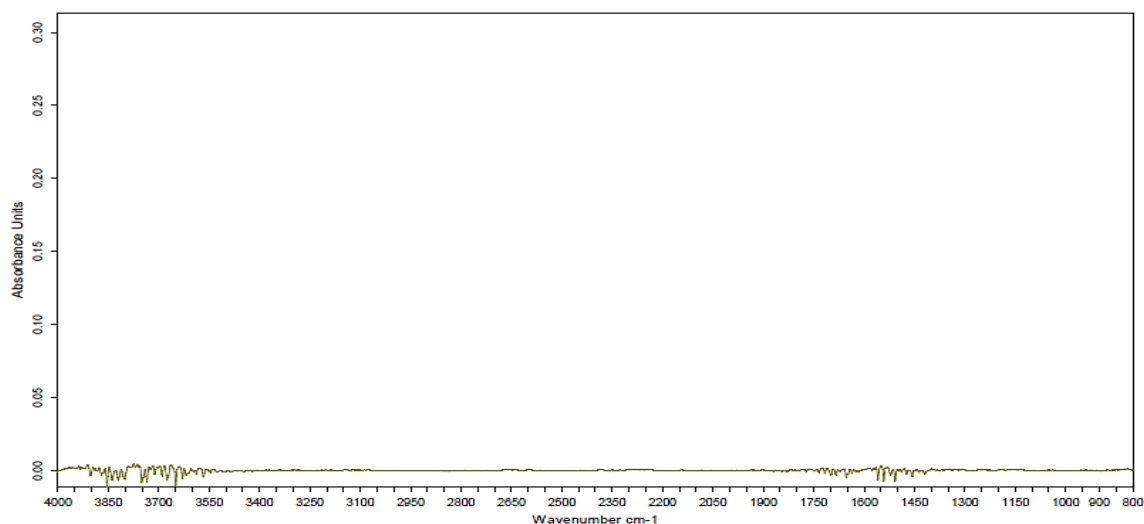


Figure 4.15: Spectre IR (PM-IRRAS) d'un substrat Au non traité

Le spectre infrarouge d'un substrat doré sans greffage, après la correction de ligne de base (figure 4.15), montre l'absence de bandes d'absorption, ce qui confirme la propreté de la surface à fonctionnaliser avec le thiol.

III.3.1.2 Substrat doré greffé au thiol cystéamine

Sur le spectre de la figure 4.16, représentatif d'un substrat doré greffé à la cystéamine, les bandes caractéristiques du thiol sont bien discernables et sont identifiables à celles apparaissant sur le spectres de la cystéamine pure (figure 4.14).

Grâce à la techniques utilisée, la couche mince de greffons est détectable.

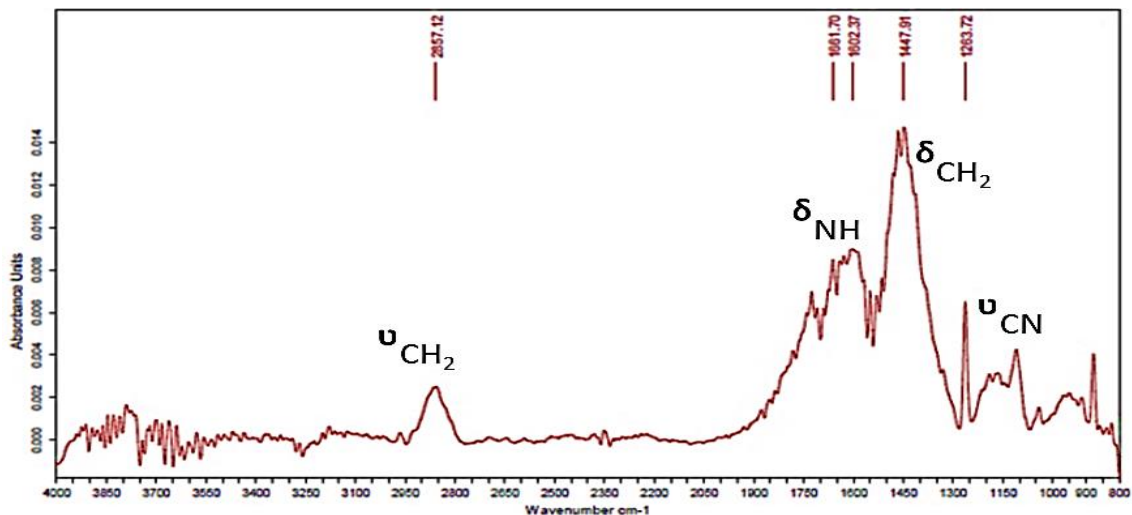


Figure 4.16: Spectre IR (PM-IRRAS) d'un substrat Au traité cystéamine

Les bandes d'absorption correspondant aux déformations de la liaison NH apparaissent dans la zone spectrale $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. Celles attribuées aux déformations des liaisons CH_2 sont situées vers 1450 cm^{-1} , tandis que les mouvements d'élongations des liaisons CN apparaissent dans la zone $1100 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Vers 2857 cm^{-1} , les bandes d'élongation des liaisons CH_2 de la chaîne carbonée du thiol sont observées.

L'intensité de ces bandes est cependant très faible, mais suffisante pour démontrer que le greffage est bien effectif.

III.3.1.3 Dépôt de la couche mince de polyamide 12 sur les différents substrats

Tout d'abord, une superposition comparative avec normalisation des bandes du spectre infrarouge du film PA12, en mode ATR, et du spectre d'un dépôt de PA12 sur un substrat doré non traité, en mode PM-IRRAS, a été effectuée (figure 4.17).

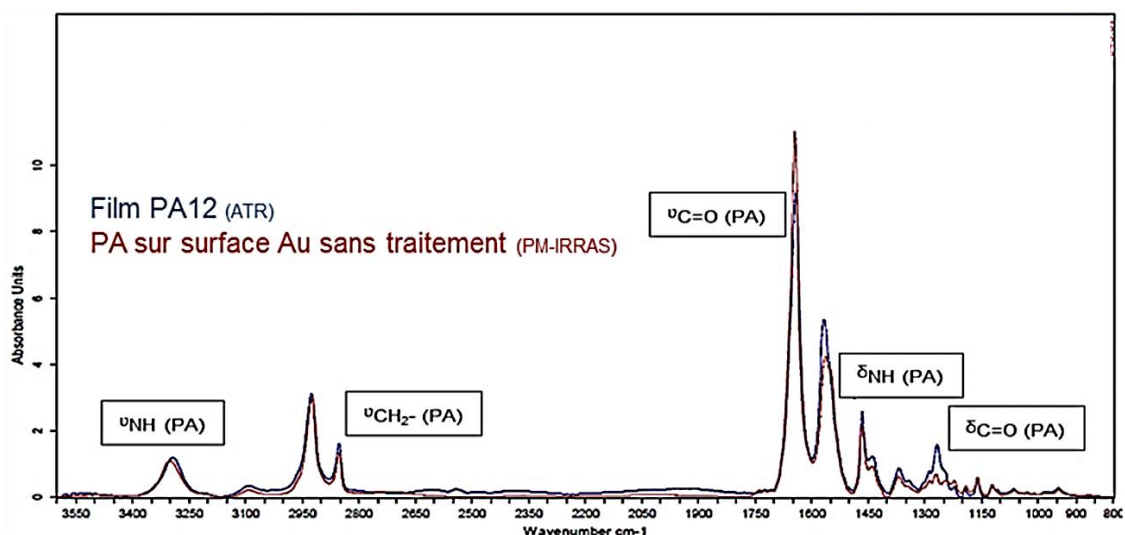


Figure 4.17: Superposition des spectres IR d'un film PA12 (ATR) et du dépôt d'une couche de PA12 solubilisé sur une lame de verre non traitée (PM-IRRAS)

Dans le cas présent, le dépôt de la couche de PA12 s'est fait à partir d'une solution concentrée à 0,5 g/L. L'analyse d'une couche mince à cette concentration n'a pas été possible en mode ATR, mais est facilement obtenue en mode PM-IRRAS.

Il est possible de constater sur la figure 4.17 que les différentes bandes d'absorption de la matrice PA12 apparaissent aux mêmes nombres d'onde pour les deux échantillons analysés. Ainsi, les spectres obtenus sur des couches minces en mode PM-IRRAS sont similaires à ce qu'il est possible d'obtenir à l'état massif en mode ATR.

Sur la figure 4.18, deux spectres ont été superposés pour simplifier les comparaisons : le dépôt de la couche mince de PA12 sur un substrat doré sans traitement et le dépôt de la couche mince de PA12 sur un substrat doré après le greffage de la cystéamine.

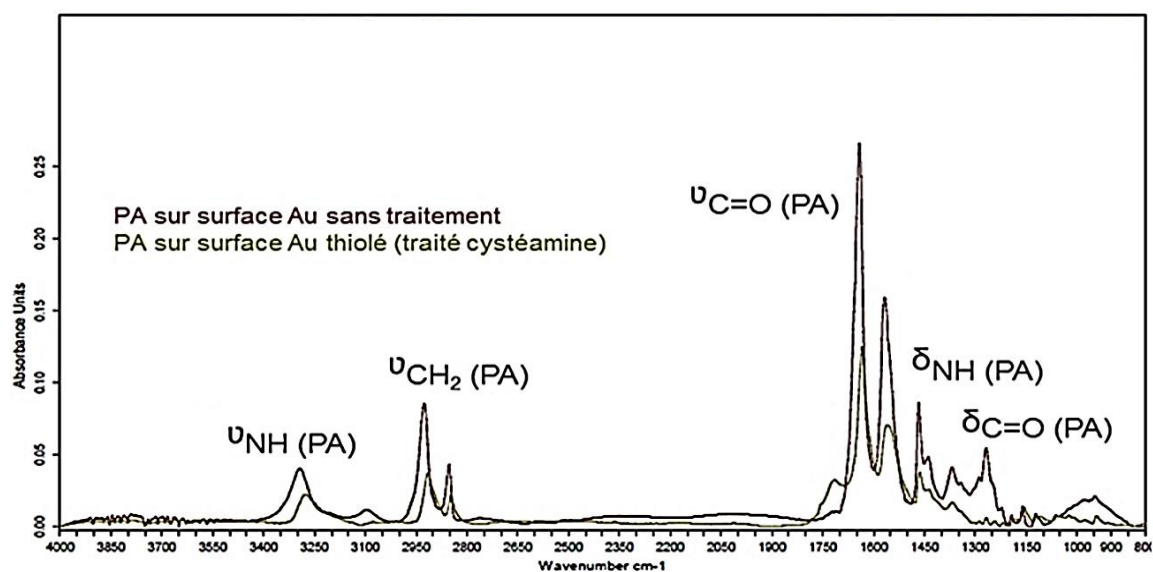


Figure 4.18: Superposition de spectres IR (PM-IRRAS) de dépôts de PA12 sur verre/Au non traité et traité cystéamine

Les différentes attributions des bandes d'absorption sont détaillées dans le tableau 4.9.

Fréquence (cm ⁻¹)		Groupement	Assignation ^[179-180]
PA12 sur surface non traitée	PA12 sur surface traitée cystéamine		
3293	3274	NH	Élongation
3094	-	NH	Élongation
2925	2915	CH ₂	Élongation asymétrique
2852	2847	CH ₂	Élongation symétrique
1642	1634	NCO/CO (amide I)	Déformation N-C=O Élongation C=O
1567	1558	NH ₂ (amide I / amide II)	Déformation NH Élongation CN
1466	1464	CH ₂ / NH	Déformation Déformation NH amide
1368	1367	CO / CH ₂	Déformation
1268	-	Amide III	Déformation
1160	1156	CCH	Déformation symétrique

Tableau 4.9: Bandes d'absorption caractéristiques du film PA12 sur chaque surface

Plusieurs observations sont effectuées suite à cette comparaison entre le dépôt de film mince sur un substrat non traité et un substrat thiolé : tout d'abord un décalage des bandes d'absorption des mouvements d'élongation de la liaison NH de (-19) cm⁻¹ et la disparition de la bande attribuée au mouvement d'élongation de la liaison CH du spectre du dépôt sur le substrat greffé. Ce décalage peut être attribué à une éventuelle interaction avec le thiol. Ceci est confirmé par le décalage de bandes d'absorption des modes déformation δ(NH) dans la zone spectrale 1500 – 1700 cm⁻¹. Par ailleurs, des décalages des modes d'élongations symétriques et asymétriques des liaisons CH₂ du même dépôt, ainsi que des bandes attribuées aux mouvements d'élongation ν(CH₂) sont également observés. Ceux-ci peuvent être induits par des interactions spécifiques amide-thiol ayant pour conséquence une modification de l'organisation et de l'orientation des chaînes polyamides. Enfin, une bande d'absorption apparaît vers 1640 – 1740 cm⁻¹ du spectre du dépôt sur le substrat greffé qui suggère la présence de certaines interactions (apparition de liaisons imine C=N).

Les bandes d'absorption de la zone cristalline (1200 – 1400 cm⁻¹) ne subissent pas de décalage mais leurs intensités varient : les mouvements de déformation des groupements carbonyles δ(C=O) et des liaisons δ(CH₂) et δ(NH) amide ont considérablement diminuées, ce qui implique une modification de la cristallinité de la couche de PA12 suite à son interaction avec le thiol greffé sur le substrat d'or.

Ces premières observations du comportement de la matrice vis-à-vis d'un substrat greffé ou non par un thiol fonctionnalisé indiquent que des interactions ont bien eu lieu au niveau de

l'interface, démontrées par les différences observées sur les spectres obtenus par PM-IRRAS.

Dans la suite, les différents échantillons sur lesquels ont été déposées les couches minces de PA12 ont subi un rinçage au solvant AF/DCM afin d'éliminer la couche de polymère. Des analyses sont effectuées pour mettre en avant les interactions entre la matrice et le substrat.

Sur la figure 4.19 les spectres d'un dépôt de couche mince de PA12 sur un substrat doré sans greffage ont été superposés, avant et après rinçage au solvant.

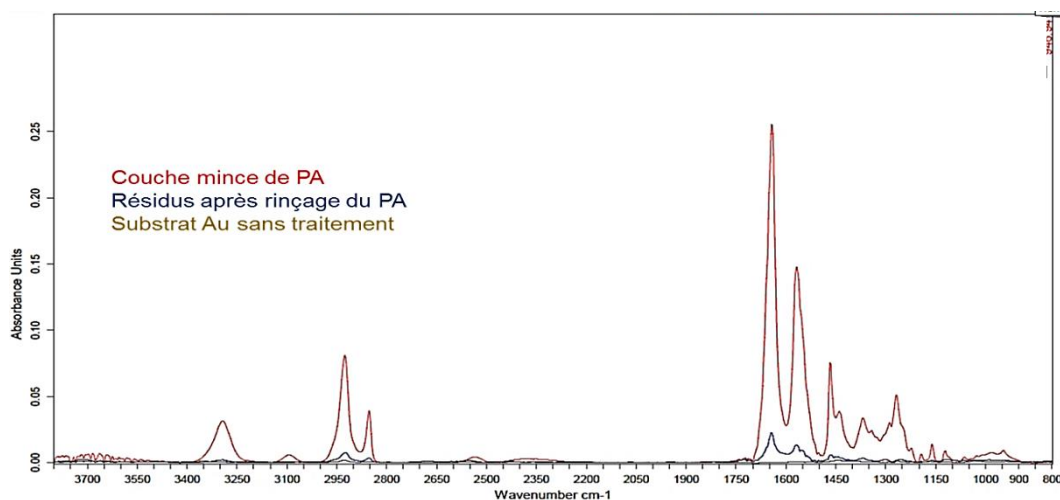


Figure 4.19: Superposition de spectres IR (PM-IRRAS) des différentes surfaces (sans traitement)

Les différentes attributions des bandes d'absorption sont classées dans le tableau 4.10 :

Fréquence (cm ⁻¹)			Groupement	Assignment [179-180]
PA12	Substrat Au	Surface rincée		
3299	-	3293	NH	Élongation
3090	-	-	NH	Élongation
2925	-	2923	CH ₂	Élongation asymétrique
2854	-	2852	CH ₂	Élongation symétrique
1644	-	1643	NCO/CO (amide I)	Élongation
1566	-	1553	NH ₂ (amide I / amide II)	Déformation NH amide
1467	-	1466	CH ₂ / NH	Déformation Déformation NH amide
1369	-	1367	CO / CH ₂	Déformation
1272	-	1266	Amide III	Déformation
1161	-	1160	CCH	Déformation symétrique

Tableau 4.10: Bandes d'absorption caractéristiques de chaque surface

Ces résultats montrent que, suite au rinçage du polyamide à la surface du substrat doré sans traitement, les bandes d'absorption propres à la matrice apparaissent sur le spectre IR, mais les intensités sont très faibles (10 fois moins importantes), ce qui indique l'élimination de la quasi-totalité de la couche polyamide de la surface non greffée. Une différence peut cependant être discernée dans la zone cristalline du polymère (1100 – 1400 cm^{-1}), mais les intensités des bandes étant très faibles, il est difficile de tirer une conclusion sur la base exclusive de ces analyses infrarouge. Le résidu très limité de la matrice est une conséquence de la réactivité modérée mais non nulle du substrat doré avec les groupements amine du PA12 [227]. Il est cependant important de souligner que cette réactivité de l'or avec les amines n'a pas de conséquences lors des greffages thiol-amine, étant donné que, si une réaction du substrat doré a lieu avec la terminaison amine du thiol utilisé, une partie de l'or se désagrègerait [227].

Sur la figure 4.20, les spectres d'un dépôt de couche mince de PA12 sur un substrat doré avec un greffage cystéamine ont été superposés, avant et après rinçage au solvant.

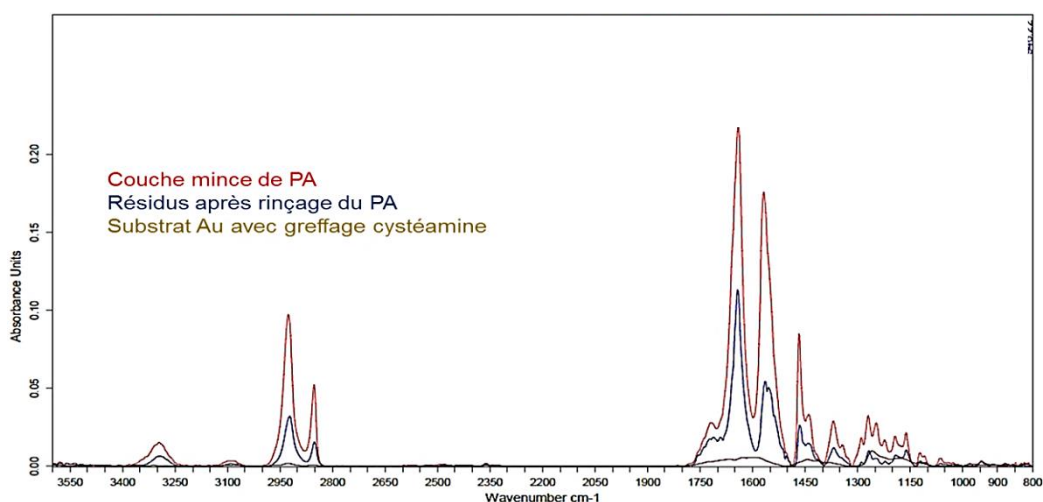


Figure 4.20: Superposition de spectres IR (PM-IRRAS) des différentes surfaces (traitement cystéamine)

Les différentes attributions des bandes d'absorption sont classées dans le tableau 4.11.

Contrairement au cas du substrat non greffé, la couche de PA12 sur un substrat fonctionnalisé thiol-amine subsiste d'une façon plus claire : il est possible de constater que toutes les bandes d'absorption du polyamide 12 sont détectées, certes à des intensités moins importantes, mais sans modifications significatives au niveau des nombres d'onde.

Fréquence (cm ⁻¹)			Groupement	Assignment ^[179-180]
PA12	Substrat greffé Cystéamine	Surface rincée		
3295	-	3290	NH	Élongation
3092	3082	3090	NH	Élongation
2925	2927	2922	CH ₂	Élongation asymétrique
2852	2854	2851	CH ₂	Élongation symétrique
-	1665	-	NH	Déformation
1642	-	1640	Amide I	Élongation
1568	-	1554/1563	NH ₂ (amide I / amide II)	Déformation NH amide
1466	1442	1464	CH ₂ / NH	Déformation Déformation NH amide
1369	-	1367	CO / CH ₂	Déformation
1269	-	1267	Amide III	Déformation
-	1257	-	CN	Élongation
1161	1182	1160	CCH	Déformation symétrique

Tableau 4.11: Bandes d'absorption caractéristiques de chaque surface

Le résidu de PA12 sur le substrat greffé suite au rinçage au solvant présente la couche résiduelle « chimisorbée » à la surface traitée, ce qui équivaut à dire que le rinçage au solvant a permis d'éliminer toutes les espèces n'ayant pas réagi avec la cystéamine. Ainsi l'accroche du PA12 à la surface du substrat traité suppose une forte interaction entre la matrice et les terminaisons amine du thiol greffé. En effet, dans la zone spectrale 1640 – 1740 cm⁻¹ où se manifestent des bandes supplémentaires ne se trouvant pas sur le spectre d'un film polyamide sur un substrat non traité (figure 4.19), un épaulement est constaté vers 1680 – 1690 cm⁻¹ (figure 4.20). Cet épaulement peut être attribué aux modes de vibration d'élongation des doubles liaisons C=N (imine). On peut supposer que la réaction qui se déroule à l'interface est la suivante :

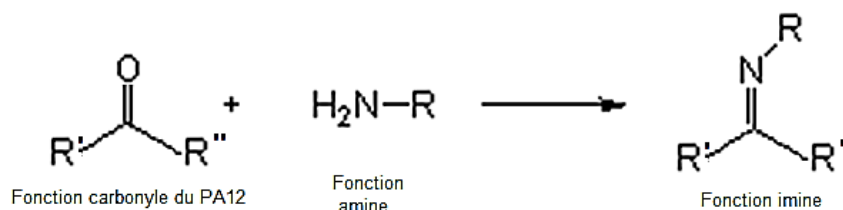


Figure 4.21 : Réaction de formation de la fonction imine

Cet épaulement peut donc être une preuve d'une liaison covalente entre la matrice et le thiol greffé, ce qui pourrait être vérifié par des analyses XPS.

Un dédoublement de la bande d'absorption attribuée au mouvement de déformation $\delta(\text{NH})$ amide est également constaté dans la zone spectrale 1550 – 1570 cm⁻¹ du spectre correspondant au résidu du PA12 sur le substrat traité, dédoublement lié à une éventuelle interaction entre les bandes de déformation amide du PA12 et les contributions des

mouvements de déformation NH du thiol greffé (Cf. figure 4.14 : $1447 - 1661 \text{ cm}^{-1}$) qui traduit la présence de liaisons H et par conséquent d'interactions fortes entre la matrice et le thiol greffé.

Ces analyses en spectroscopie infrarouge ont été appuyées et complétées par des analyses topographiques réalisées par microscopie à force atomique (AFM) dont les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

III.3.2 Microscopie à force atomique AFM

Les différentes images permettant la visualisation de la morphologie des dépôts et des résidus de PA12 ont été obtenues.

III.3.2.1 Substrat non greffé

Sur les images topographiques suivantes (figure 4.22), la différence de morphologie est discernable.

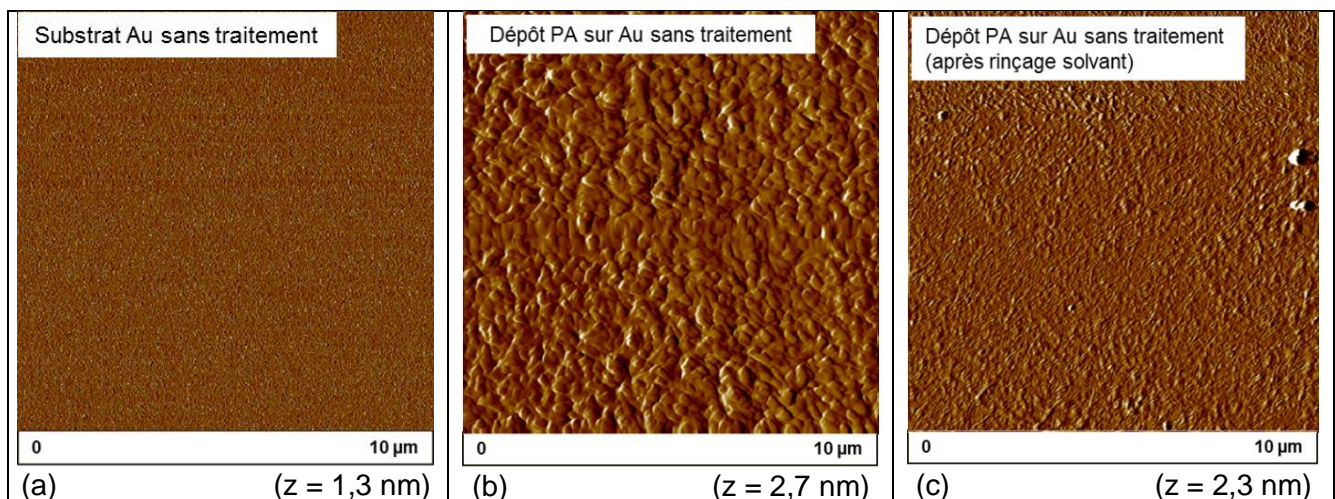


Figure 4.22: Images AFM des différentes surfaces : (a) substrat doré sans greffage, (b) dépôt de couche mince de PA12, (c) PA12 résiduel après rinçage au solvant (échelle = $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

L'image AFM du substrat doré sans greffage présente une surface homogène sans défauts (figure 4.22-a). La couche mince de PA12 illustrée sur la figure 4.22-b se présente sous forme de domaines cristallins de $0,4 \mu\text{m}$ de diamètre, organisés d'une façon homogène également, qui ne sont plus présents après le rinçage au solvant (figure 4.22-c). La morphologie de surface sur cette dernière image suggère plutôt une structure en agrégats, conséquence de l'interaction modérée de la matrice avec le substrat doré.

Ces différentes observations concordent avec les résultats de spectroscopie infrarouge présentés précédemment : les morphologies de surfaces observées sur les images AFM justifient les faibles intensités des signaux PM-IRRAS.

III.3.2.2 Substrat greffé à la cystéamine

Les images AFM suivantes (figure 4.23) constituent un comparatif entre les états de surface d'un substrat greffé sur lequel a été tout d'abord déposé le film de PA12 puis éliminé par le mélange de solvants AF/DCM.

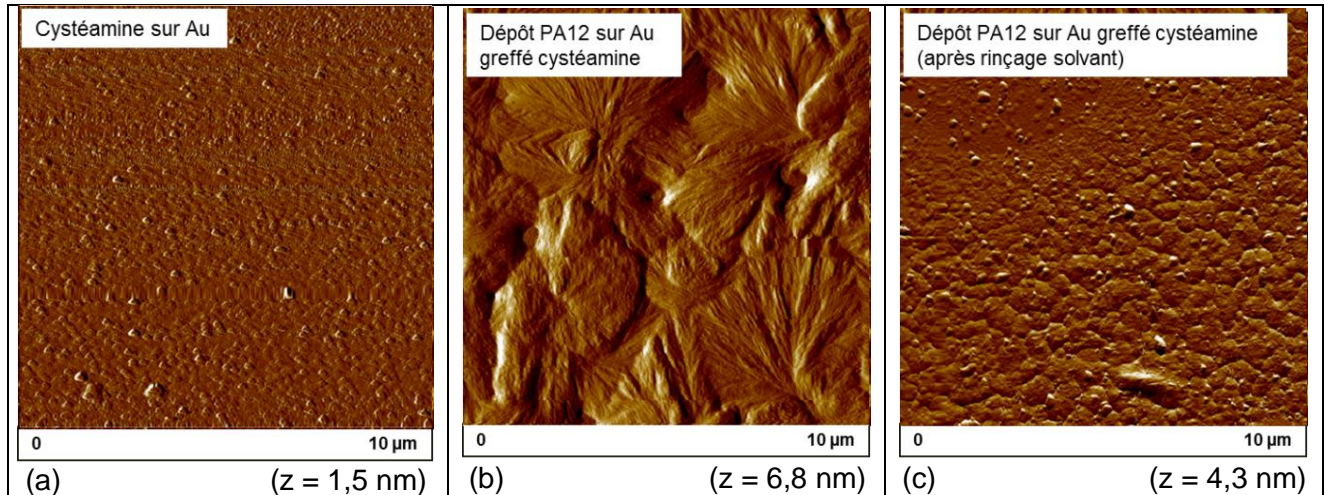


Figure 4.23: Images AFM des différentes surfaces : (a) substrat doré avec greffage cystéamine, (b) dépôt de couche mince de PA12, (c) PA12 résiduel après rinçage au solvant (échelle = $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

Il est possible d'observer sur la figure 4.23-a l'organisation homogène du thiol en îlots. Cette morphologie de surface (îlots de $0,25 \mu\text{m}$ de diamètre environ), différente de celle observée sur un substrat non greffé (figure 4.22-a) justifie le greffage effectif de la cystéamine à la surface d'or.

Le dépôt de PA12 sur le substrat fonctionnalisé au thiol apparaît sous forme de sphérolites ayant évolué progressivement à la surface (figure 4.23-b) de diamètres variant entre 4 et $6 \mu\text{m}$. Les lamelles constitutives des sphérolites sont orientées perpendiculairement au plan de la surface.

Suite au rinçage au solvant, le PA12 se présente sous forme de sphérolites également (figure 23.4-c), mais de tailles considérablement inférieures au cas précédent, d'un micromètre de diamètre environ, apparaissant plus singulièrement sous forme d'îlots laissant entrevoir l'organisation du thiol à la surface du substrat d'or.

Ces différentes observations semblent indiquer que la morphologie cristalline à l'interface est différente de celle observée dans l'épaisseur de la couche.

Les différents résultats discutés précédemment soulignent l'influence des interactions interfaciales sur la cristallinité de la matrice PA12 sous forme de couche mince. Cet aspect de l'étude des mécanismes interfaciaux est détaillé plus loin dans ce chapitre.

III.3.3 Spectroscopie XPS

Des analyses par XPS ont été effectuées sur les substrats d'or traités cystéamine avant dépôt de la couche mince de PA12 et après son élimination. Des spectres de survol sont obtenus (*Cf. Annexes : Spectres de survol obtenus par spectroscopie XPS*). Les compositions atomiques des surfaces analysées sont représentées dans le tableau 4.12 :

Échantillons	C	O	N	Au
Substrat d'or greffé cystéamine	50,2	12,4	2,9	29,5
Substrat d'or greffé cystéamine après élimination du PA12	76,6	13,9	5,0	0,5

Tableau 4.12 : Compositions atomiques des différentes surfaces analysées

Les résultats obtenus suite à ces analyses montrent que dans le cas d'un substrat d'or greffé cystéamine, la couche de thiol représentée par les éléments carbone et azote laisse entrevoir une quantité importante d'or (29,5%) indiquant le greffage d'une monocouche de cystéamine à la surface métallisée.

Après le dépôt et l'élimination de la couche mince de PA12, il est possible de remarquer une quantité plus élevée des éléments carbone, oxygène et azote, représentatifs des résidus de polymère à la surface, et une diminution significative de l'élément or, indiquant la présence d'une couche polymère recouvrant la surface fonctionnalisée. Ce résultat est une preuve de la chimisorption du PA12 à la surface fonctionnalisée thiol-amine, ce qui rejoint les différents résultats obtenus précédemment par analyses infrarouges et microscopiques.

D'autre part, la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus précédemment sur des lames de verre fonctionnalisées (tableau 4.13) indique des similitudes au niveau de la composition atomique des surfaces greffées AMMO et cystéamine après l'élimination de la couche mince de PA12.

Échantillons	C	O	N
Surface AMMO après élimination du PA12	73,6	13,8	6,4
Substrat d'or greffé cystéamine après élimination du PA12	76,6	13,9	5,0

Tableau 4.13 : Compositions atomiques des surfaces greffées AMMO et cystéamine après l'élimination de la couche mince de PA12

Les mêmes compositions élémentaires sont relevées pour les deux échantillons, ce qui confirme l'accroche de la matrice PA12 à la fonction amine présente sur les surfaces fonctionnalisées.

Afin de compléter ces résultats, la détermination des valeurs des énergies de liaison entre les différents éléments détectés est nécessaire afin de confirmer l'hypothèse avancée précédemment de la présence de liaisons « imine » covalentes entre le PA12 et la fonction amine du traitement de surface.

IV- Influence du greffage sur la morphologie de surface, la cristallinité du polyamide et les interactions interfaciales

Dans cette troisième partie du chapitre, il s'agit tout d'abord d'étudier l'impact de la nature chimique de la surface sur la cristallinité de la matrice déposée en couche mince (modèle de lames de verre), et par la suite d'étudier l'impact de la variation du temps de greffage dans le cas particulier de l'agent de couplage AMMO.

La variation du temps de greffage sera également développée dans le cas du greffage thiol sur substrat modèle. Grâce aux différents résultats obtenus, il sera possible d'établir d'éventuelles corrélations entre ces différents systèmes, ce qui permettra de définir plus explicitement l'influence de la chimie de la surface sur la cristallinité de la matrice polyamide 12, et par conséquent de mieux clarifier les phénomènes se déroulant au niveau de l'interface.

Les dépôts de PA12 sont faits à partir de solutions à 0,5 g/L de polymère dans un mélange de solvants AF/DCM.

IV.1 Rappel: Modèle macroscopique de la lame de verre: influence de la nature du greffage

Quelques résultats préalablement présentés dans les parties précédentes seront à nouveau exploités afin de mettre en évidence le rôle de la chimie de la surface sur le comportement cristallin du polyamide 12. Trois surfaces principales sont considérées : une lame de verre standard (sans traitement de surface), une lame de verre greffée par l'agent de couplage AMMO et une lame de verre greffée par l'agent de couplage GPS.

Les résultats microscopiques sont les seuls présentés dans la suite, dans la mesure où les analyses spectroscopiques ne sont pas exploitables à cette échelle, le mode ATR ne possédant pas une résolution suffisante (**Cf. II.2.5.2**), et le mode PM-IRRAS n'étant pas applicable au système lame de verre.

Des images AFM sont présentées dans la suite, illustrant la morphologie du PA12 avant et après rinçage au solvant sur les différentes surfaces. L'évolution de la cristallinité du polyamide sur chaque surface est ensuite exposée à travers des clichés microscopiques issus de séquences filmées grâce au microscope optique *Olympus BX51*.

IV.1.1 Impact de la nature de la surface sur la cristallinité du PA12

IV.1.1.1 Observation de la morphologie du dépôt par AFM

Les images AFM suivantes (figures 4.24 à 4.26) illustrent la morphologie de la couche mince du polyamide 12 sur différentes surfaces.

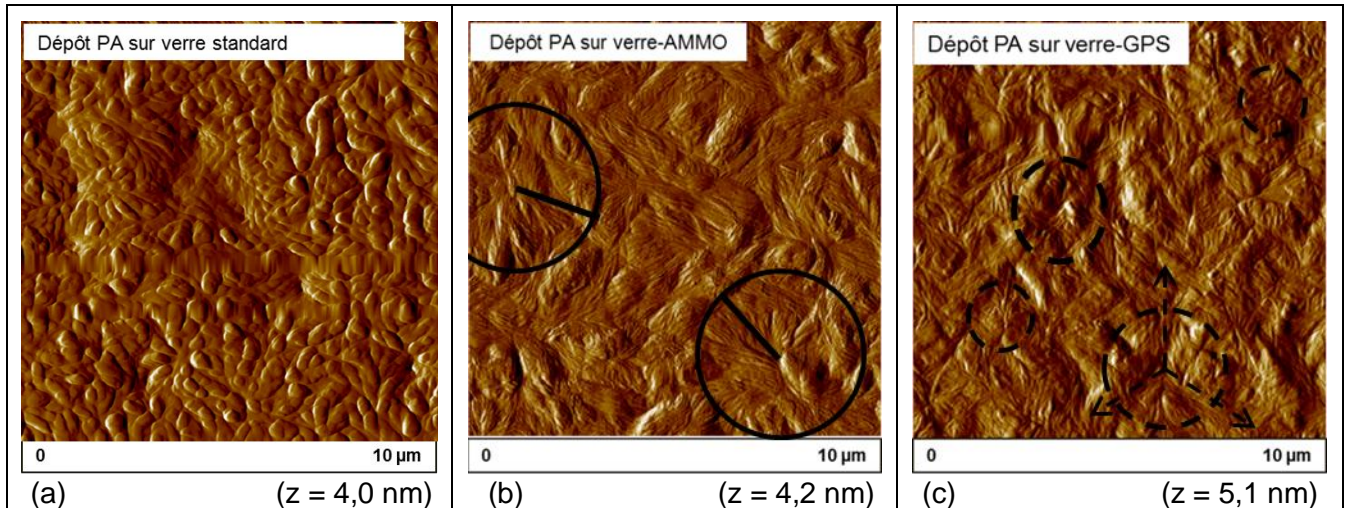


Figure 4.24: Images AFM des différentes surfaces PA12 en couche mince de PA12: (a) lame de verre non traitée, (b) lame de verre traitée AMMO, (c) lame de verre traitée GPS (échelle = $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

Il est possible de constater que sur une lame de verre non traitée, la structure du PA12 n'est pas homogène. La figure 4.24-a montre la présence d'îlots de tailles et de rugosités différentes indiquant une structuration imparfaite de la couche polymère.

La morphologie cristalline du PA12 est plus nette sur les surfaces traitées : la couche de PA12 déposée sur une surface de verre traitée AMMO cristallise sous forme de sphérolites hétérogènes de $4 \mu\text{m}$ de diamètre (figure 4.24-b). Sur une surface de verre traitée GPS, le PA12 cristallise également sous forme de sphérolites hétérogènes, de tailles moins importantes ($2,5 \mu\text{m}$) que celles observées dans le cas d'une surface AMMO, et aussi plus difficilement discernables (figure 4.24-c).

Cette réduction de la taille des sphérolites semble dépendre directement de la densité de greffage et de la distribution des greffons de chaque agent de couplage à la surface du verre. Par conséquent, une concordance avec la nature de la surface traitée est suggérée. En effet, comme il est possible de le constater sur les images de la figure 4.25, les surfaces des lames de verre non traitée et traitées par les agents de couplage AMMO et GPS présentent des morphologies différentes.

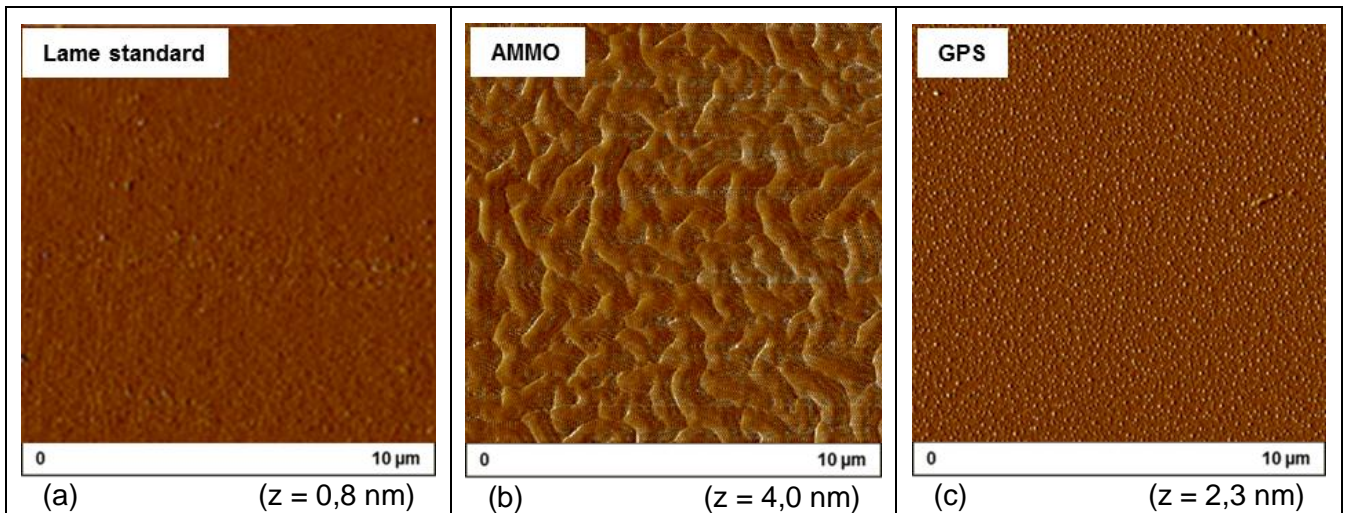


Figure 4.25: Images AFM des différentes surfaces de lames de verre: (a) sans traitement, (b) traitement AMMO, (c) traitement GPS (échelle = 10x10µm²)

L'organisation de l'agent de couplage AMMO sous forme de domaines structurés (vermiculaires) à la surface du verre est clairement observée. L'hypothèse suivante peut être avancée : ces domaines peuvent constituer des sites de nucléation ordonnés pour la matrice PA12, ce qui explique sa cristallisation homogène laissant entrevoir la structure d'origine de la surface sur laquelle le film mince a été déposé.

Dans le cas de l'agent de couplage GPS, l'organisation des greffons se fait également d'une manière homogène, mais plutôt sous forme d'îlots d'une centaine de nanomètres de diamètre. La taille réduite de ces domaines peut expliquer le fait que la couche de PA12 cristallise sous forme de sphérolites de diamètres plus réduits que sur une surface AMMO, étant donné la plus grande proximité des sites de nucléation sur une surface GPS.

Sur les images suivantes (figure 4.26), les surfaces ont été rincées au mélange de solvant AF/DCM dans le but d'éliminer la couche de PA12:

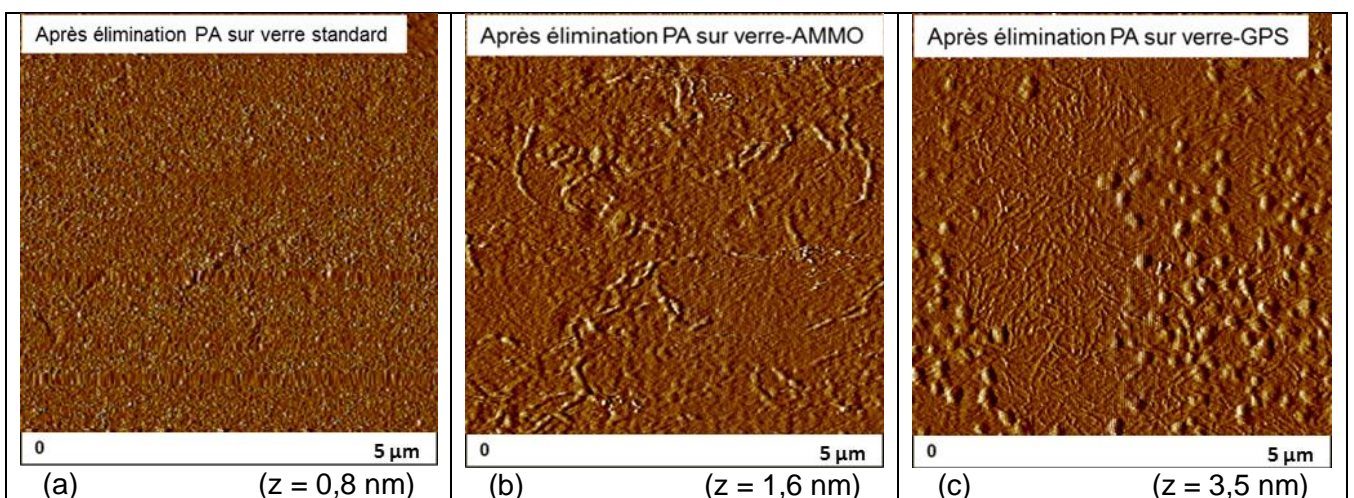


Figure 4.26: Images AFM des différentes surfaces après élimination de la couche de PA12: (a) lame de verre non traitée, (b) lame de verre traitée AMMO, (c) lame de verre traitée GPS (échelle = 5x5µm²)

Sur une lame de verre non traitée (figure 4.26-a), aucun résidu de PA12 n'est observé, ce qui indique une élimination quasi-totale du dépôt suite au rinçage au solvant.

Sur la lame traitée AMMO, le résidu apparaît sous une forme totalement différente de la structure sphérolitique remarquée auparavant. Une couche lamellaire est observée (figure 4.26-b), délimitant les domaines structuraux observables sur la figure 4.25-b.

Le résidu observé sur la lame de verre traitée GPS suggère une structure en îlots telle que celle constatée à la surface greffée. L'aspect de ces îlots suggère qu'une couche de PA12 est ancrée sur ces domaines de GPS. Il est aussi possible de constater sur la figure 4.26-c la présence d'une couche lamellaire en plus des îlots, indiquant une structure proche de celle du résidu sur une surface greffée AMMO.

Cependant, ces observations microscopiques montrent que la cristallinité du PA12 déposé en couche mince dépend étroitement de la nature chimique de la surface qui définit son aspect et l'évolution de sa cristallisation.

Un intérêt plus particulier sera porté sur l'évolution de la cristallisation de la couche mince de PA12 dans le paragraphe suivant. Cette évolution sera suivie à l'aide d'un microscope optique équipé d'une caméra vidéo permettant la visualisation en continu de la transformation de la matrice lors de la cristallisation.

IV.1.1.2 Suivi de la cristallisation par microscopie optique

Le but d'effectuer un suivi vidéo de la cristallisation du PA12 vise principalement à déceler les différences qui pourraient apparaître d'une surface à une autre d'un point de vue morphologique mais aussi d'un point de vue thermique, puisque le suivi se fait en température à l'aide d'une platine chauffante.

Les enregistrements vidéo ont été effectués en mode transmission sous lumière polarisée avec un grossissement x500 durant les opérations de fusion et de cristallisation.

Ce seront uniquement les étapes de cristallisation qui seront discutées dans la suite. Le refroidissement est lancé à partir de 180°C à une vitesse fixée à 2°C/min.

Les clichés de début et de la fin de cristallisation ont été enregistrés, et les températures correspondantes sont déterminées. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.14 :

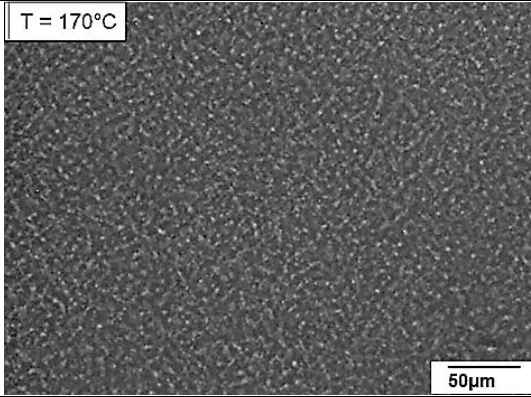
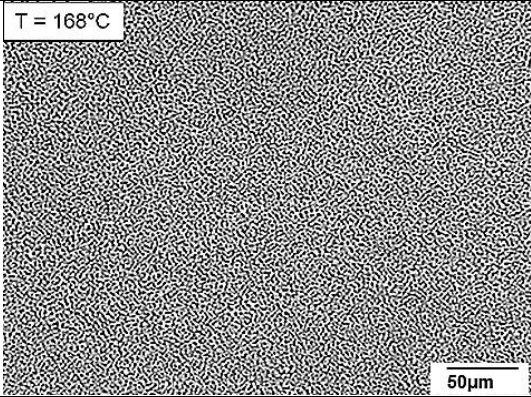
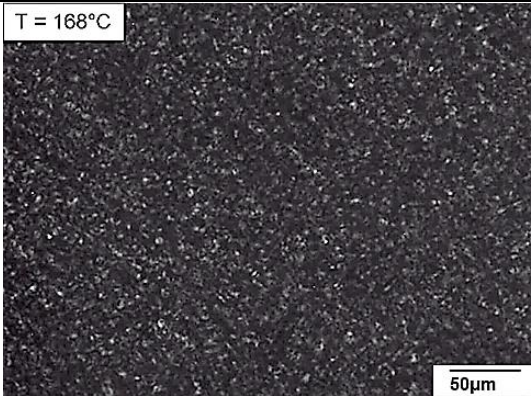
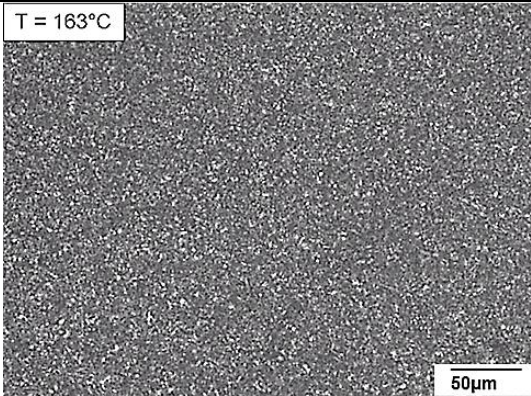
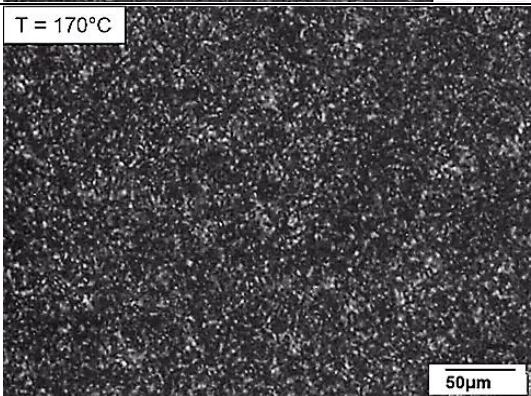
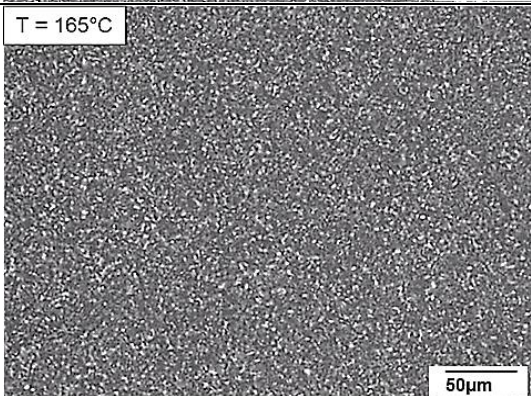
	Apparition des premiers cristaux	Cristallisation totale
Lame de verre non traitée		
Lame de verre traitée à l'AMMO		
Lame de verre traitée au GPS		

Tableau 4.14: Résultats des suivis de cristallisation sur différentes lames de verre

Les images présentées ci-dessus ne montrent pas de différences évidentes entre les dépôts de PA12 sur chaque surface, d'autant plus que le grossissement maximal du microscope optique ne permet pas de discerner des variations morphologiques comme il a pu être constaté précédemment avec l'AFM. Cependant, grâce à ce suivi, de légères variations de températures ont été reportées : la cristallisation de la couche de PA12 sur la lame de verre non traitée débute à 170°C et se termine à 168°C, tandis que pour la couche déposée sur la lame de verre traitée AMMO, elle débute à 168°C et se termine à 163°C. Sur la surface traitée GPS, la cristallisation se stabilise à 165°C, soit 5°C après le début du processus. D'après ces résultats, il est possible de constater que la cristallisation est plus lente lorsque le dépôt se trouve sur une surface traitée (2°C pour la lame non traitée contre 5°C pour les

lames traitées). Par conséquent, la présence du traitement de surface influe sur la température de cristallisation du polyamide.

Il est également constaté que les températures de fin de cristallisation sont différentes et plus élevées que la température de cristallisation du polyamide 12 déterminée par DSC, qui est de 158°C (*Cf. Chapitre 2*).

Bien que la nature chimique de la surface ne semble pas affecter l'évolution cristalline de la couche mince de PA12, elle semble avoir un impact sur le comportement intermoléculaire du polymère au plus proche de l'interface, pouvant expliquer les différences observées au niveau des températures de cristallisation. En effet, plusieurs mécanismes d'interactions peuvent entrer en jeu dans le cas présent : des interactions chaînes-substrat semblent influencer le comportement du PA12 déposé en couche mince, induisant des vitesses de cristallisation plus lentes selon la nature de la surface. L'impact de ces interactions chaîne-substrat semblent cependant se limiter à l'interface verre traité/ PA12 et sont dominées par des interactions inter-chaînes du PA12 lors du développement cristallin au-delà de l'interface : la présence de fortes liaisons intermoléculaires entre les groupements CO et NH tendent à stabiliser les phases cristallines du film mince. L'hypothèse de la présence de deux mécanismes consécutifs d'adsorption – cristallisation régissant le comportement cristallin de la couche mince du PA12 peut donc être avancée.

Des suivis de cristallisation isothermes pour chaque surface ont été effectués par la suite afin d'observer l'évolution des cristaux de PA12 à température constante (168°C).

Au grossissement maximal possible sur le microscope optique (x500), pas de différences flagrantes n'ont été décelées entre les dépôts sur chaque surface considérée : les cristaux apparaissent progressivement à température constante, mais aucune croissance sphérolitique, structure dans laquelle le PA12 est supposé cristalliser [228-229], n'est observée (figure 4.27).

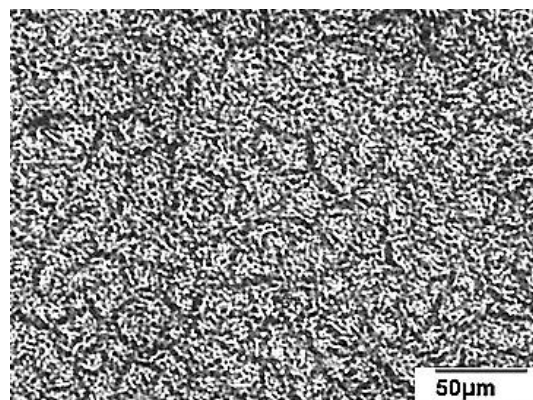


Figure 4.27: Image microscopique de la morphologie du PA12 suite à une cristallisation isotherme

Ceci peut montrer qu'en régime isotherme proche de la température de cristallisation, les interactions chaînes-substrat sont favorisées, ce qui pourrait expliquer l'absence de tout développement sphérolitique.

IV.1.2 Influence de la variation du temps d'immersion dans la solution de greffage sur la cristallinité du dépôt de PA12 : Cas particulier de l'agent de couplage AMMO

L'influence du temps de greffage sur la morphologie et l'organisation des espèces chimiques greffées à la surface du verre a été démontrée précédemment dans le chapitre 3. Sur les différentes images AFM du tableau 4.15, il est possible de remarquer l'évolution de la morphologie de la couche mince de PA12 en fonction de l'évolution de la densité de greffage en surface de l'agent de couplage AMMO.

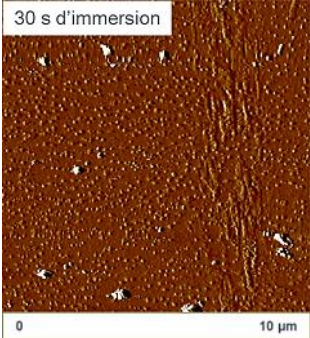
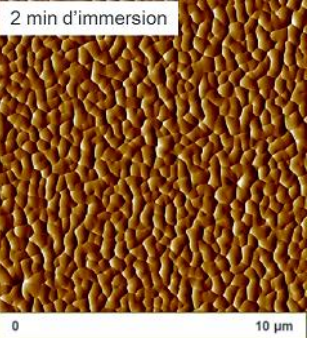
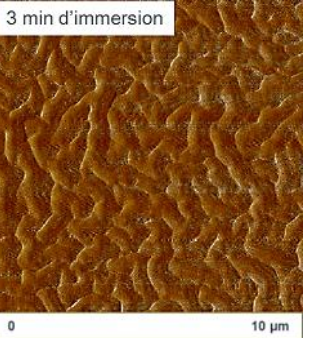
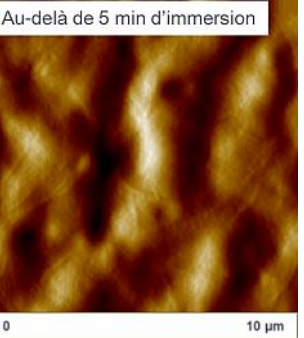
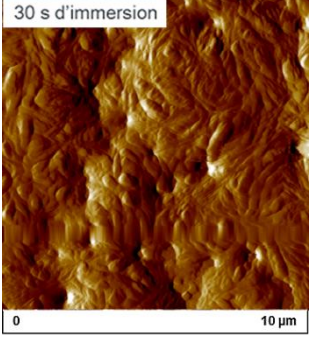
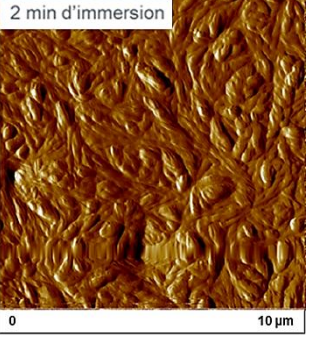
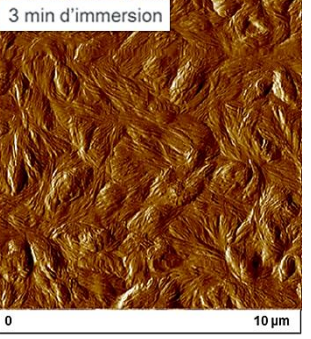
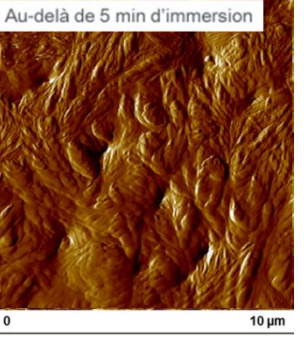
Temps de greffage	30 secondes	2 minutes	3 minutes	> 5 minutes
Surfaces traitées à l'AMMO				
Dépôt de couche mince de PA12				

Tableau 4.15: Influence du temps de greffage sur la cristallinité de la couche de PA12

En effet, le dépôt de polyamide sur la surface ayant subi un temps de greffage court (30 secondes) présente une morphologie similaire à celle observée précédemment pour une lame de verre sans traitement (figure 4.23-a), ce qui indique l'absence de sites de nucléation pour permettre à la matrice de cristalliser.

Une organisation lamellaire est constatée sur les images correspondantes aux durées de traitement de surface de 2 et 3 minutes : la structure vermiculaire homogène de l'AMMO à la surface du verre permet au polyamide de cristalliser d'une façon ordonnée suivant la morphologie de la surface fonctionnalisée : il s'agit d'une croissance orientée, plus connue sous le nom d'épitaxie [230-231]. La même constatation est faite en ce qui concerne le cas

d'un temps d'immersion dépassant les 5 minutes : la couche polymère semble se structurer en domaines dont les frontières sont similaires à celles des domaines organisés de l'AMMO.

D'après ces différentes observations, il est possible de confirmer le lien entre le comportement cristallin du PA12 déposé en couche mince, et la structuration de la surface traitée chimiquement. L'hypothèse d'une « graphoépitaxie », c'est-à-dire d'une cristallisation du PA12 dirigée par la structuration de la couche silane, peut être avancée [230].

IV.1.3 Limites du modèle

Il serait intéressant de déterminer le taux de cristallinité de la matrice selon chaque surface étudiée, mais la nature des échantillons et l'échelle des analyses actuelles ne permettent pas d'obtenir cette information.

En effet, dans le cas de films minces (faibles quantités de matière), les techniques habituelles de caractérisation de la cristallinité et de détermination du taux de cristallinité [31, 81] sont difficiles d'accès (coût élevé, temps d'analyse longs, etc...). Il sera donc question dans la suite de s'intéresser au modèle de greffage thiol sur substrat d'or, et d'étudier la cristallinité du PA12 à l'aide de deux techniques d'analyses : la spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS, adaptée pour l'étude des couches minces, et qui permet également de calculer le taux de cristallinité d'un polymère à partir de la réponse spectrale, en complément de la microscopie à force atomique (AFM), qui permet d'obtenir des images détaillant la morphologie et la structure cristalline du polymère sur différents substrats.

IV.2 Substrat modèle: greffage thiol

Dans cette partie, le temps d'immersion des substrats d'or dans la solution de greffage cystéamine a été varié dans le but d'étudier l'évolution du greffage au cours du temps. Les temps d'immersion appliqués sont de 30, 60, 120, 180 et 240 minutes. Au-delà de 240 minutes, la couche d'or déposée sur le verre commence à se détacher, ce qui indique que tous les sites d'accroche du thiol sont occupés, et l'or commence à réagir avec les amines des espèces thiolées encore en solution [227], d'où sa désagrégation.

Les résultats présentés dans la suite illustrent l'évolution du greffage à la surface d'or. Les résultats par spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS ainsi que les observations par microscopie optique seront détaillés étant donné que les analyses par microscopie AFM n'ont pas été possibles sur tous les échantillons. Les résultats de dosage d'amine en surface à l'aide du kit ADECA seront également exposés.

IV.2.1 Élaboration et caractérisation de substrats de densité de greffage variable

IV.2.1.1 Spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS

Les différents spectres obtenus en mode PM-IRRAS (figures 4.28 et 4.29) illustrent l'évolution des intensités des bandes d'absorption propres au thiol cystéamine en fonction du temps d'immersion dans la solution de greffage.

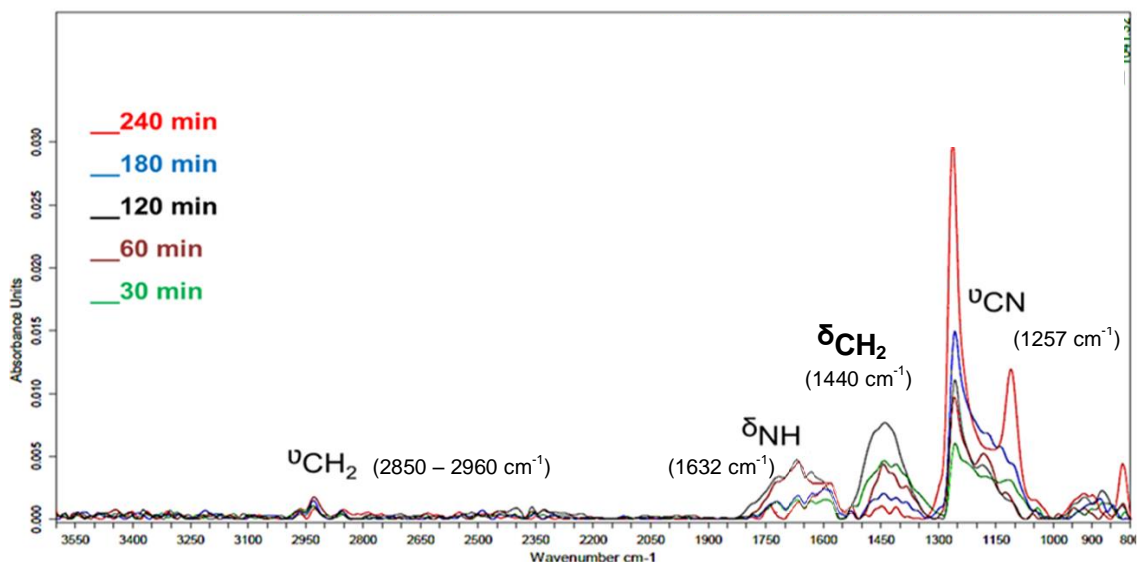


Figure 4.28: Superposition des spectres IR (PM-IRRAS) illustrant l'évolution du greffage par temps d'immersion

Les bandes d'absorption attribuées aux modes d'élongation des liaisons CN apparaissent clairement dans la zone 1100 – 1300 cm⁻¹, et leur évolution en fonction du temps de greffage est bien discernable (figure 4.29).

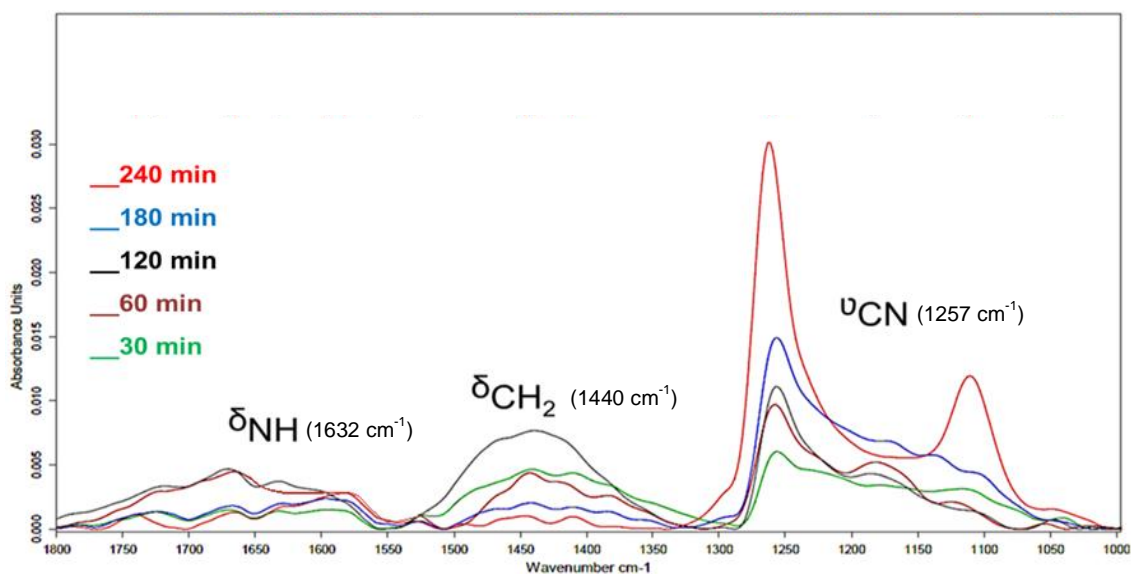


Figure 4.29: Zoom de la zone spectrale 1000 – 1800 cm⁻¹ illustrant l'évolution du greffage par temps d'immersion

Cette évolution est inversement proportionnelle à celle des modes de déformation des liaisons CH_2 apparaissant dans la zone spectrale $1350 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, et s'explique par une organisation des chaînes moléculaires aux surfaces greffées [232]. En effet, l'accroche des thiols à la surface d'or se fait tout d'abord d'une façon désordonnée, et lorsque la surface arrive à un taux de recouvrement total, les molécules adsorbées se réorganisent pour arriver à une structure stable, c'est-à-dire la formation d'une couche auto-assemblée thermodynamiquement stable (SAM). Il s'agit donc ici d'un redressement des chaînes alkyles pour s'organiser et laisser apparaître les liaisons CN en extrême surface.

La figure 4.30 présentée dans la suite illustre clairement l'évolution de l'intensité correspondante aux modes d'élongation de la liaison CN en fonction du temps de greffage.

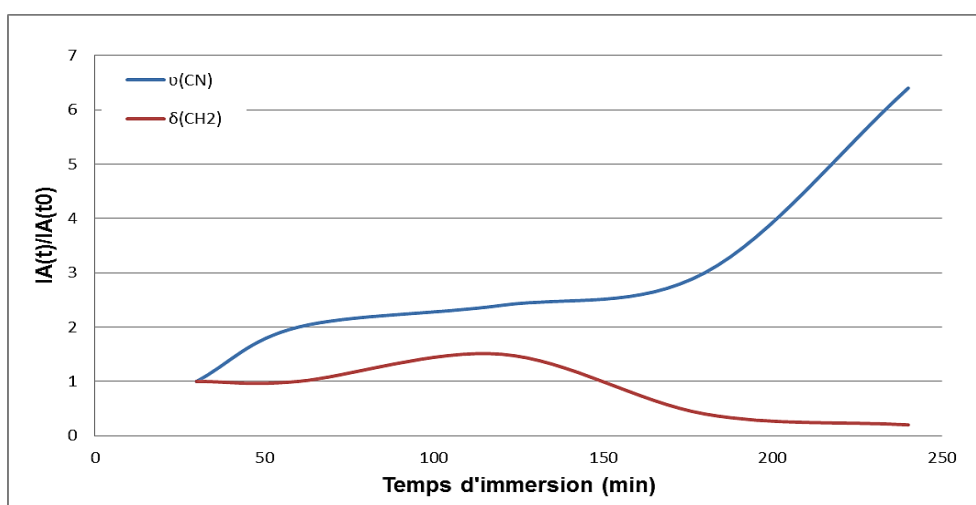


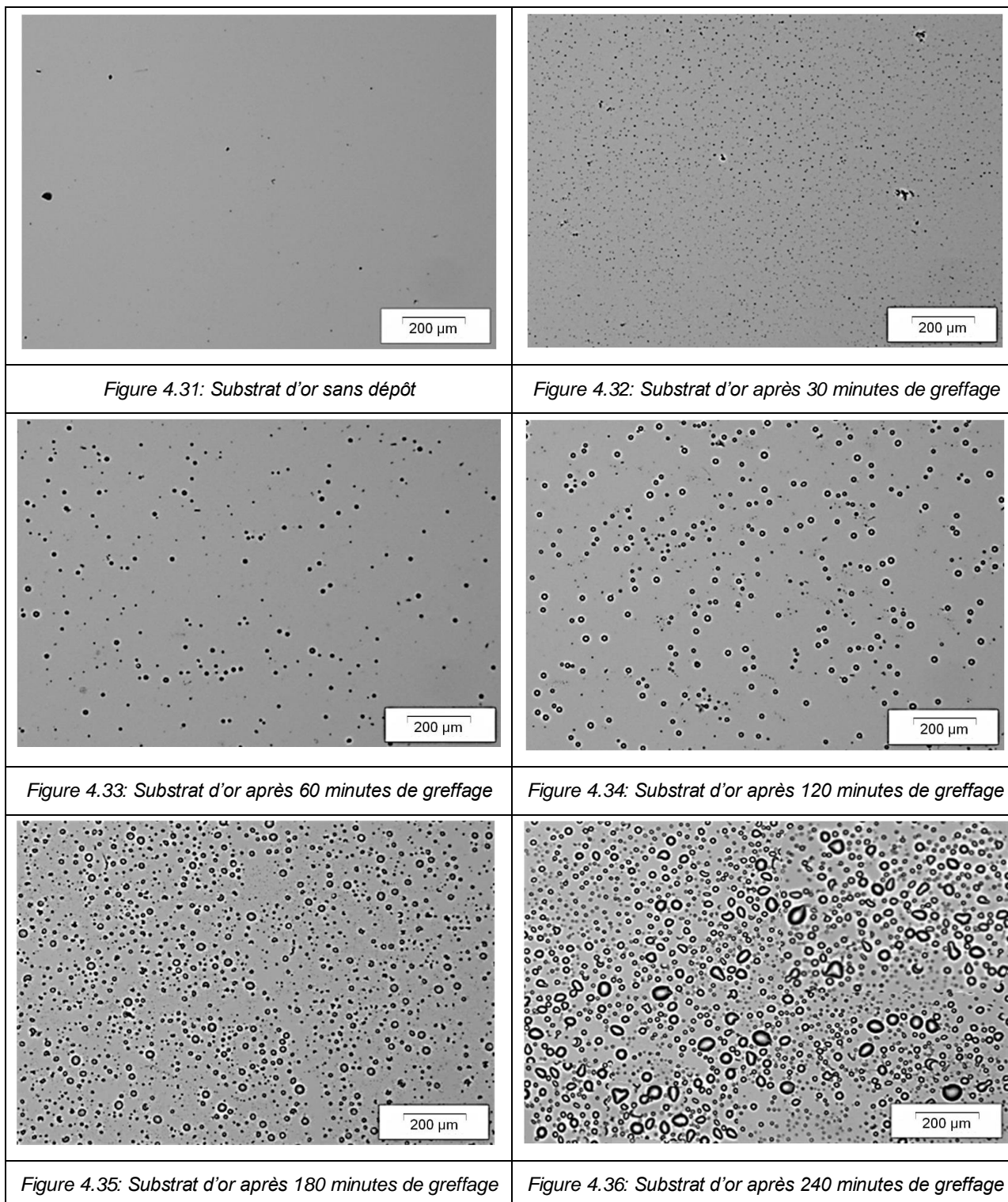
Figure 4.30: Évolution de l'intensité de l'absorbance des modes d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{N}$ et de déformation de la liaison CH_2 caractéristique de la cystéamine en fonction du temps de greffage

Cette figure montre une augmentation progressive à partir de 30 minutes d'immersion jusqu'à 180 minutes, puis une augmentation importante jusqu'à 240 minutes de temps de greffage. Le mode d'allongement CN étant perpendiculaire à la surface greffée, son signal s'intensifie, selon les règles de sélection PM-IRRAS, lorsque les espèces cystéamine s'organisent. Le comportement inverse est observé dans le cas du mode de déformation de la liaison CH_2 (wedging) qui est parallèle à la surface d'or : le redressement conformationnel de la chaîne alkyle induit l'extinction des signaux du mode de déformation CH_2 selon les règles de sélection PM-IRRAS.

Grâce à ces résultats, les différences d'évolution sont clairement discernables, et il est possible de confirmer que le mode d'élongation $\nu(\text{CN})$ évolue inversement au mode de déformation $\delta(\text{CH}_2)$ avec l'augmentation du temps de greffage, et par conséquent l'organisation de la couche SAM.

IV.2.1.2 Microscopie optique

Les clichés suivants des différents substrats ont été obtenus par microscope optique à un grossissement x100 (figures 4.31 à 4.36).



Il est possible de constater sur ces différentes images (figures 4.31 à 4.36) qu'un substrat d'or non greffé présente un aspect de surface lisse sans signe particulier, et que le dépôt de cystéamine se présente sous forme d'îlots dispersés d'une façon régulière, dont la taille augmente avec le temps d'immersion dans la solution de greffage.

Ces observations montrent que le temps de greffage influence la structuration et l'évolution de l'organisation des thiols en micro-domaines.

Une visualisation plus claire de cette évolution est possible suite au tracé de la courbe d'évolution de la taille moyenne des domaines de greffons en fonction du temps de greffage (figure 3.37):

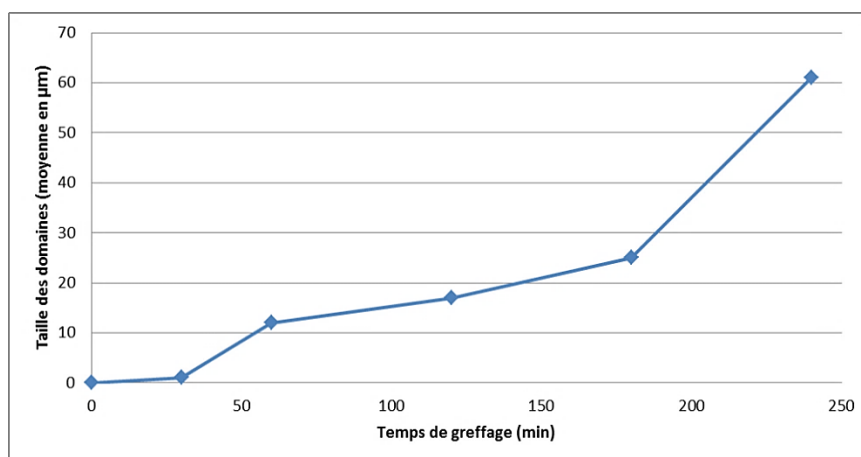


Figure 4.37: Évolution de la taille moyenne des domaines de greffons en fonction du temps de greffage

Cette figure confirme l'évolution observée précédemment par spectroscopie infrarouge : les domaines observables par microscopie pourraient correspondre aux espèces thiolées se réorganisant et se structurant en fonction de la durée du greffage.

IV.2.1.3 Dosage amine

Le taux d'amine présent à la surface des substrats d'or suite au greffage de la cystéamine est déterminé grâce à l'utilisation de la méthode de dosage ADECA (*Cf. Chapitre 2*).

Le tableau 4.16 regroupe les différents résultats suite aux mesures d'absorbance de chaque échantillon en fonction du temps d'immersion dans la solution de greffage. Les substrats analysés ont une surface de 2 cm² et les valeurs du nombre d'espèces CBB $n_{(CBB)}$ sont calculées en considérant $V = 1$ mL.

Temps d'immersion (minutes)	Abs (611 nm) ($\pm 0,002$)	[CBB] (mg/L) ($\pm 0,02$)	$n_{(CBB)}$ (nmol) ($\pm 0,1$)	$10^{14} \text{ NH}_2 / \text{cm}^2$
30	0,045	0,5	0,6	0,9
60	0,055	0,6	0,7	1,1
120	0,06	0,7	0,8	1,2
180	0,06	0,7	0,8	1,2
240	0,06	0,7	0,8	1,2

Tableau 4.16: Détermination de la densité d'amine en surface par la méthode ADECA

En supposant qu'environ $10^{14} \cdot \text{NH}_2$ couvrent un centimètre carré de la surface du substrat, théoriquement dans le cas de ces analyses, le nombre de NH_2 par cm² de surface traitée doit

être de 10^{14} . Les résultats obtenus suite à l'utilisation de la méthode de dosage ADECA indique que les valeurs calculées sont proches de la valeur théorique. En effet, après 30 minutes de greffage, le substrat ne semble pas être entièrement greffé de cystéamine. A partir de 60 minutes, le nombre d'amines en surface atteint $1,1 \cdot 10^{14} \text{ NH}_2 / \text{cm}^2$ pour se stabiliser à $1,2 \cdot 10^{14} \text{ NH}_2 / \text{cm}^2$ au-delà de 120 minutes de greffage.

Compte tenu des incertitudes expérimentales, il est possible de confirmer qu'une monocouche optimale de molécules adsorbées à la surface du substrat d'or s'est formée, représentant un taux d'amine maximum d'environ $1,2 \cdot 10^{14} \text{ NH}_2 / \text{cm}^2$.

Les différents résultats présentés précédemment indiquent que le temps d'immersion des substrats d'or dans les solutions de greffage joue un rôle déterminant dans l'évolution et l'organisation des molécules en surface sous forme d'une monocouche homogène optimale possédant une morphologie structurée. Dans la suite de cette partie, il s'agira de démontrer l'impact de cette structuration de surface sur la cristallinité de la couche mince de PA12 déposée.

IV.2.2 Influence du temps de greffage sur la cristallinité du dépôt de PA12

IV.2.2.1 Spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS

IV.2.2.1.1 Exploitation des spectres

Les différents résultats présentés dans la suite illustrent l'allure des spectres avant et après rinçage au solvant AF/DCM des dépôts de couches minces de PA12 pour des temps d'immersion variables des substrats d'or dans la solution de greffage cystéamine.

Sur la figure regroupant tous les spectres superposés (figure 4.38, les bandes caractéristiques des modes de vibration du PA12 se superposent sans différences qualitatives apparentes.

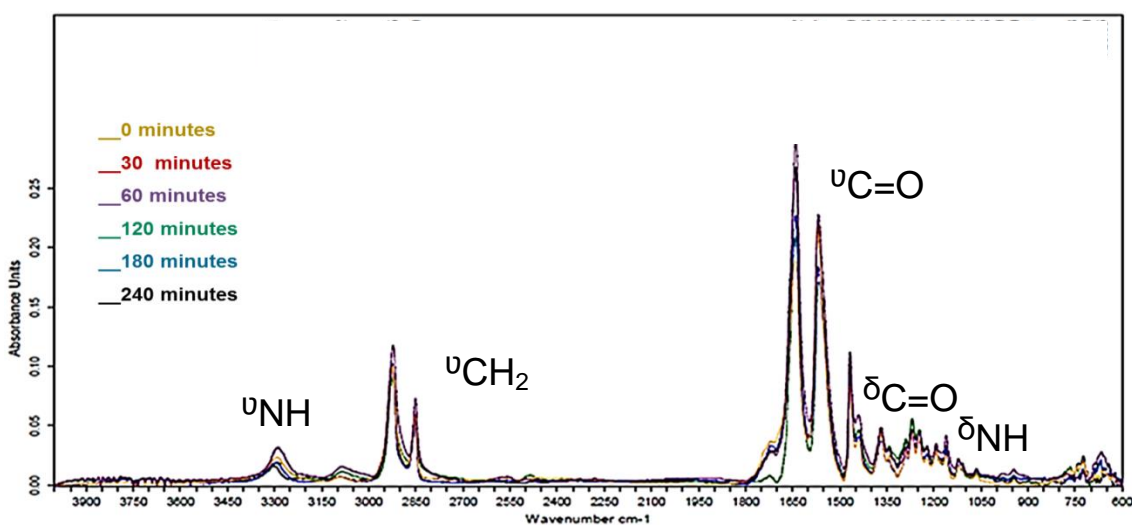


Figure 4.38 : Superposition des spectres IR (PM-IRRAS): Dépôts de PA12 sur différents substrats (avant rinçage au solvant)

Sur les spectres obtenus après le rinçage au solvant (figure 4.39), les bandes d'absorption se manifestent également aux mêmes nombres d'onde caractéristiques de la matrice PA12. Il est cependant possible de remarquer que le spectre correspondant au substrat déposé sur la surface greffée à 180 minutes présente des intensités d'absorbance plus importantes, et que celui correspondant à la surface non greffée (0 minutes) présente des intensités d'absorbance plus faibles.

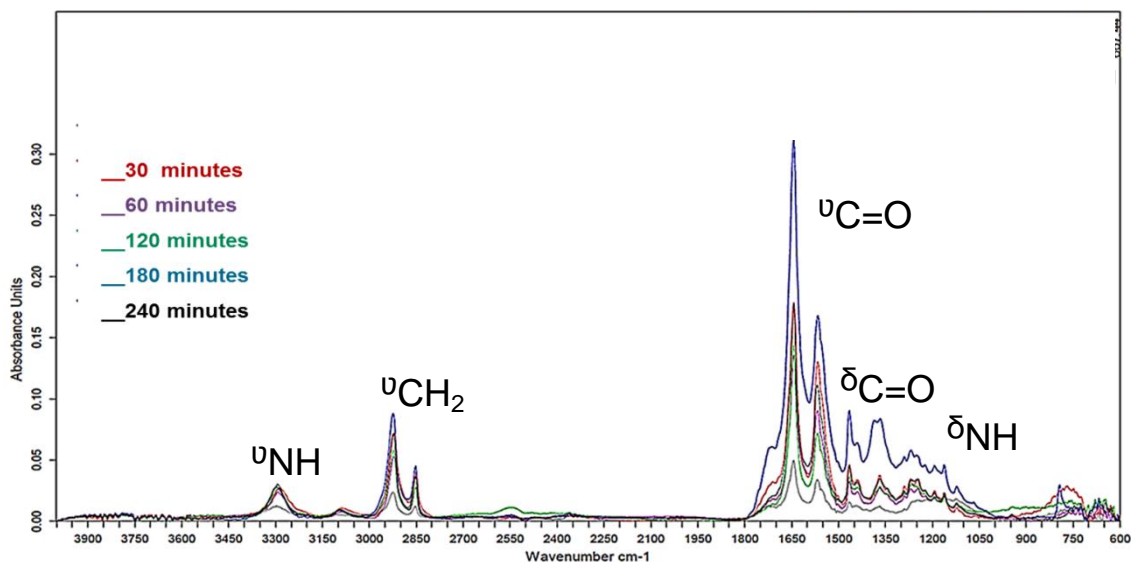


Figure 4.39: Spectres IR (PM-IRRAS): Dépôts de PA12 sur différents substrats (après rinçage au solvant)

Des zooms sur les zones spectrales 900 – 1800 et 2800 – 3400 cm^{-1} sont présentés dans la en figure 4.40 et 4.41.

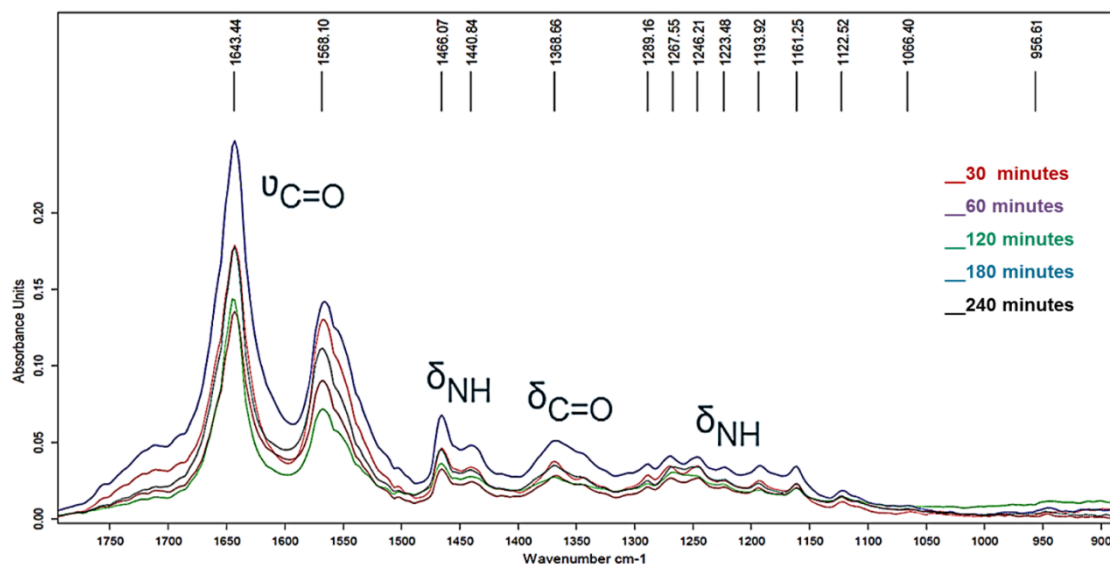


Figure 4.40: Superposition des spectres IR (PM-IRRAS): Dépôts de PA12 sur différents substrats : zoom sur la zone spectrale des modes de vibration sensibles à la phase cristalline (avant rinçage au solvant)

Les bandes d'absorption attribuées aux modes d'élongation et de déformation des liaisons CO et de déformations des liaisons NH des différents dépôts de PA12, particulièrement

sensibles à la phase cristalline du polymère, se manifestent aux mêmes nombres d'onde, et sont classées dans le tableau 4.17 :

Fréquence (cm ⁻¹)	Groupe	Assignment [179-180]
1643	NCO/CN	Déformation N-C=O Élongation CN
1568	NH ₂ (amide I / amide II)	Déformation NH amide
1466 / 1440	CH ₂ / NH	Déformation Déformation NH amide
1369	CO / CH ₂	Déformation
1269	Amide III	Déformation
1161	CCH	Déformation symétrique

Tableau 4.17: Bandes d'absorption des modes de vibrations sensibles à la phase cristalline du PA12

Pas de différence flagrante n'est discernable au niveau des bandes d'absorption. La seule différence qui se manifeste dans cette zone réside dans l'intensité des bandes d'absorption, qui varie d'un substrat à l'autre.

Le zoom sur la zone spectrale 900 – 1800 cm⁻¹ après le rinçage au solvant (figure 4.41) indique que toutes les bandes ont la même allure, sauf une bande d'absorption liée au substrat à la surface greffée à 180 minutes où un dédoublement de la contribution du mode de déformation de la liaison carbonyle vers 1350 – 1400 cm⁻¹ est observé.

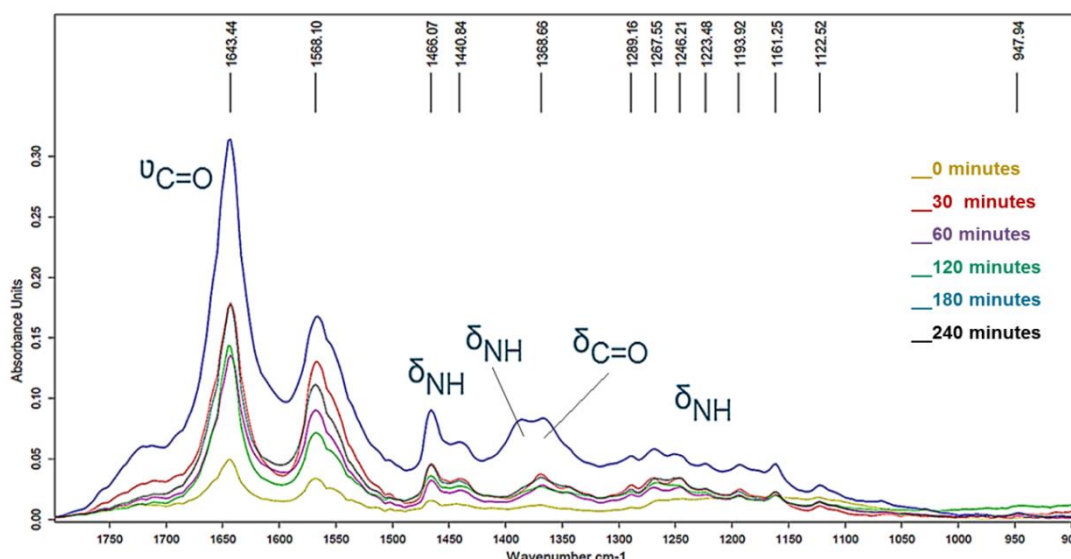


Figure 4.41: Spectres IR (PM-IRRAS): Dépôts de PA12: zoom sur la zone cristalline (après rinçage au solvant)

En effet, il pourrait s'agir de la contribution des modes de déformation de deux liaisons : $\delta(\text{NH})$ à 1385 cm⁻¹ et $\delta(\text{CO})$ à 1366 cm⁻¹. La bande spectrale apparaissant vers 1385 cm⁻¹ pouvant être due à une forte interaction des liaisons H entre le PA12 et le thiol greffé sur le substrat d'or (contribution du mode de déformation $\delta(\text{CH}_2)$ de la cystéamine vers 1350 – 1400 cm⁻¹).

Un épaulement également constaté vers $1680 - 1690 \text{ cm}^{-1}$ semble indiquer la présence de doubles liaisons C=N (imine), ce qui suppose également une forte interaction entre le PA12 et l'amine du thiol greffé (figure 4.42).

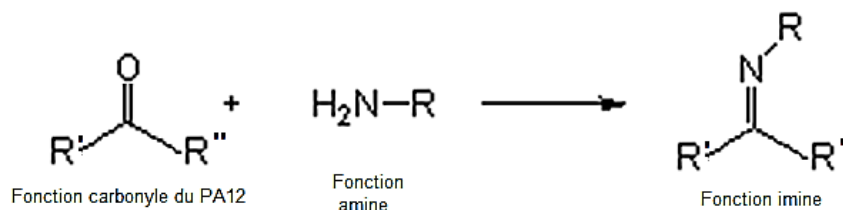


Figure 4.42 : Réaction de formation de la fonction imine

D'après ces informations, deux types de liaisons semblent s'être établies au niveau de l'interface : des liaisons covalentes « imine » et des liaisons H fortes entre le PA12 et le thiol greffé.

Cette hypothèse pourrait être confirmée par la détermination des valeurs des énergies de liaison par des analyses XPS.

Ces différentes comparaisons indiquent cependant que la variation du temps de greffage pourrait avoir une influence sur les taux de cristallinité des dépôts et résidus. Toutefois, il est assez difficile de quantifier les variations des intensités des bandes d'absorption dans cette zone spectrale, particulièrement dans la zone $900 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, étant donné la superposition de plusieurs bandes attribuées à plusieurs modes de vibration. Par conséquent il est nécessaire d'effectuer un choix approprié des bandes d'absorption ayant de fortes intensités, correspondant préférentiellement à des modes de vibrations purs, afin d'éviter les étapes de décomposition spectrale qui risquent d'entraîner des erreurs d'interprétation.

Sur les spectres représentant les zooms sur la zone spectrale $2800 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ (figures 4.43 et 4.44), plusieurs informations peuvent être recueillies :

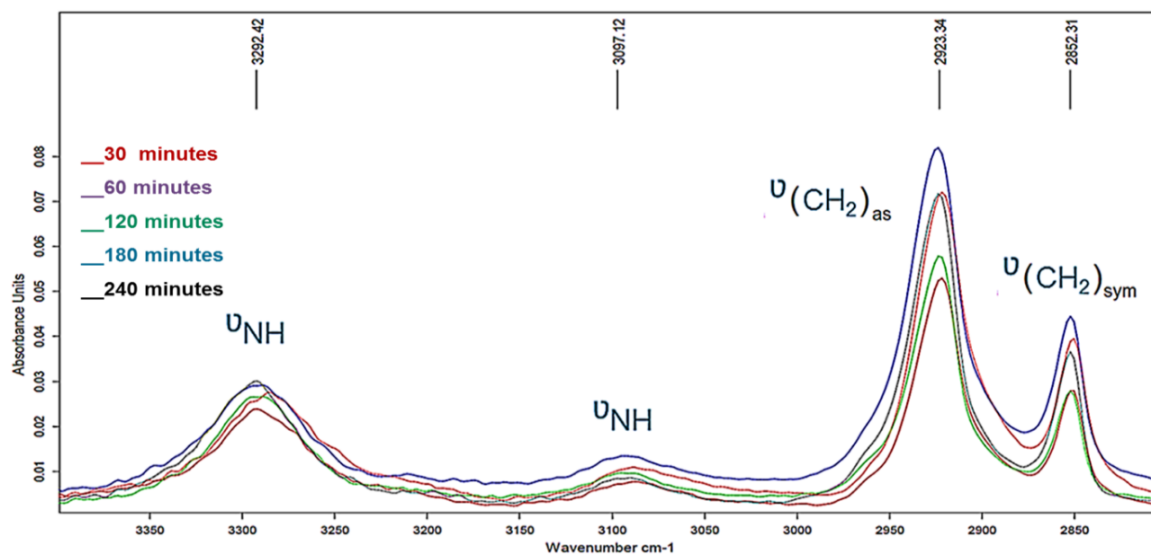


Figure 4.43: Superposition des spectres IR (PM-IRRAS): Dépôts de PA12 sur différents substrats : zoom sur la zone spectrale $2800 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ (avant rinçage au solvant)

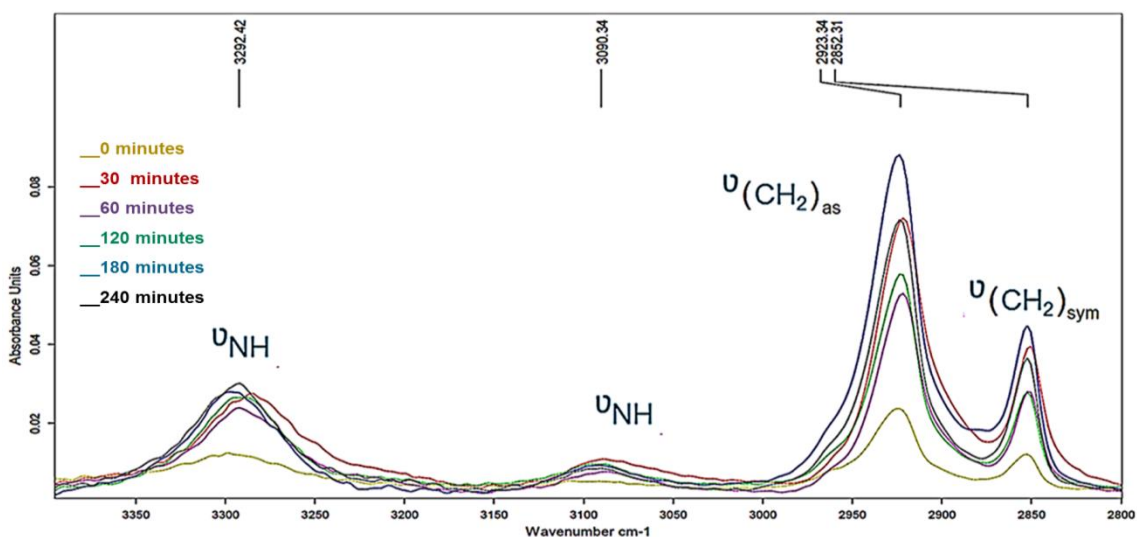


Figure 4.44: Spectres IR (PM-IRRAS): Dépôts de PA12: zoom sur la zone spectrale 2800 – 3400 cm^{-1} (après rinçage au solvant)

Les mêmes bandes d'absorption des contributions des modes d'élongation des liaisons NH et CH_2 sont présentes sur les différents spectres, sans différences significatives.

Il est à noter que les intensités des bandes d'absorption de ces différentes contributions semblent varier avec le temps de greffage. Elles sont représentatives du taux de phase cristalline du polyamide, notamment celles des modes d'élongations NH et CH_2 observables sur les figures 4.43 et 4.44. Il semble donc intéressant de clarifier à cette étape la contribution éventuelle de la chimie du substrat greffé au développement de la phase cristalline des dépôts et des résidus de PA12 sur les différentes surfaces.

Dans un premier temps, les rapports des intensités d'absorbance des bandes d'absorption des liaisons $(\text{CH}_2)_{\text{sym}}$ et $(\text{CH}_2)_{\text{as}}$ ont été calculés et classés dans le tableau 4.18 :

Temps de greffage des substrats (min)	Rapport $I_A(\text{CH}_2)_{\text{as}} / I_A(\text{CH}_2)_{\text{sym}}$
0	2,2
30	1,95
60	1,9
120	2
180	2
240	2,05

Tableau 4.18 : Résultats des rapports d'intensités d'absorbance des mouvements d'élongation des contributions CH_2 symétriques et asymétriques

Les valeurs déterminées sont similaires. D'après ces résultats il est à supposer que la phase cristalline demeure stable avec la variation de temps de greffage.

La détermination du taux de cristallinité, partie qui sera développée dans la suite, permettra de clarifier cette hypothèse.

IV.2.2.1.2 Détermination du taux de cristallinité

La détermination du taux de cristallinité dans le cas des couches minces adsorbés est une tâche difficile à effectuer étant donné qu'elle associe les phénomènes d'orientation moléculaires à l'organisation cristalline à l'interface [232]. De ce fait, un choix adapté des bandes d'absorption à partir des spectres IR a dû être effectué permettant de dépasser ces limitations. Ce choix s'est porté sur les modes d'élongation $\nu(\text{NH})$ ($3000 - 3400 \text{ cm}^{-1}$) et $\nu(\text{CH}_2)$ ($2800 - 2950 \text{ cm}^{-1}$), pour leur participation à la phase cristalline du PA12, mais également pour leurs caractères de vibreurs purs réduisant les possibilités d'erreur d'interprétation par rapport à leurs contributions aux intensités des bandes d'absorption [232].

Taux de cristallinité à l'état massique

Dans le but d'avoir une valeur de référence du taux de cristallinité du PA12 à l'état massique, des analyses préliminaires par DSC ont été effectuées en appliquant une vitesse de chauffage à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 300°C et une vitesse de refroidissement de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 50°C . Un seul cycle d'analyse est suffisant après l'élimination de l'histoire thermique du polymère, étant donné la similitude des résultats obtenus (figure 4.45).

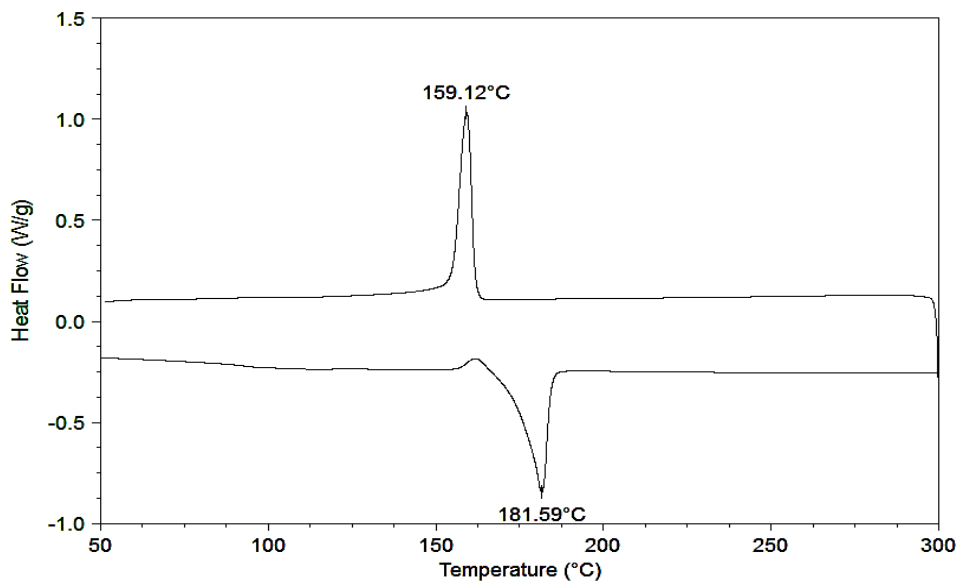


Figure 4.45: Thermogramme du polyamide 12

L'analyse du thermogramme permet de déterminer les valeurs des températures de fusion T_f , de cristallisation T_c ainsi que les enthalpies de fusion ΔH_f et de cristallisation ΔH_c . Le calcul du taux de cristallinité X_c est par conséquent possible grâce à l'équation :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{\text{réf}}}$$

Avec $\Delta H_{\text{réf}} = 230 \text{ J/g}$ [186].

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.19 :

	T _f (°C) (±1)	T _c (°C) (±1)	ΔH _f (J/g) (±5%)	ΔH _c (J/g) (±5%)	X _c (%) (±5)
PA12	181	159	62,35	59,90	27,10

Tableau 4.19 : Grandeurs thermiques obtenues par DSC

Le PA12 à l'état massique possède un taux de cristallinité de 27%. Cette valeur est donc représentative du polymère de l'étude et servira de référence pour la suite.

Taux de cristallinité des couches minces

Les différents résultats obtenus par PM-IRRAS précédemment présentés ont été exploités dans le but de calculer les taux de cristallinité X_c des dépôts et résidus adsorbés sur chaque échantillon étudié.

Pour les polyamides, la zone spectrale 800 – 1000 cm⁻¹ comporte une double contribution du mode d'élongation amide ν(CCO) : une bande attribuée à la phase amorphe du polyamide (~922 cm⁻¹) et une autre attribuée à la phase cristalline (~932 – 937 cm⁻¹) dont le rapport d'intensité est directement lié au taux de cristallinité du polymère. Dans le cas des spectres obtenus en mode PM-IRRAS, cette zone est difficilement exploitable à cause des faibles intensités des bandes d'absorption, ne permettant pas la décomposition des bandes d'absorption.

Il sera donc question de s'intéresser aux vibreurs NH et CH₂ dans la zone spectrale 2800 – 3400 cm⁻¹, notamment au mode d'élongation NH liés et au mode d'élongation symétrique CH₂ qui contribuent à la structure cristalline du PA12 [232].

Dans les travaux d'Elzein [232], il a été démontré qu'une relation linéaire existe entre les trois polyamides étudiés (le PA66, 610 et 612) reliant le taux de cristallinité de chaque polyamide déterminé par DSC au rapport des intensités intégrées des bandes A(NH) lié sur A(CH₂)sym obtenu à partir des spectres ATR massiques. Cette relation s'écrit sous la forme :

$$X_c = 0,919. A(NH)lié/A(CH_2)sym + 27,064$$

Avec :

X_c : Taux de cristallinité

A(NH)lié : intensité intégrée de la bande du mode d'élongation ν(NH)lié

A(CH₂)sym : intensité intégrée du mode d'élongation symétrique ν(CH₂)

Cette relation a été démontrée en première approximation pour les polyamides à séquences diamines et diacides (PA66, PA610, PA612), et il a semblé intéressant de l'appliquer au cas du PA12 qui possède une longue séquence carbonée.

En insérant la valeur du rapport A(NH)lié/A(CH₂)sym calculé pour le polyamide 12 (spectre ATR de l'état massique) dans l'équation précédente, on obtient un taux de cristallinité de 27,19%, qui est une valeur proche de ce qui a précédemment été déterminé par DSC

(27,10%). Par conséquent, il est envisageable d'appliquer cette équation pour déterminer les taux de cristallinité dans le cas des films minces de PA12.

La détermination des rapports $A(\text{NH})_{\text{lié}}/A(\text{CH}_2)_{\text{sym}}$ a été effectuée en exploitant les différents spectres PM-IRRAS. Les résultats de calcul des taux de cristallinité sont classés dans le tableau 4.20 :

Temps de greffage des substrats (min)	X_c (%) (± 5)	
	Avant rinçage	Après rinçage
0	27,6	27,26
30	27,48	27,34
60	27,5	27,4
120	27,52	27,45
180	27,54	27,52
240	27,51	27,50

Tableau 4.20 : Variation du taux de cristallinité des dépôts et résidus de PA12 sur les différents substrats étudiés

A première vue, le taux de cristallinité du PA12 sur les différents substrats ne varie quasiment pas d'une surface à l'autre : il semble que la durée d'immersion des substrats dans les solutions de greffage n'impacte pas la cristallinité des films minces de PA12.

Cela confirme l'hypothèse avancée précédemment quant à la stabilité de la phase cristalline en fonction de la variation du temps de greffage (**Cf. Tableau 4.18**).

D'après les différents résultats spectroscopiques présentés, il semble que la variation de la densité de greffage de la cystéamine à la surface du substrat d'or n'impacte pas le taux de cristallinité de la couche mince de PA12.

Une étude de la morphologie cristalline des dépôts et des résidus de PA12 a été effectuée afin de mettre en avant une corrélation chimie de surface-cristallisation.

Cette étude est effectuée grâce à la microscopie AFM.

IV.2.2.2 Morphologie cristalline et densité de greffage : imagerie AFM

Les différentes images AFM des dépôts de PA12 sur les substrats d'or non greffé et greffés à la cystéamine avant et après rinçage au mélange de solvant AF/DCM sont présentées dans le tableau 4.21.

Sur les différentes images représentant le dépôt de PA12 avant rinçage au solvant, il est possible de constater une évolution de la morphologie cristalline avec l'augmentation du temps d'immersion du substrat d'or dans la solution de greffage avant dépôt.

Le dépôt de PA12 sur un substrat non greffé se présente sous forme de domaines cristallins de 0,4 μm de diamètre organisés d'une façon homogène (**Cf. figure 4.22-b**).

Sur un substrat d'or greffée à 30 minutes, les domaines se présentent sous forme d'agrégats plus volumineux allant jusqu'à 2 μm de diamètre, laissant apparaître les premiers sphérolites qui sont mieux visualisées sur les dépôts à partir d'un temps de greffage de 60 minutes.

Les sphérolites évoluent jusqu'à des diamètres de 8 μm à 120 minutes de greffage, mais une densité plus importante est observée pour le dépôt à 180 minutes de greffage, montrant des structures sphérolitiques plus réduites (4 à 5 μm). A partir de 240 minutes, des limites apparaissent entre les domaines sphérolitiques sous forme de pentagones irréguliers. Cette forme atteinte par le dépôt mince de PA12 suggère l'influence de la couche homogène et organisée de la cystéamine greffée sur le substrat d'or engendrant une organisation cristalline optimale de la couche supérieure du polymère.

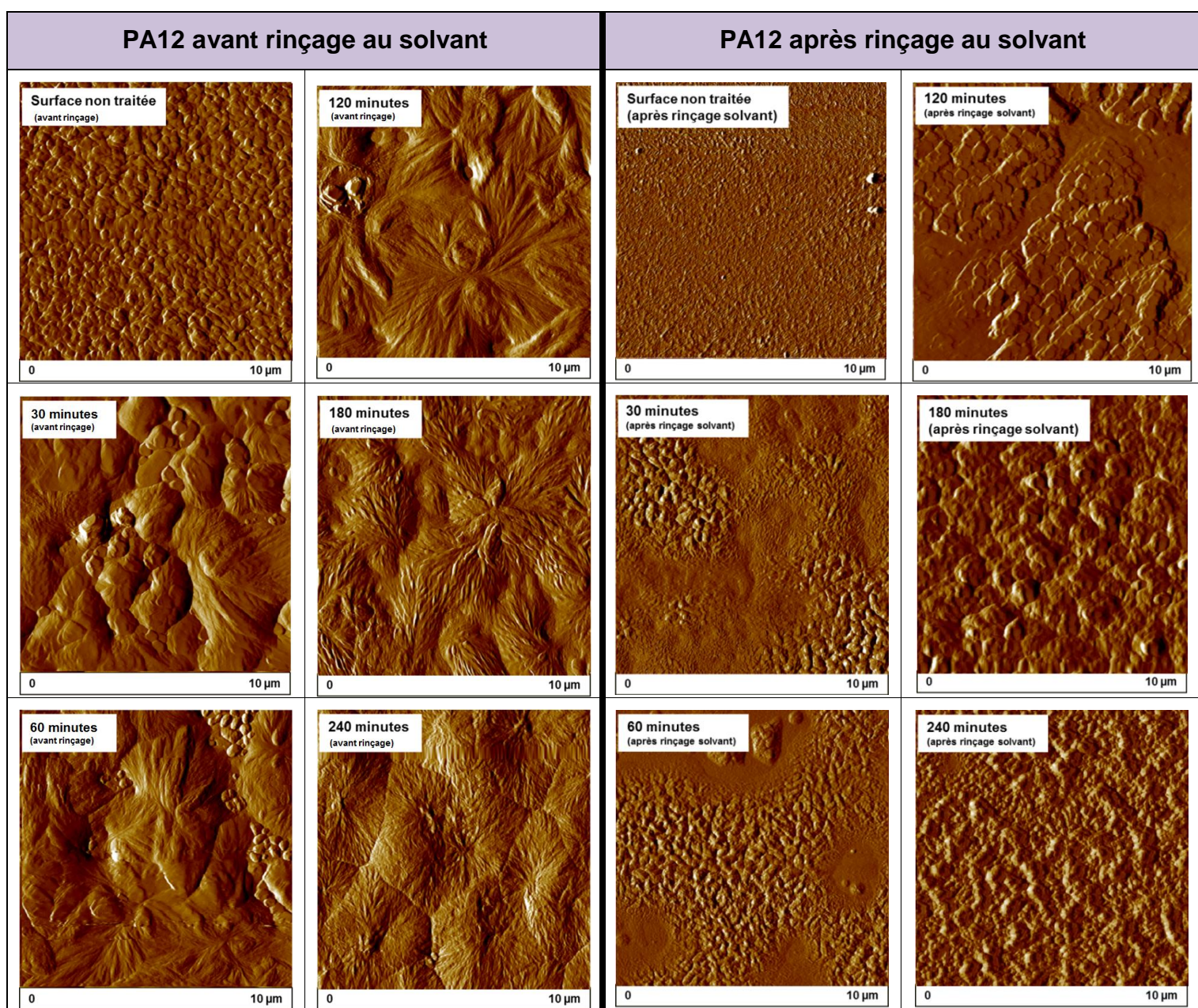


Tableau 4.21: Influence du temps de greffage sur la morphologie cristalline de la couche de PA12 sur substrats modèles

Suite au rinçage au solvant, il est possible de voir que sur un substrat non greffé, le résidu de PA12 se présente sous forme d'une couche très mince à structure lamellaire, conséquence de l'interaction de la matrice avec le substrat doré (**Cf. figure 4.22-c**).

Sur les substrats greffés, les résidus se présentent sous forme d'amas pseudo-vermiculaires (30 et 60 minutes) évoluant vers des amas d'îlots de 0,5 à 1 μm de diamètre chacun (120 minutes). Le résidu recouvre intégralement la surface greffée à 180 minutes et se présente sous forme d'îlots disposés d'une façon homogène et évoluant vers une organisation vermiculaire à 240 minutes de temps greffage.

Cette évolution de la morphologie cristalline du PA12 à l'interface greffée correspond à l'évolution de la structure finale de la matrice à l'extrême surface des substrats, mais également à l'évolution du greffage au cours du temps qui se réarrange en micro-domaines de taille caractéristique et distribués de façon homogène. Il est possible d'évoquer un mécanisme de graphoépitaxie dans ce cas également.

Ces différentes observations sont confirmées par les résultats de calcul des densités de greffage présentés précédemment (tableau 4.16). En effet, en reliant tous ces résultats il est possible de remarquer que l'augmentation des taux d'amine en surface d'un substrat à l'autre est illustrée par une évolution de la morphologie de la couche mince de PA12 qui passe d'une structure en domaines de formes aléatoires à une structure organisée se développant jusqu'à atteindre une certaine limite. La morphologie optimale de la couche de PA12 est obtenue sur un substrat greffé à 240 minutes, ce qui souligne l'influence de l'organisation optimale des greffons à la surface du substrat d'or.

Par conséquent, la morphologie cristalline du PA12 dépend de la nature et de la chimie de la surface sur laquelle est déposée la matrice, de l'organisation des greffons à cette surface, et donc de la densité de greffage.

V-Conclusion

Il a été possible, au cours de ce chapitre, de mettre en évidence plusieurs points intervenant dans la **définition des mécanismes interfaciaux du système PA12 / verre fonctionnalisé**.

Tout d'abord, il a été nécessaire d'élaborer un **protocole de dépôt des couches minces** de polyamide **sans altérer les propriétés** initiales du polymère ni les propriétés des surfaces greffées. Un solvant adéquat solubilisant parfaitement le PA12 a donc été sélectionné et utilisé tout au long de cette partie de l'étude.

Par la suite, les résultats d'analyses par mouillabilité, microscopie AFM et spectroscopie XPS ont permis de déceler les premiers signes indiquant **la présence d'interactions entre la couche de PA12 et les silanes greffés à la surface du verre**. Le recours à la spectroscopie infrarouge en mode ATR n'a cependant pas abouti à des résultats prometteurs. Cette technique ne présentant pas une sensibilité suffisante à cette échelle pour appuyer ou infirmer les hypothèses précédentes, il a été décidé d'avoir recours à un **système modèle de substrat d'or fonctionnalisé avec un thiol terminé amine** introduisant une **technique d'analyse plus sensible et plus précise : la spectroscopie IR en mode PM-IRRAS**.

Grâce à ce système modèle, il a été possible d'établir des corrélations entre les différents résultats obtenus en termes d'énergie de surface, de morphologie et d'identification chimique.

Les variations des caractéristiques des dépôts et des résidus sur chaque surface étudiée mettent en évidence **la dépendance de la morphologie du polymère vis-à-vis de la nature et de la chimie de cette surface**.

Cette dépendance s'est illustrée dans les modifications observées au niveau de **la morphologie cristalline du polyamide 12 sur différents substrats**.

Dans un premier temps, **l'évolution de la cristallinité du PA12** a été étudiée sur des lames de verre non traitée et traitées AMMO et GPS. La variation de la morphologie cristalline apparaît **au plus proche de la surface fonctionnalisée** et dépend de l'organisation de l'agent de couplage présent à la surface du verre. Ce **comportement morphologique** de la matrice à l'interface greffée pourrait expliquer les résultats précédemment obtenus en termes de caractérisations mécaniques (*Cf. Chapitre 3*) : la disponibilité d'un nombre élevé de sites de nucléation de tailles réduites (cas du GPS) est susceptible d'impliquer une **interface moins résistante**.

Dans un second temps, un intérêt particulier a été porté sur **l'influence du temps de greffage sur la cristallinité du PA12**, notamment dans le cas de l'agent de couplage

AMMO, qui manifeste une affinité forte envers la matrice (*Cf. Chapitre 3*). Ce paramètre, impactant au premier abord **la structuration de l'agent de couplage greffé**, influence la morphologie cristalline du film PA12 qui semble **adopter l'organisation morphologique de l'AMMO** en surface suivant un **mécanisme de graphoépitaxie**, et par conséquent, semble augmenter son accroche à la surface traitée.

Dans le cas du substrat modèle d'or greffé à la cystéamine, plusieurs informations ont pu être recueillies grâce aux différentes analyses :

- Les résultats en PM-IRRAS ont permis non seulement de montrer l'indépendance de la **stabilité cristalline du PA12** par rapport à la variation du **temps de greffage**, mais ont également été exploités afin de déterminer **les taux de cristallinité** de chaque dépôt et résidu selon la surface étudiée et ainsi confirmer les résultats précédents. L'hypothèse de la **formation de liaisons covalentes « imine » et hydrogène entre le thiol et la matrice PA12** a également pu être avancée, soulignant **les fortes interactions ayant lieu entre le PA12 et la fonction amine greffée en surface**.
- Les images obtenues par AFM soulignent **l'évolution de la morphologie cristalline des dépôts et des résidus du PA12 sur les substrats greffés au cours du temps**. Cette évolution a permis de prouver que **la morphologie cristalline du PA12** dépend étroitement de la **nature et de la chimie de la surface greffée** ainsi que de **la densité de greffage**, et qu'elle est régie par **un mécanisme de graphoépitaxie**.
- Les analyses par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont permis de mettre en évidence **l'accroche de la matrice PA12 à la terminaison amine à l'interface**. Par ailleurs, grâce à ces analyses, il sera possible de déterminer l'énergie des liaisons ayant été établies au niveau de l'interface matrice/renfort.

L'accès aux **mécanismes interfaciaux mis en jeu** a également été possible grâce à ces différents résultats : **l'organisation des chaînes adsorbées** sur les différentes surfaces étudiées indique **l'influence de la nature et de l'organisation des molécules à la surface greffée** sur la morphologie résultante du polymère. Ainsi, **l'évolution de la morphologie cristalline au plus proche de la surface fonctionnalisée** dépend étroitement de la densité de greffage et de la présence des sites de nucléation (tel le cas de l'agent de couplage GPS).

Il est évident que **l'évolution de la morphologie cristalline du PA12 est favorisée par la présence d'un traitement de surface**. En effet, la présence des fonctions carbonyles et amines, réactives vis-à-vis des fonctions terminales des agents de greffage utilisés, engendre des **interactions substrat-chaîne** impliquées dans la définition de la vitesse de

cristallisation à l'interface, soulignant l'éventuelle présence de **mécanismes compétitifs d'adsorption – cristallisation** régissant le comportement cristallin de la couche mince du PA12. Ce **comportement cristallin** est cependant dominé par des **interactions intermoléculaires** qui interviennent dans la stabilisation de la phase cristalline du polymère au-delà de l'interface.

L'évolution de la morphologie cristalline du PA12 est par conséquent directement corrélée aux différentes interactions au plus proche de l'interface.

A présent que les mécanismes interfaciaux ont été clarifiés à l'échelle macroscopique, et que la dépendance de l'évolution morphologique du PA12 vis-à-vis de différents facteurs surfaciques a été prouvée, tout l'intérêt de ce travail réside dans **l'établissement d'une corrélation entre l'échelle macroscopique du système PA12 / lames de verre et l'échelle microscopique de fibres de verre.**

Pour ce faire, le chapitre suivant sera consacré à la **transposition du protocole d'étude à l'échelle microscopique des fibres et des monofibres de verre.**

CHAPITRE 5 : Transposition du protocole de greffage à l'échelle microscopique monofilamentaire

I-	INTRODUCTION	187
II-	SYSTEMES COMPOSITES AVEC FIBRES DE VERRE	187
II.1	Rappels.....	188
II.2	Traitement des fibres et analyses de surface	188
II.2.1	Spectres IR en mode ATR.....	189
II.2.2	Analyses thermogravimétriques ATG.....	191
II.2.3	Micrographies MEB	192
II.3	Essais mécaniques : tenue à l'arrachement T-Test.....	193
III-	MODELE MONOFILAMENTAIRE : L'UTILISATION DE LA FIBRE OPTIQUE	196
III.1	Rappels.....	196
III.2	Traitement des fibres et analyses de surface	196
III.2.1	Spectres IR en mode ATR.....	196
III.2.2	Résultats des analyses thermogravimétriques ATG	199
III.2.3	Dosage des amines en surface	200
III.2.4	Imagerie AFM	200
III.3	Essais mécaniques : tests de fragmentation.....	201
III.3.1	Observation des éprouvettes de fragmentation avant sollicitation mécanique	202
III.3.2	Résultats des essais de fragmentation	204
III.3.3	Propriétés de l'interface fibre de verre / matrice PA12.....	205
IV-	ASSEMBLAGES DE SEMI-PRODUITS ET PRODUITS COMPOSITES FINIS : CARACTERISTIQUES ET QUALITE DE L'INTERFACE	207
IV.1	État de l'interface fibre/matrice après imprégnation: observations microscopiques	208
IV.2	Résultats des essais mécaniques sur rubans	209
V-	CORRELATION ENTRE LES DIFFERENTES ECHELLES DE L'ETUDE	213
VI-	CONCLUSION	219

I- Introduction

Les chapitres précédents s'intéressaient aux performances adhésives ainsi qu'aux mécanismes se déroulant à l'interface dans les systèmes à l'échelle macroscopique, mettant en évidence l'importance de la nature et de la chimie de surface dans la définition de la qualité de l'interface et de l'adhésion avec la matrice polyamide 12.

Plusieurs aspects ont été clarifiés à cette échelle, permettant de simplifier le passage à l'échelle microscopique et ainsi de transposer la méthodologie adoptée précédemment à l'échelle des fibres.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation de systèmes composites avec rovings de fibres de verre. Au vu des résultats obtenus, le recours à un système monofilamentaire a été nécessaire dans le but de focaliser l'étude sur les interactions interfaciales à la surface d'une seule fibre parfaitement imprégnée par la matrice. Ceci sera le sujet de la deuxième partie de ce chapitre, qui sera plus particulièrement axée sur l'utilisation d'une fibre optique.

Dans la troisième partie, des analyses sont effectuées sur les assemblages des semi-produits composites fabriqués par pultrusion sous forme de ruban.

Les différents résultats des essais seront détaillés afin de vérifier les données précédemment obtenues à l'échelle macroscopique, et permettant de ce fait d'établir une relation entre les constatations effectuées à chaque échelle de l'étude.

II- Systèmes composites avec fibres de verre

Dans cette partie, une série d'analyses est effectuée sur les produits tels que reçus des fournisseurs. Dans un second temps, des étapes de désensimage et de préparation de surfaces sont réalisées, suivies d'une série d'analyses permettant la vérification de la disparition du traitement préalablement présent sur les fibres.

Dans ce but, trois techniques principales sont utilisées : la spectroscopie IR en mode ATR, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Des essais mécaniques sont ensuite réalisés sur quelques assemblages, plus particulièrement les essais de tenue à l'arrachement T-Test.

II.1 Rappels

Les rovings UD PPG TufRov 4510 avec un ensimage silane destiné aux matrices polyamides ont été choisis pour cette partie de l'étude. Le tableau 5.1 présente les caractéristiques des fibres.

	Type	Verre	Diamètre filament (μm)	Ensimage	Application
TufRov 4510	Roving	E	17	Silane	Matrices PA

Tableau 5.1: Caractéristiques des fibres de verre commerciales sélectionnées pour l'étude

Ces renforts sont ceux qui sont habituellement utilisés pour la fabrication des semi-produits composites (plaques, rubans), et ne sont généralement pas disponibles sous forme de renforts sans traitement de surface.

Il a donc été question tout d'abord d'effectuer des analyses de surface sur ces fibres (IR, ATG et MEB), de les désensimer par pyrolyse comme décrit dans le protocole présenté dans le chapitre 2, et d'effectuer de nouvelles analyses de surface.

Ces fibres seront par la suite traitées par les agents de couplage sélectionnés (AMMO et GPS) selon le protocole décrit dans le chapitre 2 :

- Préparation d'une solution eau/éthanol à 2% en masse d'agent de couplage (silanisation durant au moins 5 minutes sous agitation).
- Immersion des fibres de verre pendant une durée d'au moins 5 minutes dans la solution préparée.
- Rinçage des échantillons à l'éthanol.
- Étuvage à 120°C pendant 15 minutes.

Les dépôts sont réalisés sur des fibres pyrolysées puis hydrolysées.

Des assemblages composites sont ensuite réalisés, et des essais mécaniques s'en suivront.

II.2 Traitement des fibres et analyses de surface

Les différents résultats obtenus par spectroscopie infrarouge en mode ATR, par analyse thermogravimétrique et par microscopie électronique à balayage sont présentés dans la suite.

II.2.1 Spectres IR en mode ATR

Le spectre infrarouge des fibres de verres commerciales telles que reçues est présenté sur la figure 5.1 :

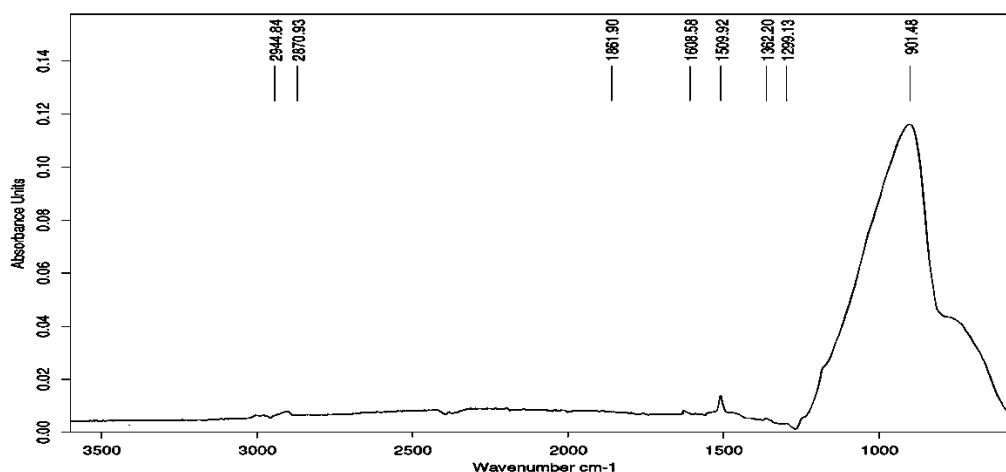


Figure 5.1: Spectre IR (ATR) de la surface du TufRov 4510

Ce spectre présente des bandes d'absorption correspondant au traitement de surface dont les intensités sont faibles.

Les différentes attributions des bandes d'absorption sont classées dans le tableau suivant :

Fréquence (cm ⁻¹)	Groupement	Assignment ^[179-180]
TufRov 4510		
-	NH	Élongation
-	NH	Élongation
2944	CH ₂	Élongation asymétrique
2870	CH ₂	Élongation symétrique
1608	Amide I	Élongation
1509	NH ₂ (amide I / amide II)	Déformation NH amide
-	CN	Déformation
1362	CH ₂	Déformation
1299	SiC	Élongation
901	SiOH	Déformation
-	SiC	Déformation

Tableau 5.2: Bandes d'absorption caractéristiques de chaque produit

Il est possible de discerner des bandes d'absorption dans les zones spectrales 1290 – 1610 cm⁻¹ et 2870 – 2950 cm⁻¹ d'intensités très faibles, ce qui rend leur assignation difficile, mais qui pourraient indiquer la présence d'un silane amine.

Dans la suite, une pyrolyse a été effectuée sur les fibres, et le spectre infrarouge obtenu est le suivant (figure 5.2) :

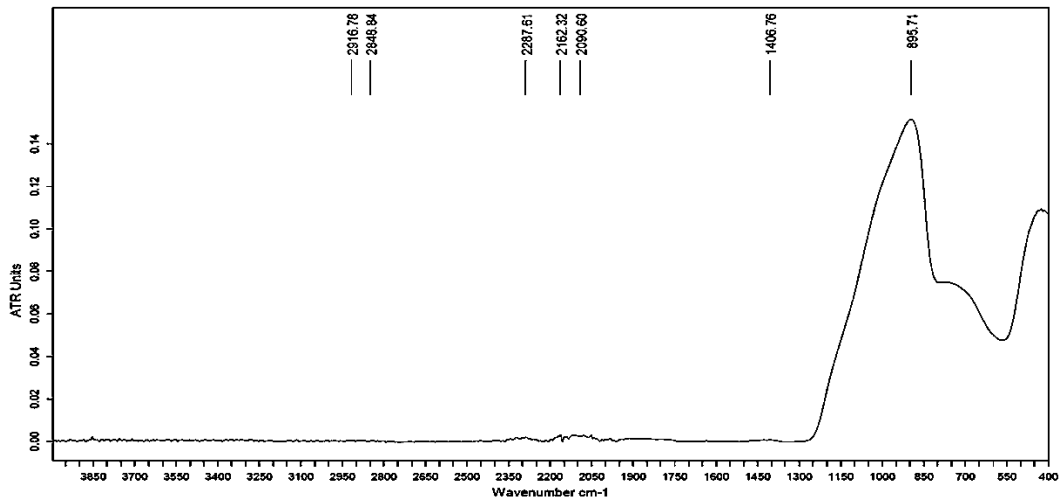


Figure 5.2: Spectre IR (ATR) de la surface du TufRov 4510 après pyrolyse

Il est possible de voir sur la figure 5.2 que les bandes d'absorption caractéristiques du traitement de surface présent sur les fibres avant l'opération de pyrolyse ont disparu pour laisser place aux bandes spectrales attribuées aux silicates (fibre de verre) vers 700 – 900 cm^{-1} .

Il est donc légitime de supposer la disparition des fonctions organiques suite à une pyrolyse des fibres de verre.

Le traitement de ces fibres par les agents de couplage AMMO et GPS (à 10 minutes d'immersion) ont permis d'obtenir les spectres représentés sur les figures 5.3 et 5.4, et ce après rinçage.

Les spectres obtenus pour des temps d'immersion inférieurs présentent seulement les bandes d'absorption propres aux silicates du verre (signaux des agents de couplage indétectables), et ne sont donc pas présentés dans cette partie.

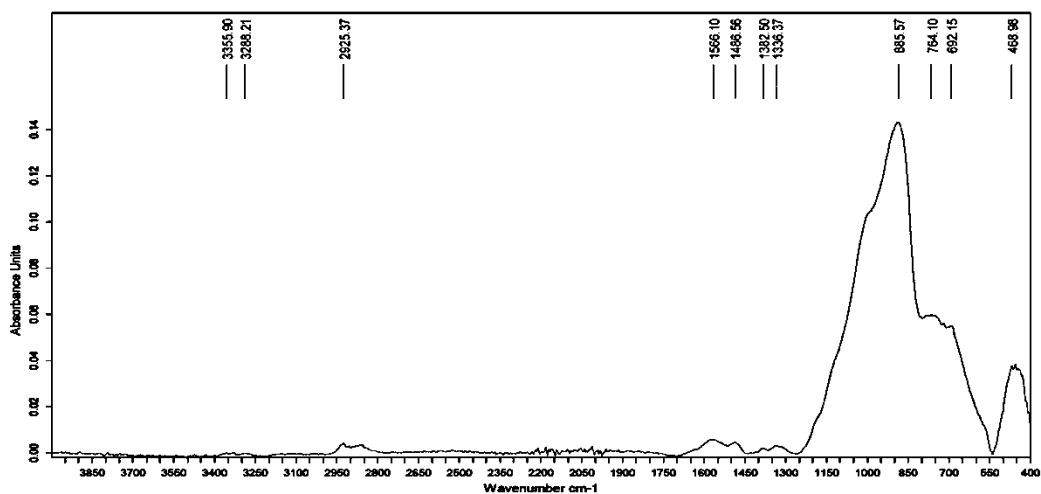


Figure 5.3: Spectre IR (ATR) de la surface des fibres de verres traitées AMMO

Les bandes d'absorption observables sur la figure 5.3 correspondent à l'agent de couplage AMMO greffé sur le verre (**Cf. figure 3.21 Chapitre 3**) : il est possible de distinguer les modes

d'élongation de la liaison NH dans la zone spectrale 3280 – 3360 cm^{-1} ainsi que les différents modes de vibration dans la zone spectrale 1300 – 1570 cm^{-1} correspondant aux liaisons amides et amines du silane chimisorbé à la surface du verre.

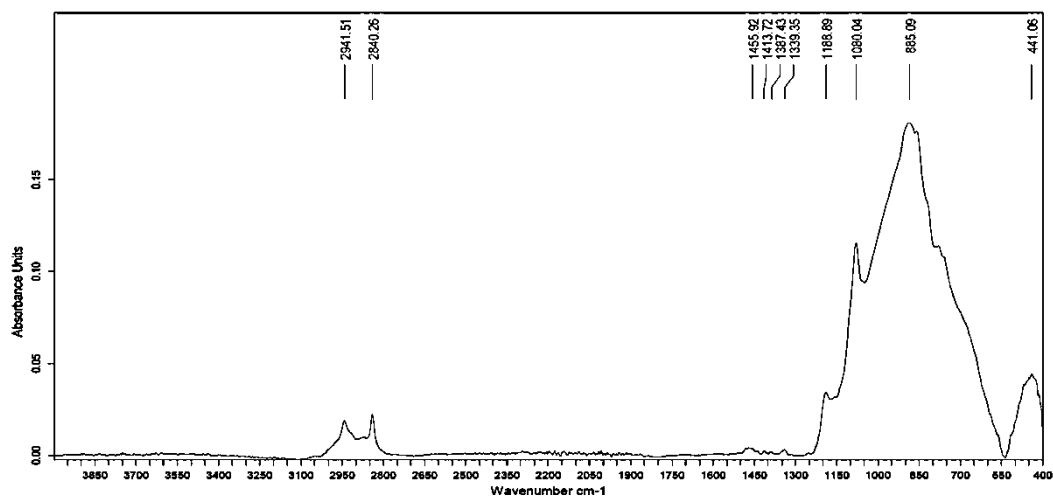


Figure 5.4: Spectre IR (ATR) de la surface des fibres de verres traitées GPS

Sur le spectre correspondant aux fibres de verre greffées par l'agent de couplage GPS (figure 5.4), les bandes d'absorption caractéristiques du GPS sont observées à 1080 cm^{-1} (mode d'élongation $\nu(\text{Si-O-C})$) et à 1188 cm^{-1} (mode de déformation $\delta(\text{CCH})$), ainsi que dans la zone spectrale 1330 – 1460 cm^{-1} (modes de vibration des liaisons alkyles). Les bandes d'absorption caractéristiques des modes symétriques et asymétriques des liaisons CH_2 à 2840 et 2942 cm^{-1} indiquent également la signature de la chaîne alkyle de l'agent de couplage greffé à la surface des fibres.

Il est donc possible d'affirmer suite à ces observations que les agents de couplage AMMO et GPS, tels que démontrés précédemment dans le cas d'un système modèle macroscopique, se comportent de la même manière vis-à-vis d'une surface de verre sous forme de fibres. Ces agents de couplage sont donc bien chimisorbés à la surface du verre (les fibres étant systématiquement rincées après greffage, ne conservant que les espèces chimisorbées).

Dans la suite, ces différentes observations sont appuyées par des résultats d'analyse par thermogravimétrie.

II.2.2 Analyses thermogravimétriques ATG

Les différentes informations extraites des thermogrammes obtenus pour chaque échantillon sont classées dans les tableaux suivants (5.3 et 5.4) :

Fibres	Taux d'ensimage (wt %)	Température de dégradation ($^{\circ}\text{C}$)
TufRov4510 (avant pyrolyse)	2,25	412
TufRov4510 (après pyrolyse)	< 0,1	-

Tableau 5.3: Résultats ATG sur les fibres de verre TufRov 4510

Les résultats après pyrolyse montrent qu'il ne subsiste aucun traitement de surface sur les fibres de verre (tableau 5.3).

Fibres traitées		Taux d'ensimage (%)	Température de dégradation du silane sur fibres (°C)	Température de dégradation du silane pur (°C)
Traitement	Temps d'immersion (min)			
AMMO	2	-	484	478
	5	0,16		
	10	0,61		
GPS	2	-	224	217
	5	0,27		
	10	0,58		

Tableau 5.4: Résultats ATG sur les fibres de verre traitées AMMO et GPS

Les résultats obtenus à partir des thermogrammes suite aux traitements par les agents de couplage AMMO et GPS à différents temps d'immersion et après rinçage montrent de très faibles taux d'ensimage (< 1%) à la limite de sensibilité de l'appareillage.

Néanmoins, il est à noter que les températures de dégradation observées sont caractéristiques des silanes considérés, ce qui confirme leur présence à la surface des fibres de verre, telle qu'observée par spectroscopie IRTF-ATR.

Les observations microscopiques présentées dans la suite permettent de visualiser la présence ou non du traitement de surface sur les fibres traitées à 10 minutes d'immersion et après rinçage.

II.2.3 Micrographies MEB

Des images MEB des différentes fibres sont présentées sur les figures 5.5 à 5.8 :

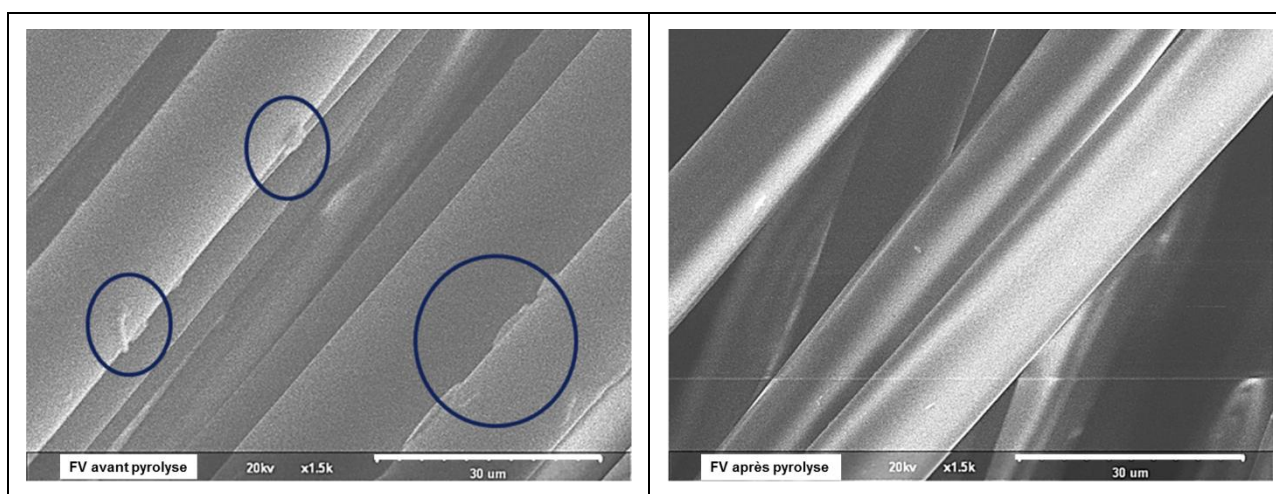
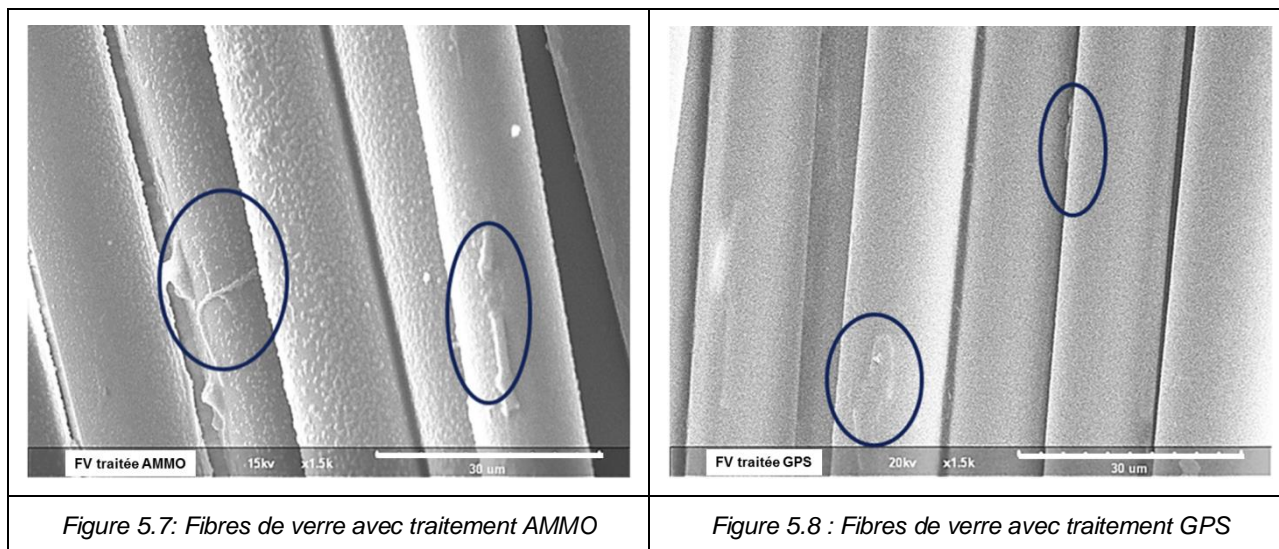


Figure 5.5: Fibres de verre avant pyrolyse

Figure 5.6: Fibres de verre après pyrolyse

Il est possible de remarquer que suite à l'étape de pyrolyse, les fibres de verre présentent une surface lisse et dépourvue de dépôts (figure 5.6), dépôts qu'il est possible d'observer sur des fibres avant pyrolyse (figure 5.5). Par ailleurs, le diamètre moyen observé a diminué de 17 μm à 13,5 μm après la pyrolyse suite à l'élimination de la couche d'ensimage.



Suite au traitement des fibres par les agents de couplage AMMO et GPS, il est possible d'observer la présence des dépôts à la surface des fibres et des diamètres moyens d'environ 16 μm pour les fibres traitées AMMO et 15 μm pour les fibres traitées GPS. La distribution de l'agent de couplage ne semble cependant pas homogène sur toutes les fibres (figures 5.7 et 5.8). Ceci pourrait être dû à l'inaccessibilité de toutes les fibres au sein d'une mèche pour être en contact total avec l'agent de couplage lors du traitement de surface malgré la faible viscosité de la solution d'ensimage et les effets de la capillarité.

Ces différentes analyses ont cependant démontré l'efficacité de la pyrolyse à éliminer le traitement préalablement présent sur les fibres de verre, et l'efficacité du greffage des agents de couplage silane sur les fibres de verre en appliquant le protocole mis en place à l'échelle macroscopique tel que décrit dans le chapitre 2. Un temps d'immersion plus long (5 à 10 minutes contre seulement 2 minutes pour les lames de verre) est cependant nécessaire pour un greffage optimal sur les fibres.

Dans la suite, les résultats des essais mécaniques effectués sur des éprouvettes élaborées à partir des fibres TufRov4510, sont présentés.

II.3 Essais mécaniques : tenue à l'arrachement T-Test

Dans cette partie, des éprouvettes renforcées par des fibres TufRov 4510 telles que reçues, pyrolysées et traitées ont été testées en arrachement (*Cf. Chapitre 2*).

Les résultats des essais sont présentés dans le tableau 5.5 :

Échantillon	Charge maximale (± 10 N)
PA12 + TufRov4510 (avant pyrolyse)	368
PA12 + TufRov4510 (après pyrolyse)	indéterminée
PA12 + FV traitées AMMO	275
PA12 + FV traitées GPS	220

Tableau 5.5: Résultats des essais de tenue à l'arrachement des différentes éprouvettes

Pour les éprouvettes contenant les fibres telles que reçues avant pyrolyse, la charge appliquée lors de la sollicitation mécanique est de 368 N, plus élevée que celles mesurées pour les éprouvettes contenant les fibres traitées AMMO et GPS qui sont respectivement de 275 et 220 N.

Dans le cas des éprouvettes contenant les fibres pyrolysées non traitées, il n'a pas été possible d'effectuer l'essai étant donné la fragilité accentuée des fibres suite à l'opération de pyrolyse, ce qui conduit à leur rupture lors de l'étape d'assemblage avant même la mise sous presse.

Les valeurs des charges maximales obtenues par cette méthode d'essai n'ont cependant pas permis le calcul des contraintes à la rupture à cause de la nature de la rupture des éprouvettes. En effet, les fibres cassent au niveau du contour imprégné par la matrice, et la surface totale sollicitée est inconnue et n'inclut pas toutes les fibres de la mèche située dans le bloc de polyamide 12. D'autre part, les fibres placées au cœur de la mèche et qui n'ont pas été correctement imprégnées par la matrice sont totalement arrachées. Il est de ce fait difficile d'évaluer les contraintes à la rupture pour ce type de système.

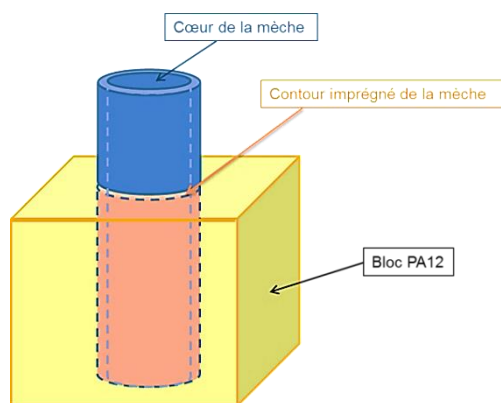


Figure 5.9: Zones d'imprégnation d'une mèche de fibres dans un bloc polymère

Les valeurs des charges appliquées sur les fibres traitées sont aussi plus faibles que celles déterminées pour l'éprouvette contenant le TufRov 4510 avant pyrolyse. Cela semble être principalement dû à la faible quantité de traitement présent à la surface des fibres traitées par rapport aux fibres d'origine. En effet, les diamètres moyens des fibres traitées AMMO et GPS après pyrolyse sont de 1 à 2 microns moins importants que celui des TufRov 4510

avant pyrolyse. Cette différence de diamètre, due à une fine couche polycondensée d'ensimage à la surface des fibres traitées, semble limiter la possibilité des chaînes polymères de la matrice à interpénétrer le réseau polycondensé au sein de l'ensimage, ce qui implique l'absence d'un quelconque enchevêtrement moléculaire, et par conséquent induit une rupture plus facile des fibres avec l'application d'une charge plus faible lors de la sollicitation de l'interface.

D'autre part, le fait que toutes les fibres au sein de la mèche ne soient pas totalement imprégnées par la matrice contribue également à la sollicitation partielle de l'interface fibre-matrice du système mèches / bloc PA12.

Les optimisations apportées à la méthode d'élaboration des éprouvettes ne permettent pas d'obtenir de meilleurs résultats. Il est particulièrement délicat de parvenir à imprégner l'intégralité des fibres de verre au sein de la mèche en utilisant cette méthode de fabrication en raison de la viscosité relativement élevée du polyamide 12.

Il a donc été décidé de travailler sur un système à fibre unique afin de concentrer les efforts appliqués à l'interface d'un monofilament. Il est également plus simple de traiter une monofibre avec la certitude de recouvrir toute la surface par l'agent de couplage utilisé et d'assurer une fonctionnalisation intégrale et homogène.

Dans la suite de l'étude, le choix s'est porté sur la fibre optique qui présente une structure à base de verre et des diamètres jusqu'à dix fois supérieurs aux diamètres des fibres de verre classiques. Cette taille de fibre est plus pratique pour l'étude des phénomènes d'interfaces à l'échelle mésoscopique, et également pour la mise en œuvre d'une éprouvette d'essai ainsi que pour la mise en place d'une méthode de caractérisation permettant de solliciter l'interface fibre / matrice.

III- Modèle monofilamentaire : l'utilisation de la fibre optique

III.1 Rappels

Une fibre optique nue est composée d'une couche de protection mécanique (ou coating) et d'une partie optique composée de silice.

Tout l'intérêt de l'utilisation de la fibre optique repose sur la composition à base de silice proche du verre E de la partie optique. Suite à une phase de pyrolyse, toute la couche de protection est éliminée et une fibre de verre est à disposition pour nettoyage, hydroxylation de surface et application d'agents de couplage silanes suivant le protocole décrit précédemment (*Cf. Chapitre 2*).

Diverses analyses de surfaces (IR, ATG, techniques microscopiques) sont effectuées afin de vérifier les caractéristiques surfaciques du renfort avant l'assemblage composite et les sollicitations mécaniques.

Les différents résultats d'analyse sur les fibres de diamètre $\varnothing = 220 \mu\text{m}$, sont présentés dans les paragraphes suivants.

III.2 Traitement des fibres et analyses de surface

III.2.1 Spectres IR en mode ATR

Les figures présentées dans la suite (figures 5.10 à 5.14) regroupent les spectres infrarouges obtenus en fonction du temps d'immersion des monofibres optiques dans les solutions de greffage AMMO et GPS.

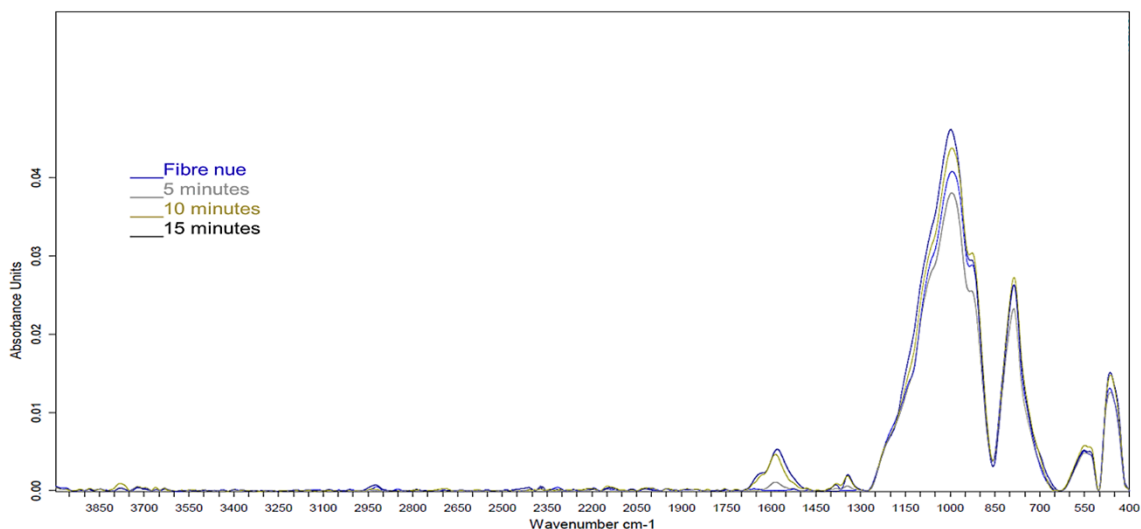


Figure 5.10: Spectres IR (ATR) de la surface de la fibre optique selon le temps de traitement par l'agent de couplage AMMO

Sur les spectres de la figure 5.10 il est possible d'observer des différences d'intensité des bandes d'absorption attribuées aux fonctions du silane AMMO greffé sur le verre.

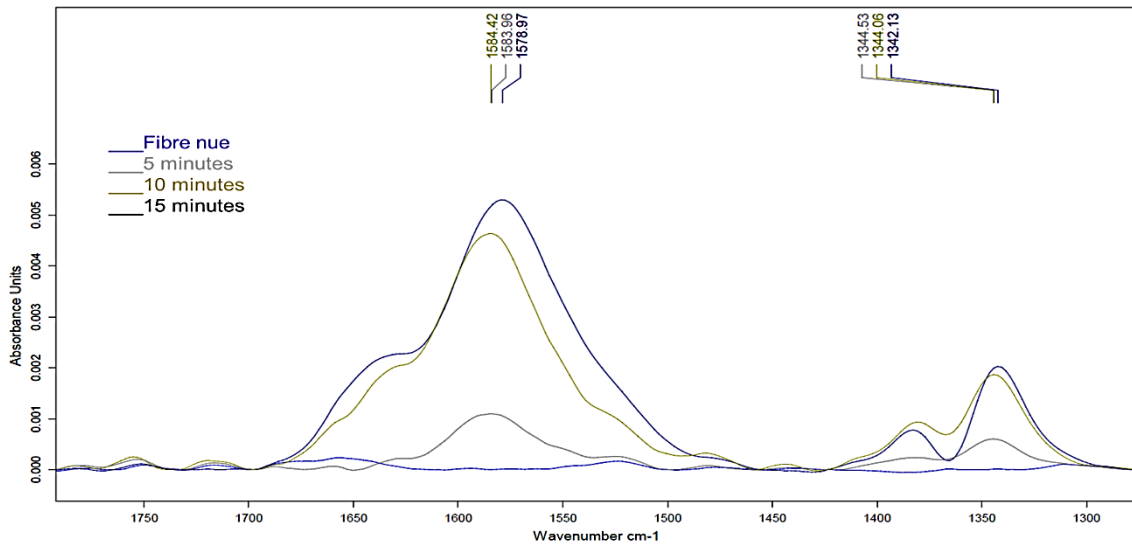


Figure 5.11: Zoom sur la zone spectrale $1300 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ des dépôts d'AMMO selon le temps de traitement

Le zoom sur la zone spectrale $1300 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ (figure 5.11) montre clairement l'évolution de l'intensité des bandes spectrales des modes de déformation des liaisons NH et d'élongation de la liaison CN, qui sont inexistantes sur le spectre d'une fibre non traitée. L'intensité des bandes d'absorption augmente avec le temps d'immersion dans la solution de greffage.

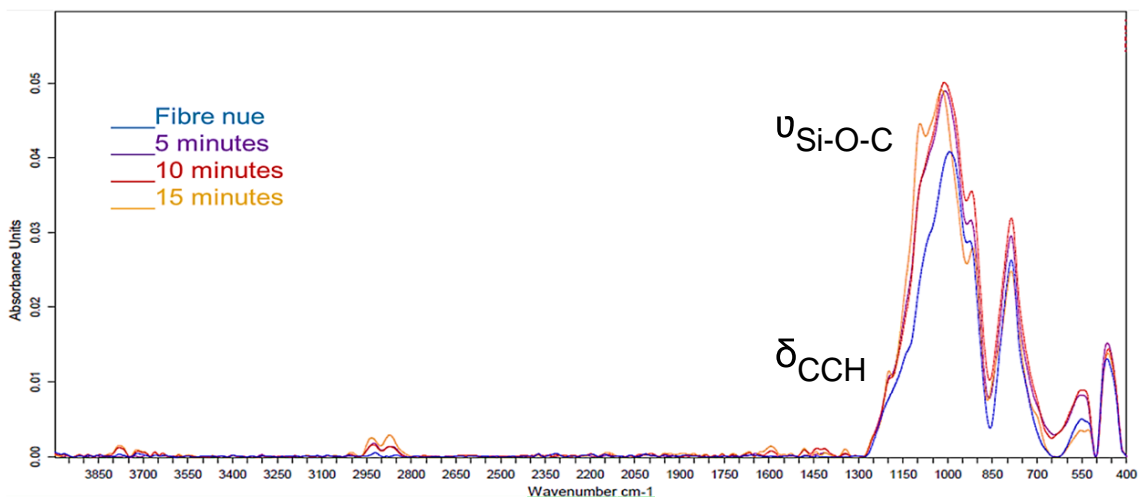


Figure 5.12: Spectres IR (ATR) de la surface de la fibre optique selon le temps de traitement par l'agent de couplage GPS

En ce qui concerne le greffage par l'agent de couplage GPS (figure 5.12), il est possible de distinguer des modifications dans la zone spectrale $1080 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux bandes d'absorption caractéristiques du silane, notamment les bandes attribuées aux modes de déformation $\delta(\text{CCH})$ à 1197 cm^{-1} , apparaissant sur les spectres aux différents temps d'immersion, et aux modes d'élongation $\nu(\text{Si-O-C})$ à 1092 cm^{-1} , bande d'absorption

observable uniquement sur le spectre correspondant au temps de greffage de 15 minutes (figure 5.12).

Des zooms sur les zones spectrales 2700 – 3000 cm^{-1} et 1300 – 1700 cm^{-1} sont présentés sur les figures 5.14 et 5.15.

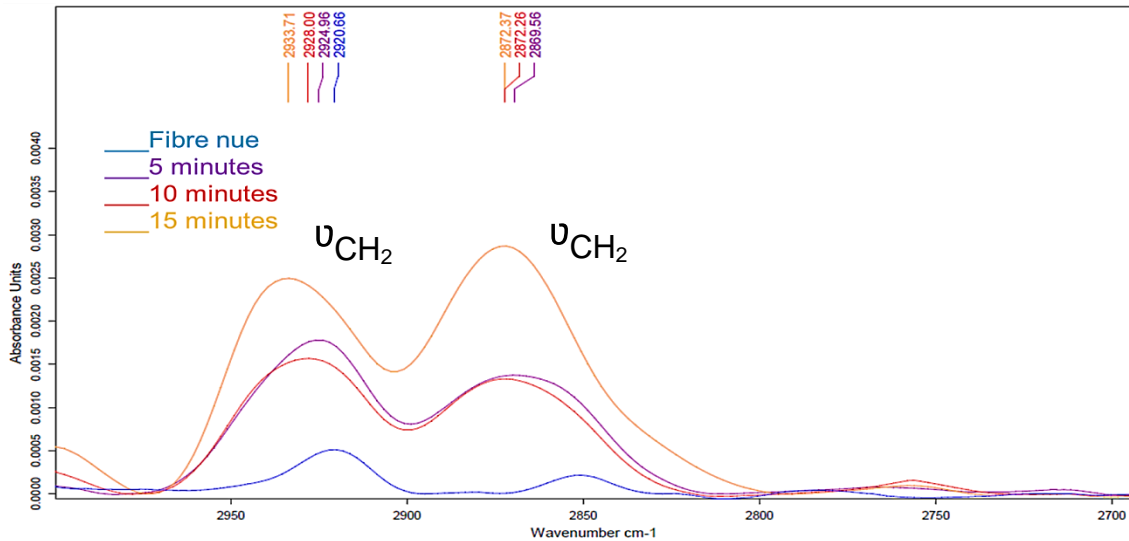


Figure 5.13: Zoom sur la zone spectrale 2700 – 3000 cm^{-1} des dépôts de GPS selon le temps de traitement

Ces zones spectrales correspondent aux nombres d'onde où les bandes d'absorption caractéristiques de l'agent de couplage GPS sont observables.

Une évolution des intensités des bandes d'absorption attribuées aux modes d'élongation des liaisons CH_2 est constatée dans la zone spectrale 2800 – 3100 cm^{-1} . Ces bandes d'absorption semblent d'intensités identiques dans le cas des temps de greffage de 5 et 10 minutes. L'intensité du signal est plus importante au-delà de 10 minutes de greffage.

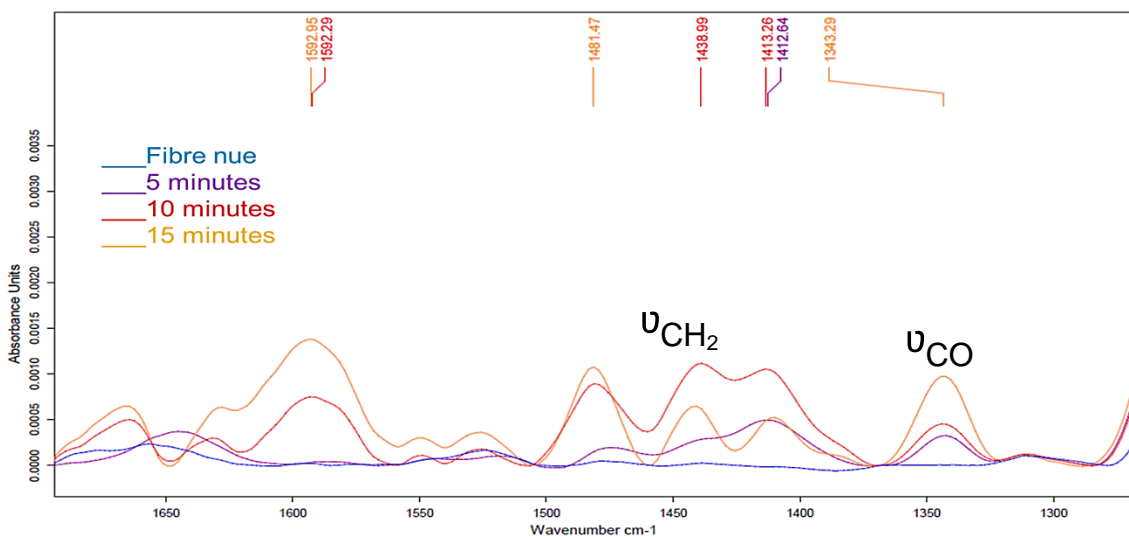


Figure 5.14: Zoom sur la zone spectrale 1300 – 1700 cm^{-1} des dépôts de GPS selon le temps de traitement

Dans la zone spectrale 1300 – 1750 cm⁻¹ (figure 5.14) les bandes d'absorption observées attribuées aux modes d'élongation CO possèdent également des intensités qui augmentent en fonction du temps d'immersion dans la solution de greffage.

Ces différentes observations indiquent que le greffage par le GPS semble se stabiliser au-delà de 10 minutes d'immersion.

Les résultats des analyses complémentaires par ATG présentés dans la suite permettront de définir la durée de greffage optimale.

III.2.2 Résultats des analyses thermogravimétriques ATG

Les différentes informations extraites des thermogrammes obtenus pour chaque échantillon sont classées dans le tableau 5.6 :

Fibres traitées		Taux d'ensimage (%)	Température de dégradation du silane sur fibres (°C)	Température de dégradation du silane pur (°C)
Traitement	Temps d'immersion (min)			
AMMO	0	< 0,1	475	478
	5	0,11		
	10	0,16		
	15	0,17		
GPS	0	< 0,1	219	217
	5	0,18		
	10	0,27		
	15	0,30		

Tableau 5.6: Résultats ATG pour les fibres optiques traitées AMMO et GPS

Comme observé précédemment, les résultats ATG à différents temps d'immersion montrent de très faibles taux d'ensimage (< 1%) à la limite de sensibilité de la technique. Cependant, les températures de dégradation observées correspondent bien à celles des silanes purs.

De très légères augmentations de taux d'ensimage sont cependant détectées indiquant l'augmentation des quantités de greffons présents à la surface des fibres entre 0 et 10 minutes d'immersion dans la solution de greffage. Le taux d'ensimage est sensiblement constant au-delà de 10 minutes en accordance avec les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge.

Dans la suite, les résultats des dosages des fonctions amine sur les fibres traitées AMMO sont présentés, indiquant la quantité d'amines à la surface des fibres pour chaque temps de greffage.

III.2.3 Dosage des amines en surface

Les fibres analysées, de diamètre 220 μm ont une longueur de 8 cm, donc une surface théorique de greffage de 0,553 cm^2 . Les valeurs du nombre de moles d'espèces CBB ($n_{(\text{CBB})}$) sont calculées en considérant le volume de solution tampon nécessaire au dosage $V = 1,25$ mL.

Le tableau 5.7 regroupe les différents résultats suite aux mesures d'absorbance de chaque échantillon en fonction du temps d'immersion dans la solution de greffage.

Temps d'immersion (minutes)	Abs (611 nm) ($\pm 0,002$)	[CBB] (mg/L) ($\pm 0,02$)	$n_{(\text{CBB})}$ (nmol) ($\pm 0,001$)	$10^{14} \text{NH}_2 / \text{cm}^2$
0	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,018
5	0,02	0,22	0,32	3,51
10	0,03	0,34	0,49	5,34
15	0,03	0,34	0,49	5,34

Tableau 5.7: Résultats du dosage amine sur fibres optiques non traitées et traitées à l'AMMO

Les valeurs de densité surfacique des fonctions amine en surface obtenues montrent qu'à partir de 10 minutes d'immersion dans la solution d'AMMO, une limite de greffage est atteinte et la surface de la fibre devient saturée en agent de couplage. Il est cependant à noter que les valeurs déterminées sont supérieures au taux de recouvrement théorique d'une surface en verre par les fonctions amine ($10^{14} \text{NH}_2 / \text{cm}^2$), ce qui suggère la formation de multicouches de silane à la surface de la fibre sous forme de réseau polycondensé (**Cf. Chapitre 3: Contrôle de la densité d'amine en surface**). D'autre part, le nombre des espèces NH_2 obtenu dans le cas des fibres de verre est supérieur à celui déterminé dans le cas des lames de verre. L'hypothèse d'une surface spécifique plus élevée pour la fibre pyrolysée pourrait expliquer cette différence.

Les différents résultats AFM présentés par la suite permettent de visualiser la topographie de la surface des fibres optiques avant et après traitement par les agents de couplage.

III.2.4 Imagerie AFM

L'analyse des fibres optiques par AFM est une opération délicate à mettre en place étant donné la surface réduite et convexe à balayer par la pointe AFM. Il a cependant été possible d'obtenir des images nettes représentatives des surfaces des fibres concernées, après ensimage et rinçage. Les images AFM des fibres non traitées et traitées à dix minutes d'immersion dans les solutions de greffage sont présentées dans la figure 5.15 ci-dessous :

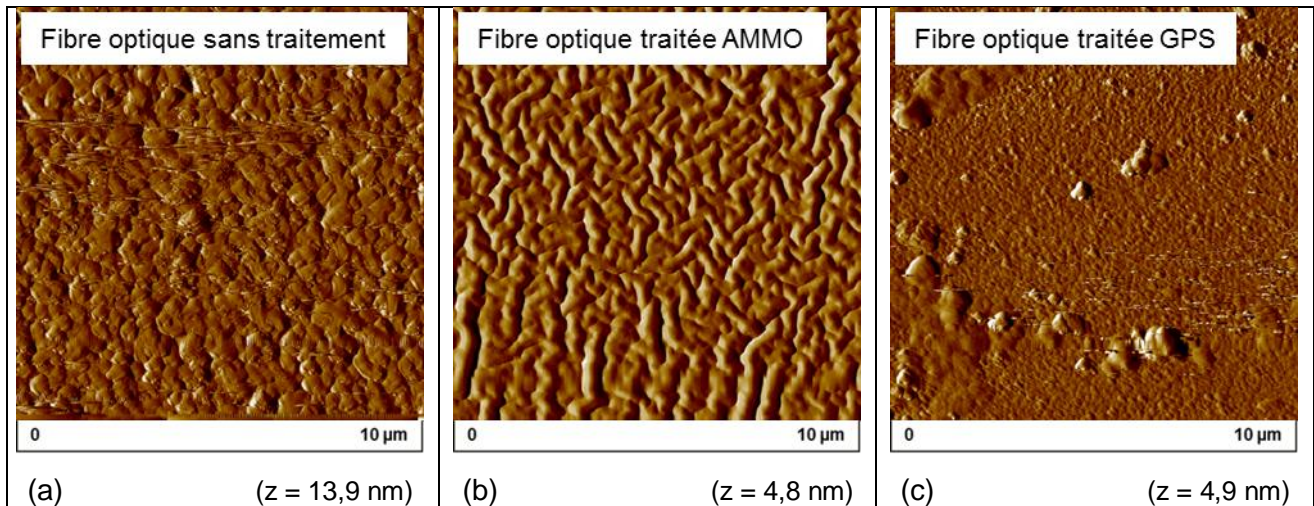


Figure 5.15: Images AFM des surfaces des fibres optiques avant et après traitement (échelle = $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

L'image AFM d'une fibre de verre optique pyrolysée non traitée (figure 5.16-a) montre une microrugosité de surface significative ($R_a \sim 0,5 \mu\text{m}$), contrairement au cas des lames de verre où la surface présente une nanorugosité ($R_a \sim 10 \text{ nm}$) (**Cf. Chapitre 3**). Au vu des résultats obtenus précédemment, il est possible de supposer que cette topographie de surface est caractéristique de la fibre de verre optique dénudée suite à la pyrolyse, et que la microrugosité de surface observée semble valider l'hypothèse à l'origine des différences de densité de greffage relevées lors des dosages ADECA.

L'image AFM de la fibre traitée par l'agent de couplage AMMO (figure 5.16-b) présente une morphologie de surface sous forme de domaines structurés d'une façon vermiculaire, caractéristique du silane tel qu'observé sur les lames de verre fonctionnalisées AMMO (**Cf. Chapitre 3 et 4**).

La figure 5.16-c du greffage GPS sur la fibre de verre optique indique une topographie de surface en îlots d'à peu près $0,1 \mu\text{m}$ de diamètre (**Cf. Chapitre 3 et 4**), mais aussi la présence de dépôts plus volumineux, signalant une éventuelle présence d'agrégats de silane.

Ces observations par AFM confirment la topographie de surface caractéristique des agents de couplage sélectionnés, que ce soit sur une surface de verre plane (lame de verre) ou la surface d'une fibre de verre, et indiquent que le greffage est effectif.

III.3 Essais mécaniques : tests de fragmentation

Des tests mécaniques de fragmentation ont été mis en place afin de solliciter directement l'interface fibre de verre / matrice polyamide et de déterminer sa résistance au cisaillement interfacial.

Dans cette partie de l'étude, les éprouvettes sont obtenues à partir de plaques de PA12 contenant des monofibres de verre optique, et sont de dimensions ($40 \times 10 \times 0,5-0,75$) mm^3 .

Les différentes éprouvettes sont contrôlées avant toute sollicitation mécanique à l'aide d'un microscope optique afin de vérifier l'état de la fibre au sein de la matrice. Grâce aux faibles épaisseurs des éprouvettes et l'utilisation du mode transmission du microscope, il est possible d'observer la fibre à travers la matrice.

Suite aux essais de traction, des observations microscopiques sont effectuées sur ces mêmes éprouvettes.

Dans le cas d'une fragmentation de la fibre, un décompte des fragments ainsi que la mesure de leur longueur sont effectués, et s'en suit la détermination de la valeur de la longueur critique des fragments (l_c) à l'aide de l'équation [204]:

$$l_c = 4/3 (l_{moy}) \quad (\text{eq.1})$$

Où (l_{moy}) est la longueur moyenne des fragments.

La résistance au cisaillement interfacial τ est ensuite déterminée à l'aide de l'équation [204]:

$$\tau = \frac{d}{2l_c} \sigma_f (l_c) \quad (\text{eq.2})$$

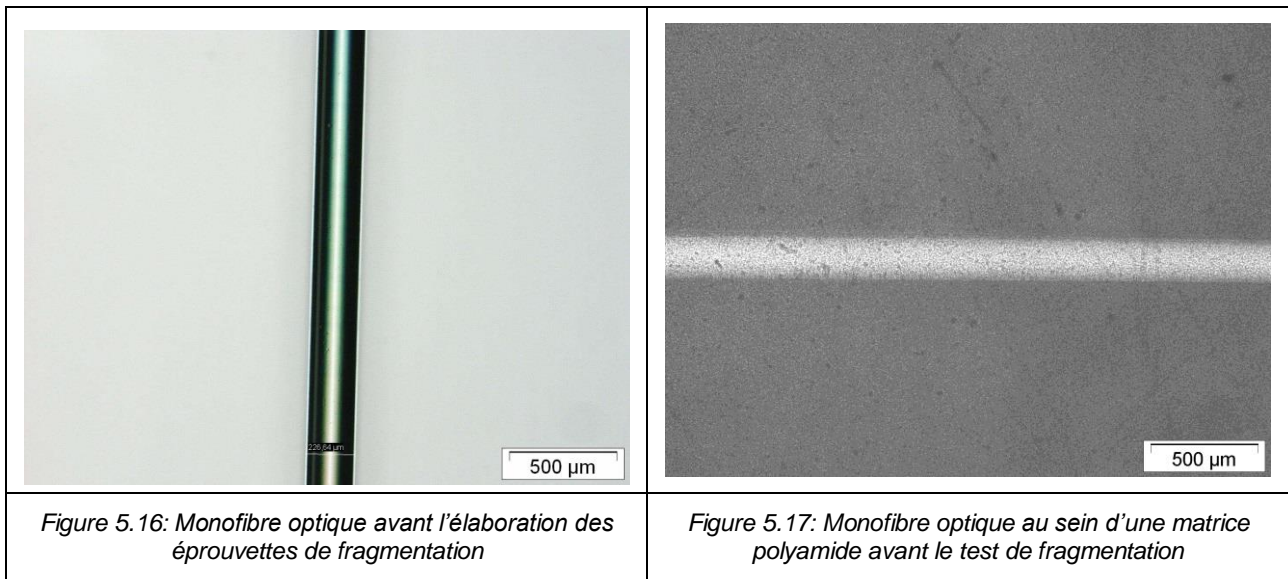
Où :

- τ représente résistance au cisaillement interfacial ,
- d représente le diamètre de la fibre utilisée : $\varnothing = 220 \mu\text{m}$,
- l_c représente la longueur critique des fragments de la fibre qui sera déterminée expérimentalement,
- $\sigma_f (l_c)$ représente la résistance à la traction des fibres pour la longueur critique, d'une valeur de $\sim 3100 \text{ MPa}$ dans le cas de la fibre utilisée dans cette étude, quel que soit son traitement de surface (la faible épaisseur de la couche d'agent de couplage n'influençant pas les caractéristiques mécaniques en traction de la fibre optique).

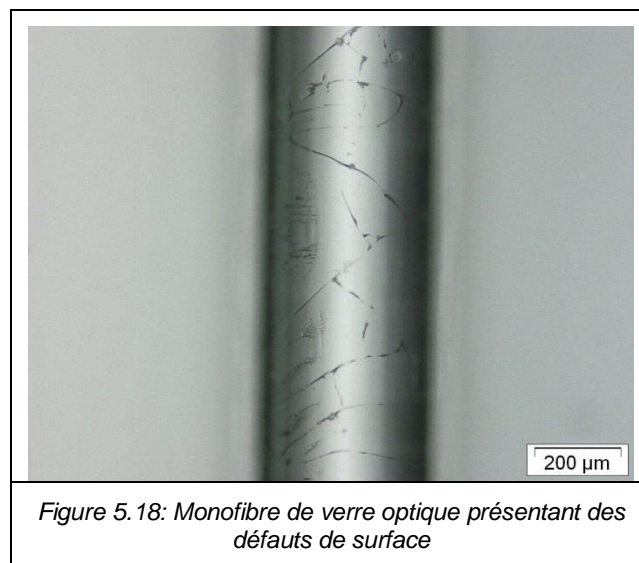
III.3.1 Observation des éprouvettes de fragmentation avant sollicitation mécanique

Des observations au microscope optique avec un grossissement x50 ont été effectuées sur les monofibres de verre avant l'assemblage composite et suite à l'assemblage, et cela préalablement à toute sollicitation mécanique.

Les traitements de surface n'étant pas visibles à l'échelle des clichés, une seule image, représentative de chaque série d'échantillons, est présentée dans la suite (figures 5.16 à 5.18).



La fibre de verre illustrée sur la figure 5.16, représentative des fibres avant l'élaboration des éprouvettes de fragmentation, ne semble présenter aucun défaut à sa surface, ce qui permet d'admettre qu'elle n'a pas subi d'affaiblissement de ses caractéristiques mécaniques. Sur la figure 5.17, la fibre est bien visible au sein de la matrice PA12, et ne présente également pas de défauts.



Une fibre dont la surface est endommagée présente des fractures comme cela est visible sur la figure 5.18 (grossissement x100).

Une fibre présentant ce type de défaut n'est pas utilisée pour l'élaboration des éprouvettes.

Une fois les monofibres vérifiées et sélectionnées et les éprouvettes réalisées (figure 5.19), les essais de fragmentations peuvent avoir lieu.

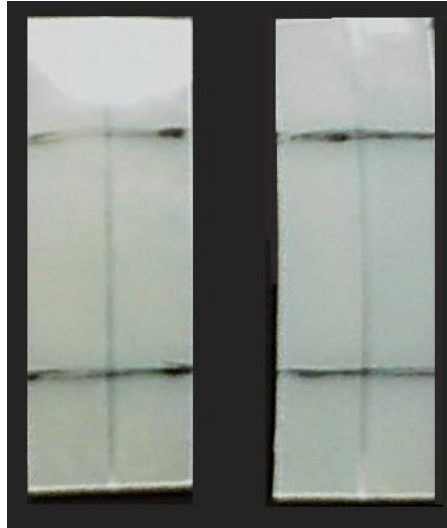


Figure 5.19: Eprouvettes de fragmentation contenant une monofibre optique avant sollicitation mécanique

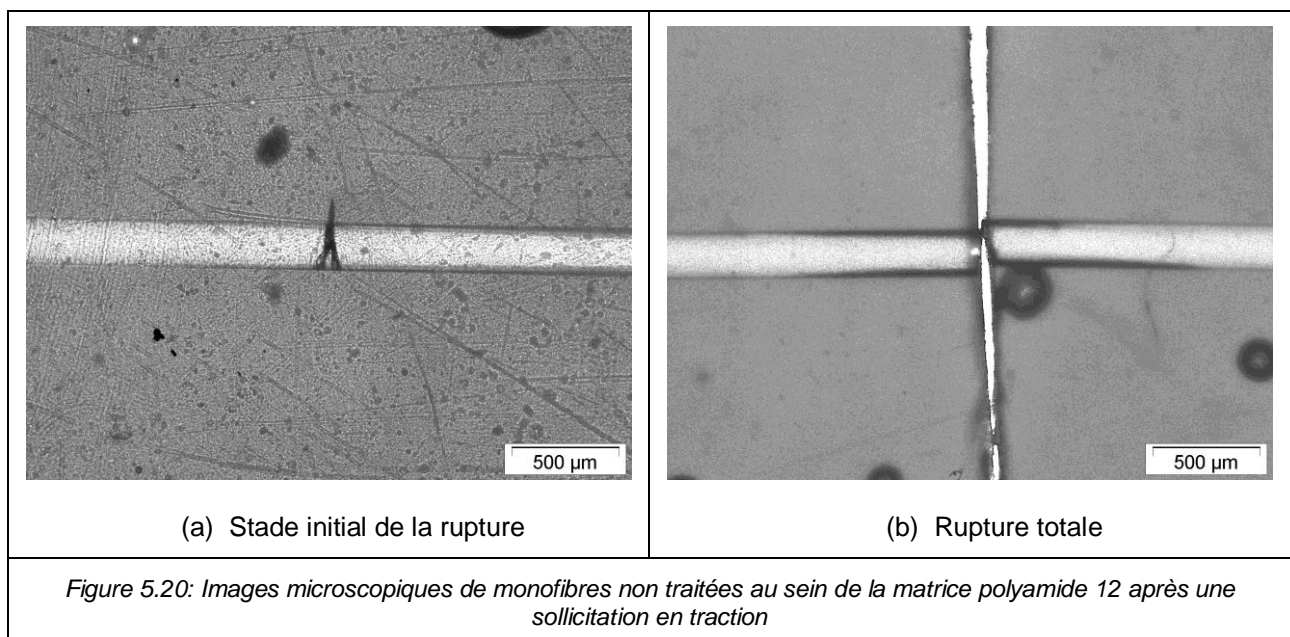
Les images microscopiques des éprouvettes sollicitées sont présentées dans la suite.

III.3.2 Résultats des essais de fragmentation

Plusieurs essais ont été effectués avant de fixer les paramètres optimaux du test de fragmentation permettant de fournir les résultats les plus pertinents.

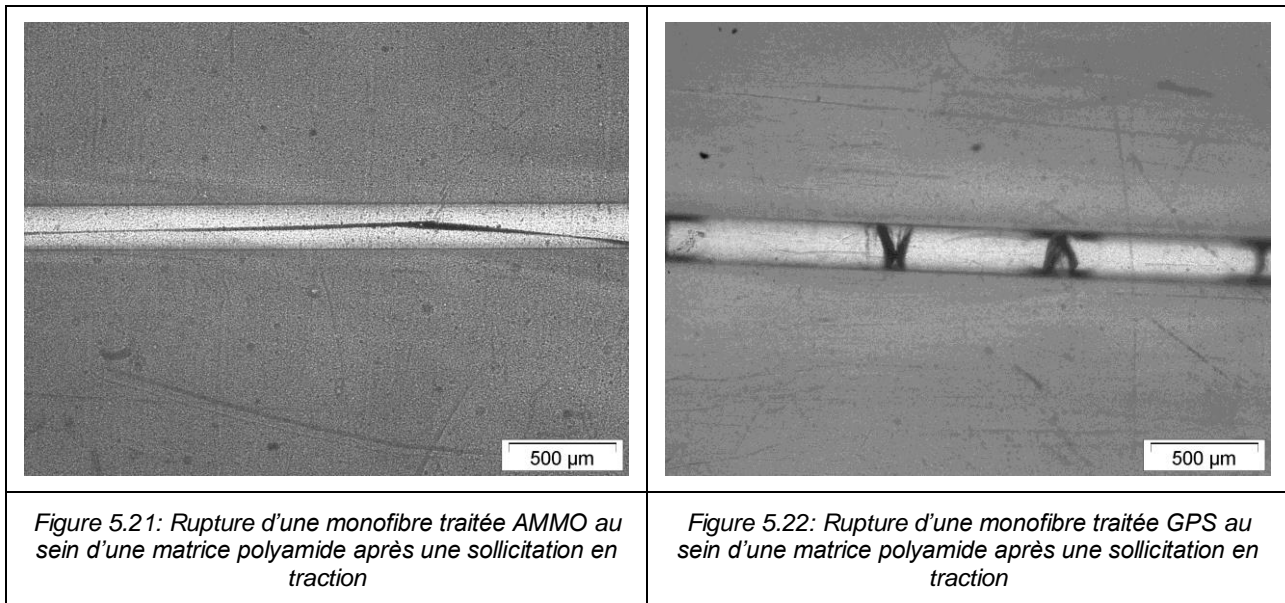
Les éprouvettes ont été sollicitées en traction à une vitesse de 0,1 mm/min afin de permettre l'éventuelle fragmentation de la fibre au cœur de la matrice. L'allongement maximal imposé est d'environ 2%, ceci afin de ne pas tenir compte d'une déformation importante de la matrice après la fragmentation de la fibre.

Les clichés les plus représentatifs des résultats obtenus pour les différents échantillons sollicités sont présentés ci-après (figures 5.20 à 5.22).



En ce qui concerne les échantillons avec des monofibres sans traitement de surface (figure 5.20), la fibre de verre au sein de l'éprouvette se fracture vers le milieu de l'éprouvette, c'est-à-dire qu'elle se fragmente en deux morceaux de longueurs similaires, et aucun phénomène de fragmentation progressive n'est observé pour cette série d'échantillons.

Il est également possible de constater sur la figure 5.21-b la décohésion de la fibre par rapport à la matrice (zone noircie aux extrémités de la fibre) ce qui indique une interface faible, voire inexistante dans le cas des fibres non traitées.



Dans le cas des fibres traitées, deux comportements différents sont observés : d'une part, une rupture dans la longueur de la fibre est observée au sein des éprouvettes contenant une fibre traitée AMMO sans aucun phénomène de fragmentation (figure 5.21), alors qu'une fragmentation progressive jusqu'à saturation (longueur critique l_c des fragments atteinte) est observée pour les éprouvettes avec fibres traitées GPS (figure 5.22).

Il semble par conséquent que la résistance de l'interface fibre traitée AMMO / matrice PA12 soit supérieure à la résistance de la fibre, ce qui induit la rupture de cette dernière sans affecter l'état de l'interface. Dans ce cas particulier, l'interface a joué le rôle de transfert de charge qui a atteint la fibre et s'y est propagée pour engendrer sa fissuration. Dans le cas de la fibre traitée GPS, la longueur des fragments de fibres donne une indication sur la résistance interfaciale entre la fibre et la matrice [207]. Dans ce cas également l'interface a joué son rôle de transfert de charge et montre une résistance supérieure de la fibre traitée signe d'une interface forte.

III.3.3 Propriétés de l'interface fibre de verre / matrice PA12

Dans le cas de la fibre non traitée et de la fibre traitée GPS, le nombre de fragments suite à la sollicitation en traction ainsi que leurs longueurs sont mesurés. Afin de calculer la longueur

moyenne qui permettra la détermination de la valeur de la longueur critique l_c , le tracé de l'indice des fragments i de la fibre en fonction de la longueur l de chaque fragment i (l_i) est nécessaire. Les fragments sont classés du plus court ($i = 1$) au plus long ($i = n$). Dans le cas des éprouvettes contenant une fibre non traitée, le nombre total des fragments obtenu est de $n = 2$, et d'environ $n = 45$ dans les cas des fibres traitées GPS (figure 5.23).

La valeur de l_{moy} est déterminée à partir de $i/n = 0,5$ sur la courbe tracée. La valeur de l_c est déterminée par la suite à partir de l'équation (eq.1).

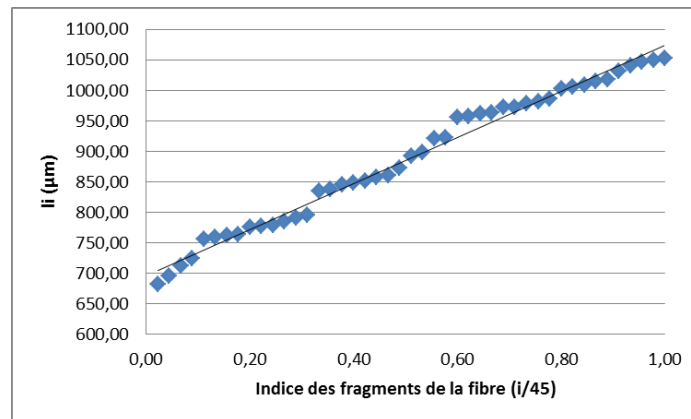


Figure 5.23: Exemple de courbe de l'indice des fragments ($i/45$) en fonction de la longueur des fragments l_i de la fibre dans le cas des fibres traitées GPS

Les différentes données déterminées à partir des courbes et calculées à partir des équations (eq.1) et (eq.2) pour chaque série d'échantillons sont reportées dans le tableau suivant :

Série d'échantillons	l_{moy} (μm)	l_c (μm)	l_c/d ($\pm 0,6$)	τ (MPa) (± 2)
Sans traitement	20020 (± 72)	26693 (± 100)	121,3	13
AMMO	-	-	-	-
GPS	885 (± 110)	1180 (± 140)	5,3	292

Tableau 5.8: Résistances au cisaillement interfacial de chaque série d'échantillons suite aux essais de fragmentation

La résistance au cisaillement interfacial d'une éprouvette avec une fibre non traitée est faible comparée à celle pour une éprouvette contenant une fibre traitée : ce résultat confirme le rôle fondamental que joue le traitement de surface dans le transfert de charge au sein du matériau composite sollicité mais également à conférer au matériau des caractéristiques mécaniques élevées.

Le comportement observé pour les éprouvettes contenant une fibre traitée AMMO n'a pas permis le calcul de la résistance τ , qui semble cependant être élevée étant donné que la rupture est localisée au sein de la fibre et non pas au niveau de l'interface.

En ce qui concerne les éprouvettes contenant une fibre traitée GPS, la fragmentation progressive de la fibre jusqu'à saturation est observée, comportement illustrant le rôle de

l'interface présente à transférer les charges mécaniques au sein de l'échantillon, et qui permet également de déterminer une valeur de résistance au cisaillement interfacial.

Cette valeur semble élevée par rapport à ce qui est reporté dans la littérature pour d'autres systèmes composites : 15 MPa pour des systèmes à matrice thermodurcissable (époxy principalement) renforcées en fibres naturelles [232-235] jusqu'à 70 MPa pour des systèmes époxy / fibre de verre [236]. Ces valeurs sont cependant caractéristiques d'échantillons à fibres de diamètres classiques (13 à 35 μm).

Cette grandeur étant directement proportionnelle au diamètre de la fibre, les valeurs élevées de τ calculées pour les systèmes à fibre optique semblent donc conformes.

Au vu de ces différents résultats, et en regard de ceux obtenus sur les éprouvettes lames de verre/PA12 (*Cf. Chapitre 3*), il semble plausible d'admettre que le traitement de surface à base du silane AMMO confère à l'interface verre / PA12 des caractéristiques très élevées difficilement quantifiables.

Dans la suite des travaux, l'étude est focalisée sur un système composite microscopique multifilamentaire : les semi-produits sous forme de rubans composites obtenus par pultrusion.

IV- Assemblages de semi-produits et produits composites finis : caractéristiques et qualité de l'interface

Les agents de couplage AMMO et GPS sélectionnés précédemment ont été appliqués sur des sections de rovings de fibres de verre qui sont utilisées pour la fabrication des rubans composites.

Les rubans sont chargés avec un taux de fibres compris entre 38 et 45% en masse et ont une largeur de 50 mm et une épaisseur contrôlée de 0,25 mm.

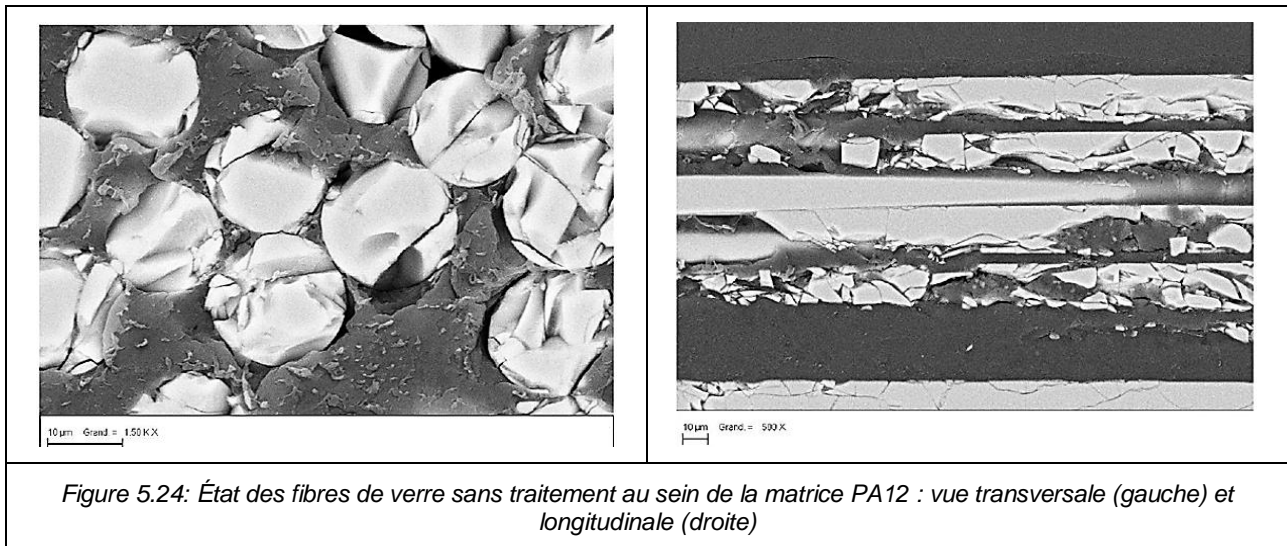
Des sections des différents rubans élaborés ont été analysées par microscopie électronique à balayage suite à une préparation et un polissage de la surface à analyser. Ces rubans ont également été sollicités en traction dans le but d'évaluer les caractéristiques mécaniques des éprouvettes ainsi que la résistance adhésive au niveau de l'interface.

Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage ainsi que les résultats des essais mécaniques sont présentés dans les paragraphes suivants.

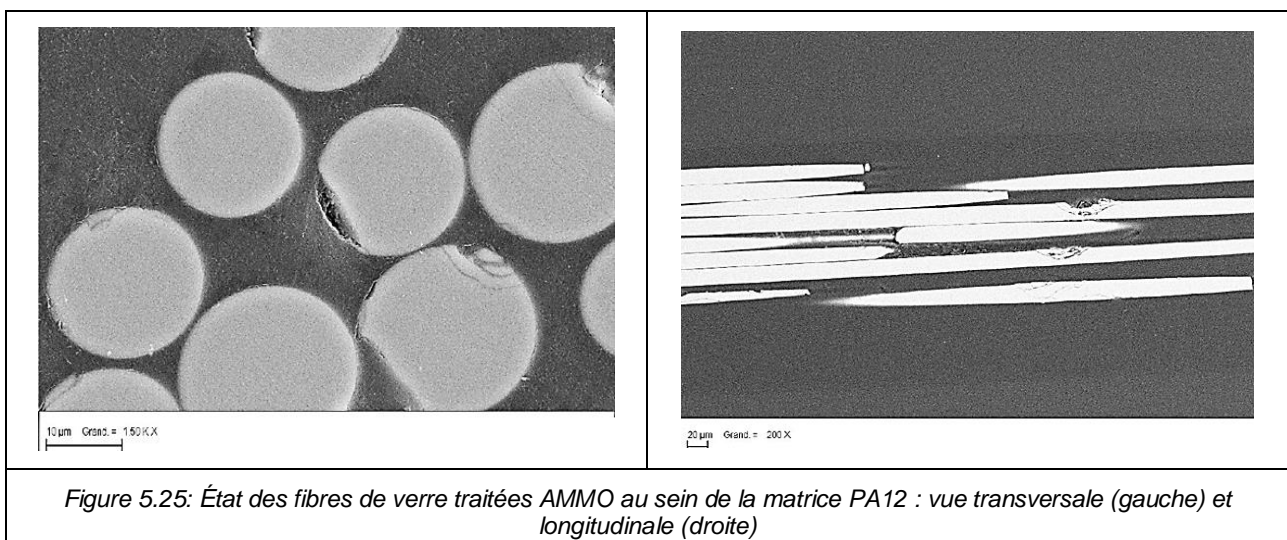
IV.1 État de l'interface fibre/matrice après imprégnation: observations microscopiques

Trois séries d'échantillons ont été préparées pour les observations au microscope MEB : le ruban renforcé en fibres de verre non traitées et les rubans renforcés en fibres de verre traitées AMMO et GPS.

Les sections transversales et longitudinales de chaque ruban ont été analysées (figures 5.24 à 5.26).



Dans le cas du ruban renforcé par des fibres non traitées (figure 5.24), il est possible de constater que les fibres de verre sont endommagées et fracturées en plusieurs morceaux au sein de la matrice PA12. Il est également possible d'observer l'absence d'une quelconque interphase illustrée par des zones de décohésion à l'interface fibre-matrice indiquant l'absence de toute forme d'adhésion. Ces multiples défauts sont dus à la fragilisation des fibres désensimées dont les caractéristiques mécaniques sont considérablement affaiblies et qui n'ont pas résisté aux conditions de l'imprégnation par le PA12 (viscosité de la matrice, pression élevée, vitesse de tirage de la ligne, etc...).



Dans le cas des rubans renforcés par des fibres traitées par l'agent de couplage AMMO, les fibres paraissent bien adhérentes à la matrice malgré la présence de quelques défauts indiquant la fragilisation du renfort, notamment au niveau des contours où des fractures sont observées (figure 5.25). Cependant, l'agent de couplage AMMO semble procurer aux fibres de verre plus de résistance aux conditions d'imprégnation et de mise en œuvre du ruban en comparaison du cas précédent.

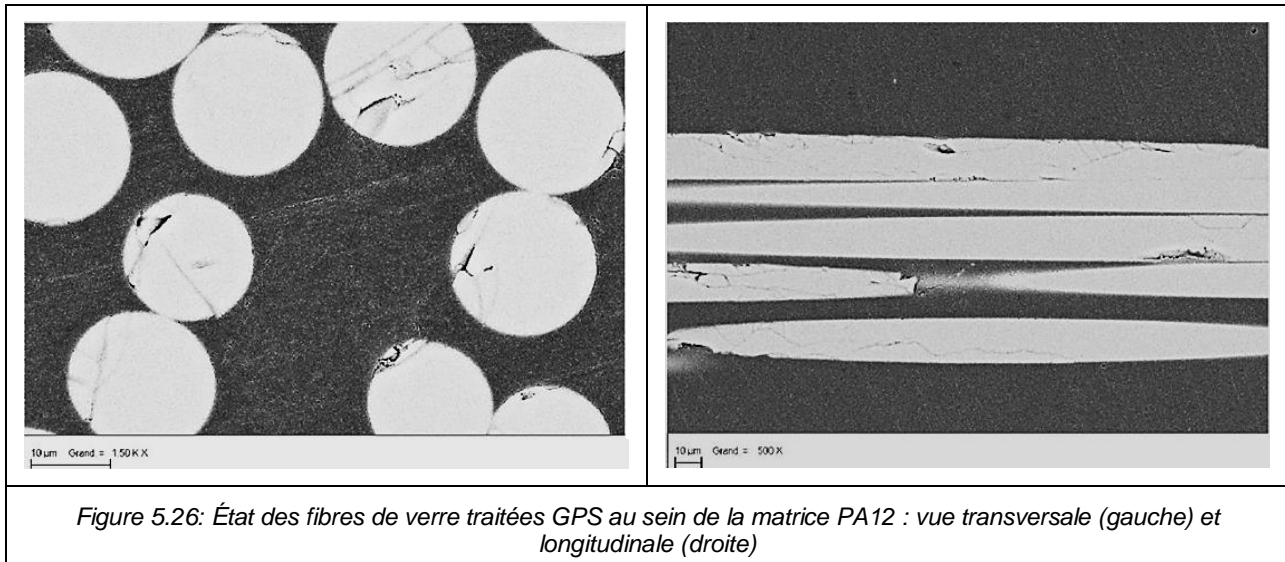


Figure 5.26: État des fibres de verre traitées GPS au sein de la matrice PA12 : vue transversale (gauche) et longitudinale (droite)

En ce qui concerne les rubans renforcés par des fibres de verre traitées GPS, les fibres paraissent endommagées au sein de la matrice PA12 malgré la présence du traitement de surface (figure 5.26). L'adhésion semble correcte (absence de zones de défaut au niveau de la périphérie de la fibre correspondant à l'interface fibre/matrice), mais les fibres sont tout de même fragilisées et ne résistent pas assez aux conditions d'imprégnation et de mise en œuvre.

Suite à ces différentes observations microscopiques, il est possible de souligner le rôle que joue un agent de couplage silane au sein d'un système composite renforcé en fibres de verres. En effet, les images précédentes (figures 5.24 à 5.26) montrent l'influence de la présence d'un traitement de surface sur l'état des fibres au sein de la matrice suite à la mise en œuvre, mais aussi sur la qualité de l'adhésion entre les fibres et la matrice grâce à la présence ou non d'une interface adhérente.

Dans le paragraphe suivant, les résultats des essais mécaniques de traction sur les rubans sont présentés.

IV.2 Résultats des essais mécaniques sur rubans

Les différents rubans composites ont été sollicités en traction dans le sens des fibres à une vitesse de 2 mm/min en utilisant une cellule de 5 kN. Au moins 6 sections de rubans de 100 mm de longueur ont été testées par série d'essais.

La traction est poursuivie jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

Les résultats obtenus sur les rubans renforcés en fibres non traitées ne sont pas représentés dans la suite étant donné la non-répétabilité des essais et la dispersion des résultats probablement en raison de l'endommagement critique des fibres au sein du matériau, traduisant l'absence d'une interface résistante (*Cf. figure 5.24*). Il est cependant à noter qu'un comportement ductile du matériau a été observé au cours des essais.

Dans le cas des rubans renforcés en fibres de verre traitées, les figures suivantes (5.27 à 5.29) représentent le comportement en traction de chacune des séries d'échantillons.

Il est possible de constater que la méthode d'essai permet d'assurer la répétabilité des résultats.

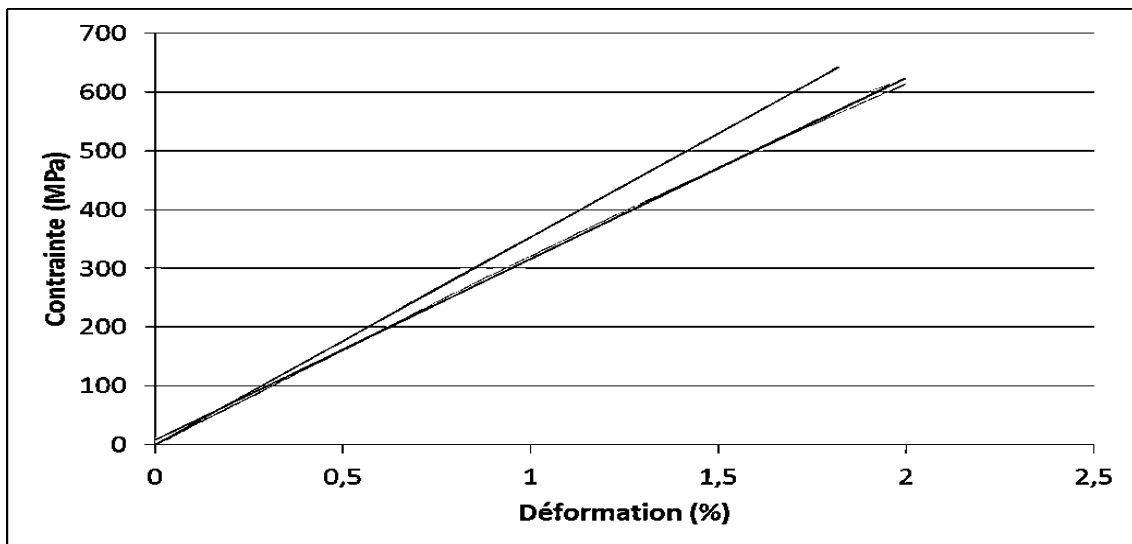


Figure 5.27: Résultats de traction sur des rubans renforcés en fibres de verre avant désensimage

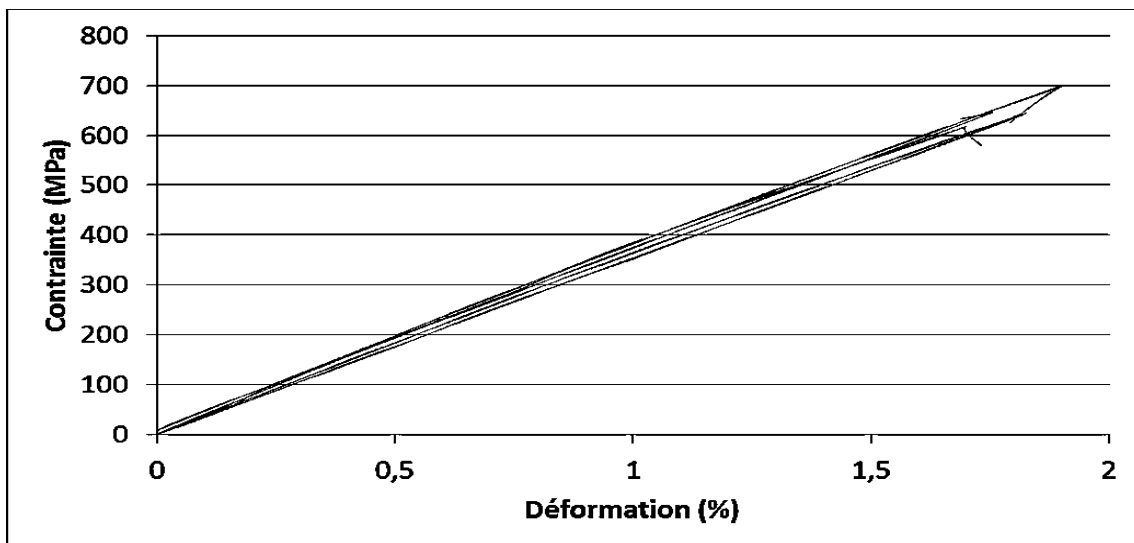


Figure 5.28: Résultats de traction sur des rubans renforcés en fibres de verre traitées AMMO

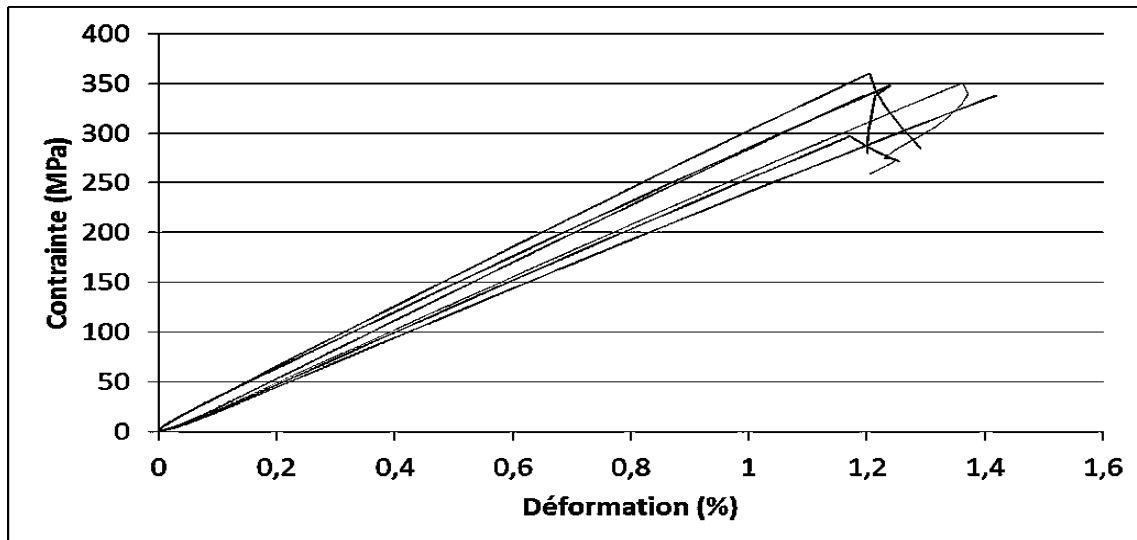


Figure 5.29: Résultats de traction sur des rubans renforcés en fibres de verre traitées GPS

Ces résultats montrent également que les matériaux testés possèdent un comportement purement élastique de type fragile. Ce comportement est dû à la présence des fibres bien imprégnées (*Cf. IV.1.État de l'interface : observations microscopiques*) qui rigidifient la matrice et confèrent à l'ensemble du composite des caractéristiques mécaniques élevées.

Les moyennes des différents résultats suite aux essais de traction sont reportées dans le tableau 5.9 :

Série d'échantillons	Contrainte à la rupture (MPa) (± 15)	Charge max appliquée (N) (± 350)	Déformation à la rupture ($\pm 0,1$ %)	Module E (GPa) ($\pm 0,5$)
Sans traitement	131	1206	6,5	Non calculé (non répétabilité des résultats)
Avant désensimage	605	9800	1,8	33,6
AMMO	652	10030	1,8	36,6
GPS	344	9028	1,3	26,4

Tableau 5.9: Caractéristiques mécaniques de chaque série d'échantillons suite aux essais de traction

Matériau	Contrainte à la rupture (MPa) (± 15)	Déformation à la rupture ($\pm 0,1$ %)	Module E (GPa)
Polyamide 12	50	>50	1,1
Fibres de verre	3150	4,7	70

Tableau 5.10: Caractéristiques mécaniques des matériaux de référence (pour comparatifs)

La moyenne des résultats correspondants aux éprouvettes contenant les fibres non traitées indiquent des caractéristiques mécaniques du composite plus élevées que celles de la matrice seule en termes de contrainte et de résistance, mais également en termes de rigidité

(déformation faible) de par la présence des renforts fibreux. D'autre part, la valeur de la contrainte à la rupture déterminée est inférieure à celle caractéristique des fibres de verre, contrairement à celle de la déformation qui est légèrement supérieure, ce qui indique par conséquent la médiocre qualité de l'interface fibre-matrice. Ces résultats n'indiquent cependant pas que le composite obtenu avec des fibres non traitées possède des caractéristiques élevées au vu de la fragilité de l'interface et de la non répétabilité des résultats.

Dans le cas des rubans renforcés en fibres avant désensimage et en fibres traitées AMMO et GPS, les valeurs des contraintes à la rupture obtenues sont beaucoup plus élevées (3 à 5 fois supérieures que pour des éprouvettes avec des fibres non traitées). En terme de rigidité, les fibres dont la surface a été traitée rendent le matériau final beaucoup plus rigide qu'à l'origine, ce qui conduit à des valeurs de déformation faibles.

Il est également à noter que les valeurs de module d'élasticité E obtenues pour chaque série d'échantillons se situent entre les valeurs de référence de la matrice PA12 seule et des fibres de verre, celle des échantillons renforcés en fibres traitées AMMO étant la plus élevée.

Par ailleurs, dans le but de vérifier ces valeurs expérimentales, un calcul prédictif des modules de traction théoriques selon la loi des mélanges relative à la traction longitudinale, considérant une interface idéale, a été effectué (**Cf. Annexes : Loi des mélanges sur les modules d'Young [237]**). Les résultats pour le taux de fibres considéré dans le composite final (41%) sont classés dans le tableau 5.11 suivant :

Matériau de base	Fraction volumique	Module E (GPa)	Composite		Module E (GPa)
Polyamide 12	0,59	1,1	Loi des mélanges		29,3
Fibres de verre	0,41	70	Résultats expérimentaux	Ruban avant désensimage	33,6
				Ruban AMMO	36,6
				Ruban GPS	26,4

Tableau 5.11 : Tableau prédictif selon la loi des mélanges sur les modules de traction

Selon la loi des mélanges, le module de traction du composite final sous forme de ruban devrait être de 29,3 GPa. L'ordre de grandeur des modules déterminés expérimentalement pour chaque ruban semble concorder avec le résultat théorique à quelques différences près : les rubans renforcés par des fibres avant désensimage et traitées AMMO présentent des modules en traction plus élevés que ce qui a été calculé théoriquement pour un composite contenant 41% de fibres en volume, à l'inverse du ruban renforcé par des fibres traitées GPS qui présente un module de traction moins important. Ceci semble indiquer l'influence de la

nature du traitement de la surface des fibres sur le comportement mécanique du composite final.

Beaucoup de paramètres peuvent cependant influencer l'obtention de tels résultats, tels que par exemple la vitesse de refroidissement des rubans qui peut considérablement influencer sur la cristallinité au niveau de l'interface, sachant que le traitement de surface, tel qu'il a été démontré dans les parties précédentes de ce manuscrit, joue un rôle déterminant dans la définition de la cristallinité à l'interface.

Ces résultats d'essais mécaniques ne peuvent cependant pas fournir d'informations claires sur la qualité de l'interface, mais couplés aux observations microscopiques effectuées précédemment, il est possible de corrélérer la qualité de l'interface formée aux résultats des essais mécaniques.

Il est par conséquent permis de justifier le comportement ductile des rubans renforcés en fibres de verre non traitées par le fait que les fibres soient endommagées et difficilement capables de contribuer à l'élévation des caractéristiques mécaniques du composite, ce qui explique la déformation plastique du matériau (de la matrice en particulier).

De même, la qualité de l'interface et l'état des fibres observées dans les rubans renforcés par les fibres avant désensimage et celles traitées AMMO et GPS pourraient expliquer les valeurs des contraintes calculées : les fibres traitées AMMO étant moins endommagées, contribuent significativement à augmenter les caractéristiques mécaniques du ruban. L'ensemble des résultats microscopiques et mécaniques indiquent une interface meilleure dans les cas du ruban renforcé par des fibres traitées AMMO.

Il a semblé intéressant dans la suite de regrouper tous les résultats obtenus jusque-là et d'établir une corrélation entre chacune des échelles de l'étude. Ce point est présenté dans le paragraphe suivant.

V-Corrélation entre les différentes échelles de l'étude

Les différents résultats obtenus à l'échelle macroscopique, mésoscopique, et microscopique sont reportés dans les tableaux suivants :

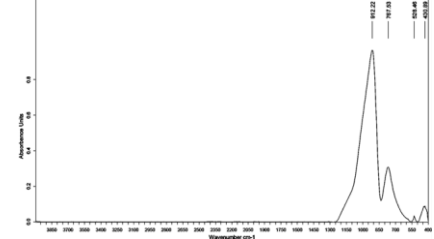
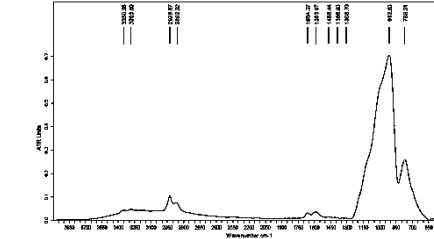
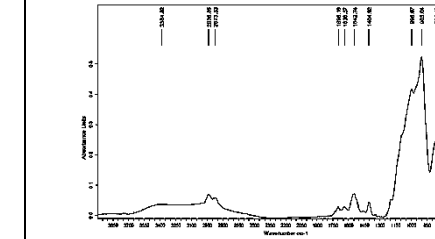
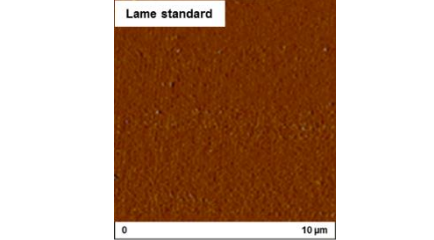
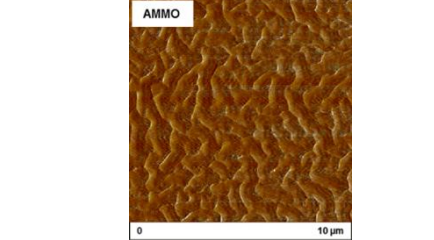
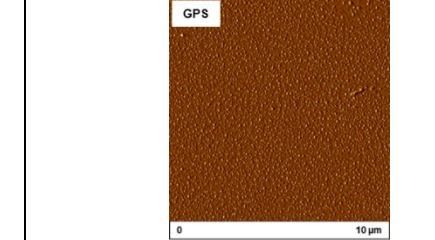
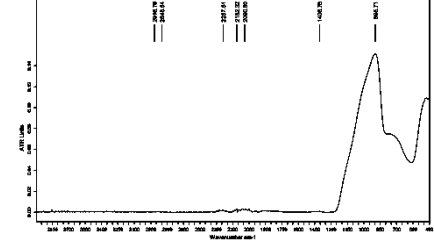
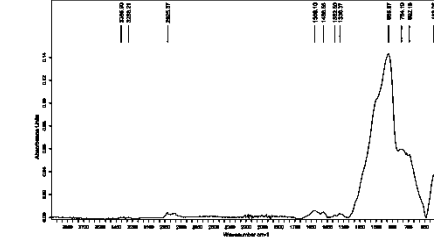
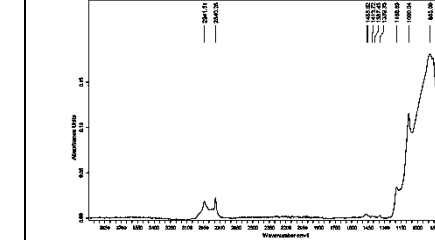
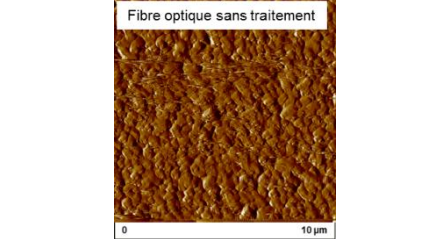
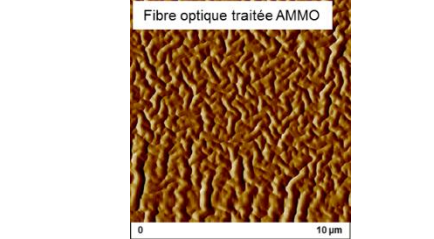
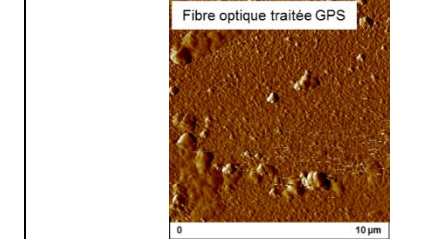
		Sans traitement	AMMO	GPS
Macroscopique (lame de verre)	Spectroscopie infrarouge (ATR)			
	Imagerie AFM			
	Dosage amine (à saturation) 10^{14} NH ₂ /cm ²	0	3,4	Non réalisable
	Energie de surface (mJ/m ²)	73	59	57
Mésoscopique / Microscopique (fibre de verre optique/ mèche de fibre de verre)	Spectroscopie infrarouge (ATR)			
	Imagerie AFM			
	Dosage amine (à saturation) 10^{14} NH ₂ /cm ²	< 0,018	5,34	Non réalisable

Tableau 5.12: Caractéristiques physico-chimiques des surfaces de l'étude à différentes échelles après greffage

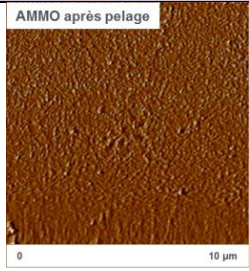
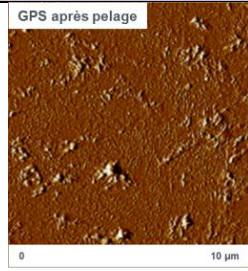
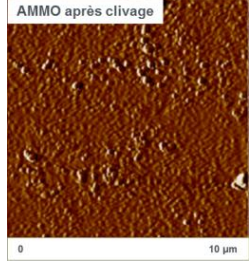
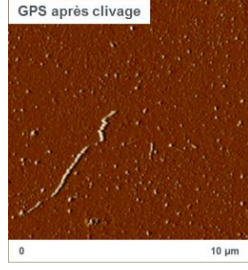
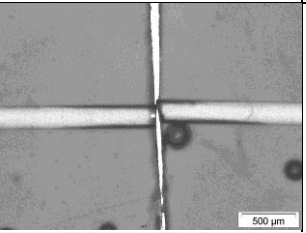
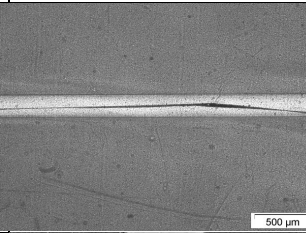
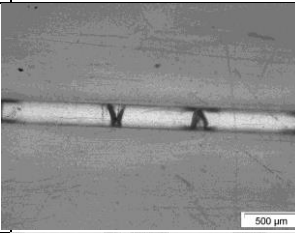
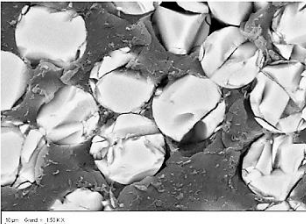
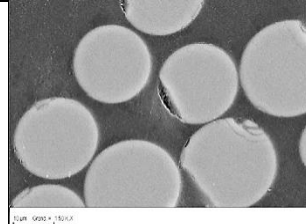
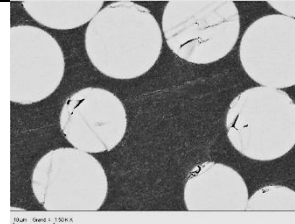
Échelle	Essai mécanique	Sans traitement		AMMO		GPS	
		Résultat mécanique	Faciès de rupture	Résultat mécanique	Faciès de rupture	Résultat mécanique	Faciès de rupture
Macroscopique (lame de verre : $s = 1650 \text{ mm}^2$) Taux de renfort > 80 %	Pelage (résistance au pelage)	→ 0 N/m	Pas d'adhésion	1250 N/m	 46 mJ/m ²	1200 N/m	 48 mJ/m ²
	Clivage (énergie critique de fracture)	→ 0 N/m	Pas d'adhésion	1800 N/m	 44 mJ/m ²	60 N/m	 48 mJ/m ²
Mésoscopique (fibre de verre optique : $\varnothing = 220 \mu\text{m}$) Taux de renfort ~ 0,5 %	Fragmentation (résistance au cisaillement interfacial)	13 MPa		-		292 MPa	
Microscopique (mèche de fibre de verre : $\varnothing = 17\text{-}20 \mu\text{m} \times \sim 4500$) Taux de renfort ~ 40 %	Traction sur ruban (contrainte de rupture)	131 MPa		652 MPa		344 MPa	

Tableau 5.13: Caractéristiques mécaniques des assemblages de l'étude à différentes échelle

Les différents résultats physico-chimiques obtenus montrent que, quel que soit l'échelle de l'étude, le même protocole de manipulation transposé à chaque échelle dans exactement les mêmes conditions de traitement permet d'obtenir des résultats quasi-similaires. Une légère différence peut être discernée au niveau des résultats du dosage amine, où les fibres de verre présentent un taux d'amines plus élevé que celui des lames de verre. Ceci pourrait s'expliquer, tel qu'évoqué précédemment, par la condensation des silanes en multicouches sur des surfaces présentant des microrugosités fournissant aux silanes des zones d'ancrage supplémentaires lors du processus d'absorption-chimisorption.

En ce qui concerne les résultats d'essais mécaniques, plusieurs constats peuvent être établis :

Lorsque le verre n'est pas traité, les valeurs des performances adhésives à l'échelle macroscopique sont proches de zéro, alors que dans le cas des échelles mésoscopique et microscopique, des valeurs faibles peuvent néanmoins être mesurées, mais elles demeurent caractéristiques d'une interface faible.

Lorsque le verre est traité, les essais à l'échelle macroscopique ont permis de discriminer l'agent de couplage le plus performant avec l'obtention de valeurs « limites » définissant les performances adhésives de chaque assemblage. Cette différence de résistance adhésive entre les systèmes AMMO et GPS est également observée aux échelles mésoscopiques et microscopiques, où la résistance au cisaillement interfacial et la contrainte à la rupture sont nettement plus élevées dans le cas de l'agent de couplage AMMO, résultats appuyés par les observations microscopiques des faciès de rupture.

Suite à ces observations, il a été décidé d'établir une corrélation entre les trois systèmes étudiés en déterminant les résistances adhésives relatives à chaque échelle à partir des données expérimentales d'énergie de rupture normalisée par la surface traitées sollicitée et a fraction volumique en renforts.

La résistance adhésive des assemblages aux échelles mésoscopique et microscopique est calculée à partir de la relation suivante :

$$R_{adh} = \frac{\int_0^{A_{rup}} F \cdot dA}{S_{FM} \cdot V_{renf}} \quad (\text{eq.3})$$

Où :

- R_{adh} représente la résistance adhésive (adhérence) à l'interface (N/m).
- F représente la force de séparation appliquée lors de la sollicitation mécanique (N).
- A représente l'allongement (m).
- A_{rup} représente l'allongement à la rupture (m).
- S_{FM} représente la surface de contact fibre-matrice (m²).
- V_{renf} représente la fraction volumique en renfort.

Les différentes données dimensionnelles, les résultats expérimentaux et les résultats de calculs à partir de l'équation (eq.3) sont présentés dans les tableaux 5.14 et 5.15 suivants. Les détails des calculs sont exposés en annexes (**Cf Annexes: Calculs des résistances adhésives interfaciales à différentes échelles**).

Echelle	Renfort	Nombre de renfort n_f	Longueur sollicitée (cm)	Surface de contact fibre-matrice (cm ²)	Fraction volumique en renforts
Macroscopique	Lame de verre	1	6,6	16,5	0,95
Mésoscopique	Fibre optique	1	4	0,276	0,005
Microscopique	Monofilament	1	10	$5,34 \cdot 10^{-2}$	-
	Mèche	4500	10	240	-
	Tape (5 mèches)	22500	10	1201	0,41

Tableau 5.14: Caractéristiques dimensionnelles des renforts à chaque échelle

Echelle	Renfort	Essai mécanique	Force à la rupture (N)			Allongement à la rupture (m)			Résistance adhésive à l'interface (N/m)		
			Sans traitement	AMMO	GPS	Sans traitement	AMMO	GPS	Sans traitement	AMMO	GPS
Macroscopique	Lame de verre	Pelage	0	31,2	29,7	-	-	-	0	1314	1250
Mésoscopique	Fibre optique	Fragmentation	13,8	235	173	$2,37 \cdot 10^{-3}$	$6,18 \cdot 10^{-4}$	$5,88 \cdot 10^{-4}$	1184	5253	3674
Microscopique	Tape (5 mèches)	Traction	1206	10030	9028	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	796	1832	1191

Tableau 5.15: Valeurs caractéristiques des propriétés mécaniques à chaque échelle

Il est possible de constater que les valeurs des résistances adhésives à l'interface obtenues sont pratiquement de même ordre de grandeur pour chaque traitement de surface aux différentes échelles. Les valeurs obtenues pour les assemblages renforcés en verre non traité sont les plus faibles, ce qui indique la nécessité d'appliquer un traitement de surface pour aboutir à des performances adhésives élevées.

L'influence des agents de couplage greffés à la surface du verre peut être constatée suite aux résultats des résistances adhésives obtenus pour les assemblages renforcés par du verre traité AMMO et GPS. Il est aussi évident que le traitement de surface qui fournit les meilleurs résultats d'adhérence est l'agent de couplage AMMO, quel que soient l'échelle de l'assemblage et l'essai mécanique effectué. En effet, tel qu'il a été démontré dans le chapitre 4, l'agent de couplage AMMO a plus tendance à former des liaisons covalentes (imine) et fortes (liaisons H) avec la matrice PA12 que l'agent de couplage GPS. Les interactions interfaciales de l'AMMO/PA12 étant plus importantes que celles du GPS/PA12, il en résulte des performances adhésives interfaciales plus élevées.

Par ailleurs, il est à noter que pour les différents assemblages avec des renforts traités, les valeurs des résistances adhésives aux échelles macroscopique et microscopique sont quasiment similaires, alors que celles obtenues pour les assemblages à l'échelle mésoscopique sont plus élevées. Plusieurs facteurs pourraient expliquer ces valeurs qui semblent être directement liées à la géométrie et à la nature de la surface du renfort : en effet, dans le cas du système macroscopique, la surface du verre sollicitée est importante et continue, et lors de l'étape d'assemblage composite, il est possible que des micro-défauts impactent l'interface (bulles d'air, poussières...). Ces micro-défauts plus susceptibles de s'immiscer dans un assemblage à lames de verre que dans un assemblage à fibres, qui présentent des surfaces plus réduites. D'autre part, il a été démontré précédemment que la nature de la surface d'une lame de verre présentait une rugosité moins importante que celle d'une fibre optique, ce qui implique une meilleure imprégnation de la fibre par rapport à la lame.

Dans le cas des systèmes multifilamentaires (rubans), il est possible de supposer que l'imprégnation des filaments n'est pas totale (problèmes d'interpénétration de la matrice au sein des mèches, viscosité élevée de la matrice, ...) contrairement au cas de la fibre optique qui est intégralement imprégnée, d'où la sollicitation de la totalité de l'interface dans ce dernier cas.

D'après ces différents résultats, il est évident que le taux de renforts, mais également leurs géométries et la nature de leurs surfaces, jouent un rôle prépondérant à définir la qualité de l'interface renfort/matrice au sein d'un composite. D'autre part, en tenant compte de tous ces paramètres, il a pu être démontré qu'il est possible de déterminer les valeurs des résistances adhésives interfaciales.

VI- Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, le **protocole de greffage mis en place à l'échelle macroscopique a été transposé à l'échelle des fibres et des monofibres**, et les analyses physico-chimiques des surfaces ainsi que les diverses observations microscopiques ont démontré **la validité ainsi que l'efficacité du protocole à toutes les échelles**, dans des conditions de traitement de surface similaires, en **augmentant le temps d'immersion des fibres** dans les solutions de greffage pour aboutir à **un taux de greffage optimal**.

Les résultats en termes de **dosage d'amines** ont montré que **les fibres de verre présentaient un taux d'amines en surface supérieur à celui des lames de verre**, résultat lié à la **géométrie du renfort** et à la **microrugosité de la surface avant traitement**.

Suite à la **validation des résultats physico-chimiques**, des essais mécaniques ont été effectués : **l'essai de tenue à l'arrachement T-Test** mettant en jeu des mèches de fibres de verre a montré un **manque d'imprégnation des fibres au sein de la mèche** et un type de rupture **ne permettant pas de déterminer les contraintes exercées sur le système**. N'ayant pas abouti à des résultats qualifiant la performance adhésive de l'assemblage étudié, **l'utilisation de la fibre de verre optique** a été introduite dans le but de mettre en évidence **le rôle de l'interface** à conférer au composite des caractéristiques mécaniques élevées. Grâce à la mise en place **de l'essai de fragmentation**, il a été possible d'observer le **comportement des fibres au sein de la matrice** par microscopie optique en mode transmission, et de déterminer les valeurs de **contrainte de cisaillement interfacial τ** , notamment dans les cas des fibres **non traitées** et **traitées GPS**, les **fibres traitées AMMO** **présentant une rupture particulière qui ne permet pas le calcul de la résistance τ** , indiquant cependant une **performance adhésive très élevée du système**.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, un intérêt particulier a été porté sur **les assemblages de semi-produits sous forme de rubans PA12/fibres de verre**, dont les analyses microscopiques ainsi que mécaniques ont appuyé les résultats obtenus dans le cas des systèmes étudiés précédemment :

- Les **analyses MEB** ont permis d'**observer l'état des fibres au sein du ruban PA12** suite à l'imprégnation, mettant en avant **le rôle de l'agent de couplage à protéger les fibres** lors de la mise en œuvre par pultrusion.
- Les **résultats des essais mécaniques en traction** couplés aux observations microscopiques ont permis de confirmer les différents comportements identifiés pour les assemblages selon le traitement de surface des fibres de verre.

Une dernière partie de ce chapitre a été consacrée à l'établissement d'**une corrélation entre les systèmes étudiés à différentes échelles** :

- Le système **lame de verre/film PA12** sollicité en **pelage**.
- Le système **éprouvette de PA12 monofilamentaire** sollicité en **fragmentation**.
- Le système **ruban PA12/fibres de verre** sollicité en traction **longitudinale**.

Il a été démontré qu'il est possible de déterminer les valeurs **des résistances adhésives interfaciales** quel que soit l'échelle de l'assemblage, et ces valeurs dépendent étroitement de **la géométrie et de la nature de la surface sollicitée**.

A toutes les échelles, **le traitement de surface AMMO est le plus performant**. L'hypothèse de la **formation de liaisons covalentes « imine » et hydrogène** entre l'aminosilane et la matrice PA, telle que démontrée sur un système modèle (**Cf. Chapitre 4**), est avancée pour expliquer ce résultat.

**CONCLUSION GÉNÉRALE
&
PERSPECTIVES**

L'objectif principal de ce travail de thèse était de mettre en évidence l'importance et l'influence de l'interface fibre-matrice au sein d'un composite polyamide 12 / fibres de verre sur les propriétés finales du matériau, ainsi que d'élaborer une méthodologie simple de traitement de surface et de caractérisations physico-chimiques et mécaniques dans le but d'améliorer la qualité des semi-produits composites élaborés au centre de recherche Hutchinson et obtenus par pultrusion sous forme de rubans ou « *tapes* ».

Dans un premier temps, un modèle macroscopique a été développé sous forme d'un assemblage lame de verre/film PA12 pour simplifier l'étude des phénomènes qui se déroulent à l'interface. Le passage à l'échelle des fibres de verre a pu être effectué suite à la validation des résultats à l'échelle des lames de verre, et des corrélations entre les résultats obtenus a permis de valider le protocole de greffage des agents de couplage de type silane.

D'un point de vue physico-chimique, il a été possible de mettre en place un protocole d'analyse des surfaces traitées qui soit simple et applicable à toutes les échelles (macroscopique, mésoscopique et microscopique) :

- Grâce à la spectroscopie infrarouge, il a été possible de mettre en évidence la chimisorption des agents de couplage les plus performants sur la surface du verre.
- La microscopie à force atomique (AFM) a permis d'observer la structuration et la morphologie de surface de ces différents promoteurs d'adhésion en soulignant l'influence de l'étuvage sur leur organisation à la surface greffée et leur structuration.
- Des analyses par mouillabilité ont pu montrer la compatibilité des agents de couplage sélectionnés avec la matrice polyamide 12 du point de vue thermodynamique.
- Une technique de dosage des espèces amine, le dosage ADECA, a permis de quantifier le nombre d'amines pouvant être greffées sur le verre, indiquant des différences quantitatives entre les densités de greffons présents à l'échelle macroscopique et microscopique dues à la différence de rugosité de la surface traitée. Grâce à cette technique, l'influence du taux de greffage à la surface du verre a été mise en avant pour évaluer la qualité de l'interface formée et sa contribution à l'amélioration des caractéristiques adhésives finales du matériau composite élaboré.

D'autre part, une étude focalisée sur la compréhension des mécanismes interfaciaux a été réalisée afin de mettre en évidence la nature des interactions établies à l'interface fibre-matrice. En effet, il a été possible de montrer l'influence de différents paramètres expérimentaux, tels que la chimie de surface, l'organisation et la densité des espèces greffées sur le verre sur l'évolution de la morphologie cristalline de la matrice au plus proche de l'interface. Grâce aux techniques microscopiques et à la spectroscopie infrarouge, plus particulièrement le mode PM-IRRAS, la présence de mécanismes compétitifs d'adsorption-cristallisation régissant le comportement de la couche mince de PA12 à l'interface a été démontrée : en effet, la présence d'un agent de couplage à la surface du verre engendre des

interactions substrat-chaîne responsables de la définition de la morphologie cristalline de la matrice à l'interface. Il a également été démontré que ces interactions n'influençaient pas le taux de cristallinité du polymère qui est stabilisé à 27%, quel que soit le type de traitement de surface. Grâce à cette technique, il a également été possible d'avancer l'hypothèse de la formation de liaisons covalentes « imine » et hydrogène entre le thiol cystéamine et la matrice PA, soulignant les fortes interactions pouvant avoir lieu entre la matrice et la fonction amine du traitement de surface. La présence de ces liaisons pourrait être confirmée par des analyses XPS (détermination des énergies de liaison) qui ont montré, suite à la détermination des compositions atomiques des surfaces concernées, l'accroche effective de la matrice PA12 aux surfaces fonctionnalisées amine.

Tous ces résultats ont été obtenus à partir de techniques de caractérisations complémentaires entre elles, permettant de simplifier la définition des propriétés de la surface greffée et par conséquent, de l'interface créée au sein des composites élaborés.

La corrélation de ces différents résultats aux premiers essais mécaniques a permis de sélectionner deux promoteurs d'adhésion principaux avec lesquels la suite de l'étude à l'échelle des fibres a été effectuée : les agents de couplage amine AMMO et époxy GPS, qui ont montré les meilleurs résultats physico-chimiques comparés aux autres agents de couplage utilisés.

D'un point de vue mécanique, des essais spécifiques à chaque échelle ont été mis en place :
- A l'échelle macroscopique, la résistance adhésive entre les lames traitées et le film PA12 a été évaluée par des tests mécaniques de pelage et de clivage.

Les résultats en pelage ont montré une rupture cohésive au sein de la matrice pour des assemblages de lames de verre traitées AMMO et GPS avec la matrice polyamide, et une résistance adhésive à l'interface supérieure à celle de la matrice (>1250 N/m).

Les sollicitations en clivage ont permis de quantifier la résistance interfaciale (G_c) de l'interface fibre-matrice et de discriminer le promoteur d'adhésion le plus performant qui est l'agent de couplage AMMO (1800 N/m contre 60 N/m pour l'agent de couplage GPS). Ces résultats ont été appuyés par les essais de vieillissement à température ambiante et en milieu humide, ainsi que par les analyses des faciès de rupture qui ont démontré l'accroche de la matrice à la surface traitée.

- A l'échelle des fibres, l'étude sur une fibre optique a permis d'étudier le comportement de l'interface au sein d'un composite à fibre unique. La mise en place du test de fragmentation a permis de montrer une faible adhésion dans le cas d'une fibre non traitée, voire inexistante, tandis que pour une fibre traitée l'adhésion est significativement plus élevée et un phénomène de la fragmentation de la fibre est observé. Dans le cas particulier des éprouvettes contenant une fibre traitée AMMO, la rupture cohésive au sein de la fibre et la

difficulté de quantifier la résistance au cisaillement interfacial est une preuve d'une performance adhésive élevée à l'interface.

- Les mêmes observations ont été effectuées suite aux caractérisations mécaniques et aux analyses des faciès de rupture des semi-produits sous forme de ruban : les assemblages renforcés en fibres traitées par l'agent de couplage AMMO possèdent des propriétés plus élevées que celles observées sur les assemblages avec le traitement de surface GPS et les fibres commerciales.

La corrélation des résultats obtenus à chaque échelle permet d'aboutir à la compréhension du comportement du matériau au niveau de l'interface, et permet également de mettre en avant la contribution de la nature du traitement de la surface du renfort dans la définition des caractéristiques mécaniques du matériau final.

Grâce à cette étude multi-échelles, il a été possible de définir le promoteur d'adhésion le plus performant pour obtenir un composite PA12/fibres de verre avec des propriétés physico-chimiques et mécaniques élevées, et de caractériser l'interface existante entre la fibre et la matrice.

Bien que les résultats obtenus soient prometteurs, une optimisation des méthodes de caractérisation de l'interface est nécessaire pour définir les valeurs exactes des résistances adhésives au niveau de l'interface, notamment dans le cas des traitements de surfaces les plus performants tels que l'agent de couplage AMMO.

Pour ce faire, des essais de vieillissement des différents assemblages pourraient être effectués pour étudier l'influence de plusieurs paramètres (humidité, haute température) sur la durabilité de l'interface. D'autre part, il serait judicieux d'effectuer une étude plus poussée de l'influence de la densité de greffage sur la robustesse de l'interface afin de définir les propriétés optimales du composite final.

Il serait aussi intéressant de pouvoir vérifier le type de liaison qui existent au niveau de l'interface par les analyses XPS permettant de qualifier les énergies de liaisons entre les différents groupements impliqués dans l'interface fibre/matrice.

Par ailleurs, grâce à ce travail de thèse, une transposition de la méthodologie simplifiée de caractérisations physico-chimiques et mécaniques à d'autres types de systèmes composites est désormais envisageable. Il est cependant primordial d'adapter ces méthodologies au type de système étudié afin de cibler au mieux les propriétés du composite étudié.

Ce travail servira donc d'appui pour étendre l'étude à d'autres types de fibres (carbone, aramide...) et de matrices (alliages polymères Hutchinson ainsi que les matrices de type PPS, PEI, PEEK...) dans le but d'établir un protocole général de mise en œuvre et de fonctionnalisation de surface pour tous les types de bandes composites à matrice thermoplastique qui seront élaborées.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bergeret, P. Krawczak, *Caractérisation et propriétés d'usage des composites*, *Matériaux, Plastiques et composites: Liaison renfort/matrice – Comportement des composites* [AM5307] Techniques de l'ingénieur (2006)
- [2] M. Huiming, Yin, A. Pablo, Prieto-Muñoz, *Stress transfer through fully bonded interface of layered materials*, *Mechanics of Materials*, 62, p.69–79 (2013)
- [3] H. Hamada, K. Fujihara, A. Harada, *The influence of sizing on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites*, *Composites : Part A* 31 (2000)
- [4] MB. 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*, Thèse de doctorat de l'Université du Sud Toulon – Var (2008)
- [5] J. Renard, *Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère*, Lavoisier (2005)
- [6] JM. Berthelot, *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*, 4^{ème} édition, Lavoisier (2005)
- [7] *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York (1999)
- [8] *InfoPlastiques 2010*, Espace d'échange d'informations et de services sur les polymères et les composites (2010)
- [9] C. Bathias et coll., *Matériaux composites*, L'usine nouvelle, Dunod, (2005, 2009)
- [10] M. Biron, *Thermoplastics and Thermoplastic Composites: Technical Information for plastic Users*, Elsevier (2007)
- [11] W.J. Tomlinson, R. Holland, *Advantages of pultruded thermoplastics*, *Reinforced Plastics*, Vol 37, Issue 10, p46-49 (1993)
- [12] Ye, Beehag, Friedrich, *Manufacturing of Thermoplastic Composites from Commingled Yarns-A Review*, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 11: p.22-56 (January 1998)
- [13] S. Pillay, UK. Vaidya, J. Janowski, *Effects of moisture and UV exposure on liquid molded carbon fabric reinforced nylon 6 composites laminates*, *Composite Science and Technology*, 10. p.1016 (2008)
- [14] B. Guérin, *Polyamides PA*, [A3360] Techniques de l'ingénieur (1994)
- [15] *Grilamid polyamide 12, polymère technique pour de hautes exigences*, fiche technique EMS Grivory (2002)
- [16] M. Kawagoe, M. Nabata, A. Ishikasa, *Dynamics of absorbed water in model composites of polyamide 6 and carbon fiber evaluated by differential scanning calorimetry*, *Journal of Material Science*, Vol. 41, p.6322-6327 (2006)
- [17] SL. Hafsaoui, *Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage*, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris (2013)
- [18] MI. Kohan, *Nylon plastics Handbook*, Hanser (1995)
- [19] JP. Kruth, G. Levy, F. Klocke, THC, Childs, *Consolidation phenomena in laser and powder bed based layered manufacturing*, *CIRP Annals – Manufacturing Technology* 56, p.730-759 (2007)
- [20] H. Zarringhalam, N. Hopkinson, NF. Kampermanb, JJ de Vlieger, *Effect of processing on microstructure and properties of SLS Nylon 12*, *Materials Science and Engineering A*, p.435-436, 172-180 (2006)
- [21] C. Aleman, J. Casanovas, *Computer experiments on crystalline nylons: Structural analysis of nylons with large aliphatic segments*, *Colloid and Polymer Science* 282: p.535-543 (2004)
- [22] S. Rhee, JL. White, *Crystal structure and morphology of biaxially oriented polyamide 12 films*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 40: p.1189-1200 (2002)

- [23] S. Rhee, J.L. White, *Investigation of structure development in polyamide 11 and polyamide 12 tubular film extrusion*, Polymer Engineering and Science 42: p.134-145 (2002)
- [24] L. Li, M.H.J. Koch, *Crystalline structure and morphology in nylon-12: A small- and wide-angle X-ray scattering study*, Macromolecules 36: p.1626-1632 (2003)
- [25] M.G. Northolt, B.J. Tabor, J.J. Van Aartsen, *Polymorphism in Nylon 12*, J. of Polym. Sci., Part A-2, 10, p.191-192, (1972)
- [26] G. Cojazzi, A. Fichera, *The crystal structure of polylauryllactam (nylon 12)*, Die Makromolekulare Chemie 168(1): p.289-301 (1973)
- [27] K. Inoue, S. Hoshino, *Crystal structure of Nylon 12*, J. Polym. Sci., 11, p.1077-1089 (1973)
- [28] A.J. Owen, P. Kollross, *A note on the crystal structure of nylon-12*, Polym. Communications, 24, p.303-306 (1983)
- [29] N. Hiramatsu, K. Haraguchi, *Study of transformations among alpha, gamma and gamma prime forms in nylon 12 by X-ray and DSC*, Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers & Short Notes 22: p.335-339 (1983)
- [30] C. Wan, F. Zhao, *Effect of POSS on crystalline transitions and physical properties of polyamide 12*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 47: p.121-129 (2009)
- [31] C. Ramesh, *Crystalline transition in nylon 12*, Macromolecules, 32, p.5704-5706 (1999)
- [32] N. Dencheva, Z. Denchev, *Relationship between the crystalline structure and mechanical behavior in isotropic and oriented polyamide 12*, Journal of Applied Polymer Science 109(1): p.288-302 (2008)
- [33] N. Dencheva, T.G. Nunes, *Crystalline structure of polyamide 12 as revealed by solid-state ¹³C NMR and synchrotron WAXS and SAXS*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 43(24): p.3720-3733 (2005)
- [34] J. Varlet, J. Pérez, *Microstructure and mechanical properties of isotactic polypropylene (iPP)/polyamide 12 (PA12) blends*, Journal of Materials Science 28(20): p.5560-5568 (1993)
- [35] A. Carin, *Etude expérimentale et modélisation thermomécanique de l'étape de calibration dans le procédé d'extrusion de tubes en polyamide 12*, Thèse de doctorat, l'École des Mines de Paris (2005)
- [36] P. Lucas, G. Zanella, *Mise en œuvre des composites TP – Compounds à fibres courtes et longues [AM5235]*, Plastiques et composites, Techniques de l'ingénieur (2007)
- [37] K. Tashiro, M. Kobayashi, H. Tadokoro, *Elastic Moduli and Molecular Structures of Several Crystalline polymers, including aromatic polyamides*, Macromolecules, 10, p.413 (1977)
- [38] C.C. Chiao, T.T. Chiao, *Aramid Fibers and Composites*, The Handbook of Fiberglass and Plastic Composites (1978)
- [39] R. Pinzelli, *Fibres aramide pour matériaux composites [AM5060]* Techniques de l'ingénieur (1978)
- [40] L'Usine nouvelle n°2868 : *Matériaux : les fibres venues du froid résistent au feu* (2003)
- [41] *Technical Information PBO Fiber Zylon*, Toyobo CO. LTD (2005)
- [42] J. Roesler, H. Harders, Harald, M. Baeker, *Mechanical Behavior of Engineering Materials (07)*, Hardcover (2007)
- [43] L. Gendre, *Matériaux composites et structures composites*, Sciences de l'Ingénieur (2011)
- [44] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Éditions Masson (1982)
- [45] H. Scholze, *Le verre*, Institut du verre, Paris (1980)
- [46] P. Shuttleworth, Proc. Phys. Soc, 63, p.444-457 (1950)
- [47] ASTM D578 *Standard Specification for Glass Fibers Strands* (2011)

- [48] E. Barthel, M. Beauvais, R. Briard, N. Chemin, D. Dalmas, C. Heitz, M. Klotz, P. Nael, A. Perriot, A. Pinquier, S. Roux, L. Serreau, E. Sondergard, D. Vandembroucq, *Mécanique de surface du verre et physico-chimie d'interface*, Verre 11, p.15-24 (2005)
- [49] Catalogue « Gelest Coupling Agent »
- [50] A. Bismarck, EE. Ajuriagojeaskoa, J. Springer, WR. Habel, *Modification et caractérisation de la surface de fibres de verre pour son insertion postérieure dans des matériaux cimentaires*, J. Chim. Phys. Volume 96, p. 1269-1294 (1999)
- [51] A. Erthereau, E. Dallies, *Fibres de verre de renforcement* [AM5132], Owens Corning Vetrotex OCV, Techniques de l'ingénieur
- [52] Fascicule de brevet européen EP 0 635 462 B1 : *Fibres de verres destinées au renforcement de matrices organiques* (1995)
- [53] *Hexcel technical Data Sheets*, Hexcel Corporation (1996-2015)
- [54] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Dufresne, *Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading*, Composites Science and Technology 67, p.1627-1639 (2007)
- [55] D. Sedan; *Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite*; Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges (2007)
- [56] C. Baley, *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites* [AM5130] Techniques de l'ingénieur (2013)
- [57] M. Jacob, RD. Anandjiwala, *Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites*; Polymer composites, p187-207 (2008)
- [58] JM. Antonucci, SH. Dickens, BO. Fowler BO, HHK. Xu, WG. McDonough, *Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. 110, p.541-58 (2005)
- [59] LW. Jenneskens, HEC. Schuurs, DJ Simons, L. Willems, *Molecular mechanisms of adhesion promotion by silane coupling agent in glass bead-reinforced polyamide-6 model composites*. Composites. 25 No.7 (1994)
- [60] G. Ozkoc, G. Bayram, E. Bayramli, *Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach*, Polymer. 45: p.8957-66 (2004)
- [61] *Silane coupling agents*, Shin-Etsu Silicone (2002)
- [62] KY. Foo, BH. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*, Chemical Engineering Journal, vol. 156, no. 1, p.2-10 (2010)
- [63] D. Wang, FR. Jones, P. Denison, *ToF-SIMS and XPS study of the interaction of hydrolysed -aminopropyltriethoxysilane with E-glass surfaces*, Journal of Adhesion Science and Technology, vol. 6, no. 1, p.79-98 (1992)
- [64] A. Norström, H. Watson, B. Engström, J. Rosenholm, *Treatment of E-glass fibres with acid, base and silanes*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 194, no. 1-3, p.143-157 (2001)
- [65] JN. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd Ed., Academic Press. (2010)
- [66] D. Kowalczyk, S. Slomkowski, MM. Chehimi, M. Delamar, *Adsorption of aminopropyltriethoxysilane on quartz: an XPS and contact angle measurements study*, International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 16, no. 4, p.227-232 (1996)
- [67] SJ. Bonfield, MH. Berger, AR. Bunsell, JF. Watts, SJ. Greaves, F. Grojean, E. Rosenberg, JM. Bain, *Influence of the fibre/matrix interface on the behavior of thermoplastic composites: the fibre/size interphase*.

- [68] DPN. Lasveld, PP. Parlevliet, HEN. Bersee, SJ. Picken, *Fibre-matrix adhesion in glassfibre reinforced polyamide-6 silicate nanocomposites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 36, p.1-11 (2005)
- [69] 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, p.1297-304 (1997)
- [70] Van Rijswijk K, van Geenen AA, Bersee HEN. Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part II: Investigation on interfacial bond formation by short beam shear test. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 40, p.1033-43 (2009)
- [71] S. Rudzinski, L. Häussler, Ch. Harnisch, E. Mäder, G. Heinrich, *Glass fibre reinforced polyamide composites: Thermal behavior of sizings*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 42, Issue 2, p.157-164 (2011)
- [72] J.L. Thomason, *The influence of fiber length, diameter and concentration on the impact performance of long glass-fiber reinforced polyamide 6,6*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 40, Issue 2, p.114-124 (2009)
- [73] J.L. Thomason, *The influence of fiber properties on the performance of glass-fiber-reinforced polyamide 6,6*, Composites Science and Technology, Volume 59, Issue 16, p.2315-2328 (1999)
- [74] Ozkoc G, Bayram G, Bayramli E. *Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach*. Polymer. 45: p.8957-66 (2004)
- [75] M. Abdelmouleh, S. Boufi, MN. Belgacem, P. Duarte, AB. Salah, A. Gandini, *Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: Development of surface properties*, International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 24, no. 1, p.43-54 (2004)
- [76] Y. Xie, CAS. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai, *Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 41, Issue 7, p.806-819 (2010)
- [77] B. Arkles, *Tailoring surfaces with silanes*, Chemtech, 7, p.766-768 (1977)
- [78] U. Johansson, A. Holmgren, W. Forsling, RL Frost, *Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces*, Clay Minerals, 34, p.239-246 (1999)
- [79] DW. Sindorf, GE. Maciel, *²⁹Si NMR study of dehydrated/rehydrated silica gel using CP and MAS*, J. Am. Chem. Soc. 105, p.1487-1493 (1983)
- [80] F. Zhang, MP. Srinivasan, Langmuir, 20 (6), p.2309 (2004)
- [81] MK. Chaudhury, G. Withsides, Science, p.1539 (1992)
- [82] M. Holmberg, J. Berg, S. Stemme, L. Ödberg, J. Rasmusson, P. Claesson, *Surface force studies of Langmuir-Blodgett cellulose films*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 186, no. 2, p.369-381 (1997)
- [83] PW. Atkins, *Éléments de Chimie Physique*, De Boeck (1998)
- [84] C. Hongyu, MR. Kessler, *Pultruded glass fiber/bio-based polymer: Interface tailoring with silane coupling agent*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 65, p.83-90 (2014)
- [85] T. Manifar, A. Rezaee, M. Sheikhzadeh, S. Mittler, Applied Surface Science, 254, p.4611 (2008)
- [86] M. Hu, S. Noda, T. Okubo, Y. Yamaguchi, H. Komiyama, Applied Surface Science, 181(3-4), p.307 (2001)
- [87] H. Ridaoui, JB. Donnet, H. Balard, H. Kellou, B. Hamdi, H. Barthel, T. Gottschalk-Gaudig, AP. Legrand, *Silane modified fumed silicas and their behaviors in water: Influence of grafting ratio and temperature*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 330, Issue 1, p.80-85 (2008)

- [88] IM. El-Nahhal, NM. El-Ashgar, *A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications*, Journal of Organometallic Chemistry, vol.692, no. 14, p.2861-2886 (2007)
- [89] KD. Behringer, J. Blümel, *Reactions of ethoxysilanes with silica: a solid state NMR study*, J. Liquid Chromatogr. & Rel. Tech., 19, p.2753-2765 (1996)
- [90] F. Fan, C. Maldarelli, A. Couzis, Langmuir, 19 (8), p.3254 (2003)
- [91] M. C. Brochier-Salon, MN. Belgacem, *Competition between hydrolysis and condensation reactions of trialkoxysilanes, as a function of the amount of water and the nature of the organic group*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 366, no.1-3, p.147-154 (2010)
- [92] R. Peña-Alonso, F. Rubio, J. Rubio, J. Oteo, *Study of the hydrolysis and condensation of γ -aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy*, Journal of Materials Science, vol.42, no.2, p.595-603 (2007)
- [93] R. Denoyel, JC. Glez, P. Trens, *Grafting γ -aminopropyl triethoxysilane onto silica: consequence on polyacrylic acid adsorption*, Colloids and Surfaces, A Physicochemical and Engineering Aspects, 197, p.213-223 (2002)
- [94] HJ. Kwon, SY. Park, SM. Koo, *Effect of catalysis and alcohol effect on the surface modification of silica particle with organosilanes*, Ceramic transactions, p.41-46 (2001)
- [95] N. Nishiyama, T. Asakura, K. Horie, *Adsorption behavior of a silane coupling agent onto a colloidal surface studied by ^{29}Si NMR spectroscopy*, J. Colloid Int. Sci. 124(1), p.14 (1988)
- [96] U. Johansson, A. Holmgren, W. Forsling, RL Frost, *Adsorption of silane coupling agents onto kaolin surfaces*, Clay Minerals, 34, p.239-246 (1999)
- [97] PW. Erickson, EP. Plueddemann, *Composite materials*, New York: Academic Press., vol. 6 (1974)
- [98] SE. Rankin, AV. McCormick, *^{29}Si NMR study of base-catalyzed polymerization of dimethyldiethoxysilane*, Magnetic Resonance in Chemistry, vol.37, no.13, p.S27-S37 (1999)
- [99] N. Nishiyama, R. Schick, H. Ishida, J. Colloid Int. Sci. 143, p.146 (1991)
- [100] F. Zhang, MP. Srinivasan, Langmuir, 20 (6), p.2309 (2004)
- [101] FD. Osterholtz, ER. Pohl, *Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review*, Journal of Adhesion Science and Technology, vol.6, p.127-149 (1992)
- [102] ML. Abel, RD. Allington, RP. Digby, N. Porritt, SJ. Shaw, JF. Watts, *Understanding the relationship between silane application conditions, bond durability and locus of failure*, International Journal of Adhesion and Adhesives, vol 26, no.1-2, p.2-15 (2006)
- [103] WT. Grubb, *A rate study of the silanol condensation reaction at 25°C in alcoholic solvents*, Journal of the American Chemical Society, vol 76, no.13, p.3408-3414 (1954)
- [104] A. Glaser, J. Foisner, G. Friedbacher, H. Hoffmann, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, p.379, 653 (2004)
- [105] JV. Davidovits, V. Pho, P. Silberzan, M. Goldmann, *Surface Science*, p.352-354, 369 (1996)
- [106] Y. Xie, CAS. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai, *Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 41, Issue 7, p.806-819 (2010)
- [107] SR. Yang, BO. Kolbesen, *Applied Surface Science*, 255 (5), p.1726 (2008)
- [108] RJ. Hook, *A ^{29}Si NMR study of the sol-gel polymerisation rates of substituted ethoxysilanes*, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 195, no.1-2, p.1-15 (1996)
- [109] F. de Buyl, A. Kretschmer, *Understanding hydrolysis and condensation kinetics of γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane*, The Journal of Adhesion, vol.84, no.2, p.125 (2008)
- [110] KL. Mittal, *Silanes and other coupling agents*, VSP, Brill (2000)
- [111] CJ. Brinker, GW. Scherer, *Sol-gel science*, Gulf Professional Publishing (1990)

- [112] PM. Claesson, E. Poptoshev, E. Blomberg, A. Dedinaite, *Polyelectrolyte-mediated surface interactions*, Advances in Colloid and Interface Science, vol.114-115, p.173-187 (2005)
- [113] KA. Smith, *Polycondensation of methyltrimethoxysilane*, Macromolecules, vol.20, no.10, p.2514-2520 (1987)
- [114] B. Arkles, JR. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Mehta, *Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution*, Journal of Adhesion Science and Technology, vol.6, p.193-206 (1992)
- [115] R. Lindberg, G. Sundholm, G. Øye, J. Sjöblom, *A new method for following the kinetics of the hydrolysis and condensation of silanes*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol.135, no.1-3, p.53-58 (1998)
- [116] D. Brunel, A. Cauvel, F.D. Renzo, F. Fajula, B. Fubini, B. Onida, E. Garrone, *Preferential grafting of alkoxysilane coupling agents on the hydrophobic portion of the surface of micelle-templated silica*, New J. Chem., 24, p.807-813 (2000)
- [117] J. Blümel, *Reactions of ethoxysilanes with silica: a solid state NMR study*, J. Am. Chem. Soc., 117, p.2112-2113 (1995)
- [118] M.J. Azzopardi, H. Arribart, *An in-situ FTIR study of the formation of the organosilanes layer at the silica/solution interface*, The Adhesion Society, p.310-313 (1993)
- [119] B. Arkles, *Tailoring surfaces with silanes*, Chemtech, 7, p.766-768 (1977)
- [120] Fiche toxicologique INRS FT 190 (2007)
- [121] *Soufre, composé organique*, Encyclopédie de sécurité et de santé de travail, Volume 4 (2002)
- [122] P. Thebault, E. Taffin de Givenchy, F. Guittard, C. Guimon, S. Gèribaldi, *Self-assembled monolayers of semi-fluorinated thiols and disulfides with a potentially antibacterial terminal fragment on gold surfaces*, Thin solid films 516 (2008)
- [123] A. Ulman, Chem, Rev. 96, p.1553 (1996)
- [124] F. Rebillat, J. Lamon, A. Guette, *The concept of a strong interface applied to SiC/SiC composites with a BN interphase*. Acta Mater., Vol. 48, p.4609-4618 (2000)
- [125] X. Yang, R.J. Young, *Model Ceramic Fibre-Reinforced Glass Composites: Residual Thermal Stresses*. Composites, Vol. 25, n°7, p.448-493 (1994)
- [126] D. Rouby, *Rugosité interfaciale et test d'indentation sur composite à matrice céramique*, Matériaux 2002, Tours, France (2002)
- [127] R.J. Kerans, *The role of coating compliance and fiber/matrix interfacial topography on debonding in ceramic composites*. Scripta Metallurgica et Materiala, Vol. 32, n°4, p.505-509 (1995)
- [128] AF. Kalton, *Measurement of interfacial fracture energy by single fiber push-out testing and its application to the titanium-silicon carbide system*, Acta Mater. Vol. 46, n°9, p.3175-3189 (1998)
- [129] T. Hinoki, *Effect of fiber coating on interfacial shears strength of SiC/SiC by nano-indentation technique*. J. of Nuclear Mat., Vol. 258-263, p.1567-1571 (1998)
- [130] K. Honda, Y. Kagawa, *Analysis of Shear Stress Distribution in Pushout Process of Fiber-Reinforced Ceramics*. Acta Metall. Mater., Vol. 43, n°4, p.1477-1487 (1995)
- [131] JW. Hutchinson, H. Jensen, *Models of Fiber Debonding and Pull-Out in Brittle Composites with Friction*. Mech. Mater., Vol. 9, p.139-163 (1990)
- [132] H. Cherouali, *Analysis of interfacial stress transfer induced by displacements lower than roughness wavelength in monofilament SiC/Pyrex model composites*. In : A. Leriche, V. Lardot, D. Libert, I. Urbain Eds. Proceedings of the 4th International Conference on Ceramic Ceramic Composites, Silicates Industriels, Mons, Belgium, p.255-258 (1997)
- [133] H. Cherouali, *Influence of Serrated Sliding on Subsequent Steady Slip in Single Filament Model Composite SiC/Pyrex*. Scripta Materiala, Vol. 36, N°11, p.1283-1288 (1997)

- [134] CL. Wei, M. Chen, FE. Yu, *Temperature modulated DSC and DSC studies on the origin of double melting peaks in poly(ether ether ketone)*, *Polymer*, 44, p.8185-8193 (2003)
- [135] X. Dirant, B. Hilaire, E. Lafontaine, B. Mortaigne, M. Nardin, *Crosslinking of vinylester matrix in contact with different surfaces*, *Composites*, 25, 7, p.645-652 (1994)
- [136] C. Fagnano, M. Rossi, RS. Porter, S. Ottani, *A study on solid-state drawn fibers of polyethylene by confocal Raman microspectrometry : evaluation of the orientation profiles of amorphous and crystalline phases across the fiber section*, *Polymer*, 42, p.5871-5883 (2001)
- [137] PJ. Hine, M. Bonner, IM. Ward, Y. Swolfs, I. Verpoest, *A Hybrid carbon fibre/nylon 12 single polymer composites*, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 65, p.19-26 (2014)
- [138] SR. Athreya, D. Kalaitzidou, S. Das, *Processing and characterization of a carbon black-filled electrically conductive nylon-12 nanocomposite produced by selective laser sintering*, *Materials Science and Engineering A*, 527, p.2637-2642 (2010)
- [139] RD. Goodridge, ML. Shofner, RJM. Hague, M. McClelland, MR. Schlea, RB. Johnson, CJ. Tuck *Processing of a polyamide-12/carbon nanofibre composite by laser sintering*, *Polym. Test.*, 30 p.94–100 (2011)
- [140] T. Semba, A. Ito, K. Kitagawa, T. Nakatani, H. Yano, A. Sato, *Thermoplastic composites of polyamide-12 reinforced by cellulose nanofibers with cationic surface modification*, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 131, Number 20 (2014)
- [141] LW. McKeen, *The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*, 3rd Edition (2014)
- [142] *Technical data Sheet Grilamid L16LM*, General product description, EMS Grivory
- [143] TufRov 4510 technical Data Sheet, PPG Fiber Glass Europe (2009)
- [144] RM. Jones, *Introduction to composite materials*, *Mechanics of Composite Materials*, p.27-30 (1998)
- [145] A. Luisier, PE. Bourban, JAE. Manson, *Time-Temperature-Transformation Diagram for Reactive Processing of Polyamide 12*, p.963-972 (2000)
- [146] A. Luisier, PE. Bourban, JAE. Manson, *Reaction injection pultrusion of PA 12 composites: process and modelling*, *Composites Part A*, Vol 33, p.583-595 (2003)
- [147] C. Verdeau, *Influence des conditions d'élaboration sur la zone interfaciale des matériaux composites hautes performances à matrice thermoplastique*, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris (1988)
- [148] M. Kurokawa, Y. Uchiyama, T. Iwai, S. Nagai, *Performance of plastic gear made of carbon fibre/ PA 12*, *Wear*, Vol. 254, p.468-473 (2003)
- [149] M. Campbell, J. Denault, L. Yahia, MN. Bureau, *Carbon Fiber/ polyamide 12 Composite Femoral Stems: manufacturing and properties*, *Composites Part A*, Vol. 39, p.796-804 (2008)
- [150] S. Pillay, UK. Vaidya, J. Janowski, *Liquid Molding of Carbon fabric-reinforced Nylon Matrix Composite Laminates*, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 18, p.509-527 (2005)
- [151] G. Van Den Broek D'Obrenan, A. Maazouz, F. Lortie, G. Seytre, *Adaptation d'un procédé « liquid composite molding » (LCM) à la fabrication de matériaux composites à matrice thermoplastique*, *Matériaux 2010*, Nantes France (2010)
- [152] P. Lucas, G. Zanella, *Mise en œuvre des composites TP - Compounds à fibres continues*, [AM5236] *Techniques de l'ingénieur* (2007)
- [153] B. Vergnes, M. Chapet, *Extrusion - Procédés d'extrusion bisis*, [AM3653] *Techniques de l'ingénieur* (2001)
- [154] JP. Nunes, L. Amorim, JC. Velosa, JF. Silva, *Optimizing the Continuous Dry Impregnation of Thermoplastic Matrix Fiber Reinforced Materials*, 14th European Conference on Composite Materials – ECCM 14, Budapest, Hungary (2010)

- [155] F. Henninger, K. Friedrich, *Thermoplastic filament winding with online-impregnation. Part A: process technology and operating efficiency*, Institut fur Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Germany (2002)
- [156] JM. Lunt, JB. Shortall, *The effect of extrusion compounding on fibre degradation and strength properties in short glass fibre reinforced nylon 66*, *Plastics and Rubber Processing* 37 (1980)
- [157] B. Franzen, C. Klasen, J. Kubat, T. Kitano, *Fibre degradation during processing of short fibre reinforced thermoplastics*, *Composites* 20 No 1 p.65-75 (1989)
- [158] D. Pires, *Vers une matérialisation des défauts topologiques d'un cristal liquide nématique*, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (2006)
- [159] E. Felder, *Surfaces, tribologie et formage des matériaux*, Les Presses de l'École des Mines, Paris (2001)
- [160] G. Van den Broeck d'Obrenan, *Adaptation du procédé RTM à la mise en œuvre des matériaux composites à matrice thermoplastique*, Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2011)
- [161] M. Akiba, AS. Hashim, *Vulcanization and crosslinking in elastomers*, *Prog Polym Sci*;22: p.475-521 (1997)
- [162] CSL. Baker, IR. Gelling, R. Newell, *Epoxidized natural rubber*, *Rubber Chem Technol*, 58: p.67-85 (1985)
- [163] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Chapman & Hall (1993)
- [164] J. Mijovic, A. Fishbain, *Macromolecules* 25, p.979 (1992)
- [165] Guide « Silane Guide Dow Corning »
- [166] *Spin Coat Theory*, Technical Files of Columbia Nano Initiative
- [167] N. Sahu, B. Parija, S. Panigrahi, *Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review*, *Indian J. Phys.* 83 (4) p.93-502 (2009)
- [168] P. Egli, *Angles de raccordement et énergie de surface : introduction I*, Laboratoire de recherche et de chimie Bienne (2008)
- [169] *Contact Angle Measurement*, Coating Plasma Industrie, Documentation (2015)
- [170] *Contact Angle*, Krüss Services Glossary (2015)
- [171] G. Coussot, *Aminated dendritic surfaces characterization: a rapid and versatile colorimetric assay for estimating the amine density and coating stability*, *Anal. Bioanal. Chem.*399 (6), p.2295-2302 (2011)
- [172] G. Coussot, *A rapid and reversible colorimetric assay for the characterization of aminated solid surfaces*, *Anal. Bioanal. Chem.*399 (3), p.1061-1069 (2011)
- [173] C. Lorion, C. Faye, B. Maret, T. Trimaille, T. Régnier, P. Sommer, R. Debret, *Biosynthetic support based on dendritic poly(L-lysine) improves human skin fibroblasts attachment*, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*;25 (2): p.136-49 (2014)
- [174] Protocole d'utilisation : *Amino density estimation colorimetric assay kit*, Colcom SARL, Montpellier (2011)
- [175] A. Bouafsoun, *Caractérisation et quantification de l'adhésion des cellules endothéliales à des biomatériaux fonctionnalisés*, Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon et l'Institut Supérieur de Biotechnologie de Monastir (2006)
- [176] MS Wrighton, *CM libé.*, *Sciences* 265, p.2071 (1994)
- [177] *La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)*, Document technique, Biophy Research (2012)
- [178] L.J. Bellamy, *Infra-Red spectra of Complex Molecules*, 2nd Ed. Wiley & sons, N.Y (1958)
- [179] G. Socrates, *Infra-Red and Raman Characteristic Group Frequencies*, Wiley & sons (1980)

- [180] E. Goormaghtigh, V. Raussens, JM. Ruyschaert, *Attenuated total reflection infrared spectroscopy of proteins and lipids in biological membranes*, Biochimica et Biophysica Acta 1422, p.105-185 (1999).
- [181] MJ. Weaver, DS. Corrigan, P. Gao, D. Gosztola, L.-W.H. Leung, *Some applications of surface Raman and infrared spectroscopies to mechanistic electrochemistry involving adsorbed species*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Volume 45, p.291-302 (1987)
- [182] WP. Ulrich, H. Vogel, *Polarization-Modulated FTIR Spectroscopy of Lipid/Gramicidin Monolayers at the Air/Water Interface*, Biophysical Journal, Volume 76, Issue 3, p.1639-1647 (1999)
- [183] EE. Bedford, S. Boujday, V. Humblot, FX. Gu, CM. Pradier, *Effect of SAM chain length and binding functions on protein adsorption: β -Lactoglobulin and apo-transferrin on gold*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Volume 116, 1, p.489-496 (2014)
- [184] K. Rajalingam, L. Hallmann, T. Strunskus, A. Bashir, C. Wo, F. Tuzcek, *Self-assembled monolayers of benzylmercaptan and para-cyanobenzylmercaptan on gold: surface infrared spectroscopic characterization* (2010)
- [185] *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*, TA instruments Thermal Analysis Brochure, p.4-18 (2012)
- [186] J. Brandrup, EH. Immergut, *Polymer Handbook - Third Edition*, Wiley, New York (1989)
- [187] *Thermogravimetric Analysis (ATG)*, TA instruments Thermal Analysis Brochure, p.32-44 (2012)
- [188] NF EN 28510-1: Adhésifs - Essai de pelage pour un assemblage collé flexible-sur-rigide - Partie 1 : pelage à 90° (2014)
- [189] NF EN ISO 8510-2 : Adhésifs - Essai de pelage pour un assemblage collé flexible-sur-rigide - Partie 2 : pelage à 180° (2011)
- [190] NF EN ISO 11339 : Adhésifs - Essai de pelage en T d'assemblages collés flexible sur flexible (2010)
- [191] ASTM D1876 – 08 : Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test) (2008)
- [192] NF EN 28510-1: *Adhesives: Peel test for flexible-bonded to rigid tests specimen assembly – Part 1: 90° Peel* (1993)
- [193] L. Ye, A. Beehag, K. Friedrich, *Manufacturing of Thermoplastic Composites from Commingled Yarns-A Review* , Journal of Thermoplastic Composite Materials, 11: p.22-56 (1998)
- [194] J. Cognard, *Influence of water on the cleavage of adhesive joints*, Asulab SA, Switzerland, Int. J. Adhesion and Adhesives Vol.8 no.2 (1988)
- [195] MF. Kanninen, *An augmented Double Cantilever Beam Model for Studying Crack Propagation and arrest*, International Journal Of Fracture 9: p.83-92 (1973)
- [196] F. Kalb, *Adhésion, microstructure et microdéformations à l'interface de polymères semi-cristallins*, Paris, Université Paris VI : p.361 (1998)
- [197] J. Brandstetter, H. Peterlik, K. Kromp, R. Weiss, *Composites Science and Technology*, vol.63, p.653-660 (2003)
- [198] C. Delfolie, C. Depecker, J.M. Lefebvre, *Journal of Material Science*, vol.34, p.481-495 (1999)
- [199] M. Narkis, E.J.H. Chen, R.B. Pipes, *Polymer Composites*, vol 9, 4, p.245-251 (1988)
- [200] M. Sakai, R. Matsuyama, T. Miyajima, *Carbon*, vol.38, p.2123-2131 (2000)
- [201] Q.S. Yang, Q-H. Qin, X-R. Peng, *Composite Structures*, vol.61, p.193-198 (2003)
- [202] ASTM D2229-04 : Standard Test Method for Adhesion Between Steel Tire Cords and Rubber

- [203] ASTM D4776 : Standard Test Method for Adhesion of Tire Cords and Other Reinforcing Cords to Rubber Compounds by H-Test Procedure
- [204] LT. Drzal, P.J. Herrera-Franco, H. Ho, *Fibre-Matrix Interface Tests*, chapter 5 in A Kelly and C Zweben-editors, *Comprehensive Composite Materials*, Vol. 5, Pergamon, Oxford, p.71-111 (2000)
- [205] A. Kelly, WR.Tyson, *Tensile properties of fiber-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum*. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13, p.329-350 (1965)
- [206] T.J. Copponnex, *Composites Sciences and Technology*, vol.56, p.896-909 (1996)
- [207] S. Feih, K. Wonsyld, D. Minzari, P. Westermann, H. Lilholt, *Testing procedure for the single fiber fragmentation test*. (2004)
- [208] S.Bouzouita, *Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel*, Thèse en cotutelle, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir - Ecole Centrale de Lyon (2013)
- [209] MJ Lodeiro, *Singel-fibre Fragmentation Test for the Characterization of Interfacial Phenomena in PMCs*, NPL Report MATC (MN), 7 (2004)
- [210] L. Di Landro, M. Pegoraro, *Evaluation of residual stresses and adhesion in polymer composites*, *Composites Part A* 27, p.847-853 (1996)
- [211] P. Chiang, J.L. Koenig, *Interfacial strength studies of fiber reinforced composites*, *Res.Mech.* 5, p.165-176 (1982)
- [212] JR. Sarasua, J. Pouyet, *Dynamic Mechanical Behavior and Interphase Adhesion of Thermoplastic (PEEK, PES) Short Fiber Composites*, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 11: p.2-21 (1998)
- [213] H. Watson, P.J. Mikkola, J.G. Matisons, J.B. Rosenholm, *Deposition characteristics of ureido silane ethanol solutions onto E-glass fibres*, *Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects* 161, p.183-192 (2000)
- [214] J. Zhou, J.P. Lucas, *Hydrothermal effects of epoxy resin. Part I: The nature of water in epoxy*, *Polymer*. 40: p.5505-5512 (1999)
- [215] J. Zhou, J.P. Lucas, *Hydrothermal effects of epoxy resin. Part II: Variations of glass transition temperature*, *Polymer*. 40: p.5513-5522 (1999)
- [216] H. Watson, A. Norström, A. Torrkulla, J. Rosenholm, *Aqueous amino silane modification of E-glass surfaces*, *Journal of Colloids and Interfaces, Sciences* 238, p.136-146 (2001)
- [217] B. Ledieu, *Vieillissement en milieu eau/glycol du polyamide 66 renforcés en fibres de verre courtes pour l'application boîte à eau de radiateur de refroidissement moteur*, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris (2010)
- [218] M. Kawagoe, M. Nabata, A. Ishisaka, *Dynamics of absorbed water in model composites of polyamides 6 and carbon fiber evaluated by differential scanning calorimetry*, *Journal of Material Science*, 41, p.6322-6327 (2006)
- [219] J.L. Dequiedt, M. Maziere, H. Proudhon, D. Ryckelynck, P.O. Bouchard, S. Cantournet, *Mécanique des matériaux solides, Notes de cours*, École des mines de Paris (2014)
- [220] Behler, Kris, M. Havel, Y. Gogostsi, *New Solvent for Polyamides and Its Application to the Electrospinning of Polyamides 11 and 12*, *Polymer* 48, no.22, p.6617-6621 (2007)
- [221] C. Vericat, M.E. Vela, G.A. Benitez, J.A.M. Gago, X. Torrelles, R. C. J. *Phys. Condens. Matter* (2006)
- [222] H. Grönbeck, A. Curioni, W. Andreoni, *Thiols and Disulfides on the Au(111) Surface: The Headgroup-Gold Interaction*, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (16), p.3839-3842 (2000)
- [223] G.M. Whitesides, P.E. Laibinis, *Langmuir*, 6, p. 87 (1990)
- [224] M.K. Chaudhury, G.M. Whitesides, 1230 (1992)

- [225] A Ulman, *An introduction to Ultrathin Organic films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press san Diego, CA (1991)
- [226] G. Demirel, T. Caykara, B. Akaoglu, M. Cakmak, *Surf. Sci.* (2007)
- [227] M. Aufray, A.A. Roche, *Is gold always chemically passive? Study and comparison of the epoxy-amine/metals interphases*, *Applied Surface Science* 254, p.1936–1941 (2008)
- [228] H. Zarringhalam, N. Hopkinson, NF. Kampermanb, JJ. de Vlieger. *Effects of processing on microstructure and properties of SLS Nylon 12*, *Materials Science and Engineering A*, p.172-180 (2006)
- [229] S. Dupin, *Etude fondamentale de la transformation du polyamide 12 par frittage laser : mécanismes physico-chimiques et relations microstructures/propriétés*, Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2012)
- [230] JC. Wittmann, *Orientation de matériaux organiques sur un substrat de Teflon*, *Images de la physique*, p.69-78 (1995)
- [231] JC. Wittmann, B. Lotz, *Epitaxial crystallization of polymers on organic and polymeric substrates*, *Prog. Polym. Sci.*, 15, p.909-948 (1990)
- [232] T. Elzein, M. Brogly, J. Schultz, *Crystallinity measurements of polyamides adsorbed as thin films*, *Polymers*, 43, p.4811-4822 (2002)
- [233] D. Tripathi, FR. Jones, *Measurement of Load Bearing Capability of the Fibre/Matrix Interface by Single Fibre Fragmentation*, *Composites Science and Technology*, Vol. 57, p 925-935 (1997)
- [234] C. Bonnafous, *Analyse multi échelle des mécanismes d'endommagement de composites chanvre/époxy à renforts tissés. Caractérisation de l'interface fibre/matrice*, thèse de doctorat, ENSMA Poitiers (2010)
- [235] N. Graupner, J. Rößler, G. Ziegmann, J. Müssig, *Fibre/matrix adhesion of cellulose fibres in PLA, PP and MAPP: A critical review of pull-out test, microbond test and single fibre fragmentation test results*, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 63, p. 133-148 (2014)
- [236] P. Feillard, G. Désarmot, J.P. Favre, *A critical assessment of the fragmentation test for glass/epoxy systems*, *Composites Science and Technology*, Volume 49, Issue 2, p. 109-119 (1993)
- [237] M. Dequatremare, T. Devers, *Précis des Matériaux – De la conception aux contrôles*, Dunod, p.18-22 (2012)

ANNEXES

Principe de l'enduction centrifuge (ou *Spin Coating*)

Connue en anglais sous le nom de *Spin coating* ou *Spinner*, cette méthode consiste à déposer la matière sur la surface plane à tester, et activer le *Spin Coater* pour un étalement uniforme sur toute la surface du matériau (lame de verre dans notre cas), qui est posé et maintenu par du vide sur un plateau tournant à haute vitesse constante par force centrifuge. Cette technique permet d'obtenir d'un film homogène et d'évaporer le solvant lors de la rotation du plateau tournant.

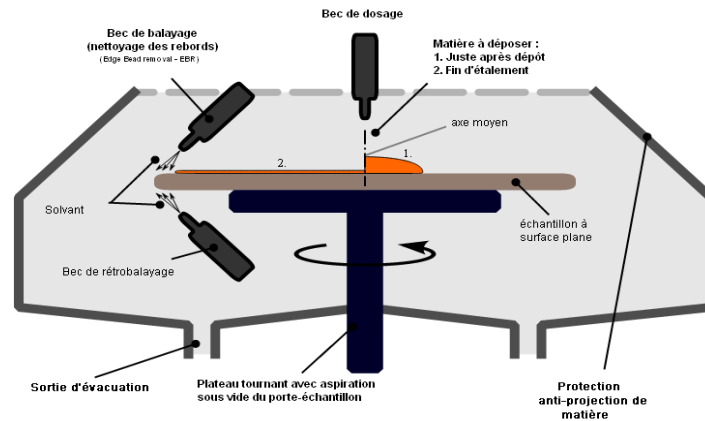


Schéma de principe de l'enduction centrifuge (*spin coating*)

L'enduction centrifuge peut être effectuée dans des conditions hydrolytiques (maximisation de la fonctionnalisation et du dépôt multicouches) ou dans des conditions sèches (favorisation du dépôt monocouche).

L'épaisseur de la couche de polyamide à déposer dépend de plusieurs facteurs, dont sa concentration en solution et sa viscosité, mais aussi des paramètres liés au *Spin Coater* (vitesse de rotation du plateau tournant, accélération, temps de l'opération).

En effet l'épaisseur finale du film (h) dépend étroitement de ces paramètres, selon l'équation :

$$h = \left(\frac{3 \cdot \eta \cdot m}{2 \rho_{A_0} \omega^2} \right)^{1/3} \quad (1)$$

Où η représente la viscosité initiale de la solution, ω la vitesse de rotation du plateau tournant, m la vitesse d'évaporation du solvant, et ρ_{A_0} la concentration massique initiale de solvant dans la solution. Cette équation permet de déduire que plus la viscosité, la concentration de la solution et la vitesse d'évaporation du solvant sont faibles et plus la vitesse de rotation du plateau est élevée, plus la couche obtenue a tendance à être fine.

Protocole ADECA : préparation de la courbe d'étalonnage

a- Préparation de la dilution tampon :

La solution de dilution est un mélange 25:2 des deux tampons B et C (5mL du tampon B dans 400µL du tampon C)

b- Préparation des échantillons standards :

Le matériel à utiliser pour la manipulation du CBB doit être en polypropylène

Le tableau suivant servira de guide pour la préparation des solutions standards au CBB :

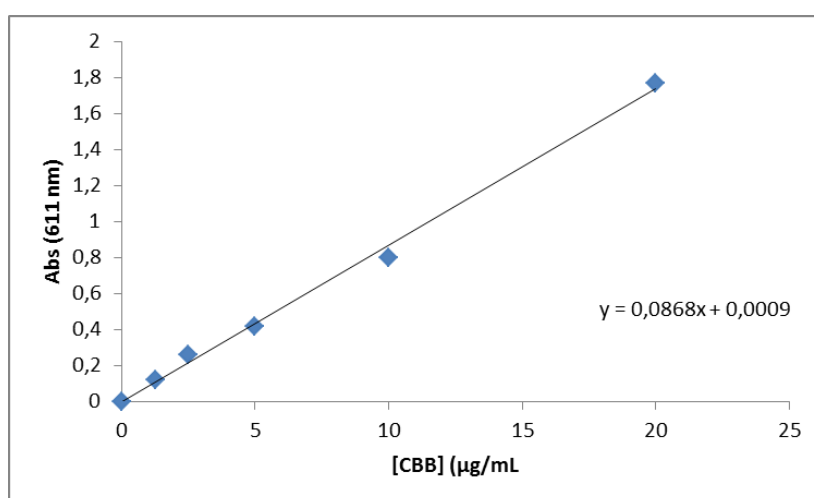
Tube	Volume de la solution tampon de dilution (µL)	Volume de la source en CBB (µL)	Concentration finale (µg/mL)	Volume final (µL)
1	1980	20 (stock)	20	1000
2	1000	1000 (tube 1)	10	1000
3	1000	1000 (tube 2)	5	1000
4	1000	1000 (tube 3)	2.5	1000
5	1000	1000 (tube 4)	1.25	2000
6	1000	/	0	1000

Tableau : guide de préparation des solutions standards pour l'élaboration de la courbe d'étalonnage

950 µL de chaque solution sera prélevée et mise dans une cuve de 3 mL pour une lecture au spectrophotomètre à 611nm.

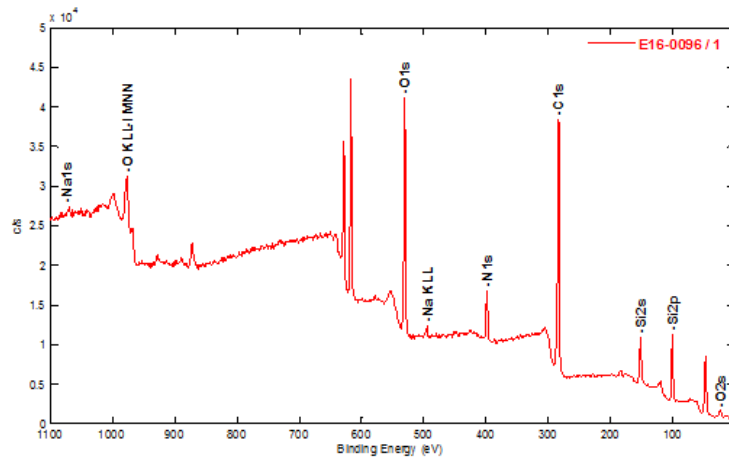
La lecture des résultats et le calcul se font en soustrayant la valeur à blanc pour obtenir une valeur standard des informations de lecture au voisinage de 611nm.

Les valeurs obtenues permettront de tracer une courbe d'étalonnage Abs (611nm) = f([CBB](µg/ml)) :

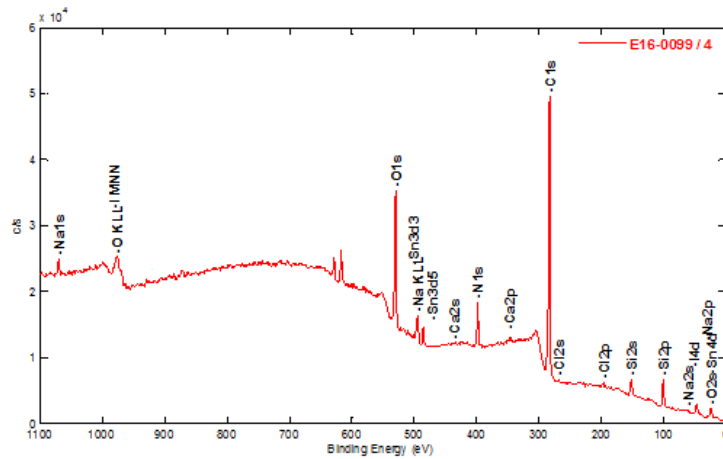


Tracé de la courbe d'étalonnage

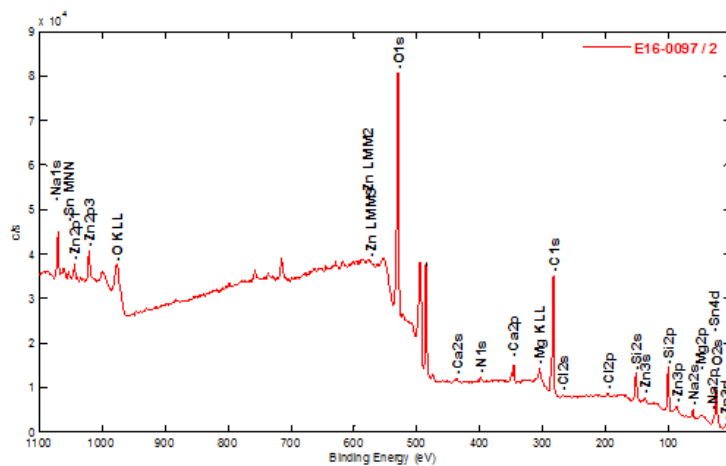
Spectres de survol obtenus par spectroscopie XPS



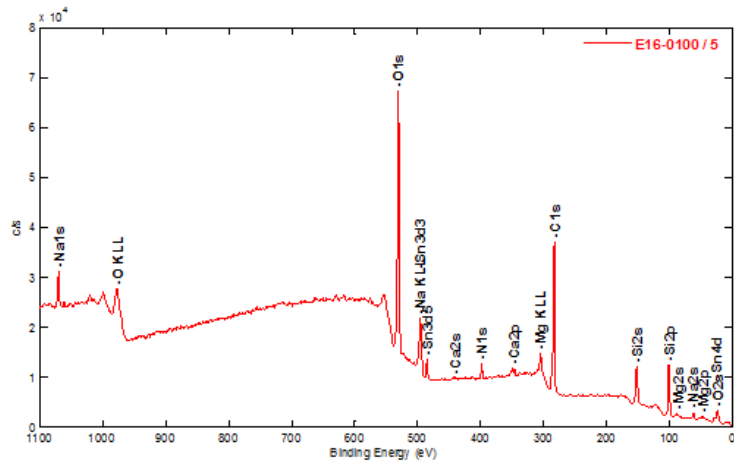
Traitement AMMO



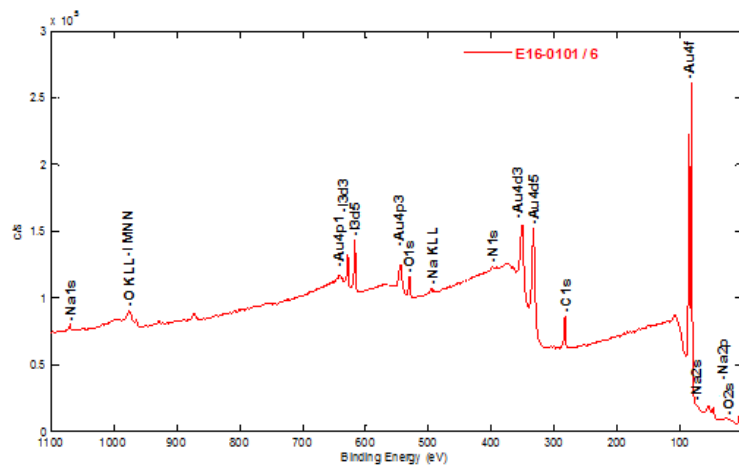
Résidus de PA12 sur une lame traitée AMMO



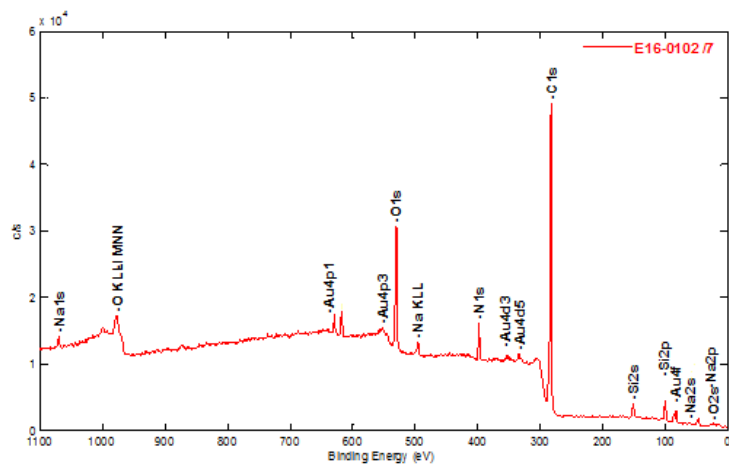
Traitement GPS



Résidus de PA12 sur une lame traitée GPS



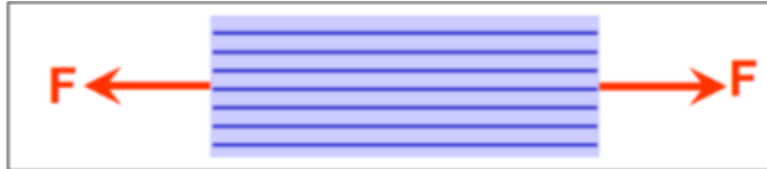
Traitement cystéamine



Résidus de PA12 sur un substrat d'or greffé cystéamine

Loi des mélanges sur les modules d'Young en traction longitudinale

Le mélange de deux matériaux au comportement élastique linéaire et de modules E différents fournit un matériau composite qui demeure élastique et linéaire. Le calcul du module E de ce matériau est possible si la force appliquée (de traction par exemple) est parallèle aux fibres :



Dans ce cas, l'ensemble du matériau composite (fibres et matrice) subit une déformation unitaire identique, ce qui implique $\epsilon_{\text{composite}} = \epsilon_{\text{matrice}} = \epsilon_{\text{fibres}}$, et l'application de la loi des mélanges sur les modules E en traction longitudinale permet d'obtenir l'équation suivante :

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f)$$

Où :

E_c : module d'Young du composite

E_f : module d'Young des fibres

E_m : module d'Young de la matrice

V_f : fraction volumique en fibres

Il est de ce fait possible de remonter à la valeur du module d'Young en traction longitudinale du matériau final.

Calculs des résistances adhésives interfaciales R_{adh} à différentes échelles

La détermination de la résistance adhésive interfaciale pour les échelles mésoscopique et microscopique est effectuée à partir de la relation suivante :

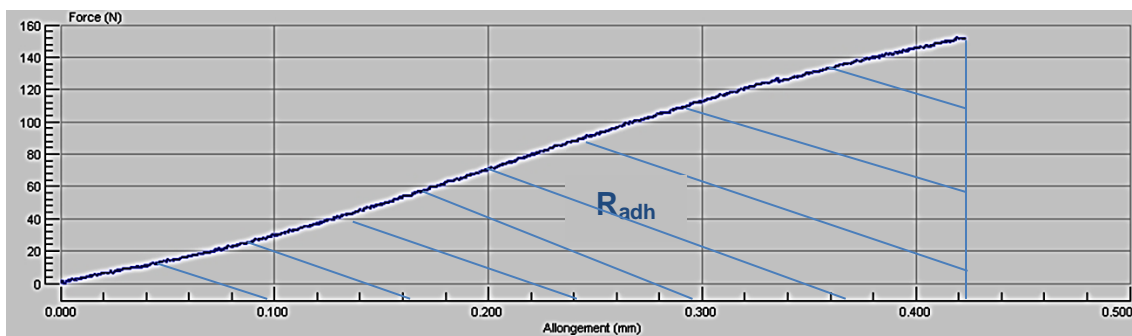
$$R_{adh} = \frac{\int_0^{A_{rup}} F \cdot dA}{S_{FM} \cdot V_{renf}}$$

Où :

- R_{adh} représente la résistance adhésive (adhérence) à l'interface (N/m).
- F représente la force de séparation appliquée lors de la sollicitation mécanique (N).
- A représente l'allongement (m).
- A_{rup} représente l'allongement à la rupture (m).
- S_{FM} représente la surface de contact fibre-matrice (m²).
- V_{renf} représente la fraction volumique en renfort.

L'évolution des courbes d'allongement en fonction de la force F obtenue expérimentalement pour la plupart des essais étant linéaire, l'intégration de la résistance adhésive nous permet d'obtenir la relation :

$$R_{adh} = \frac{F_{rup} \cdot A_{rup}}{2 \cdot S_{FM} \cdot V_{renf}}$$



Exemple d'une courbe d'évolution de l'allongement en fonction de la charge F appliquée lors d'un test de fragmentation

La surface S_{FM} est relative à chaque échelle et correspond à la surface totale traitée sollicitée lors des essais mécaniques. Dans le cas des renforts fibreux, S_{FM} s'exprime de la façon suivante :

$$S_{FM} = 2\pi \cdot r \cdot l \cdot n_f$$

Où r représente le rayon de la fibre, l la longueur de la fibre, et n_f le nombre de filament par système composite.

Résumé : Au cours de cette étude, il a été question de développer une méthodologie d'élaboration et d'évaluation de la qualité de l'interface fibre-matrice au sein d'un composite à matrice polyamide 12 renforcé par du verre.

Un modèle macroscopique a été élaboré dans un premier temps sous forme d'un assemblage lame de verre/film polyamide 12, et plusieurs promoteurs d'adhésion, principalement des organosilanes, de fonctionnalités différentes et compatibles avec la matrice polyamide ont été testés. La qualité du greffage a pu être caractérisée grâce à des techniques d'analyses physico-chimiques adaptées (AFM, PM-IRRAS, mouillabilité,...), et la performance adhésive des assemblages a pu être évaluée par des tests mécaniques spécifiques (pelage, clivage). Dans une seconde étape, le protocole de dépôt décrit à l'échelle macroscopique a été adapté à l'échelle des fibres de verre, plus particulièrement à l'échelle mésoscopique des fibres optiques. Des essais mécaniques spécifiques à l'échelle microscopique (fragmentation) ont été réalisés afin d'évaluer la performance adhésive de l'interface dans les assemblages concernés.

Une étude focalisée sur la compréhension des mécanismes interfaciaux a également été réalisée afin de clarifier la nature des interactions établies à l'interface fibre-matrice. Grâce aux différentes techniques de caractérisation physico-chimiques il a été possible de mettre en évidence l'influence de différents paramètres expérimentaux, tels que la durée du greffage, la densité de greffage et la chimie des surfaces traitées, sur la cristallisation de la matrice à l'interface.

La dernière partie de ce travail de thèse concerne le passage à l'échelle du semi-produit sous forme de rubans. Des analyses des propriétés de l'interface ainsi que des caractéristiques mécaniques ont été réalisées.

Mots clés : interface fibre/matrice, surface, verre, fibres de verre, matrice, thermoplastique, polyamide, agent de couplage, organosilane, traitement de surface, greffage, performance adhésive, composite, AFM, PM-IRRAS

Abstract: During this study, the aim was to develop a methodology to elaborate and evaluate the quality of the fiber-matrix interface in a glass fiber reinforced polyamide 12 composite.

At first, a macroscopic model was developed using a glass slide/polyamide 12 film assembly. Several organosilane adhesion promoters with different features and compatible with the polyamide matrix were tested. The grafting quality was characterized through appropriate physico-chemical analytical techniques (AFM, PM-IRRAS, Wetting...), and the adhesive performance of the assemblies was evaluated by specific mechanical tests (Peel test, Wedge test). In a second step, the deposition procedure described in macroscopic scale has been adapted to the glass fibers' scale, more particularly to optical fibers. Specific mechanical tests were performed (fragmentation test) to assess the adhesive performance at the interface of the concerned assemblies.

A study focused on the understanding of the interfacial mechanisms was also conducted to clarify the nature of the interactions established at the fiber-matrix interface. Thanks to the different physico-chemical characterization techniques, it has been possible to demonstrate the influence of various experimental parameters such as the surface treatment time, the grafting density and the chemistry on the treated surfaces on the crystallization of the matrix at the interface.

The last part of this work concerns the transition to the semi-scale form of ribbons. The analysis of the interface's properties and the mechanical characteristics has been investigated.

Keywords : fiber/matrix interface, surface, glass, glass fibers, matrix, thermoplastics, polyamide, coupling agent, organosilane, surface treatment, grafting, adhesive performance, composite, AFM, PM-IRRAS