



HAL
open science

**Compréhension des interfaces / interphases formées
dans les composites PPS / fibres de carbone et PPS /
fibres de basalte réalisés à partir de mèches comélées et
retordues**

Baptiste Gaumont

► **To cite this version:**

Baptiste Gaumont. Compréhension des interfaces / interphases formées dans les composites PPS / fibres de carbone et PPS / fibres de basalte réalisés à partir de mèches comélées et retordues. Matériaux. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSEI064 . tel-03137855

HAL Id: tel-03137855

<https://theses.hal.science/tel-03137855v1>

Submitted on 10 Feb 2021

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

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



N°d'ordre NNT : 2020LYSI064

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N° 34
Ecole Doctorale des Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Matériaux Polymères et Composites
Discipline : Matériaux

Soutenue publiquement le 04/09/2020, par :

Baptiste GAUMOND

**COMPREHENSION DES INTERFACES /
INTERPHASES FORMEES DANS LES COMPOSITES
PPS / FIBRES DE CARBONE ET PPS / FIBRES DE
BASALTE REALISES A PARTIR DE MECHEES
COMBLEES ET RETORDUES**

Devant le jury composé de :

FULCHIRON	René	Professeur (Université Lyon I)	Président
NASSIET	Valérie	Professeur (ENIT Tarbes)	Rapporteur
MICHAUD	Véronique	Professeur (EPFL)	Rapporteur
WEBER	Pascal	Ingénieur (Société SOFILA)	Invité
RUMEAU	Pascal	Docteur (Société IFTH)	Invité
DEFOORT	Brigitte	Docteur-HDR (Ariane Group)	Examineur
DUCHET-RUMEAU	Jannick	Professeur (INSA Lyon)	Directrice de thèse
LIVI	Sébastien	Maitre de conférences (INSA Lyon)	Co-directeur de thèse

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	<u>ÉLECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	<u>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</u> http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ</u> http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 Avenue Jean CAPELLE INSA de Lyon 69 621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16 emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	<u>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</u> http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Luca ZAMBONI Bât. Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.26.23.45.52 zamboni@maths.univ-lyon1.fr
Matériaux	<u>MATÉRIAUX DE LYON</u> http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	<u>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	<u>ScSo*</u> http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 veronique.cervantes@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

La thèse est une aventure humaine et scientifique. Mon aventure n'aurait pas été possible sans les personnes mentionnées ci-dessous.

Je souhaite tout d'abord remercier mes directeurs de thèse, Jannick et Sébastien. Leur humanisme et leur disponibilité m'ont été d'une grande aide. Je remercie également Jean-François, qui a prêté main forte au cours de multiples réunions. Nous formions une belle équipe.

Je souhaite ensuite remercier l'ensemble des personnes du projet NHYCCO et plus particulièrement Marie-Alice, Carole, Pascal R, Pascal W, Jérémy C, Jérémy V, Xavier et Damien avec qui nous avons entretenu une bonne collaboration.

Je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ces travaux et apporté leurs remarques. Merci aux professeurs Valérie Nassiet et Véronique Michaud pour avoir accepté le rôle de rapporteurs. Merci également à Brigitte Defoort et René Fulchiron pour leur participation en tant qu'examineurs. C'était un plaisir d'échanger avec vous.

Ensuite, je souhaite remercier le directeur du laboratoire IMP, Etienne Fleury, à la fois pour sa sympathie et les nombreuses discussions que nous avons pu avoir. Je remercie plus largement l'ensemble des permanents du laboratoire pour leur expertise et leur soutien.

Je tiens à remercier tout particulièrement Raphaël (éternel supporter de mon équipe favorite), Laura, Guilhem, Ahmed, Julien, Pierre et Valentin qui m'ont aidé pour la réalisation de nombreux travaux présentés dans ce manuscrit. Un grand merci également à Isabelle et Mallou !

Je remercie les doctorants / collègues / amis, qui m'ont épaulé lors de cette aventure. Merci David, François, Pierre, Housseem, Emma, Jérémy, Alexei, Gabriel, Marie, Victor, Thibaut, Guillaume, Martial, la liste est trop longue. Je conserverai le meilleur de nos rires, histoires et débats au sein du bureau des 8 ou ailleurs. Merci aux anciens, Thibaut B, Boushark, Sophie, Thomas, JC, VM, Jocelyn, Loriane, Camille, Yann, Anthony, Raïssa, Nour, Gaby et tous ceux que j'oublie. Et bien sûr, merci à Amel, ma fidèle coéquipière, qui m'a tellement apporté au cours de ces trois années.

Merci à ma nouvelle équipe, celle de Lavoisier Composites, avec qui nous allons réaliser de belles choses. Merci Esteban, Guillaume et Agathe.

Je souhaite ensuite remercier mes proches pour leur présence. Merci à mes oncles, tantes et cousins. Merci à Francis, Marie, Camille, Martin et Mathilde, ma belle-famille. Merci à Marc-Antoine pour le soutien que tu m'as apporté. Merci à mes parents pour l'éducation et l'amour que vous m'avez donné. C'est en grande partie grâce à vous que je suis ici. Merci à mes grands-parents pour m'avoir donné la volonté d'avancer et le courage dans les épreuves.

Enfin, merci à celle qui a par sa présence ensoleillé mes journées et trouvé mon sourire. Merci Clara. Merci pour tout.

Résumé

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet NHYCCO (New Hybrid Yarn for Clothing and Composites) qui visait à réaliser des mèches coméelées pour applications textiles et composites. Cette thèse porte sur les propriétés interfaciales des systèmes comelés fibres de carbone / fibres de polysulfure de phénylène (PPS) et fibres de basalte / fibres PPS. Ainsi, plusieurs axes de recherche ont été approfondis dans ces travaux : i) l'impact du procédé de comelage sur les propriétés finales des composites, ii) la compréhension des interactions fibres-matrice dans les systèmes étudiés et iii) l'optimisation de ces interactions à l'interphase. Ces travaux ont tout d'abord démontré le lien établi entre les propriétés mécaniques et structurales des mèches coméelées PPS / fibres de basalte et les propriétés mécaniques des matériaux composites. Le procédé de comelage par air dégrade la résistance des fibres et ceci est observé à la fois sur les essais de traction sur filaments unitaires mais également ceux réalisés à l'échelle des mèches coméelées. Ce premier effet est accompagné par un impact lié à la structuration des mèches puisque leur répartition plus ou moins homogène contribue à la morphologie finale des matériaux composites et leurs taux de porosité. Par ailleurs, nos travaux ont montré que la qualité de comelage est en partie liée à l'ensimage déposé à la surface des fibres, qui peut limiter l'ouverture des mèches et accentuer leur dégradation mécanique lors du procédé. Cet ensimage est également responsable de la résistance interfaciale. Des essais d'adhérence à l'échelle micromécanique (pull-out) et à l'échelle macromécanique (cisaillement interlaminaire) ont été réalisés pour déterminer l'ensimage le plus pertinent. Enfin, des essais de vieillissement ont été réalisés pour tenter de discriminer encore ces solutions pour leur durabilité. Les comportements observés étaient équivalents pour les deux systèmes. Cette étude multi-échelle a donné une tendance équivalente sur microcomposites et composites et permis d'identifier la solution la plus pertinente. Les mèches coméelées n'ayant pas été réalisées pour les fibres de carbone, des composites ont été obtenus à partir de mèches retordues. Une démarche similaire a été mise en place pour ce système : le procédé de retordage ne dégrade pas les propriétés mécaniques des fibres mais contribue à un mélange inexistant entre les fibres polymères et fibres de renfort. Les composites obtenus présentent des taux de porosité importants et de faibles propriétés mécaniques. Les études d'adhérence aux deux échelles ont permis de déterminer la solution la plus pertinente. La matrice PPS présente une meilleure affinité avec les fibres de carbone oxydées et non ensimées. Les essais de vieillissement mis en place n'ont toutefois pas discriminé une résistance supérieure pour cette référence vis-à-vis de sa durabilité en environnement sévère puisque les diminutions sont équivalentes entre les systèmes étudiés. Une dernière partie de ces travaux était consacrée à l'optimisation des propriétés interfaciales des systèmes étudiés. Les deux solutions adoptées ont donné de bons résultats puisque l'utilisation d'un mélange polymère PPS / PE-EMA-GMA a permis d'améliorer jusqu'à 56 % l'IFSS avec les fibres de basalte et l'utilisation d'un sel imidazolium comme agent interfacial dans la matrice a permis d'améliorer de 25 % l'IFSS obtenu avec les fibres de carbone.

Mots clés : *Composites thermoplastiques, mèches coméelées, adhérence, interface / interphase, liquide ionique, agent de compatibilisation, micromécanique, polysulfure de phénylène, fibres de carbone, fibre de basalte, contrainte de cisaillement, vieillissement humide, mélange polymère*

Summary

This study was carried out within the framework of the NHYCCO project (New Hybrid Yarn for Clothing and Composites) where the objective was to produce commingled yarns for textile and composite applications. The thesis work associated with this project is devoted to the understanding of the structure-properties relationships of composite materials in relation to the use of different types of commingled yarns. Thus, several lines of research have been pursued in this work: i) the impact of the commingling process on the final properties of composites, ii) the understanding of fiber-matrix interactions and iii) the optimization of those interactions in the interface. This work first demonstrated the link established between the mechanical and structural properties of PPS / basalt commingled yarns and the mechanical properties of composite materials. The air commingling process degrades the resistance of the fibres and this is observed both on filaments tensile tests and on commingled yarns. This first incidence is followed by the incidence of the commingling quality: the distribution contributes to the final morphology and porosity rates of the final composite materials. Moreover, our work has shown that the commingling quality is partly linked to the sizing deposited on the surface of the fibres by limiting the opening of the reinforcement yarns and thus affecting their mechanical degradation during the process. This sizing is also responsible for the interfacial resistance. Adhesion tests at the micromechanical (pull-out) and macro-mechanical (interlaminar shear) scales were carried out to determine the most relevant sizing. Finally, ageing tests were carried out in an attempt to further discriminate these solutions for their durability. The behaviors were equivalent for both systems. This multi-scale study gives similar results on both microcomposites and composites materials, thus the results indicated the most relevant solution. As commingled yarns were not developed with carbon fibers, composites were obtained from twisted yarns. A similar approach has been implemented for those systems: the twisting process does not degrade the mechanical properties of the fibers but contributes to a non-existent mixture between polymer and reinforcing fibres. The obtained composites have high porosity rates and low mechanical properties. Adhesion studies on both scales have made it possible to determine the most relevant solution. The PPS matrix has a better affinity with oxidized and unsized carbon fibers. However, the ageing tests carried out did not discriminate a higher resistance for this reference with respect to its durability in a severe environment since the decreases are equivalent between the systems studied. A last part of this work was devoted to the optimization of the interfacial properties of the different systems. Two solutions were developed and gave good results. The use of a PPS / PE-EMA-GMA polymer mixture allowed to improve up to 56% the IFSS with basalt fibres and the use of an imidazolium salt as interfacial agent in the matrix allowed to improve by 25% the IFSS obtained with carbon fibres.

Keywords : *Thermoplastic composites, commingled yarns, adhesion, interphase, ionic liquid, compatibilizing agent, micromechanical tests, polyphenylene sulfide, carbon fiber, basalt fiber, shear stress, wet aging, polymer blend*

Table des matières

Introduction générale

Chapitre 1 – État de l’art

I	<u>INTRODUCTION</u>	<u>21</u>
II	<u>MATÉRIAUX COMPOSITES THERMOPLASTIQUES</u>	<u>22</u>
1	LE POLYSULFURE DE PHÉNYLÈNE	22
2	LES FIBRES DE RENFORT	38
III	<u>MÈCHES COMÉLÉES ET COMPOSITES.....</u>	<u>58</u>
1	ORIGINE ET DESCRIPTION	58
2	PROCÉDÉS DE FABRICATION.....	58
3	CARACTÉRISATION MÉCANIQUE.....	62
4	COMPOSITES À PARTIR DE MÈCHES COMÉLÉES.....	64
IV	<u>ADHÉSION FIBRE / MATRICE DANS LES COMPOSITES</u>	<u>71</u>
1	THÉORIES D’ADHÉSION	71
2	NOTION D’INTERFACE / INTERPHASE	76
3	MESURE DE L’ADHÉRENCE	78
V	<u>CONCLUSION DU CHAPITRE.....</u>	<u>94</u>
VI	<u>RÉFÉRENCES</u>	<u>95</u>

Chapitre 2 – Caractérisation des matériaux de l'étude

I	<u>INTRODUCTION</u>	<u>109</u>
II	<u>CARACTÉRISATION DES FIBRES DE RENFORT</u>	<u>110</u>
1	LES FIBRES DE RENFORT ÉTUDIÉES	110
2	CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES FIBRES DE RENFORT	111
3	CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES FIBRES DE RENFORT	127
4	ÉNERGIES DE SURFACE DES FIBRES DE RENFORT	152
III	<u>CARACTÉRISATION DES FIBRES PPS</u>	<u>162</u>

1	LES FIBRES DE PPS ÉTUDIÉES	162
2	CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES FIBRES PPS.....	164
3	CARACTÉRISATIONS THERMIQUES DES POLYMÈRES	165
4	ENERGIE DE SURFACE DU PPS.....	177
<u>IV</u>	<u>CARACTÉRISATION DES MÈCHES HYBRIDES.....</u>	<u>178</u>
1	MÈCHES RETORDUES PPS / FIBRES DE CARBONE.....	178
2	MÈCHES COMÉLÉES ET RETORDUES PPS / FIBRES DE BASALTE.....	182
<u>V</u>	<u>CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX COMPOSITES.....</u>	<u>190</u>
1	COMPOSITES PPS / FIBRES DE CARBONE	190
2	COMPOSITES PPS / FIBRES DE BASALTE.....	193
<u>VI</u>	<u>CONCLUSION DU CHAPITRE.....</u>	<u>198</u>
<u>VII</u>	<u>RÉFÉRENCES</u>	<u>201</u>

Chapitre 3 – Etude multi-échelle des interfaces / interphases

<u>I</u>	<u>INTRODUCTION</u>	<u>207</u>
<u>II</u>	<u>MÉTHODES DE CARACTÉRISATION.....</u>	<u>208</u>
1	ANALYSES MICROMÉCANIQUES.....	208
2	ANALYSES THERMO-MÉCANIQUES ET MÉCANIQUES.....	221
3	VIEILLISSEMENT DES INTERFACES / INTERPHASES.....	223
<u>III</u>	<u>SYSTÈME COMPOSITE PPS / FIBRES DE CARBONE.....</u>	<u>224</u>
1	ÉVALUATION MULTI-ÉCHELLE DES INTERFACES / INTERPHASES	224
2	INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS INTERFACIALES.....	243
3	CONCLUSION DU SYSTÈME PPS / FIBRES DE CARBONE	247
<u>IV</u>	<u>SYSTÈME COMPOSITE PPS / FIBRES DE BASALTE</u>	<u>248</u>
1	ÉVALUATION MULTI-ÉCHELLE DES INTERFACES / INTERPHASES	248
2	INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS INTERFACIALES.....	262
3	CONCLUSION DU SYSTÈME COMPOSITE PPS / FIBRES DE BASALTE	266
<u>V</u>	<u>CONCLUSION DU CHAPITRE.....</u>	<u>267</u>

VI	<u>RÉFÉRENCES</u>	<u>270</u>
-----------	--------------------------------	-------------------

Chapitre 4 – Optimisation des interactions fibre-matrice

I	<u>INTRODUCTION</u>	<u>275</u>
II	<u>FONCTIONNALISATION DE LA MATRICE POLYMÈRE</u>	<u>276</u>
1	ÉTAT DE L'ART	276
2	UN AGENT DE COUPLAGE : LE PE-EMA-GMA	277
3	AMÉLIORATION DE L'INTERFACE / INTERPHASE PAR L'UTILISATION DE MÉLANGES POLYMÈRE	278
4	MESURE DE L'ADHÉRENCE À L'ÉCHELLE MICROMÉCANIQUE.....	287
5	CONCLUSION SUR LES MÉLANGES PPS / PE-EMA-GMA	296
III	<u>INTRODUCTION D'UN AGENT DE COUPLAGE DE TYPE LIQUIDE IONIQUE ...</u>	<u>297</u>
1	REVUE DE LA LITTÉRATURE	297
2	RÉFÉRENCES DISPONIBLES	300
3	MÉLANGES POLYMÈRE / SELS IMIDAZOLIUM	303
4	MESURE DE L'ADHÉRENCE À L'ÉCHELLE MICROMÉCANIQUE.....	310
5	CONCLUSION SUR LES MÉLANGES PPS / IMIDAZOLIUM	323
IV	<u>CONCLUSION DU CHAPITRE.....</u>	<u>324</u>
V	<u>RÉFÉRENCES</u>	<u>326</u>

Conclusion générale et perspectives

Annexes

1	LA CRISTALLISATION : ASPECTS THÉORIQUES ET MODÉLISATION	335
2	ADHÉSION FIBRE-MATRICE	342

Introduction générale

En raison d'intérêts économiques et technologiques, les composites polymères renforcés par des fibres ont connu un véritable engouement ces dernières années. En effet, les composites à matrice polymère sont indispensables pour réduire le poids des véhicules (automobiles, avions, etc) menant ainsi à une réduction significative de la consommation de carburant tout en assurant un rôle clé sur la sécurité des installations (appareils, électroniques). Par exemple, plus de 50% des matériaux du dreamliner Boeing 787 [1] ou de l'Airbus A350 XWB [2] (cf. **figure 1**) sont des composites polymères renforcés par des fibres de carbone. Leur utilisation ne se limite pas seulement à l'aéronautique mais également à la défense, au stockage, à la production et au transport de l'énergie, aux véhicules (train, voiture), à la marine, et aux produits de construction ou de consommation.

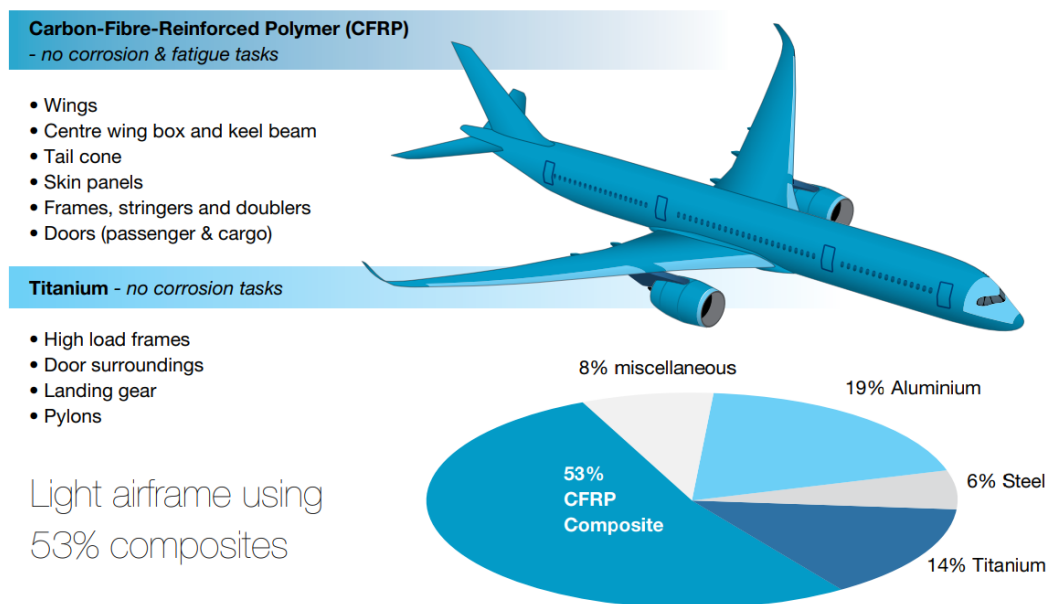


Figure 1 Répartition des matériaux utilisés dans l'Airbus A350XWB [2]

En raison de leur nature fortement réticulée, les thermodurcissables présentent de nombreux avantages par rapport aux pièces métalliques : résistance et rigidité élevées, réduction du poids, résistance à la corrosion et bonne résistance chimique. Néanmoins, ces matériaux sont extrêmement fragiles et peuvent développer des microfissures lorsqu'ils sont soumis à des charges mécaniques ou à des chocs entraînant du délaminage, le décollement fibre / matrice et la rupture de la fibre.

L'émergence des matériaux polymères thermoplastiques dans les composites est liée aux nombreux avantages qu'ils présentent par rapport aux polymères thermodurcissables : i) ces polymères sont réutilisables et recyclables par simple traitement thermique, ii) leur stockage est simplifié car ils ne nécessitent pas de maintien à basse température contrairement aux matrices thermodurcissables, iii) leurs temps de cycle sont rapides permettant d'augmenter

les cadences de production et iv) d'un point de vue mécanique, ces matériaux sont généralement préférés pour leur résistance aux chocs et aux propagations de fissure. Cependant, leur mise en œuvre soulève des difficultés supplémentaires. Contrairement aux matrices thermodurcissables ces matériaux sont déjà polymérisés, leurs chaînes macromoléculaires ont donc une mobilité bien inférieure comparée aux pré-polymères requis pour les thermodurcissables. Ceci impacte directement la viscosité du matériau à l'état liquide, elle se situe entre 500 et 5000 Pa.s contre 100 Pa.s pour des matrices thermodurcissables. Les valeurs de températures et de pressions (injection / compression / RTM) appliquées dans les outils de mise en œuvre sont par conséquent largement supérieures, ce qui impacte le coût final des pièces composites. La rigidité des empilements est également une limitation pour la fabrication de pièces complexes.

Dans ce contexte, les mèches comélées présentent des avantages non négligeables pour la réalisation de composites thermoplastiques. Contrairement aux procédés habituels, les mélanges de fibres thermoplastiques et de fibres de renfort permettent d'obtenir des préimprégnés souples facilitant la réalisation de pièces composites complexes en thermoplastiques. Par ailleurs, selon la qualité du comelage *i.e. une distribution homogène des fibres de renfort et des fibres thermoplastiques* il devient possible d'optimiser la durée des procédés de fabrication de ces composites. En effet, l'imprégnation est plus rapide si la matrice est bien distribuée puisque la distance à parcourir pour compléter les vides est diminuée [3].

Le projet collaboratif NHYCCO (*New Hybride Yarns for Commingled Fibers and Composites*) a pour objectif de développer et d'optimiser ces structures pour la réalisation de matériaux composites et de textiles techniques. La thèse s'inscrivant dans ce projet a pour objectif d'établir un lien entre les propriétés des matériaux composites réalisés dans le projet, le procédé de fabrication qui permet de les obtenir et la nature des matériaux mis en jeu. À partir de ces études, des voies d'optimisation et de développement des propriétés finales seront énoncées. Ainsi, ce manuscrit de thèse est composé de quatre parties :

Le **chapitre 1** correspondant à l'état de l'art a été principalement axé sur la nature des matériaux utilisés ainsi que sur le procédé de fabrication des mèches afin d'apporter de la compréhension à la problématique de ces travaux. Les matériaux utilisés, le polysulfure de phénylène, les fibres de carbone et les fibres de basalte sont présentés afin de comprendre leurs spécificités et leurs propriétés respectives. Les procédés de fabrication des mèches comélées sont introduits, tout comme la réalisation des composites à partir de ces matériaux. Cet état de l'art permet de mettre en avant deux aspects fondamentaux pour l'optimisation des propriétés mécaniques des composites : l'influence du procédé de fabrication des composites à partir de mèches comélées et l'influence de la nature des matériaux mis en jeu via la qualité des zones interfaciales développées. Ces deux axes seront ensuite abordés dans les chapitres 2 et 3, respectivement.

Le **chapitre 2** est dédié à la caractérisation des matériaux aux différents stades du processus de fabrication des composites : avant l'étape de comélagé, après l'étape de comélagé puis à la suite de l'étape de mise en œuvre des mèches comélagées. Il est fondamental de comprendre en quoi les matériaux utilisés en amont de la fabrication peuvent influencer le procédé de comélagé et la réalisation des composites. Pour cela, les propriétés thermiques, mécaniques et physico-chimiques des fibres de renfort et des fibres polymère sont abordées. Les mèches comélagées développées à partir de ces matériaux sont caractérisées, puis les composites mis en œuvre sont évalués. L'enjeu étant de dégager les relations structure propriétés en lien avec le procédé de fabrication.

Le **chapitre 3** complète les études présentées dans le chapitre 2 en se consacrant entièrement à l'étude des interfaces / interphases développées dans les différents composites. Ce chapitre a pour objectif de souligner l'influence toute particulière que peuvent avoir les zones interfaciales sur les propriétés finales des composites réalisés. Les études sont menées à l'échelle micro et macro : celle des fibres unitaires avec l'utilisation des tests d'adhérence de pull-out et de déchaussement de microgoutte puis à l'échelle des composites. L'influence de la qualité des interfaces / interphases sur la durabilité des composites à ces deux échelles est également abordée.

Après avoir balayé les systèmes de référence du projet NHYCCO, le **chapitre 4** se consacre à l'optimisation des propriétés interfaciales mesurées à l'échelle micromécanique. Il s'agit d'explorer des voies d'amélioration de l'adhérence entre le polysulfure de phénylène et les deux de fibres de renfort : le carbone et le basalte. Pour cela, une voie basée sur les mélanges polymère et une seconde voie basée sur l'utilisation de liquide ionique sera évaluée. Pour résumer, ce manuscrit de thèse a été structuré de la manière suivante, comme indiqué sur la **figure 2** :

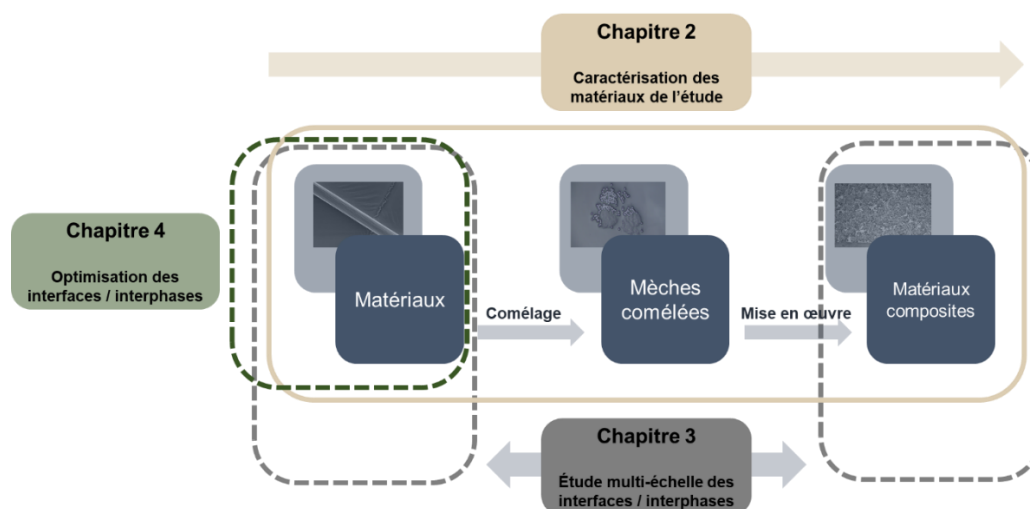


Figure 2 Champ d'étude des différents chapitres

Références

- [1] J. Hale, "Boeing 787 from the Ground Up," *Aeromagazine Boeing*, no. 04, pp. 17–19, 2006.
- [2] B. Piquet, "A350XWB Special Edition," *Airbus Tech. Mag.*, no. June, p. 25, 2013.
- [3] N. Bernet, V. Michaud, P. E. Bourban, and J. A. E. Månson, "Commingled yarn composites for rapid processing of complex shapes," *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 11, pp. 1613–1626, 2001.

Chapitre 1 – État de l'art

I	<u>INTRODUCTION</u>	<u>21</u>
II	<u>MATÉRIAUX COMPOSITES THERMOPLASTIQUES</u>	<u>22</u>
1	LE POLYSULFURE DE PHÉNYLÈNE	22
	1.1 GÉNÉRALITÉS.....	22
	1.2 STRUCTURE CRISTALLINE.....	23
	1.3 PROCÉDURE DE SYNTHÈSES.....	23
	1.3.1 Préparation du PPS	23
	1.3.2 Fonctionnalisation du PPS	24
	1.4 PERFORMANCES MÉCANIQUES DU PPS.....	27
	1.4.1 Influence de la masse molaire.....	27
	1.4.2 Influence du taux de cristallinité	28
	1.5 DÉGRADATION THERMIQUE.....	29
	1.5.1 À l'état solide ($T < T_f$)	29
	1.5.2 À l'état fondu ($T \approx T_f$).....	30
	1.5.3 Combustion ($T \gg T_f$)	31
	1.6 MÉLANGES POLYMÈRES À BASE DE PPS	32
	1.6.1 PPS / Polymères hautes performances.....	32
	1.6.2 PPS / TP techniques	34
	1.6.3 PPS / TP de commodité	35
2	LES FIBRES DE RENFORT.....	38
	2.1 FIBRES DE CARBONE	38
	2.1.1 Classification.....	38
	2.1.2 Fabrication des fibres de carbone ex-PAN	38
	2.2 FIBRES DE BASALTE	50
	2.2.1 Fabrication des fibres de basalte.....	50
III	<u>MÈCHES COMÉLÉES ET COMPOSITES.....</u>	<u>58</u>
1	ORIGINE ET DESCRIPTION	58
2	PROCÉDÉS DE FABRICATION.....	58
	2.1 COMÉLAGE PAR AIR.....	58
	2.2 COMÉLAGE À PLAT	61
3	CARACTÉRISATION MÉCANIQUE.....	62
	3.1 MODÈLE DE TORUN.....	62
	3.2 MODÈLE DE ROCHER	63

4	COMPOSITES À PARTIR DE MÈCHES COMÉLÉES.....	64
4.1	PROCÉDÉS DE FABRICATION.....	64
4.1.1	Thermocompression	64
4.1.2	Enroulement filamentaire	64
4.1.3	Pultrusion.....	65
4.2	CYCLE THERMIQUE ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	65
4.2.1	Influence de la porosité	66
4.2.2	Influence de la vitesse de refroidissement.....	67
4.2.3	Influence des interactions fibre / matrice	68
4.3	MORPHOLOGIE DES COMPOSITES	69
IV	<u>ADHÉSION FIBRE / MATRICE DANS LES COMPOSITES</u>	<u>71</u>
1	THÉORIES D’ADHÉSION	71
1.1	ANCRAGE MÉCANIQUE	71
1.2	LIAISONS CHIMIQUES	71
1.3	ADHÉSION D’UN POINT DE VUE THERMODYNAMIQUE.....	73
1.3.1	Equation de Young.....	73
1.3.2	Equation de Young - Dupré.....	75
1.3.3	Approche de Fowkes	75
1.3.4	Modèles d’Owens-Wendt et de Wu	75
2	NOTION D’INTERFACE / INTERPHASE	76
2.1	DÉFINITIONS.....	76
2.2	MISE EN ÉVIDENCE DE L’INTERPHASE.....	76
2.2.1	Par le phénomène de transcristallinité.....	76
2.2.2	Par les gradients de propriétés.....	77
3	MESURE DE L’ADHÉRENCE	78
3.1	ESSAIS MICROMÉCANIQUES.....	78
3.1.1	Test de fragmentation	78
3.1.2	Micro-indentation.....	79
3.1.3	Test de pull-out / microgoutte	79
3.1.4	Résultats issus de la littérature.....	80
3.2	ESSAIS MÉCANIQUES	91
3.2.1	Flexion 3 points entre appuis rapprochés.....	91
3.2.2	Principaux résultats issus de la littérature.....	92
V	<u>CONCLUSION DU CHAPITRE.....</u>	<u>94</u>
VI	<u>RÉFÉRENCES</u>	<u>95</u>

I Introduction

L'objectif de ce chapitre est de prendre connaissance des informations disponibles dans la littérature pour traiter la problématique de ces travaux. Il s'agit donc d'un **état de l'art** balayant les matériaux constitutifs des composites réalisés dans le projet NHYCCO. Les propriétés de la **matrice polymère**, le polysulfure de phénylène et des **fibres de renforts**, les fibres de carbone et les fibres de basalte seront abordées en lien avec leurs **procédés de fabrication** et **traitements associés**.

Cet état de l'art balaye également la réalisation de matériaux composites thermoplastiques à partir de **mèches coméleées**. Les différents **procédés de fabrication** de ces mèches hybrides, leurs méthodes de caractérisation décrites dans la littérature et les moyens de **mise en œuvre** seront présentés. Grâce aux différents travaux issus de la littérature, des relations structure / propriété pourront d'ores et déjà être établies.

Enfin, une partie spécifique aux **interactions fibre-matrice** et à leur importance dans les matériaux composites sera abordée. Les méthodes de caractérisation de la résistance des interfaces / interphase à différentes échelles seront présentées et une étude non exhaustive des résultats de la littérature avec les matériaux du projet sera dressée.

Les informations présentées dans cet état de l'art permettront de constituer une base de connaissance approfondie et essentielle à **l'interprétation des résultats** obtenus dans la suite de ces travaux.

II Matériaux composites thermoplastiques

1 Le polysulfure de phénylène

1.1 Généralités

Les polymères thermoplastiques (TP) sont une classe de polymères dont les chaînes macromoléculaires ne comportent pas de liaisons covalentes entre elles. Parmi cette catégorie et selon la structuration de leurs chaînes, certains sont capables de générer des structures cristallines lorsque d’autres possèdent uniquement des chaînes enchevêtrées (état amorphe). Il y a donc d’une part des polymères thermoplastiques semi-cristallins et d’autre part des polymères thermoplastiques amorphes. Leurs propriétés mécaniques dépendent de leur structuration à l’échelle moléculaire, c’est pourquoi la température joue un rôle très important sur ces propriétés. La mobilité de ces chaînes est évaluée par la température de transition vitreuse, T_g , qui correspond au passage d’un état vitreux rigide à un état caoutchoutique. Trois catégories permettent de différencier les thermoplastiques selon leurs propriétés : TP de commodité, TP techniques et les TP hautes performances. Ces informations sont résumées sur la **figure 1.1**.

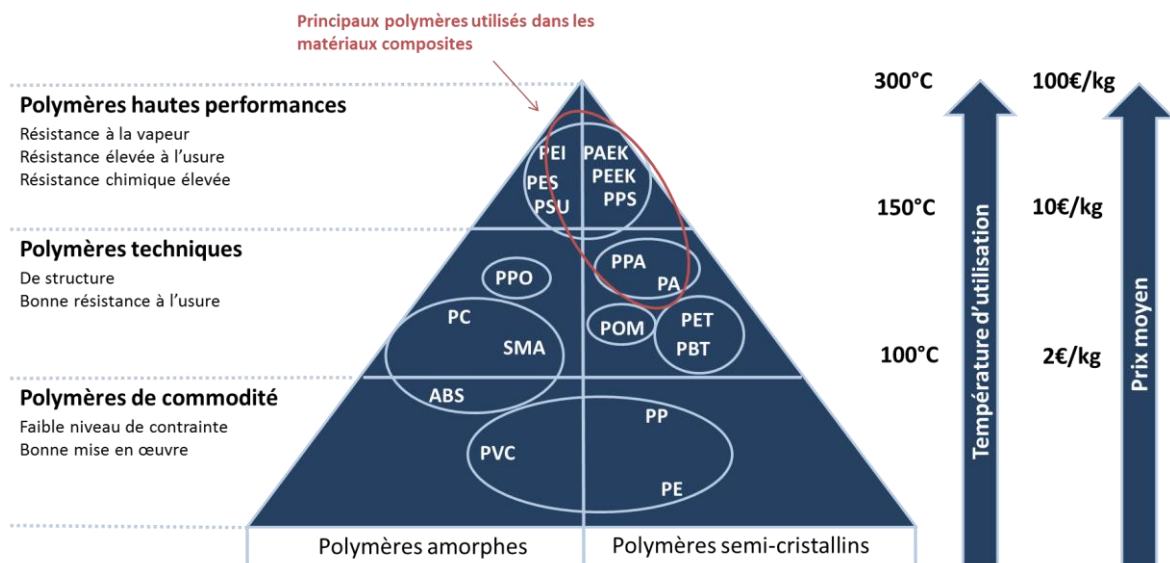


Figure 1.1 Pyramide des polymères thermoplastiques [4]

Dans le cadre de nos travaux, nous étudierons les composites thermoplastiques réalisés à partir de polysulfure de phénylène (PPS). Compte tenu de sa régularité chimique et conformationnelle, ce polymère est semi-cristallin et appartient aux polymères à hautes performances mécaniques. Le PPS possède une température de transition vitreuse d’environ 90 °C. La température de fusion de ses parties cristallines (T_f) est de 280 °C et sa température de cristallisation (T_c) se situe aux alentours de 200 °C (cf. **tableau 1.1**).

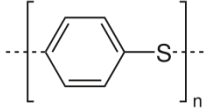
Polymère	T_g (°C)	T_f (°C)	T_c (°C)	Motif de répétition
PPS	90	280	200 °C	

Tableau 1.1 Propriétés thermiques du PPS

1.2 Structure cristalline

Le polysulfure de phénylène est un polymère découvert par Grenvesse en 1897 [5]. Sa maille cristalline, rapportée pour la première fois en 1971 par Tabor [6] est de type orthorhombique. Les paramètres de maille a , b et c sont respectivement 8.67, 5.61 et 10.26 Å.

À l'échelle microscopique, la cristallisation du PPS s'effectue sous la forme de sphérolites. Ces entités cristallines qui peuvent atteindre plusieurs micromètres sont organisées par des sous-structures appelées lamelles cristallines. Ce type de structure est détaillé sur la **figure 1.2**. Leur épaisseur caractéristique est située entre 10 et 20 nanomètres. Certaines chaînes polymères sont impliquées par plusieurs lamelles et constituent avec les bouts de chaînes les zones amorphes interlamellaires du polymère. C'est la raison pour laquelle il n'existe pas de polymères 100% cristallins, des défauts accompagnent toujours la formation des cristaux.

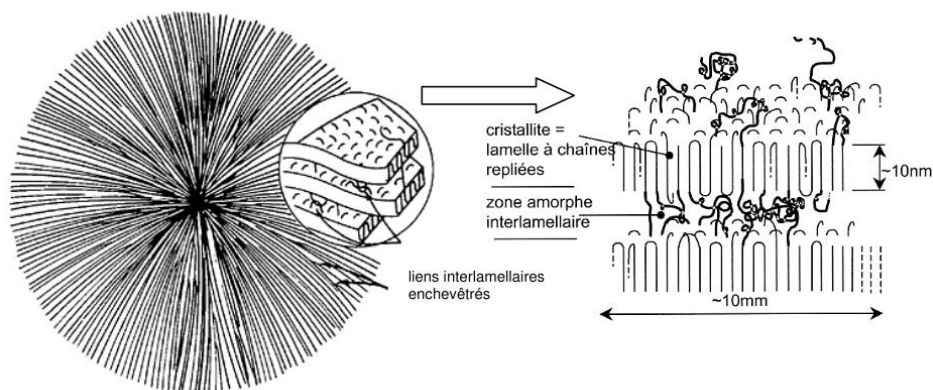


Figure 1.2 Représentation d'un sphérolite formé de lamelles à chaînes repliées [7]

1.3 Procédure de synthèses

1.3.1 Préparation du PPS

De nombreux procédés de synthèses ont été explorés par le passé pour obtenir du PPS. Cependant, nous ne les décrivons pas car ils ne permettaient pas d'obtenir des polymères de masse molaire élevée et leur rendement n'était pas suffisant. Le premier procédé industriel développé par Edmonds et Hill date de 1967, il s'agit du procédé Phillips Petroleum présenté

sur la **figure 1.3**. Le PPS est obtenu par polycondensation de paradichlorobenzène avec le sulfure de sodium dans un solvant polaire comme le n-méthylpyrrolidone (**NMP**) ou le diméthylformamide (**DMF**). La réaction est réalisée à haute température (200 – 300 °C) et sous pression (11 atm).

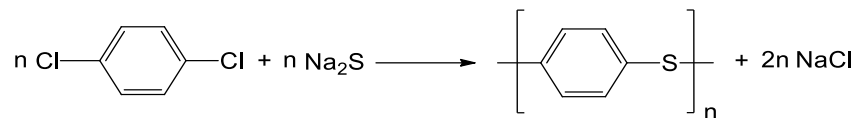


Figure 1.3 Procédé de synthèse de Phillips Petroleum [8]

La réaction se déroule en plusieurs étapes i) préparation de sulfure de sodium à partir d'hydrogénosulfure de sodium et de soude, ii) élimination de l'excès d'eau introduite par distillation de l'azéotrope eau / NMP, iii) réaction entre le paradichlorobenzène et le sulfure de sodium puis iv) séchage et lavage du PPS formé à l'eau et acétone. Ce procédé donne accès à des polymères de masse molaire faible : $M_w \approx 18\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [9]. Il est possible de former des PPS à plus haute masse molaire à l'aide du procédé développé par Iizuka *et al* [10]. Dans leur brevet, les auteurs parviennent à obtenir de hautes masses molaires en deux polymérisations successives. La première est similaire au procédé Phillips Petroleum : une réaction est réalisée entre le paradichlorobenzène et le sulfure de sodium. Les PPS obtenus sont ensuite purifiés et utilisés dans la seconde partie. Cette seconde polymérisation est réalisée dans un mélange biphasé eau / NMP, à 260 °C sous une atmosphère inerte (azote) durant 10 h. D'autres procédés de synthèses ont été développés, mais nous ne les détaillerons pas dans cette partie.

1.3.2 Fonctionnalisation du PPS

1.3.2.1 PPS porteurs de fonctions acide carboxylique

En 1994, Gonon *et al* [9] ont décrit plusieurs procédés d'obtention de PPS porteurs de fonctions acides carboxyliques en bouts de chaînes ou directement dans la chaîne polymère. La **figure 1.4** représente la synthèse de dérivés PPS porteurs de fonctions en bouts de chaînes. La première étape consiste à obtenir un PPS avec des terminaisons Na, qui réagit par la suite avec un dérivé halogéné. Dans l'exemple, le dérivé utilisé est l'acide 4-chlorobenzoïque. La **figure 1.5** représente la copolymérisation d'un dérivé dihalogéné porteur d'une fonction carboxylique et d'un PPS aux terminaisons Na qui permet d'obtenir un PPS modifié dans la chaîne. L'auteur précise qu'il est possible de réaliser la synthèse en une seule étape en ajoutant simultanément le paradichlorobenzène, le comonomère dihalogéné et le sulfure de sodium mais que cela peut entraîner une incompatibilité du matériau obtenu avec un PPS pur. La différence de réactivité des deux monomères pourrait entraîner une copolymérisation avec des zones très riches en fonctions carboxyliques.

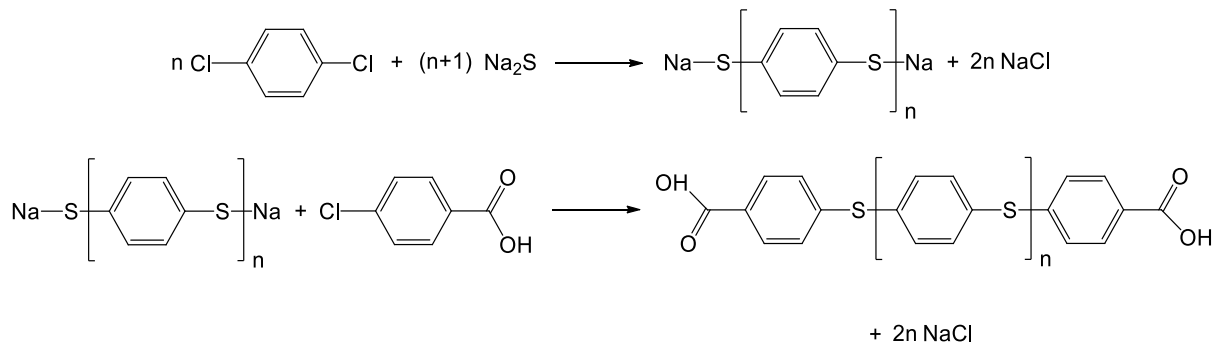


Figure 1.4 Synthèse de dérivés PPS porteurs de fonctions carboxyliques en bout de chaînes [9]

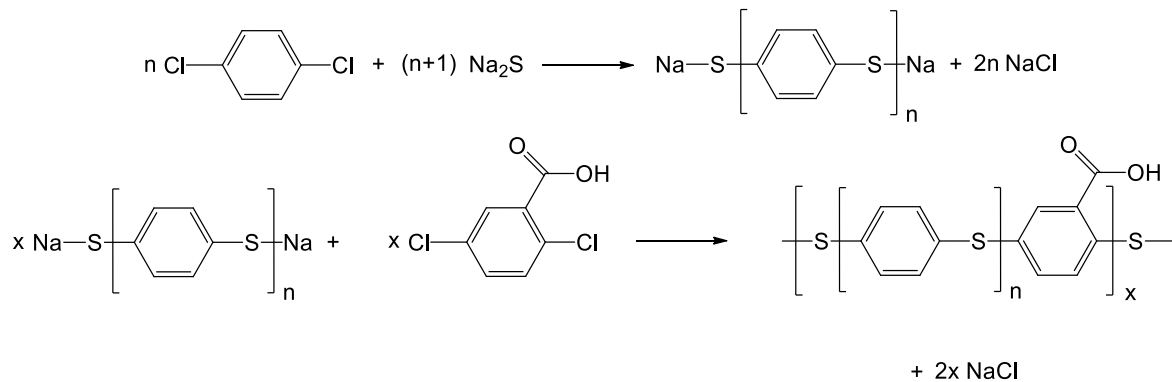


Figure 1.5 Synthèse de dérivés PPS porteurs de fonctions carboxyliques dans la chaîne [9]

1.3.2.2 PPS porteurs de fonctions amine

D'autres types de modification chimique du PPS sont rapportés dans la littérature avec l'incorporation de fonctions amine dans la chaîne ou aux extrémités des chaînes polymère. Daccord *et al* [11] ont synthétisé des oligomères de PPS fonctionnalisés en fin de chaîne en ajoutant le monomère p-mercaptoaniline dans les réactifs. La réaction obtenue est présentée sur la **figure 1.6** :

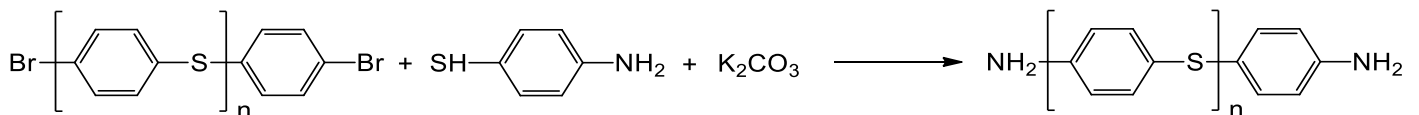


Figure 1.6 Synthèse d'oligomères PPS aminés [11]

Glatz *et al* [12] ont utilisé la même chimie pour obtenir des oligomères aminés. Leurs travaux portaient sur l'obtention de polythioetheramides par copolymérisation d'un dichlorure d'acyl et d'oligomères aminés de PPS, cette synthèse est présentée sur la **figure 1.7**.

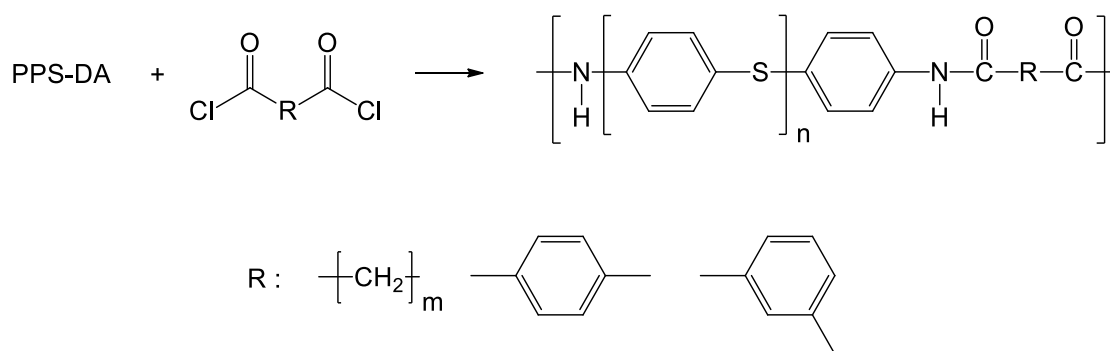


Figure 1.7 Synthèse de polythioetheramides [12]

Diez-Pascual *et al* [13] ont synthétisé des PPS porteurs de fonctions nitrite et amine. Dans leurs travaux, un PPS commercial sous forme de poudre est agité dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique à température. Ce dérivé nitré est ensuite placé dans une solution de DMF dans laquelle est ajouté de l'hydrosulfite de sodium. La réaction présentée **figure 1.8** permet d'obtenir les dérivés aminés :

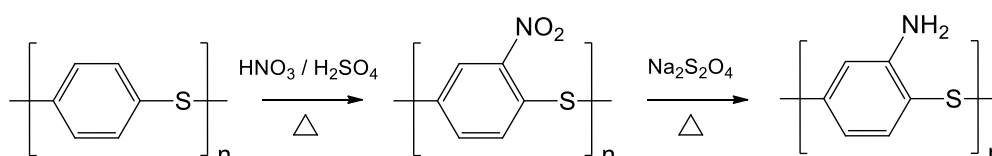


Figure 1.8 Procédé de synthèse de PPS nitrés et aminés [13]

Plus récemment, Zhang *et al* [14] ont réalisé la synthèse de compatibilisants (PPS aminés) dans l'optique d'améliorer l'adhésion d'une fibre de carbone ensimée époxy et d'un PPS. Le mode de synthèse est similaire à celui de Gonon avec un comonomère dihalogéné porteur de fonctions amines (**cf. figure 1.9**). La polymérisation est réalisée en une seule étape en présence d'un catalyseur :

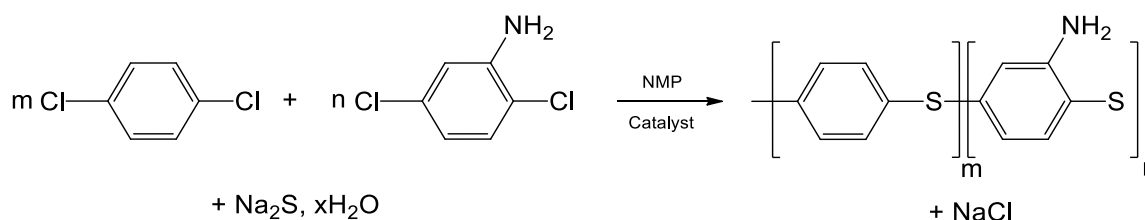


Figure 1.9 Procédé de synthèse de PPS fonctionnalisés à l'aide de Na₂S, DCB et DCA [14]

En définitive, plusieurs **procédés de synthèse** sont disponibles pour obtenir le **polysulfure de phénylène** et ses **dérivés fonctionnalisés**. Les polymères résultants de ces synthèses peuvent voir leurs propriétés mécaniques et chimiques impactées de manière importante en fonction de plusieurs paramètres comme la masse molaire, le taux de branchement, l'apport de fonctions chimiques dans la chaîne ou en bouts de chaîne.

1.4 Performances mécaniques du PPS

1.4.1 Influence de la masse molaire

Nishihata *et al* [15] ont montré que la masse molaire du PPS modifie son comportement mécanique. En effet, comme présenté sur le **tableau 1.2**, l'augmentation de la masse molaire améliore la ténacité, la contrainte maximale de traction et la déformation à la rupture du matériau.

Matériau	Mn (g.mol ⁻¹)	Essai de traction		Ténacité K _{1C} (MPa.m ^{0.5})
		Contrainte maximale (MPa)	Déformation à rupture (%)	
AL	9200	55	1.5	1.1
BL	11000	84	2.9	2.3
CL	14500	86	18	3.6
DL	15100	81	58	4.0

Tableau 1.2 Distribution des masses molaires et propriétés mécaniques de PPS linéaires [15]

Les mêmes observations peuvent être tirées des propriétés mécaniques indiquées par les fabricants de PPS. Le **tableau 1.3** résume les valeurs obtenues sur le PPS de la gamme Fortron de Celanese [16]. Il est possible de relier la viscosité, qui est représentative de l'évolution de la masse molaire entre les grades, et les propriétés mécaniques obtenues. Plus les viscosités sont importantes et meilleures sont les propriétés finales.

Matériau	Viscosité	Essai de traction		Izod Résistance au choc (sans fissure) (KJ.m ⁻²)
		Contrainte maximale (MPa)	Déformation à rupture (%)	
Fortron 0203	Très faible	33	1	8
Fortron 0205	Faible	66	2	30
Fortron 0214	Moyenne	90	8	45
Fortron 0320	Haute	90	8	82

Tableau 1.3 Propriétés mécaniques de PPS linéaires de la gamme Fortron® [16]

1.4.2 Influence du taux de cristallinité

La structuration cristalline des chaînes macromoléculaires des polymères modifie de manière importante leurs propriétés mécaniques. Dans le cas du PPS, plusieurs études ont mis en évidence l'intérêt d'adapter les procédés de fabrication pour obtenir de meilleures propriétés.

Nishihata *et al* [15] ont montré que l'augmentation du taux de cristallinité du PPS par recuit (250 °C durant 1h) modifie la contrainte de traction au seuil de plasticité du matériau. Dans leurs travaux, les polymères linéaires de faible masse molaire sont fragilisés et voient leur contrainte au seuil de plasticité diminuer (AL, BL) tandis que les polymères linéaires de masses molaires supérieures (DL, CL) sont renforcés par l'augmentation du taux de cristallinité (**cf. figure 1.10**). Les évolutions de taux de cristallinité jouent également un rôle sur les ténacités des matériaux étudiés. Comme présenté sur la **figure 1.10**, les ténacités diminuent avec l'augmentation du taux de cristallinité (sauf pour le polymère linéaire de masse molaire la plus élevée, DL) : les matrices très cristallines sont moins résistantes à la propagation de fissure, et présentent un comportement fragile. Seule la matrice à haute masse molaire présente une rupture pseudo-ductile avec une propagation de fissure contrôlée. Une étude plus récente réalisée par Sacchetti *et al* [17] rapporte des résultats similaires : les valeurs de G_{1c} diminuent avec le taux de cristallinité des matériaux qu'ils ont étudiés.

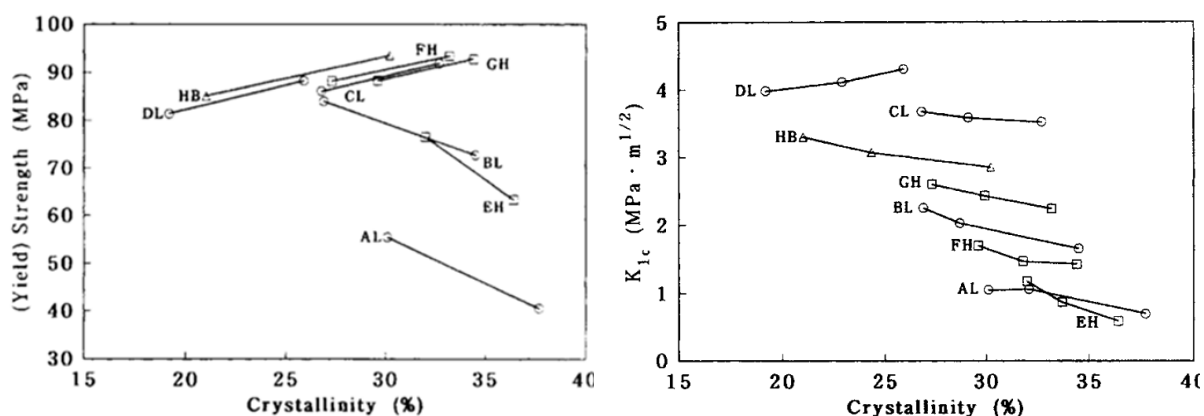


Figure 1.10 Influence du taux de cristallinité sur la contrainte seuil en traction (à gauche) et sur la ténacité (à droite) de PPS de différentes masses molaires : (o) polymères linéaires, (□) polymères traités thermiquement, (Δ) polymères branchés [15]

Maffezzoli *et al* [18] ont étudié le cas du PPS en mesurant le module de conservation de composites pour différents taux de cristallinité. La **figure 1.11** représente les résultats obtenus : le composite le plus cristallin (PPS cristallisé à 235 °C) possède un module de conservation supérieur à ceux des échantillons amorphes et cristallisés à 135 °C. Le même comportement thermomécanique est observé pour les matériaux cristallisés, leurs modules diminuent en fonction de la température jusqu'à la chute brutale des propriétés mécaniques liée à la fusion de la matrice. *À contrario*, l'échantillon amorphe cristallise lors des mesures : cela apparaît par une chute de module suivie d'une augmentation des propriétés mécaniques.

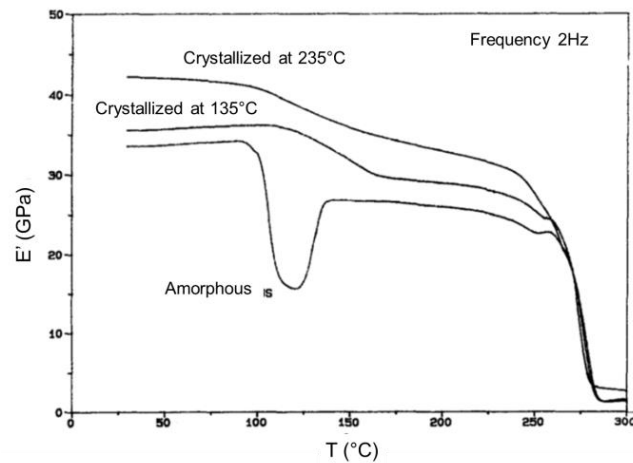


Figure 1.11. Évolution du module de conservation en fonction de la température (3 °C min^{-1}) pour trois échantillons de cristallinités initiales différentes [18]

Il a donc été vu dans cette partie que les **masses molaires** des polymères étudiés conditionnent en grande partie les **propriétés mécaniques** obtenues. Les polymères à hautes masses molaires présentent les meilleures propriétés mécaniques et voient leur **résistance à l'impact** et leur **résistance à la propagation de fissure** augmenter. Le polysulfure de phénylène, étant un polymère semi-cristallin, est également sujet à des modifications de ses propriétés mécaniques liées à son **état cristallin** (taux de cristallinité, morphologie). L'augmentation de ce taux de cristallinité peut s'accompagner d'une hausse comme d'une diminution des propriétés mécaniques (contrainte, ténacité) selon la masse molaire du polymère. Compte tenu de la multitude de paramètres pouvant jouer sur les propriétés mécaniques du polymère, il est impératif de connaître aussi finement que possible l'état du polymère pour établir des **relations structures propriétés** faisant sens. L'augmentation des propriétés mécaniques de la matrice polymère peut donc avoir une incidence toute particulière sur le composite final, son rôle est détaillé dans la partie dédiée aux **matériaux composites** réalisés à partir de mèches comélées.

1.5 Dégradation thermique

Les mécanismes de dégradation du PPS peuvent générer des problèmes lors de la mise en forme du matériau ou lors de son vieillissement thermique. Les mécanismes de dégradation de ce polymère issus de la littérature, qui peuvent être observés à basse température ($T < T_f$), dans le fondu ($T \approx T_f$), ainsi que lors de sa combustion ($T \gg T_f$) sont ainsi présentés ci-dessous.

1.5.1 À l'état solide ($T < T_f$)

Peu d'études portent sur la résistance à la dégradation thermique du PPS en dessous de sa température de fusion, à savoir 280 °C . Il s'agit pourtant d'une donnée importante à prendre en compte pour la durabilité des pièces en service à haute température ($T > 200\text{ °C}$).

Gros *et al* [19] ont évalué le vieillissement thermique de PPS renforcé par des fibres de verre (**FV**) (40 % _{masse}) maintenu à 250 °C pour des durées allant de 0 à 8000 h. En utilisant plusieurs techniques d'analyse (perte de masse, DMA, FTIR), les auteurs ont mis en évidence un mécanisme de réticulation intervenant à ces températures donnant lieu à une augmentation importante de la T_g . Pour le temps de vieillissement le plus long (310 jours), les auteurs observent une diminution très importante des propriétés mécaniques ainsi qu'une disparition de la matrice PPS en surface du composite.

Une étude similaire a été réalisée dans les années 1980 par Hill (Philipps Petroleum) [20]. Après vieillissement thermique de 10000 h à 246 °C, les auteurs ont observé une diminution de 46 % de la contrainte à rupture en traction de leurs composites PPS renforcés fibres de verre (40 % _{masse}). Ils ont obtenu de meilleurs résultats avec une formulation PPS renforcée par du verre et des minéraux avec une diminution de 30 % de la contrainte à rupture en traction après 8000 h à 260 °C.

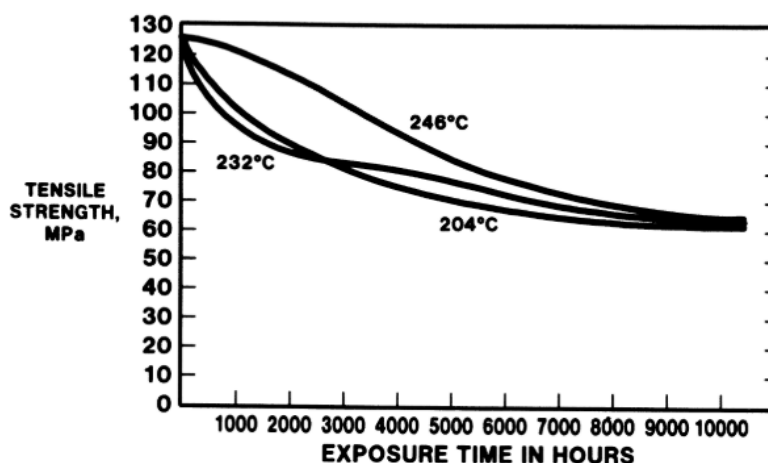


Figure 1.12 Contrainte à la rupture en traction de composites PPS / fibres de verres après vieillissement sous air à différentes températures [20]

1.5.2 À l'état fondu ($T \approx T_f$)

Plusieurs auteurs ont mis en évidence que des phénomènes de dégradation similaires pouvaient s'effectuer dans le fondu. Dans les travaux de Caramaro *et al* [21], l'évolution de la viscosité en fonction du temps de maintien met en évidence plusieurs mécanismes de dégradation du polymère en environnement inerte. Ils ont observé une augmentation linéaire de la partie réelle de la viscosité dynamique en fonction du temps pour un échantillon de faible masse molaire ($M_w < 20\,000\text{ g.mol}^{-1}$). La valeur initiale est passée de 20 Pa.s à 110 Pa.s en 60 min. Ce résultat indique un mécanisme d'allongement de chaînes qui s'accompagne d'une hausse de la viscosité. L'hypothèse d'un mécanisme de réticulation est écartée tout de suite car les enthalpies de cristallisation ne diminuent pas de manière importante. Sur les échantillons de haute masse molaire ($M_w \approx 60\,000\text{ g.mol}^{-1}$), le mécanisme observé est différent

car une diminution de la viscosité est d'abord constatée, synonyme d'un mécanisme de coupures de chaînes, puis une augmentation importante de cette valeur. Elle indique que ce résultat pourrait provenir de deux phénomènes simultanés : dégradation et / ou coupure de chaînes suivi d'un mécanisme de recombinaison de chaînes.

Une étude similaire a été réalisée par Ma *et al* [22]. Dans leurs travaux, les auteurs ont étudié l'évolution des modules de conservation G' et G'' sous air et sous azote. Le point d'intersection de ces deux modules renseigne sur les mécanismes de réticulation / branchement de chaînes. Ils ont observé que la dégradation du PPS sous air était beaucoup plus rapide que sous environnement inerte et qu'elle était visible pour des températures assez basses (300 °C). Le mécanisme est également différent puisque l'évolution des propriétés du fondu est majoritairement liée à des mécanismes de réticulation et branchement de chaînes contre essentiellement des mécanismes d'allongement de chaîne sous azote.

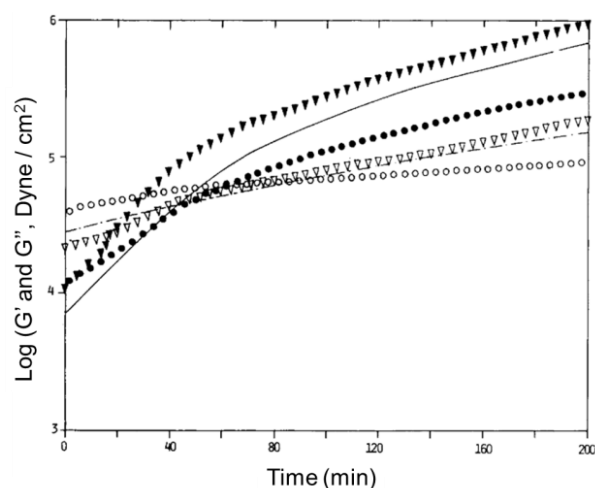


Figure 1.13 Évolution des modules de conservation G' et de perte G'' du PPS en fonction de la température et du temps en environnement sous air à 1Hz G' (●) 300 °C (—) 316 °C (◆) 330 °C. G'' (○) 300 °C (---) 316 °C (Δ) 330 °C [22]

1.5.3 Combustion ($T \gg T_f$)

Montaudo *et al* [23] ont montré que la dégradation thermique du PPS est complexe. Le couplage des mesures thermogravimétriques et de l'analyse par spectrométrie de masse des composés obtenus pour différentes températures leur a permis de suggérer trois phénomènes concomitants. À 450 °C, les auteurs observent une cyclisation des chaînes macromoléculaires pouvant être initiée en bout de chaîne ou entre les chaînes. À 550 et 620 °C, ils observent l'apparition d'oligomères liée à des ruptures de chaînes. Ce dernier mécanisme en compétition avec la cyclisation devient majoritaire à partir de 660 °C. En parallèle, l'effet des hautes températures a tendance à créer des produits composés de thiodibenzofurane par élimination d'hydrogène. Au-dessus de 700 °C, le composé est proche d'une structure graphite grâce à l'élimination du soufre.

L'ensemble des **mécanismes de dégradation** sont à prendre en compte pour la réalisation et l'étude de pièces composites à partir de PPS. En effet, comme nous avons pu le voir ci-dessus, ces mécanismes peuvent influencer les procédés de transformation avec les **évolutions de viscosité** via l'augmentation ou la diminution de la longueur des chaînes, les propriétés mécaniques via les **modifications structurales** et les possibles réactions de réticulation, enfin les propriétés de **recyclage du polymère**.

1.6 Mélanges polymères à base de PPS

Pour compenser les faiblesses du PPS, différentes approches ont été étudiées. Parmi elles, la voie mélange de polymères constitue un axe de recherche important pour améliorer les propriétés de ce polymère. Comme nous l'avons vu précédemment, la morphologie très cristalline de ce polymère lui confère de bonnes propriétés mécaniques, néanmoins cette microstructure peut également limiter son utilisation dans certaines applications. En effet, le PPS est connu pour présenter une faible résistance aux chocs et un comportement à la rupture fragile.

C'est dans cette optique que de nombreux mélanges polymères ont été réalisés avec le PPS. D'autres motivations ont conduit à des études de mélanges PPS avec notamment l'augmentation de sa température d'utilisation [24] ou encore sa résistance à la friction [25], [26] pour des applications plus spécifiques. Quelles que soient les applications finales, les mélanges étudiés dans la littérature peuvent être répartis en trois grandes catégories liées aux polymères utilisés i) les mélanges PPS avec d'autres polymères hautes performances, ii) les mélanges PPS avec des polymères techniques et enfin iii) les mélanges PPS avec des polymères de commodité [27]. La grande majorité des mélanges décrits sont immiscibles et seulement quelques formulations donnent lieu à de la miscibilité partielle [28]. Un récapitulatif non exhaustif issu de la littérature est présenté ci-après, notamment concernant les travaux de Oyama *et al* [27] qui ont établi un résumé assez large des mélanges rencontrés.

1.6.1 PPS / Polymères hautes performances

1.6.1.1 PPS / LCP

Les mélanges PPS avec les polymères à cristaux liquides (LCP) ont été largement étudiés dans les années 1990 [29], [30], [31], [32]. Minkova et Magagnini [29] ont notamment travaillé sur les propriétés de cristallisation de ces mélanges et mis en évidence leur influence sur la cristallisation du PPS avec une augmentation de la température de cristallisation depuis le fondu. L'ajout de **Vectra B950** (Hoechst Celanese) ne modifie pas le mécanisme de cristallisation du PPS mais ce polymère intervient en tant qu'agent de nucléation hétérogène. La température de cristallisation mesurée à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ est augmentée de 208 à 225 $^{\circ}\text{C}$ après l'ajout de 5 %_{masse} de LCP. Des travaux similaires ont été réalisés par Gopakumar *et al* [31]. Ces auteurs observent une influence importante de la présence du LCP synthétisé sur la

cristallisation du PPS avec une augmentation de la température de cristallisation mesurée à 10 °C.min^{-1} de $242\text{ à }252\text{ °C}$ avec l'ajout de $5\text{ \%}_{\text{masse}}$. Les auteurs suggèrent une possible modification du mécanisme de cristallisation attribuée à la modification du paramètre n d'Avrami.

Gabellini *et al* [30] ont mis en évidence les différentes morphologies cristallines obtenues dans ces mélanges. Selon les concentrations respectives du PPS et du LCP **HX4000** (DuPont), il est possible d'obtenir des fibrilles de LCP sur lesquelles le PPS vient débiter son mécanisme de cristallisation et ainsi former une zone transcristalline. Cette morphologie est présentée sur la **figure 1.14**.

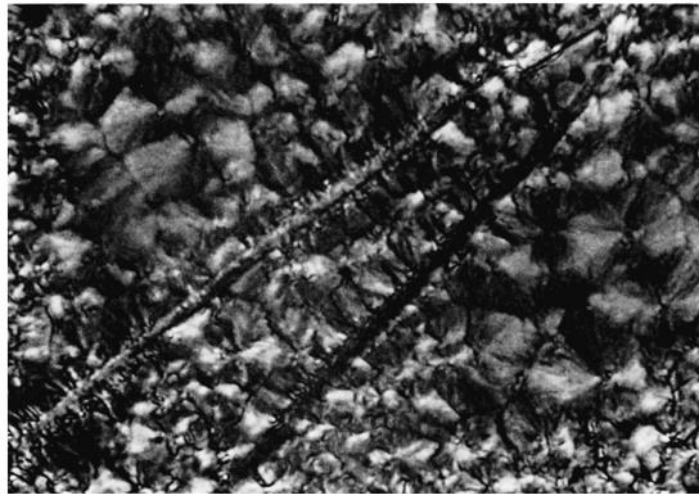


Figure 1.14 Morphologie cristalline d'un mélange PPS / LCP 75 / 25 \%_{masse} à 250 °C [30]

Une dernière étude de Gopakumar *et al* concerne les propriétés mécaniques de ces mélanges PPS / LCP. Les propriétés mécaniques suivent une loi des mélanges lorsque le LCP **Vectra A950** (Hoechst Celanese) est introduit. Le module et la contrainte à rupture augmentent linéairement. En revanche, lorsqu'un oligomère PPS compatibilisé est ajouté, une augmentation très importante des propriétés mécaniques est observée. Le module d'Young passe de $5,5$ à $9,3\text{ GPa}$ pour un mélange $50 / 50\text{ \%}_{\text{masse}}$ PPS / LCP. Dans le même temps, la contrainte à rupture augmente elle de 96 à 108 MPa .

1.6.1.2 PPS / TP hautes performances

D'autres polymères à hautes propriétés mécaniques ont été investigués dans la littérature. Cheung *et al* ont travaillé sur des mélanges PPS / polysulfone (**PSF**) [33]. Leurs résultats n'indiquent pas de miscibilité entre les deux polymères et les propriétés mécaniques obtenues suivent une simple loi des mélanges, ce qui n'est pas encourageant pour l'utilisation de tels systèmes.

Les mélanges PPS / polyéthersulfone (**PES**) ont également été étudiés par Lai *et al* [34]. L'intérêt de ce type de mélange est de conserver de bonnes propriétés mécaniques tout en

améliorant la résistance au choc du PPS. Bien que les auteurs aient observé une miscibilité partielle entre les deux polymères, ces mélanges n'ont pas démontré un intérêt suffisant pour leur utilisation.

Les mélanges PPS / polyétheréthèreécétone (**PEEK**) peuvent être intéressants pour certaines applications industrielles comme en témoigne le brevet de Ticona [24]. L'invention concerne l'utilisation de mélanges polymères en remplacement du PEEK pour des revêtements de câbles exposés à hautes températures. Les auteurs suggèrent l'utilisation de mélanges PPS / PEEK compatibilisés par un organosilane (3-Aminopropyltriéthoxysilane). L'addition de ce compatibilisant permet aux mélanges de conserver les propriétés mécaniques du mélange après vieillissement. Les auteurs indiquent dans leur brevet que l'utilisation de cet aminosilane améliore la miscibilité des deux polymères en générant des réactions de couplage. Aucune information supplémentaire n'est indiquée sur ces mécanismes.

1.6.2 PPS / TP techniques

Des mélanges avec des polymères techniques de type polyamide ont été présentés dans la littérature. Le polyamide 66 (**PA66**) a été incorporé dans une matrice PPS dans le but d'améliorer la résistance à l'usure du PPS. Chen *et al* [25] ont observé une amélioration des propriétés à l'usure en utilisant un ratio 70 / 30 %_{masse} (PPS / PA66).

D'autres études concernant la cristallisation des mélanges ont été réalisées par Zhang *et al* [35]. Les auteurs ont mis en évidence le rôle d'agent nucléant du PA66 sur la cristallisation du PPS avec une légère augmentation de la température de début de cristallisation (phase PPS) des mélanges : elle passe de 239 à 249 °C lors d'un refroidissement à 20 °C.min⁻¹.

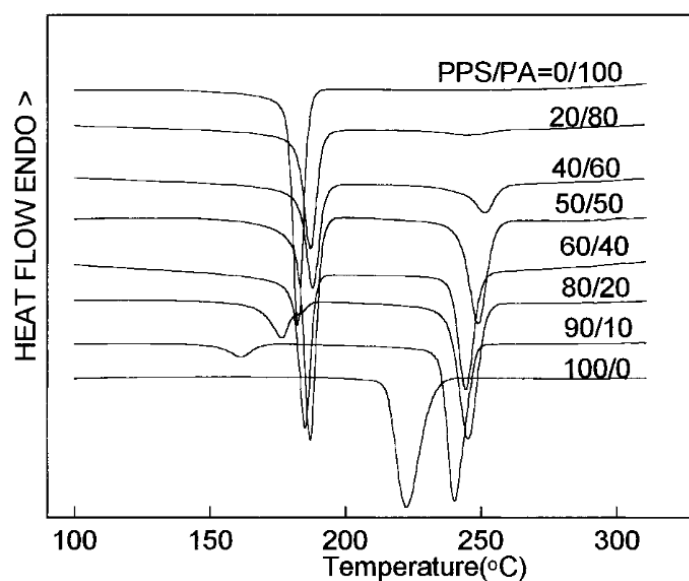


Figure 1.15 Pics de cristallisation observés sur différents mélanges PPS / PA6 [36]

Le polyamide 6 (**PA6**) a également fait l’objet d’étude sur la cristallisation des mélanges avec le PPS. Dans les travaux de Mai *et al* [36], les auteurs observent deux pics de cristallisation distincts, ce qui signifie que les deux phases sont totalement immiscibles. Comme présenté sur la **figure 1.15**, l’ajout de PA6 dans la matrice PPS augmente la température de cristallisation confirmant ainsi son caractère d’agent nucléant.

1.6.3 PPS / TP de commodité

Les mélanges PPS avec des polymères de commodités ont été étudiés dans le but d’améliorer les propriétés de différents systèmes. Horiuchi et Ishii [37] ont ainsi évalué les mélanges PPS / poly(éthylène-co-méthyl méthacrylate) (**PE-MMA**) et PPS / poly(éthylène-co-glycidyl méthacrylate) (**PE-GMA**) ou encore de PPS / polyéthylène greffé anhydride maléique (**PEgMA**) pour améliorer le comportement fragile du PPS et ses propriétés tribologiques. Parmi ces différents mélanges, les auteurs ont retenu un mélange ternaire PPS / PEgMA / PE-GMA car il proposait de bonnes propriétés en termes de résistance à l’impact et au frottement.

Formulation	Proportions massiques % _{masse}	Taille des domaines moyens (µm)	Taille maximale des domaines (µm)
PPS / PEgMA	90 / 10	1.1	8.36
	89 / 10 / 1	0.96	4.95
PPS / PEgMA / PE-GMA	87 / 10 / 3	0.62	1.56
	85 / 10 / 5	0.57	1.93
PPS / PE-GMA	90 / 10	0.3	1.19

Tableau 1.4 Taille des domaines LDPEgMA observés par TEM au sein de la matrice PPS pour différents [37]

Il est très intéressant de retenir que l’addition de PE-GMA dans le mélange PPS / LDPEgMA a permis de diminuer de manière importante la taille des domaines LDPEgMA au sein de la matrice comme présenté sur le **tableau 1.4** synonyme d’une bonne compatibilisation entre le PPS, le PE-GMA et le PEgMA.

L’effet du poly(éthylène-stat-glycidylméthacrylate)-greffé-poly(acrylonitrile-stat-styrène) (**PE-GMA-g-SAN**) au sein d’une matrice PPS a été étudié par Lee et Chun [38]. A nouveau, l’objectif de ce mélange était d’améliorer les propriétés chocs des matériaux obtenus. Les meilleures propriétés ont été obtenues par l’addition de 3 %_{masse} de PE-GMA au sein du polymère avec une augmentation importante de la résistance au choc passée de 1.5 à 3 kg.cm / cm. Dans leur étude, les tailles des domaines de PE-GMA-g-SAN sont toujours supérieures à 1 µm et augmentent avec la concentration du compatibilisant

Une étude plus récente, réalisée par Oyama *et al* [27] concerne des mélanges PPS / poly(éthylène-co-méthylacrylate-co-glycidyl méthacrylate) (**PE-EMA-GMA**), PPS / poly(éthylène-co-glycidyl méthacrylate) greffé poly(méthyl méthacrylate) (**PE-EGMA-g-PMMA**) et PPS / polyéthylène (**LDPE**). Les résultats obtenus mettent en évidence une réaction

de couplage entre les chaînes PPS et les PE-EMA-GMA via une augmentation importante de la viscosité après des temps de séjour de 2 à 10 min. Une autre observation allant dans ce sens est la très faible taille de domaines PE-EMA-GMA observée au sein de la matrice ($> 0.3 \mu\text{m}$) (cf. **figure 1.16**). Les auteurs suggèrent que la réactivité du PPS peut être liée aux groupes fonctionnels apportés par le solvant NMP utilisé lors de la polymérisation du PPS. Ils s’appuient sur les travaux de Wade *et al.* qui ont pu observer via la RMN du solide des groupes amines sur ces polymères [39]. Du point de vue des propriétés, les auteurs obtiennent une très large amélioration de la résistance aux chocs en passant de 100 à 300 kJ.m^{-2} par l’ajout de 20 %_{masse} de PE-EMA-GMA.

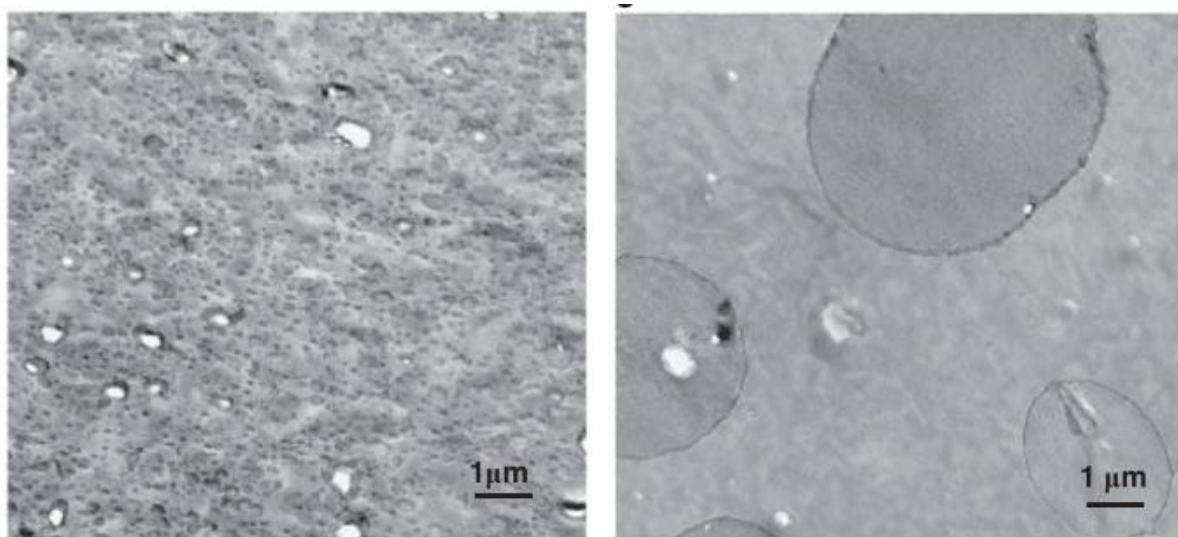


Figure 1.16 Observations TEM des mélanges PPS / PE EMA GMA (80 / 20) et PPS/LDPE (80 / 20) (de gauche à droite)

Les mélanges PPS avec des polyoléfinés sont par ailleurs présents dans de nombreux brevets pour des applications industrielles [40], [41], [42]. L’utilisation de PE-EMA-GMA est revendiquée dans le brevet d’Arkema [43] via l’utilisation du Lotader AX8900 [44] associé à un élastomère dans une matrice PPS. Comme dans les exemples de la littérature cités ci-dessus, les auteurs ont pu améliorer la résistance au choc et l’allongement à rupture du matériau final. Plus récemment, un brevet de Ticona concernait la production de tissus PPS avec un faible retrait thermique [45]. L’invention décrite dans le brevet est basée sur l’introduction de polypropylène (PP) au sein du polymère à faible pourcentage (5 %_{masse}) pour accélérer la cristallisation. Les auteurs obtiennent un retrait limité à 5 % avec ce mélange contre 20 % avec le PPS seul.

Afin d’améliorer les propriétés du polysulfure de phénylène, de nombreux **mélanges thermoplastiques** ont été étudiés dans la littérature. Il est possible de classer ces mélanges par type de polymère associé : polymères de hautes performances, polymères techniques et également polymères de commodité. L’incorporation d’un polymère de nature différente dans

la matrice PPS a mis en évidence de nombreux effets possibles : modification des **mécanismes de cristallisation**, des **propriétés mécaniques** (contrainte à rupture, modules d’Young, ténacité, résistance aux chocs) ou encore des **propriétés tribologiques**. Les polymères de commodité ont trouvé un intérêt chez les industriels du fait de leur impact sur les propriétés de résistance aux chocs du PPS et de leur faible coût. Parmi les polymères disponibles, les études ont mis en évidence le **PE-EMA-GMA** comme compatibilisant efficace dans de nombreux mélanges polymères mais également ajouté seul à la matrice PPS. Dans le cadre de notre étude, il est intéressant d’évaluer ce type de **mélange réactif** pour compatibiliser les systèmes PPS / fibres de renfort.

Après avoir discuté du polymère qui sera utilisé dans cette étude, nous allons décrire à l’aide de la littérature les deux types de fibres de renfort utilisées dans le projet : les fibres de carbone puis les fibres de basalte.

2 Les fibres de renfort

2.1 Fibres de carbone

2.1.1 Classification

La fabrication des fibres de carbone (**CF**) est basée sur l'utilisation de trois précurseurs majoritaires : les copolymères acrylonitriles (**PAN**), les précurseurs cellulosiques et les brais issus de l'industrie pétrolière. Ces précurseurs s'avèrent être à ce jour les plus performants en termes de coûts et de performances malgré les nombreuses études effectuées sur une grande variété de polymères. Les fibres de carbone, du fait des multiples précurseurs et procédés existants, ont été classées selon leurs propriétés mécaniques par l'IUPAC [46] (**cf. tableau 1.5**)

Classification	Description	Tensile Modulus	$\frac{\sigma_{max}}{E_{traction}}$
UHM	Ultra haut module	E > 600 GPa	-
HM	Haut module	E > 300 GPa	< 0.01
IM	Module moyen	275 - 350 GPa	> 0.01
LM	Bas module isotrope	E < 100 GPa	-
HT / HS	Haute résistance	200 – 300 GPa	> 0.02 et < 1.5

Tableau 1.5 Classification IUPAC [46]

2.1.2 Fabrication des fibres de carbone ex-PAN

Les copolymères de polyacrylonitrile sont très largement utilisés pour la fabrication des fibres de carbone. Ces précurseurs contiennent un monomère acrylonitrile copolymérisé avec d'autres monomères de type acétate de vinyle, méthacrylate ou encore méthacrylate de méthyle représentés sur la **figure 1.17**. Cette liste n'est pas exhaustive (cf. tableau 2.2 dans [47]).

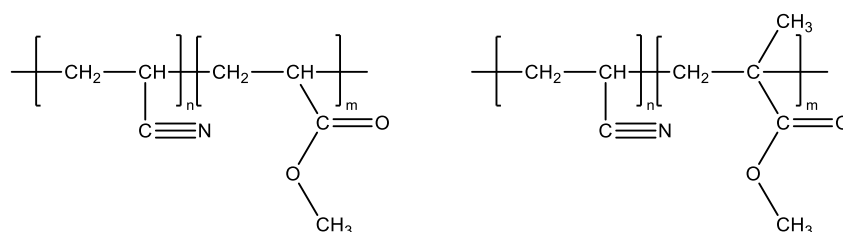


Figure 1.17 Poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) et Poly(acrylonitrile-co-méthyl méthacrylate)

L'utilisation d'un copolymère est nécessaire car le PAN seul provoque une exothermie difficile à contrôler lors de l'étape d'oxydation. Le choc thermique associé a tendance à créer des scissions de chaînes qui entraînent de mauvaises propriétés mécaniques des fibres finales.

Les comonomères présentent d'autres avantages car ils jouent le rôle de plastifiant et facilitent la solubilisation du polymère dans le solvant. Ils améliorent le filage et peuvent également modifier la morphologie des fibres. Cependant, ils doivent être utilisés avec précaution car selon leur concentration et leur motif, ils peuvent impacter l'étape de cyclisation [47].

2.1.2.1 Fabrication des fibres de précurseur

Les polymères synthétisés par polymérisation radicalaire sont mis en forme par un procédé de filage qui peut être effectué en voie humide, en voie sèche ou par « dry-jet wet spinning ».

La voie humide nécessite la solubilisation du polymère puis son extrusion par l'intermédiaire d'une filière dans un bain de coagulation. La solution de coagulation utilisée est très importante car elle peut modifier la forme géométrique des fibres de polyacrylonitrile de manière très importante. En effet, si la vitesse d'extraction du solvant présent dans les filaments est plus rapide que la vitesse de diffusion de la solution coagulante, la morphologie adoptée sera celle d'un « dogbone-shaped fiber » [48]. Ces fibres particulièrement fragiles sont ensuite lavées, étirées puis séchées afin d'obtenir des fibres avec un minimum de défauts. Les différents traitements mécaniques permettent de diminuer la section et d'orienter les chaînes dans le sens de la fibre.

La solubilisation du polymère intervient également dans le procédé de filage en voie sèche mais il n'est pas nécessaire d'extruder les filaments dans un bain de coagulation. La solution de PAN est extrudée verticalement à une température d'environ 120 à 125 °C au sein d'une colonne balayée par un gaz inerte. Cette enceinte d'environ six mètres est chauffée aux alentours de 350 – 400 °C près de la sortie des filières afin d'évaporer le solvant. Le bas de l'enceinte est lui balayé par un gaz inerte à plus basse température pour refroidir les filaments [49]. Une succession de traitements mécaniques et thermiques permettent d'obtenir les fibres finales. Cette technique est peu utilisée du fait de sa technicité et de son coût important (chauffage, traitement des gaz...)

Le filage par « dry jet wet spinning » est une technique de filage dérivée des deux précédentes, elle est représentée sur la **figure 1.18**. Dans cette méthode, une partie du solvant présent dans les filaments extrudés est évaporée via un jet d'air en sortie de filière. Les filaments entrent ensuite dans un bain de coagulation. Ce procédé combine les avantages des deux méthodes précédentes : utilisation de solutions concentrées, formation de filaments de faible diamètre et contrôle de la morphologie possible.

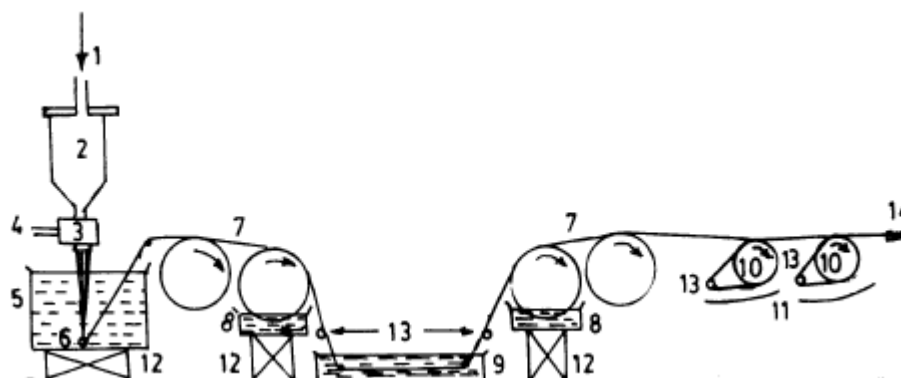


Figure 1.18 Dry-jet wet-spinning unit: 1 = nitrogen inlet; 2 = dope reservoir; 3 = spinning block; 4 = drive to the gear pumps; 5 = coagulation bath; 6 = thread guide; 7 = advancing reels; 8 = washing baths; 9 = stretch bath; 10 = chrome rollers; 11 = radiant heaters; 12 = adjustable stands; 13 = idler roller; 14 = to the wind-up [50]

2.1.2.2 Oxydation

Les fibres de PAN subissent une succession de traitements thermiques afin de les transformer en fibres de carbone. La première étape est l'étape d'oxydation, il s'agit d'un traitement thermique sous air à des températures situées entre 200 et 300 °C. Lors de ce traitement, les fibres sont mises sous tension pour maintenir l'orientation préférentielle des chaînes. Elle a pour but d'effectuer la cyclisation du polymère et de le rendre infusible. Quelques auteurs ont proposé des structures chimiques issues de ces procédés d'oxydation [51] [52]. Ces structures dépendent de nombreux paramètres comme du type de précurseur utilisé ainsi que des traitements thermiques mis en œuvre (temps, température).

Takahagi *et al* [52] ont caractérisé par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier et par spectroscopie photoélectronique X (**XPS**) la structure des fibres de PAN oxydées. Elles sont majoritairement composées de structures acridine (40 %), naphthyridine (30 %) et hydronaphtyridine (20 %).

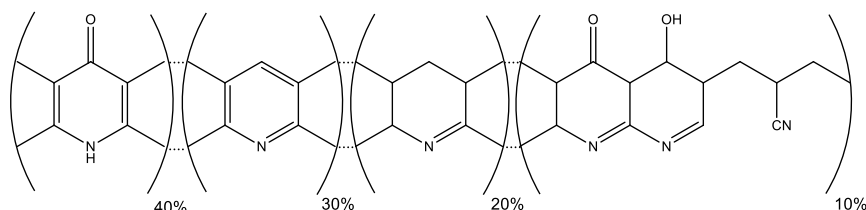


Figure 1.19 Structure chimique de PAN stabilisé sous air d'après [52]

Gupta *et al* [53] ont schématisé sur la **figure 1.20** les mécanismes de cyclisation et déshydrogénation menant à la structure ci-dessus. Comme nous l'avons mentionné dans cette partie, ces mécanismes sont très exothermiques (jusqu'à 3800 J / g) et nécessitent une attention particulière pour éviter la fusion des filaments.

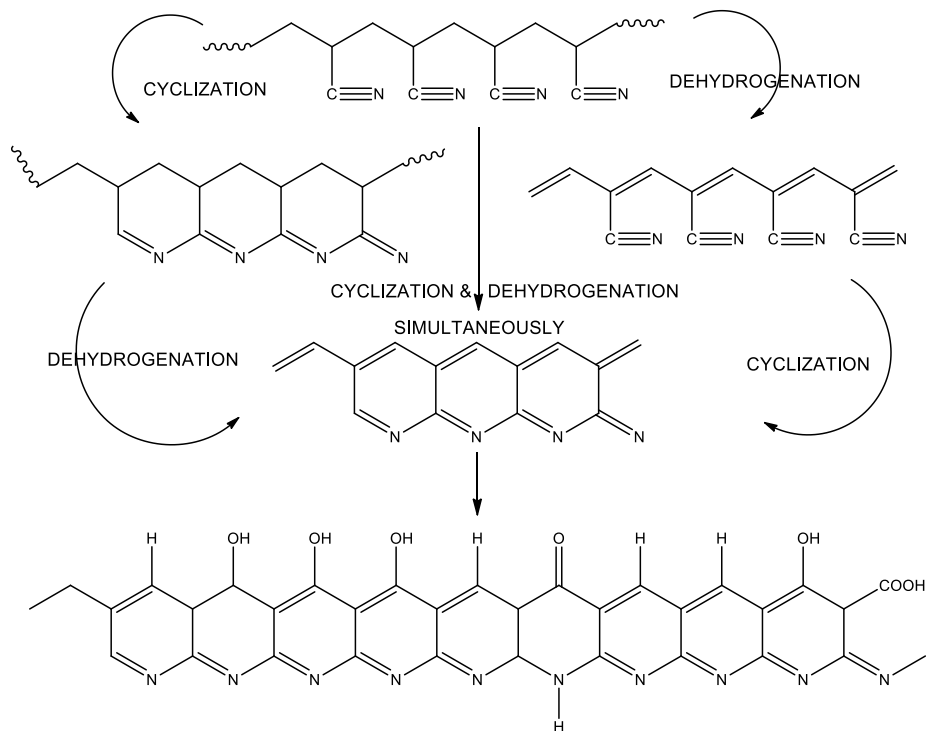


Figure 1.20 Réactions ayant lieu durant le traitement thermique de stabilisation des précurseurs des fibres de carbone ex-PAN d'après [53]

2.1.2.3 Carbonisation / graphitisation

L'étape de carbonisation est réalisée sous atmosphère inerte pour des températures comprises entre 1000 et 1500 °C. La graphitisation des fibres est, elle, réalisée à plus haute température (jusqu'à 3000 °C).

Fitzer *et al* [54] ont souligné l'importance de ce traitement thermique pour l'obtention des propriétés mécaniques (**cf. figure 1.21**). La résistance des fibres en traction augmente avec la température de traitement jusqu'à 1400 °C. Cette caractéristique diminue ensuite jusqu'à 1800 °C du fait de l'élimination d'azote dans la structure et la création de défauts. Les fibres haute résistance (HS ou HR) contiennent entre 90 et 97 %at de carbone, moins de 10 %at d'azote et 1%at d'oxygène et hydrogène.

Les traitements thermiques de plus haute température (graphitisation) permettent d'atteindre les modules d'Young les plus élevés par orientation des cristallites selon l'axe de la fibre. Ces fibres haut module (HM) contiennent alors plus de 99 %at de carbone.

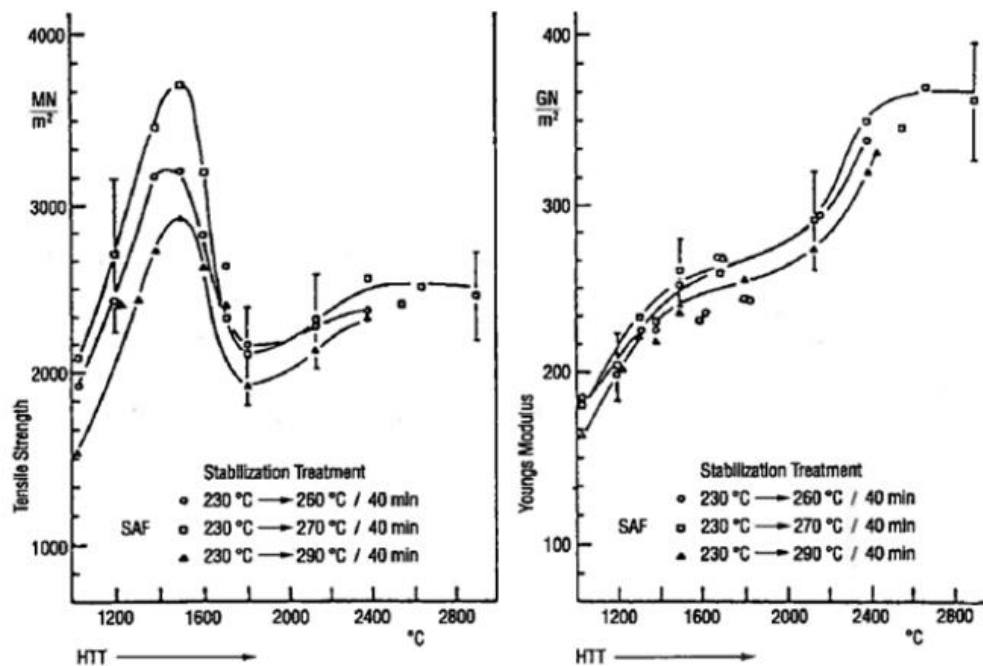


Figure 1.21 Influence du traitement thermique de carbonisation sur les propriétés mécaniques de fibres obtenues dans différentes conditions de stabilisation [54]

2.1.2.4 Traitements de surface

Les fibres de carbone obtenues à ce stade sont généralement modifiées pour être utilisées dans les matériaux composites car elles ne sont pas capables de développer suffisamment d’interactions physico-chimiques avec les matrices polymère pour que l’adhésion entre les deux soit suffisante. Il convient donc d’utiliser différents traitements de surface qui peuvent à eux seuls améliorer grandement les propriétés mécaniques des composites.

a Par oxydation

Les traitements d’oxydation sont réalisés par les industriels car ils permettent de rendre les fibres de carbone initialement inertes, plus sensibles en créant à leur surface des fonctions capables d’interagir avec les matrices polymère [55]. Les propriétés mécaniques des matériaux composites obtenus peuvent ainsi être améliorées de manière significative.

Drzal *et al* [56] ont démontré l’importance de ces traitements en comparant les valeurs d’adhérence d’une fibre de carbone non traitée à sa référence oxydée avec une matrice époxy. Pour la référence AU qui correspond à une fibre de carbone haute résistance non oxydée, la valeur de contrainte de cisaillement interfaciale (**IFSS**) est doublée après oxydation (référence AS). Par ailleurs, ces procédés n’influencent pas seulement la chimie de surface mais ont également un impact direct sur la morphologie superficielle des fibres. En effet, la diminution du taux d’oxygène présent en surface des fibres par des cycles thermiques ne diminue que très peu les valeurs de contraintes interfaciales (**cf. figure 1.22**). Selon Drzal, la couche

superficielle des fibres qui après fabrication contient de nombreux défauts serait éliminée par ces traitements.

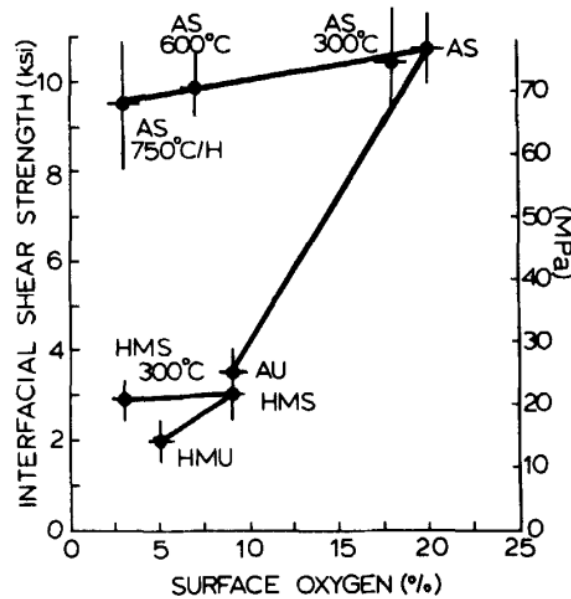
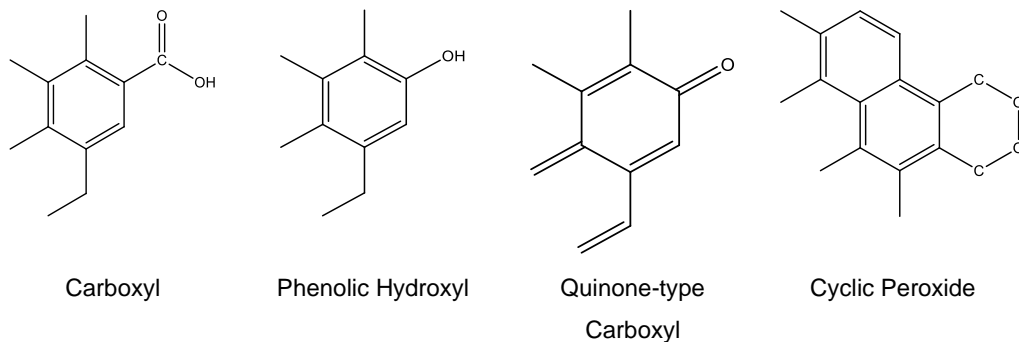


Figure 1.22 Évolution l'IFSS en fonction du traitement de surface des fibres - AU : fibre de carbone HR non traitée, AS : fibre de carbone HR oxydée, HMU : fibre de carbone HM non traitée, HMS : fibre de carbone oxydée [56]

Il existe un grand nombre de mécanismes chimiques permettant d'oxyder la surface de fibres de carbone. Ces traitements peuvent être répartis en trois type : i) oxydation sèche, ii) oxydation humide et iii) traitement plasma.

a.i Oxydation sèche

L'oxydation sèche est réalisée en présence d'oxygène. Les gaz utilisés peuvent donc être de l'air, de l'ozone ou encore du dioxyde de carbone à des températures faibles ou élevées. Cependant, l'utilisation de hautes températures engendre des défauts de surface importants et diminue les propriétés mécaniques des fibres [57]. Par ailleurs, la présence d'oxydes métalliques peut accélérer la dégradation des fibres [58]. Il ne s'agit pas du traitement le plus utilisé. Les fonctions chimiques obtenues à la surface des fibres sont présentées sur la **figure 1.23**.



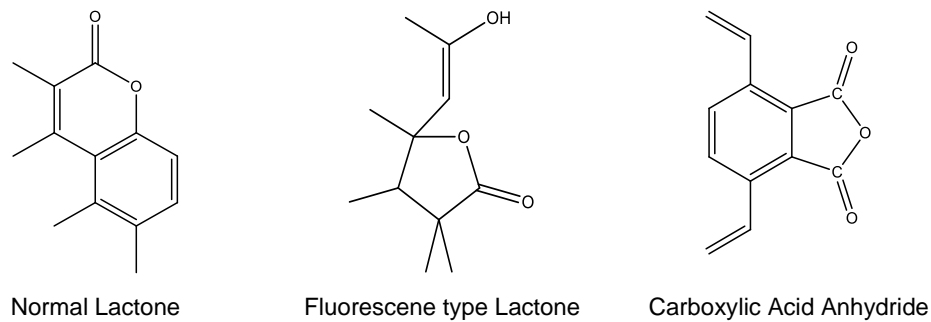


Figure 1.23 Fonctions chimiques obtenues après traitement d'oxydation d'après [59]

a.ii Oxydation humide

L'oxydation humide nécessite l'utilisation d'agents liquides oxydants. L'acide nitrique, le permanganate de potassium, le peroxyde d'hydrogène, le bicarbonate d'ammonium et le persulfate d'ammonium ont été utilisés pour l'oxydation des fibres de carbone [57]. Les fonctions de surfaces obtenues avec cette méthode sont semblables à celles de l'oxydation sèche.

Néanmoins, l'influence de ce type d'oxydation n'est pas que chimique, elle est aussi morphologique. Les agents d'oxydation en fonction de leur concentration, du temps et de la température de traitement peuvent, comme dans le cas de l'oxydation sèche, modifier la surface des fibres. Zhang a montré dans ses travaux, l'influence du temps de traitement par acide nitrique sur la topographie [60]. Il obtient une rugosité plus importante sur les échantillons traités. Cela peut engendrer des pertes de masses avec l'apparition de fragments oxydés qui se détachent de la structure en solution [61].

Un procédé plus rapide et efficace consiste à appliquer un courant électrique entre les fibres et une électrode plongée dans un bain électrochimique (**cf. figure 1.24**). La réaction d'oxydation va s'effectuer directement à la surface des fibres. La **figure 1.25** met en évidence qu'il est possible de faire varier la quantité de fonctions de surface obtenues en modifiant l'intensité du courant, le temps de traitement et l'électrolyte utilisé [62], [63]. Ces traitements sont donc très intéressants pour modifier les fibres de carbone cependant ils peuvent aussi créer des porosités au sein de la fibre dégradant ainsi ses propriétés mécaniques.

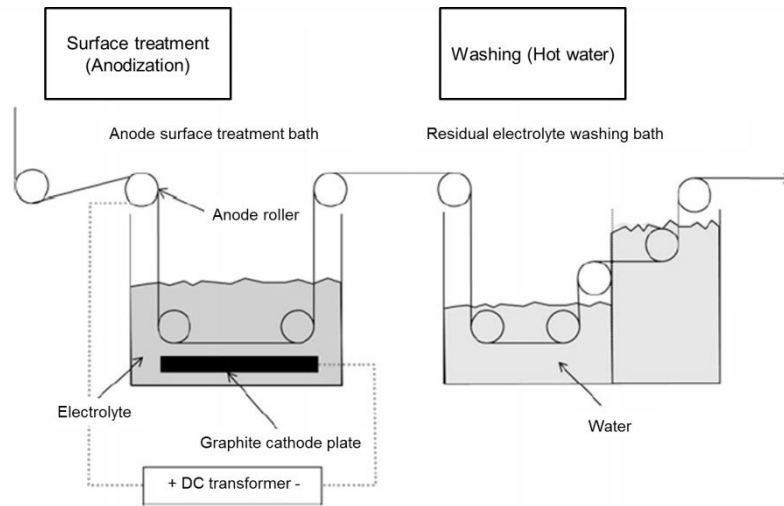


Figure 1.24 Procédé continu d'oxydation anodique des fibres de carbone [47]

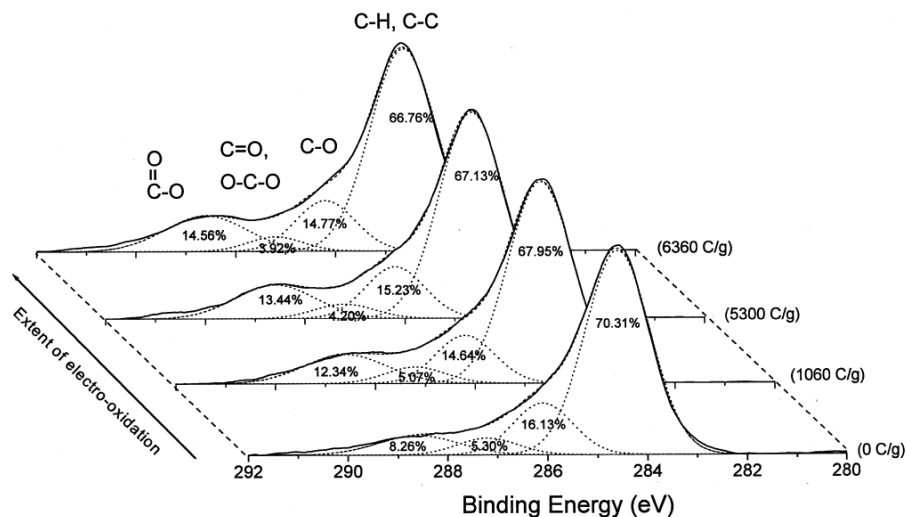


Figure 1.25 Analyses XPS de fibres de carbone oxydées en fonction du traitement appliqué [63]

a.iii Traitement plasma

L'oxydation des fibres de carbone par traitement plasma est un sujet d'intérêt pour de nombreux chercheurs car ce procédé est efficace pour des temps de traitement relativement courts (15 – 30 s) [64]. Il implique l'exposition des fibres à des plasmas de différente nature : l'azote, l'argon, l'air, l'ammoniaque ou encore l'oxygène peuvent être utilisés [65] [66]. En optimisant les conditions de traitement, il est ainsi possible de générer des fonctions de surface de type -COOH, -C=O ou encore -NH₂ -NH qui conduisent d'une part à l'amélioration de la mouillabilité mais également à la réactivité de la fibre vis-à-vis des matrices employées. Ce traitement peut s'accompagner de modifications des propriétés mécaniques des fibres. Certains auteurs observent une diminution de la contrainte à rupture des fibres [67] [68]

lorsque d'autres n'observent pas de modifications [69] [70]. Ces résultats sont intimement liés aux paramètres et aux types de plasmas évalués.

L'introduction de monomères dans les plasmas peut également apporter davantage de réactivité de surface aux fibres mais également jouer un rôle sur leurs propriétés mécaniques. Dilsiz *et al* [71] ont montré qu'il était possible d'améliorer les propriétés mécaniques des fibres de carbone en utilisant les traitements plasma. Ils ont activé différentes surfaces de fibres de carbone en introduisant des composés organiques réactifs : allycyanide ou xylène, et ont montré l'influence du film obtenu en surface sur les propriétés mécaniques. Les auteurs obtiennent une augmentation de 13 % sur la contrainte à rupture après un traitement plasma 100 W xylène / air / argon pour les fibres de carbone (Herculès). Ce traitement engendre par la suite une augmentation de 27 % des propriétés mécaniques en flexion du composite mais également de 7 % sur la contrainte de cisaillement interlaminaire (**ILSS**). Plus récemment, Moosburger *et al* [72] ont obtenu des résultats similaires en ajoutant un précurseur silane dans leur plasma atmosphérique sous air. Les auteurs ont observé une augmentation de 26 % sur la contrainte à rupture de leurs fibres de carbone. De nombreux exemples de ce type de traitements sont cités dans ses travaux.

b Ensimage des fibres

Les ensimages utilisés pour la fabrication de matériaux composites remplissent plusieurs rôles : ils permettent tout d'abord de protéger la fibre lors des procédés de mise en forme et peuvent faciliter la manipulation des mèches en assurant une bonne cohésion entre les filaments. En modifiant la tension de surface des fibres, ils peuvent aussi améliorer leur mouillabilité, ce qui facilite l'imprégnation par la matrice. Enfin, la chimie utilisée est adaptée pour être capable de réagir avec les matrices utilisées et ainsi améliorer les propriétés de l'interphase. Généralement, les ensimages des fibres de carbone passent au travers d'un bac d'imprégnation dans lequel est disposée la solution d'ensimage. Les fibres sont ensuite séchées puis bobinées comme présenté sur la **figure 1.26**. Les fibres de carbone étant relativement inertes même après les différents traitements d'oxydation, la couche d'ensimage déposée à la surface est majoritairement physisorbée. Cependant, certains auteurs ont montré que des liaisons covalentes pouvaient s'établir en faible quantité [59], [73]. Les ensimages les plus répandus sont constitués de pré-polymères de type diglycidyléther de Bisphénol A (**DGEBA**) pour les composites à matrice époxy-amine.

De nombreuses études ont renforcé l'intérêt de ces ensimages pour le renforcement des interphases obtenues avec des composites therm durcissables. Kafi *et al* [74] ont observé une augmentation de la contrainte de cisaillement interlaminaire (**ILSS**) en appliquant un ensimage époxy à la surface de fibres de carbone oxydées. Ma *et al* [75] ont également rapporté une augmentation de l'ILSS de 73 à 104 MPa avec l'introduction d'un ensimage

époxy. Les études réalisées à l'échelle micro rejoignent les observations précédentes : Denq *et al* [76] constatent une augmentation de l'IFSS de 60 MPa à environ 80 MPa sur leurs fibres de carbone après ensimage époxy tout comme Mäder *et al* (52 MPa à 72 MPa) [77] et Jacobasch *et al* (58 à 71 MPa) [78]. Néanmoins, l'utilisation d'un ensimage peut parfois avoir des conséquences non désirées. Une quantité trop importante en surface peut entraîner une sous polymérisation au niveau de l'interphase puisque les résines déposées ne contiennent habituellement pas de durcisseur. Il en résulte alors un gradient de propriétés à l'interphase [56] avec une mobilité des chaînes augmentée [79]. D'autre part, certains systèmes peuvent se révéler très complexes avec des phénomènes de diffusion de l'ensimage dans la matrice [80].

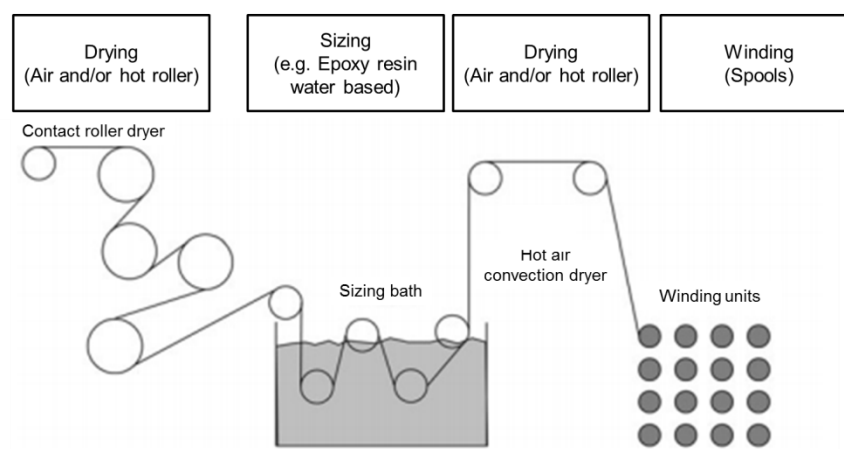


Figure 1.26 Ensimage, séchage et bobinage des fibres de carbone [47]

Les ensimages ont historiquement été développés pour les composites thermodurcissables et il existe à l'heure actuelle peu de solutions industrielles capables de répondre au cahier des charges des thermoplastiques hautes performances tels que le PPS et le PEEK. En utilisant les ensimages initialement dédiés aux thermodurcissables, les utilisateurs s'exposent à l'obtention de mauvaises propriétés d'interphase. Boudet *et al* [81] ont étudié l'influence de la dégradation d'un ensimage époxy à la surface de fibres de carbone sur les valeurs d'IFSS obtenues avec du PEEK. Les meilleurs résultats étaient obtenus avec des fibres non ensimées.

Plusieurs études ont rapporté de nouvelles possibilités d'ensimages : Liu *et al* [82] ont réalisé une émulsion de poly(phthalazinone éthercétone) (**PPEK**) pour ensimer leurs fibres de carbone. Les mesures XPS des fibres ont confirmé la présence du polymère en surface tout comme les mesures d'énergie de surface. Les auteurs ont observé une amélioration notable de l'IFSS (40 à 50 MPa). Les travaux de thèse de Giraud [83] portaient sur l'élaboration d'ensimages thermostables pour composites PEEK / CF. L'auteure présente deux émulsions d'ensimage de polyétherimide (**PEI**) et de polyéthercétonecétone (**PEKK**) développée dans sa thèse. Les composites ensimés à l'aide de ces solutions permettent d'atteindre des propriétés

mécaniques supérieures. Les parties réelles du module de cisaillement pour les composites réalisés avec ces deux ensimages (FCpei et FCpekk) et sans ensimage (FCne) sont représentées sur la **figure 1.27**. Le modules caoutchoutiques des composites avec ensimage sont stables et bien supérieurs à la référence non ensimée. Yuan *et al* [84] ont évalué l'utilisation d'une émulsion d'ensimage polyethersulfone (**PES**) pour la réalisation de composites PES / CF. Les auteurs rapportent une augmentation de 26% de la contrainte de cisaillement interlaminaire. Du côté industriel, Michelman® a récemment initié des études sur l'adhésion obtenue entre des fibres de carbone ensimées par leur formulation PEI (Hydrosize HP1632) et une matrice PEKK. Ils obtiennent une augmentation de 20 % de l'IFSS par rapport à la référence non ensimée [85].

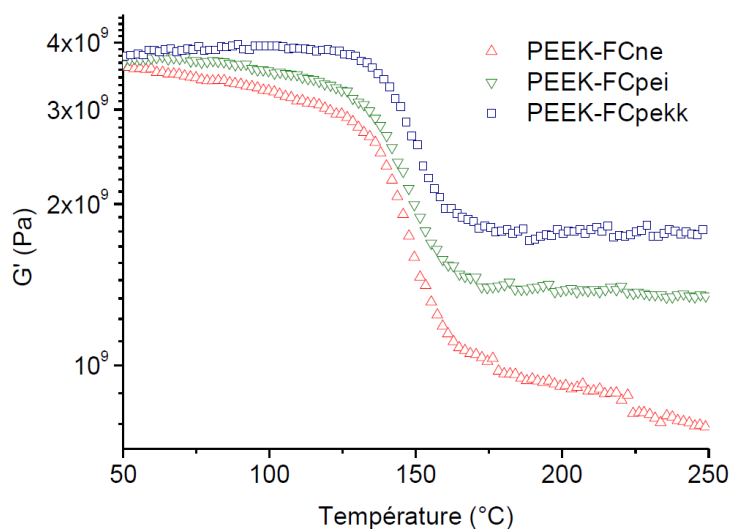


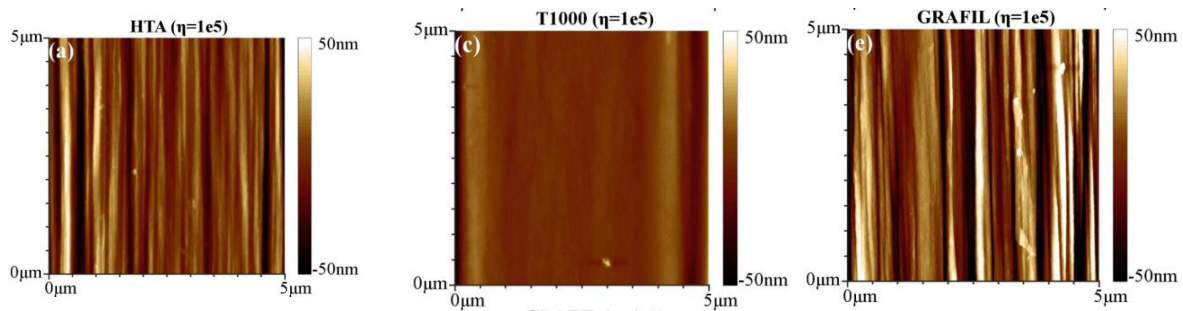
Figure 1.27 Module conservatif G' des composites PEEK / CF réalisés avec différents ensimages - FCne : sans, FCpei : emulsion Pei, FCpekk : emulsion Pekk

c Influence de la rugosité

L'observation de la topographie des fibres de carbone ex-PAN permet de révéler leur état de surface particulier. Ces fibres présentent des stries longitudinales liées au procédé de filage du polyacrylonitrile. Cette rugosité de surface peut être un avantage pour promouvoir l'ancrage mécanique de la matrice et ainsi améliorer l'adhérence.

Brueck *et al* [86] ont utilisé la microscopie à force atomique (**AFM**) pour quantifier la rugosité de trois fibres de carbone ex-PAN. Ils ont analysé les surfaces de fibres ensimées HTA40E13 et T1000GB et d'une fibre non ensimée Grafil 34-700. Cette méthode d'analyse est sujette à de nombreux développements et notamment sur le traitement des données. En effet, il est possible de déterminer différentes échelles de rugosité selon l'échelle d'observation. Leurs travaux ont porté sur l'intérêt de traiter les données à l'aide de la densité d'énergie spectrale pour avoir accès à l'ensemble des échelles de rugosité à partir d'une série de mesures. Dans

leurs travaux, les auteurs ont mis en évidence les topographies de ces fibres qui sont assez différentes en termes de rugosité de surface :



Fibre	Fournisseur	R _q micro (μm)	R _q nano (nm)
HTA40 E13	Toho Tenax	22.1 ± 6.5	0.8 ± 0.3
T1000 GB	Toray	16.2 ± 7.8	0.8 ± 0.4
Grafil 34-700	Mitsubishi Rayon	31.1 ± 7.5	1.7 ± 0.5

Figure 1.28 Analyses AFM de fibres de carbone HTA, T1000 et Grafil 34-700 [86]

Bien que ces fibres soient produites à l'aide du même précurseur, elles peuvent avoir des états de surface bien différents. Pour bien maîtriser les propriétés des interfaces obtenues, il convient de caractériser finement ces morphologies qui peuvent promouvoir à la fois de l'ancrage mécanique mais également favoriser la création de liaisons chimiques par augmentation de la surface de contact avec la résine.

La fabrication des fibres de carbone à partir du PAN est un **processus complexe** comprenant plusieurs étapes pouvant donner lieu à un spectre très large de propriétés. Les fibres obtenues peuvent différer en terme de **résistance mécanique** (contrainte à la rupture, module d'Young) et de **propriétés de surface** (topographie, rugosité, énergie de surface). Les **faibles interactions chimiques** développées par ces fibres rendent difficile leur utilisation sans modifications de surface. De ce fait, il a été montré dans cette partie qu'une multitude de **traitements de surface** (oxydation sèche / humide / plasma, ensimages) visant à améliorer leur compatibilité avec les matrices polymère ont été mis en œuvre par les industriels pour améliorer leur adhésion avec les polymères. De nombreuses études réalisées avec des matrices therm durcissables ont prouvé l'efficacité des traitements d'oxydation et de l'utilisation d'ensimages (époxy, vinylester, etc). Dans le cas des thermoplastiques renforcés par des fibres de carbone, quelques études ont rapporté des **améliorations des propriétés mécaniques** liées au développement d'ensimages spécifiques aux thermoplastiques. Aucun développement spécifique n'a cependant été réalisé pour le PPS à notre connaissance. Finalement, de très nombreux traitements existent et peuvent être utilisés mais il faut rester attentif à leurs impacts sur les propriétés mécaniques des fibres finales.

2.2 Fibres de basalte

2.2.1 Fabrication des fibres de basalte

Le premier brevet concernant les fibres de basalte est apparu en 1922 à Paris. L’idée de Paul Dhé était d’extruder des fibres à partir de la roche basaltique [87], il s’agit de la technique actuellement utilisée pour la réalisation des fibres de basalte (**BF**).

2.2.1.1 Composition des fibres de basalte

Le basalte est une roche issue du refroidissement de roche volcanique en fusion. Sa composition chimique dépend donc de la composition du magma initial et peut varier de manière importante selon les régions. Le basalte naturel est modifié à l’aide de différents oxydes pour que sa composition soit relativement stable entre les différentes productions. Les fabricants doivent assurer un maximum de reproductibilité dans leur procédé pour que les paramètres tels que la température de fusion, la viscosité n’évoluent pas afin de conserver à la fois les propriétés mécaniques mais également la filabilité de la roche. Nous avons répertorié sur le **tableau 1.6** les compositions des fibres de basalte utilisées dans quelques études issues de la littérature :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	autres	Méthode	réf
48.4	14.7	15.3	7.7	4.7	1.6	3.0	-	-	-	-	-	[88]
52.2	17.7	10.2	8.9	4.5	0.7	4.0	0.4	0.07	-	1.25	XRF	[89]
52	17	10	8	6		5			2			[90]
58	18	7	7	3		5			1			
52.8	17.5	10.3	8.59	4.63	1.46	3.34	0.28	-	1.38	0.22	-	[91]
48	14	14	9.5	5	1.3	3.1	-	-	3.1	-	-	[92]
51.4	14.8	10.2	10.3	5.9	1.2	2.42	0.3	-	-	-	-	[93]
42.4	17.4	11.7	8.9	9.5	2.33	3.7	-	-	2.6	-		
55.7	15.4	10.8	7.4	4.1	1.5	2.4	-	-	1.2	-		
53.4	14.2	11.0	7.8	5.4	1.1	3.8	-	-	1.7	-	ICP-OES	[94]
50.6	18	11.1	8.9	5.2	1.7	2.4	-	-	1.1	-		

Tableau 1.6 Compositions massiques de fibres de basalte (%_{masse}) issues de la littérature

Les compositions rapportées dans la littérature sont relativement proches : les oxydes majoritairement présents dans les fibres de basalte sont la silice SiO₂ (≈ 50 %_{masse}), l’alumine Al₂O₃ (≈ 16 %_{masse}), les oxydes ferreux FeO et ferriques Fe₂O₃ (≈10 %_{masse}), la chaux CaO (≈

8 %_{masse}) et la magnésie MgO (≈ 6 %_{masse}). Si l'on compare ces compositions avec celles des fibres de verre, nous observons que les constituants principaux sont identiques puisque la silice et l'alumine sont les oxydes majoritairement présents (**cf. tableau 1.7**).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	F ₂	B ₂ O ₃	type
52-56	12-16	0-0.8	16-25	0-5	0-2	-	-	-	0-1.5	0-1	0-10	E
60	25	-	9	6	-	-	-	-	-	-	-	R
63-72	0-6	0-0.5	6-10	0-4	14-16	-	-	-	0-0.6	0-0.4	0-6	A

Tableau 1.7 Compositions massiques de trois fibres de verre E, R et A (%_{masse}) d'après [95]

2.2.1.2 Filage

Le procédé de filage est représenté sur la **figure 1.29**. Dans ce procédé, la matière présente dans un silo (1) est transportée par l'intermédiaire d'un système d'acheminement (2), (3) dans la station de chargement (4) du four (5). Ce four permet d'amener le mélange jusqu'à sa température de fusion. En général, celle-ci se situe entre 1400 et 1600 °C. Plusieurs méthodes de chauffage existent : gaz, électrique, pétrole mais toutes nécessitent des temps longs de stockage pour que la température soit homogène au sein du fondu. Une fois que le fondu est relativement homogène en température et composition, il est déplacé dans une seconde zone où le contrôle en température est plus fin (6). Les fibres sont réalisées par extrusion à travers les orifices d'une plaque en platine rhodium (7). L'étirage est réalisé grâce au moyen de bobinage qui adapte sa vitesse en fonction du diamètre moyen désiré (8), (9), (10). Lors de cette étape, les filaments sont enduits de la solution d'ensimage. Les bobines formées sont ensuite séchées avant usage [96].

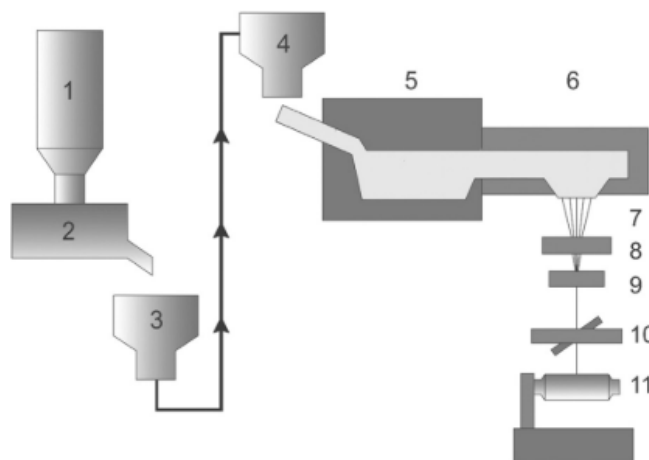


Figure 1.29 Procédé de fabrication des fibres de basalte [97]

2.2.1.3 Traitements de surface

a Ensimages

a.i Généralités

Les fibres de verre et de basalte partagent une composition chimique très proche, ce qui leur confère des propriétés de surface assez similaires. Les formulations d’ensimage initialement développées pour les fibres de verre sont donc les mêmes utilisées par les fibres de basalte. Comme dans le cas des fibres de carbone, l’ensimage est appliqué à la surface des fibres de basalte lors de leur fabrication. Cette formulation doit assurer plusieurs rôles nécessaires à la mise en œuvre des fibres [98] :

- Cohésion des mèches
- Protection des fibres lors des étapes de mise en œuvre (bobinage, tissage, comélage)
- Protection contre l’humidité
- Élimination des charges électrostatiques
- Mouillabilité
- Adhésion interfaciale

C’est pourquoi les formulations utilisées sont relativement complexes et bien protégées par les industriels. Nous allons détailler brièvement la composition générale de ces ensimages et les effets qu’ils peuvent produire sur les fibres.

a.ii Composition

La constitution générale des ensimages pour fibres de verre selon Gorowara *et al* [99] est présentée sur la **figure 1.30**. Les différents éléments qui rentrent dans ces compositions sont : les agents filmogènes (film former), les agents de pontage (silane), les agents lubrifiants, les surfactants et enfin les agents antistatiques. Les éléments les plus importants de la composition pour l’adhésion sont les organosilanes et les agents filmogènes utilisés.

a.ii.i Agent filmogène

L’agent filmogène représente la majeure partie de la formulation d’ensimage. Son rôle est important car comme le montrent les travaux de Zinck *et al.* [100] [101], ces agents filmogènes peuvent directement modifier les propriétés mécaniques des fibres. Les auteurs observent par exemple une diminution de la contrainte à rupture moyenne après l’application d’un agent filmogène PU ou une augmentation de la contrainte à rupture avec un agent filmogène PP [101].

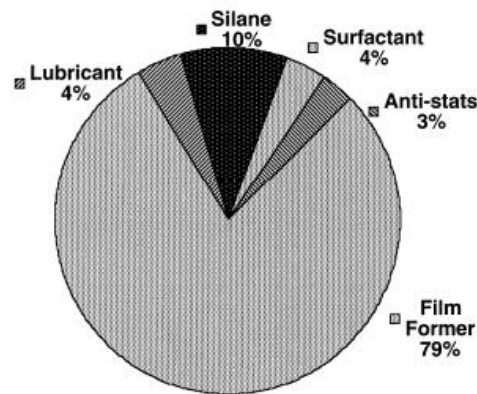


Figure 1.30 Composition générale d'un ensimage pour fibres de verre [99]

Ces agents filmogènes jouent également un rôle sur l'adhésion obtenue avec les matrices organiques utilisées. Les travaux de Mäder *et al.* ont mis en évidence l'influence de la modification du film former sur les propriétés mécaniques de composites verre / PP [102]. L'utilisation d'un agent filmogène PP donnait des propriétés bien supérieures à celles obtenues avec un agent filmogène PU en termes d'adhésion à l'échelle micromécanique mais également en termes de propriétés finales sur composite. Les auteurs ont identifié une interphase bien plus rigide dans le cas du filmogène PP, qu'ils ont traduit par une cristallisation importante à l'interface.

Il est nécessaire que les agents filmogènes soient comme l'ensemble de l'ensimage capable de résister aux températures de mise en forme de la matrice PPS (320 – 340 °C). Dans cette optique, des agents filmogènes de type PEI ont été développés par les industriels. Michelman® propose ainsi les formulations commerciales Hydrosize HP-1632 assurant une tenue thermique relativement élevée.

a.ii.ii Agent de pontage

Les organosilanes sont principalement utilisés dans les ensimages en tant qu'agents de pontage. Le greffage de ces molécules permet d'apporter des fonctions réactives supplémentaires susceptibles de réagir avec les matrices utilisées. De manière générale, le greffage est réalisé en deux étapes avec tout d'abord une hydrolyse des groupements silane puis la réaction des groupements silanols avec la surface du basalte en formant des liaisons siloxanes comme présenté sur la **figure 1.31**. Kuzmin *et al* [103] ont montré que l'utilisation de ce type d'agent pontant pouvait améliorer de manière significative les propriétés mécaniques de composites époxy / BF à l'échelle micro et macro.

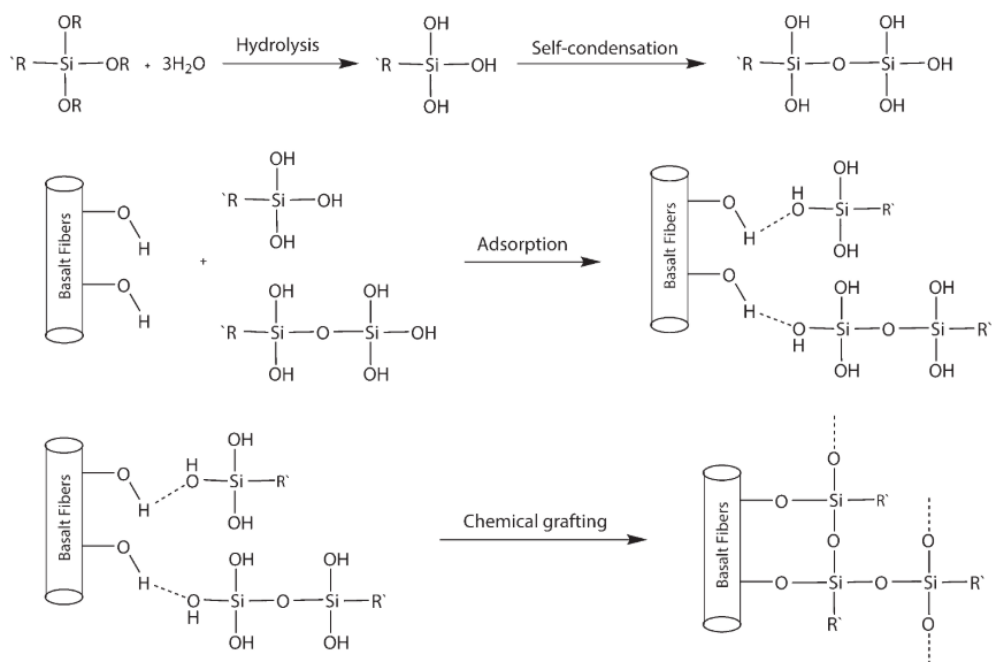


Figure 1.31 Greffage d'organosilanes en surface des fibres de basalte [103]

Des résultats similaires ont été obtenus par Deak *et al* [104] sur des composites thermoplastiques PA6 / fibres de basalte. Dans leur étude, les agents époxy silane utilisés donnent les meilleurs résultats en termes de propriétés mécaniques. Il est intéressant de noter que les auteurs ont ajusté la concentration massique de l'ensimage pour optimiser les propriétés du matériau. Dans les conditions idéales, ils obtiennent une augmentation d'environ 30% des contraintes en flexion et de 40% sur les contraintes à rupture en traction. Sur la **figure 1.32**, les fractures à froid réalisées sur les composites mettent en évidence une rupture majoritairement adhésive de l'interface sans ensimage et cohésive en présence de l'ensimage époxy silane.

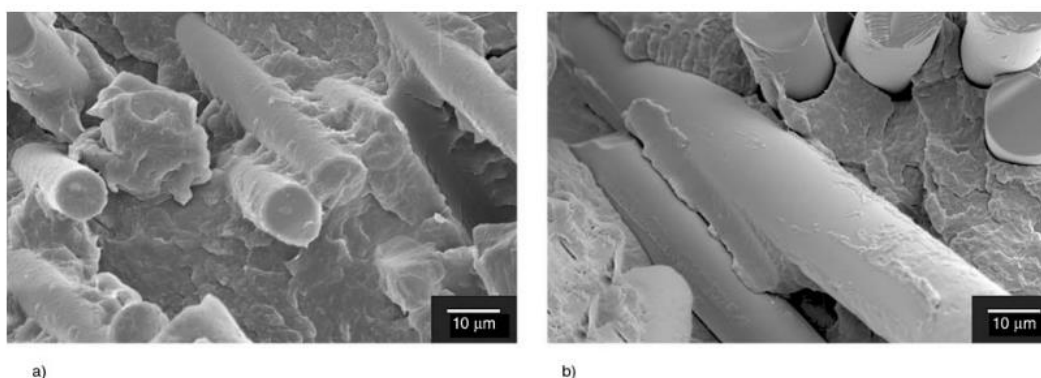


Figure 1.32 Observation MEB d'échantillons PA6 / fibres de basalte fracturés à froid, a) avec ensimage – b) sans ensimage [104]

a.iii Influence de l'ensimage sur les propriétés mécaniques

L'application d'un ensimage en surface des fibres de basalte peut générer une modification non négligeable des propriétés mécaniques des fibres. Plusieurs auteurs ont observé des augmentations de la contrainte à rupture de leurs fibres de basalte désensimées après le dépôt d'un ensimage. Dans les travaux de Xing *et al* [105] les auteurs observent que la contrainte à rupture en traction des monofilaments de basalte est améliorée sur tous leurs échantillons, quelle que soit leur composition chimique. Cette augmentation des propriétés mécaniques est située entre 16 et 26%. Des résultats similaires ont été publiés par Kuzmin *et al* [103] : la contrainte à rupture de leurs fibres désensimées passent de 2860 MPa à 3361 MPa avec un agent de couplage aminosilane et atteint 3518 MPa avec l'agent de couplage époxy silane.

L'influence générée par le dépôt d'un ensimage sur les propriétés mécaniques de fibres de verre a été rapportée par Zinck *et al* [100]. Les auteurs ont proposé un mécanisme de renforcement représenté sur la **figure 1.33** : la criticité des défauts présents sur la fibre est réduite par l'application de l'ensimage. Plus récemment, Boutenel *et al* [106] ont dressé le même constat sur des fibres de basalte. Après avoir désensimé des fibres de basalte à l'aide d'un cycle thermique ne modifiant pas la structure amorphe des fibres, les auteurs ont observé une diminution des propriétés mécaniques liée à l'élimination de la couche d'ensimage. Il est intéressant de noter que la diminution de la résistance des fibres en traction affecte également les propriétés qu'ils ont obtenues sur composites : diminution de 19 % de la contrainte à rupture en traction des monofilaments et des composites après désensimage.

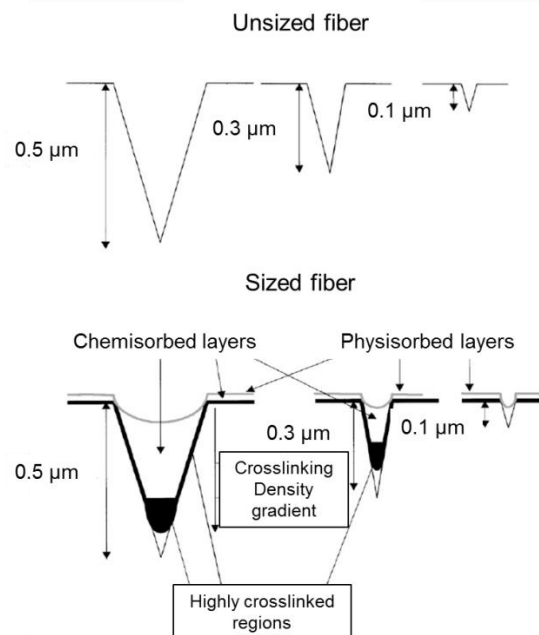


Figure 1.33 Représentation schématique des défauts ; de l'effet d'un traitement de surface [100]

b Polymérisations de surface

D’autres types d’ensimages ont également été employés pour améliorer l’adhésion des fibres de basalte. Les techniques utilisées permettent de polymériser à la surface des fibres un polymère permettant de développer davantage d’interactions avec les matrices utilisées.

Wang *et al* ont réalisé une polymérisation de dopamine en surface des fibres de basalte puis le greffage d’oxydes de graphène (**GO**) [107]. Les résultats se sont avérés concluants puisque les composites obtenus après revêtement de polydopamine (**PDA**) et après greffage de graphène (**GO-PDA**) présentaient des propriétés mécaniques supérieures au composite non modifié pour des taux de renfort similaires.

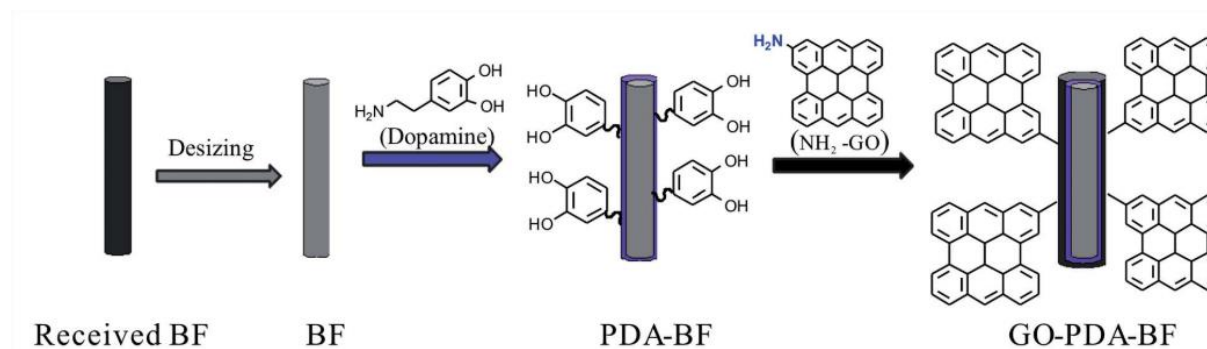


Figure 1.34 Greffage d’oxydes de GO en surface des fibres de basalte [107]

Seghini *et al* [108] ont travaillé sur la polymérisation d’un film polymère via traitement plasma à la surface des fibres de basalte. Un pré-traitement des fibres a tout d’abord été réalisé à l’aide d’un plasma sous air pour nettoyer et activer la surface du basalte puis un second traitement plasma en présence d’un monomère vinylsilane a été effectué. Les auteurs ont ainsi obtenu un film tetravinyilsilane à la surface des fibres améliorant l’adhésion avec une matrice époxy. La contrainte interfaciale déterminée à l’aide du test de fragmentation est augmentée de 35.4 à 75.4 MPa.

c Traitement via solution basique

Comme les fibres de verre, les fibres de basalte sont sensibles aux phénomènes de corrosion en environnement basique. Cette dégradation des fibres peut générer une morphologie très différente de l’aspect habituel des fibres lié à l’attaque chimique de la surface. Förster *et al* [109] ont mis en évidence ce type de corrosion en environnement basique. Dans ces conditions se forme une couche de faible cohésion très rugueuse à la surface des fibres. Les auteurs ont présenté sur la **figure 1.35** le mécanisme de corrosion se déroulant à la surface des fibres dans des environnements agressifs.

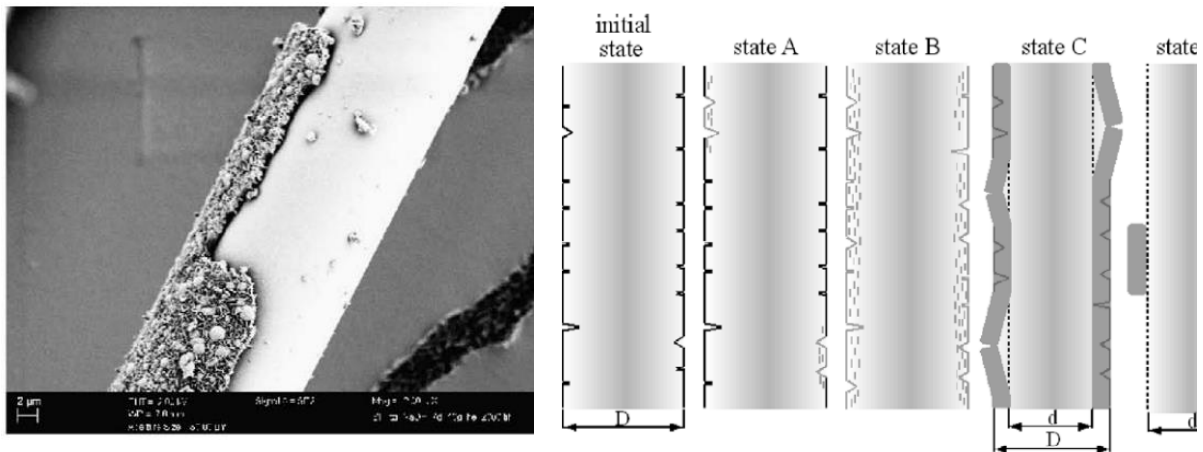


Figure 1.35 Observation MEB de fibres de basalte non ensimées après immersion de 7 jours à 40 °C dans une solution basique 5% NaOH (à gauche) et mécanisme de corrosion des fibres en milieu basique (à droite) [109] [107]

Les propriétés mécaniques des fibres de basalte évoluent assez peu si l'on tient compte de la diminution de leur diamètre liée à l'apparition de la couche de corrosion se détachant. En effet, après 7 jours d'immersion, la contrainte à rupture des fibres est équivalente à celle des fibres saines. Dans le même temps, le diamètre moyen est passé d'environ 16 μm à 12 μm. Des résultats similaires dans des conditions plus sévères (NaOH 2 mol.L⁻¹, T_{ébullition}) ont été obtenus par Wei *et al* [88]. Les auteurs ont observé des phénomènes de corrosion amenant des morphologies très rugueuses en surface des fibres via l'apparition de cette couche de faible cohésion. Ils indiquent néanmoins une diminution des propriétés mécaniques très importante après traitement, car, ayant évalué la résistance des mèches par essais de traction, l'évolution du diamètre n'a pas été pris en compte.

Les fibres de basalte possèdent des caractéristiques **proches des fibres de verre** de par leur grand éventail de propriétés mécaniques et leur composition chimique associée. Quelques études de la littérature ont rapporté les similitudes que l'on peut trouver dans les **formulations d'ensimages** pour fibres de verre et de basalte, composées majoritairement d'agents filmogènes et d'agents de pontages. En effet, l'oxyde majoritairement présent dans ces fibres étant la silice, le **greffage chimique** de molécules de type **silane** est possible. Dans le cas de notre étude, il est envisageable que les ensimages développés à l'échelle industrielle correspondent à ce type de formulation. La littérature indique également que l'application d'un ensimage n'a pas seulement vocation à améliorer l'adhésion vis-à-vis des matrices polymère mais peut également diminuer la **sévérité des défauts** présents à la surface améliorant ainsi les propriétés mécaniques **des fibres** puis **des composites**.

Dans la prochaine partie sera présentée la fabrication des mèches comélées et des composites.

III Mèches comélées et composites

1 Origine et description

Les mèches comélées ont été introduites pour la première fois dans les années 80 par la société Saint-Gobain sous la marque Twintex®. Ces multi-filaments étaient à l'origine composés de fibres de polypropylène et de fibres de verre [110]. Actuellement, quelques entreprises développent des mèches comélées avec davantage de possibilités en termes de couples matières [111], [112], [113].

La section transverse d'une mèche comélée est présentée sur la **figure 1.36**. Ce schéma représente le cas de figure idéal puisqu'un mélange intime de fibres de renfort et de fibres polymère est obtenu. Nous allons voir dans cette partie que la morphologie initiale des mèches comélées dépend principalement des procédés de comépage utilisés.

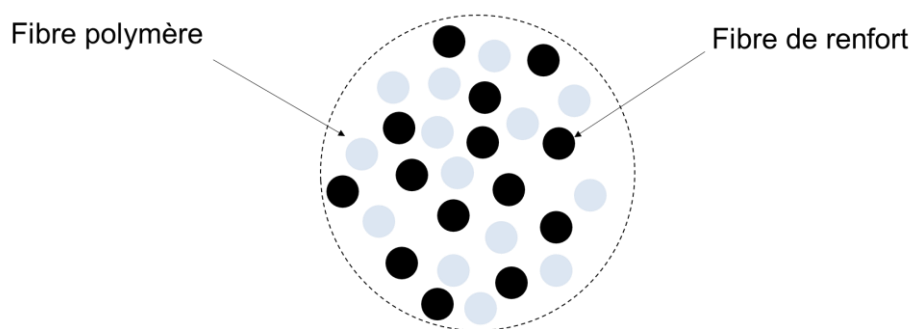


Figure 1.36 Section transverse d'une mèche comélée idéale

2 Procédés de fabrication

2.1 Comépage par air

Le comépage par air est assuré au moyen d'une buse dans laquelle sont mêlées les fibres de renfort et de polymère. La **figure 1.37** présente l'appareillage utilisé par l'université de Dresden pour le comépage de fibres de carbone et de polyamide 6.6 [114]. On retrouve les éléments principaux de ce type de dispositif : les bobines d'alimentation, la buse de comépage et les galets d'alimentation et de mise en tension puis la bobine finale. Le principe est simple, un jet d'air sous pression est appliqué dans la buse et permet l'ouverture des deux mèches qui s'entremêlent.

La structure des mèches obtenues est assez complexe comme le montre la **figure 1.38**. Elles sont composées de sections ouvertes et de nœuds d'entremêlement qui sont des régions compactes. Ces nœuds sont importants car ils jouent le rôle de points de maintien dans la mèche, leur fréquence dépend du design de la buse d'entremêlement et de la vitesse de rotation du vortex associé. Si ce vortex est trop important, le comépage ne sera pas présent. Différentes structures ont été rapportées par Alagirusamy *et al* [115].

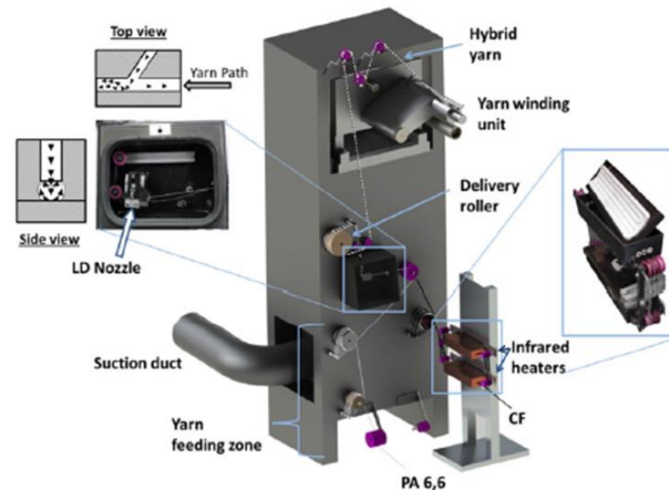


Figure 1.37 Machine de comélagage par air utilisée pour la fabrication de comelés carbone / polyamide 6,6 [114]

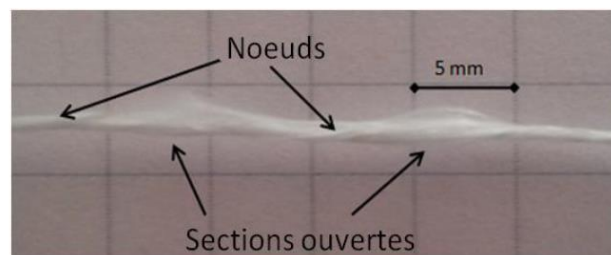


Figure 1.38 Structure globale d'une mèche comélagée [116]

Pour cette méthode de fabrication, la qualité du comélagage est liée à de nombreux paramètres. Schäfer *et al* [117] ont publié des travaux concernant l'importance de la pression d'air comprimé, du degré de suralimentation en fibres et de la vitesse de comélagage sur l'homogénéité des mélanges. L'analyse des distributions des fibres de carbone et des fibres de PPS a été réalisée à l'aide de la microscopie optique. Les auteurs ont ensuite analysé les images et déterminé un paramètre de distribution latéral dont la valeur est minimale lorsque la distribution est homogène [118]. Leurs résultats suggèrent l'utilisation d'une pression élevée et d'une vitesse de comélagage assez faible. Néanmoins, il peut être constaté sur le **tableau 1.8** que la qualité de leur comélagage est aléatoire et que nous sommes loin d'une répartition homogène des filaments.

L'utilisation de pressions de comélagage élevées mène à l'apparition de défauts en surface des fibres de carbone qui diminuent les propriétés mécaniques des mèches comélagées [114], [119]. Les essais de traction sur des mèches comélagées obtenues avec différentes pressions de mélangeage ont montré l'importance de la pression de comélagage sur les propriétés finales des comelés.

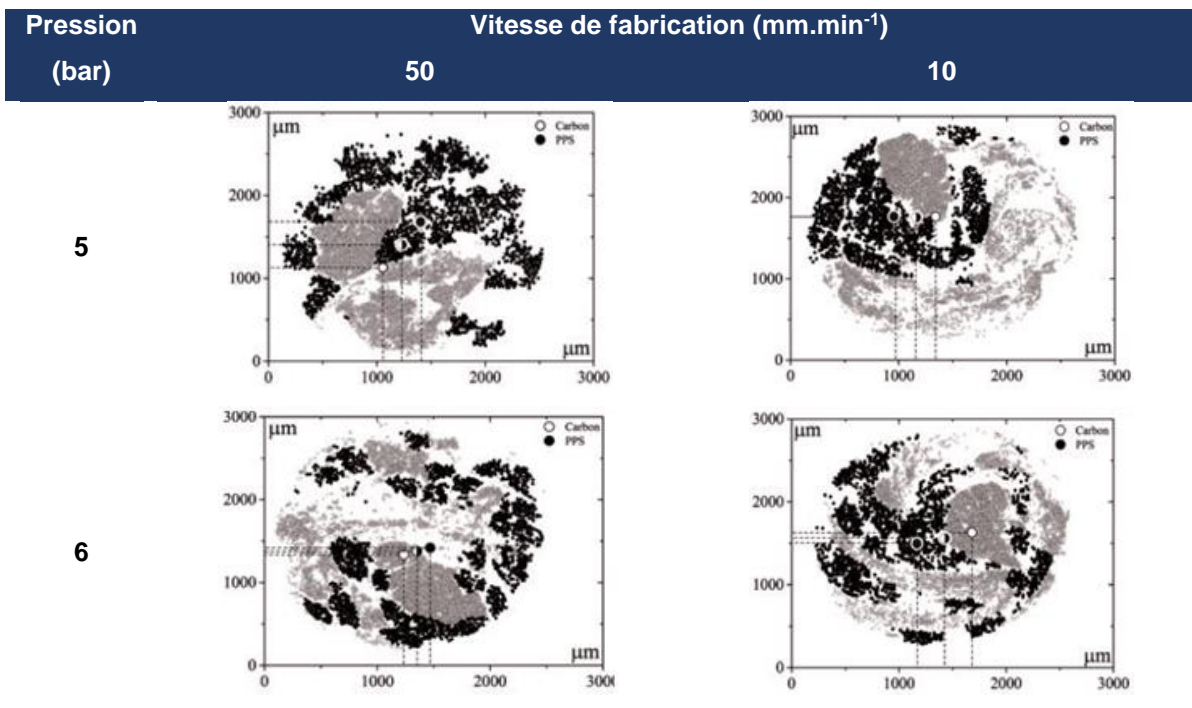


Tableau 1.8 Influence de la pression en air et de la vitesse de comélagé (degré de suralimentation 4 %) [117]

La résistance d’un comélé PA66 / fibres de carbone diminue de respectivement 33, 49 et 68 % avec l’utilisation de pression de comélagé de 3.5, 4 et 5 bars par rapport à la mèche initiale uniquement constituée de fibres de carbone. Les auteurs observent également une diminution du module d’Young et attribuent ce phénomène à l’inhomogénéité de l’alignement des fibres liée à la suralimentation ainsi qu’aux défauts de surface. Il peut être ajouté que la présence de nœuds de comélagé ne permet pas de comparer de manière juste les modules d’Young des mèches comélées par rapport à une mèche de carbone seule. Cette méthode de fabrication nécessite donc de trouver un jeu de paramètres idéal menant à une bonne distribution des fibres sans toutefois dégrader de manière importante les propriétés mécaniques des renforts.

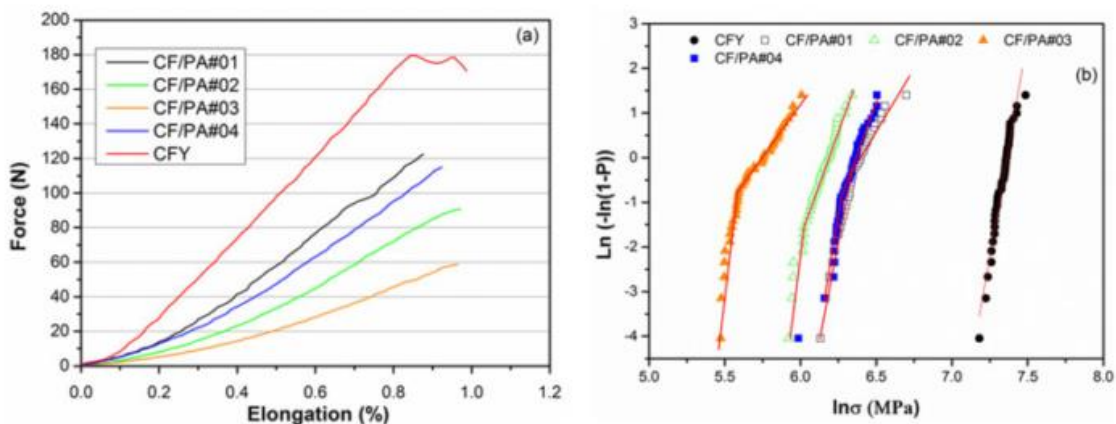


Figure 1.39 a) Courbe force déformation d’une mèche de carbone (CFY) et des mèches comélées obtenues. b) Statistique de Weibull des mèches comélées et de la mèche de carbone originale (CFY) [114]

2.2 Comélage à plat

Ce procédé a été industrialisé pour la réalisation des mèches coméelées polypropylène / fibres de verre Twintex®. Il s’agit d’un procédé direct puisque les fibres thermoplastiques et fibres de verre sont extrudées en amont du mélangeage. Ces multi-filaments « ouverts » sont alors superposés sur des rouleaux qui permettent de les mélanger. Une bande coméelée est obtenue et un dispositif de rouleau permet de la refermer sous forme de mèche. Ce type de dispositif est représenté sur la **figure 1.40**.

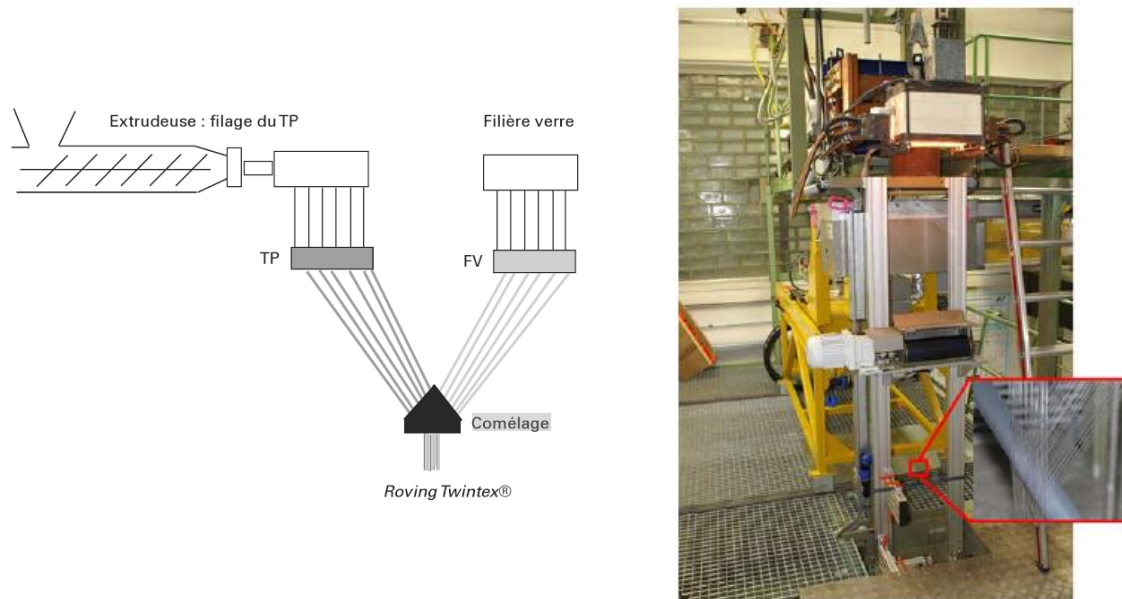


Figure 1.40 Procédé de comélage à plat après extrusion directe de fibres de verre et de PP [120]

Les paramètres pour optimiser ce procédé sont moins nombreux que pour le comélage par air et dépendent essentiellement de la fabrication des fibres de renfort et des fibres thermoplastiques. Il convient donc de choisir avec précaution les températures de fondu, les vitesses d’extrusion ainsi que le taux d’étirage appliqué aux fibres thermoplastiques [121]. Le dépôt d’un ensimage fait également partie intégrante de ce procédé, il est donc important d’étudier sa physico-chimie et sa quantité. *In fine*, l’ensemble de ces paramètres va jouer sur le diamètre des fibres, leur tenue thermique et mécanique puis sur l’adhésion finale entre les matériaux. Les travaux de Mäder *et al* [120], [121], démontrent l’impact de ces paramètres sur l’ensemble des propriétés.

3 Caractérisation mécanique

La prédiction des caractéristiques mécaniques des mèches coméleées est délicate étant donné que la loi des mélanges ne suffit pas à déterminer précisément le module d’Young et que leur comportement aux faibles déformations n’est pas linéaire. Comme vu précédemment, la structure des mèches est répartie en zones ouvertes avec des nœuds d’enchevêtrements. Le module de traction dans ces régions n’est pas similaire à celui des zones ouvertes. Plusieurs modèles développés sont présentés ci-dessous. Ils permettent d’approximer les modules d’Young des mèches coméleées à l’aide de plusieurs paramètres.

3.1 Modèle de Torun

Un modèle simplifié représenté sur la **figure 1.41** a été proposé par Torun en assimilant les nœuds et les zones ouvertes à des ressorts en séries [122] :

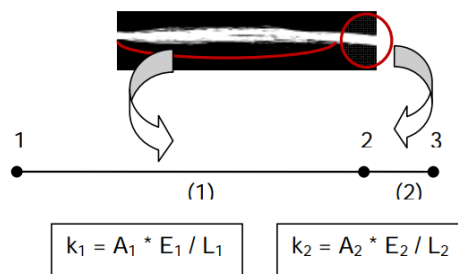


Figure 1.41 Modèle pour déterminer le module d’Young d’une mèche coméleée [122]

Le module d’Young global de la mèche est donné par la relation suivante :

$$E = \frac{E_1 E_2}{E_2 (1 - x) + E_1 x} \quad (1.1)$$

avec $x = L_2 / (L_1 + L_2)$ où L_1 est la longueur associée aux zones ouvertes et L_2 aux nœuds. Les modules des zones ouvertes et des nœuds sont différents. Ils dépendent essentiellement du degré d’orientation des fibres par rapport au sens de traction. Deux facteurs influencent l’orientation des fibres : la suralimentation et le retordage. L’influence de la suralimentation en fibre est donnée par la relation suivante :

$$\alpha_{OD} = \cos^{-1} \left(\frac{100}{100 + \frac{OD}{x}} \right) \quad (1.2)$$

avec OD, le degré de suralimentation en pourcent. Dans son modèle, Torun a considéré que l’ensemble de la suralimentation en fibres est consommée dans les nœuds. Cette considération est difficile à évaluer. L’effet du retordage est donné par la relation ci-dessous :

$$\alpha_{TW} = \tan^{-1} \left(\frac{\pi \times d_{av} \times t_w}{1000} \right) \quad (1.3)$$

En rassemblant ces angles tel que $\alpha = \alpha_{OD} + \alpha_{TW}$ et en utilisant la relation de Gégauff $E_{mi} = E_m \times \cos^2(\alpha_i)$ et $E_{ri} = E_r \times \cos^2(\alpha_i)$ [123] il est possible de déterminer l'ensemble des modules. E_{m1} et E_{r1} sont ainsi les modules des fibres thermoplastiques et de renfort dans les zones ouvertes et E_{m2} et E_{r2} , les modules des fibres thermoplastiques et de renfort dans les nœuds. En introduisant un facteur de dégradation lié au retordage, $D_r(\alpha_{TW})$ et la loi des mélanges, la relation globale du modèle de Torun est la suivante :

$$E(\alpha_i, \alpha_{TW}) = D_r(\alpha_{TW}) \times \frac{E_{r1}E_{r2}}{E_{r2}(1-x) + E_{r1}x} \times V_f + \frac{E_{m1}E_{m2}}{E_{m2}(1-x) + E_{m1}x} \times (1-V_f) \quad (1.4)$$

avec V_f le taux volumique en fibres.

3.2 Modèle de Rocher

Le modèle proposé par Rocher *et al* est un modèle simplifié de Torun [124]. Il se base également sur deux ressorts en série mais sans tenir compte de l'effet des fibres polymères sur le module final. L'ensemble de la suralimentation en fibre de renforts est consommé dans les nœuds (noté « nip » sur la **figure 1.42**).

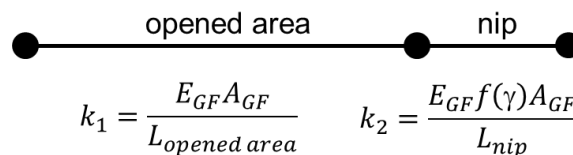


Figure 1.42 Modèle de Rocher pour la détermination du module d'Young [124]

$$E_{max} = E_r \times V_f \quad (1.5)$$

L'effet du retordage n'est pas pris en compte, seul le comélage est considéré à l'aide d'un angle α . Celui-ci est calculé de manière différente à Torun qui utilisait une valeur moyenne. Ici l'angle moyen est déterminé selon la relation (1.2) puis l'auteur utilise la relation de Madsen [125] *et al* pour déterminer l'angle de surface :

$$\theta_{mean} = \alpha + \frac{\alpha}{\tan^2 \alpha} - \frac{1}{\tan \alpha} \quad (1.6)$$

Les auteurs ont ensuite utilisé la relation ci-dessous pour déterminer le module d'Young théorique de leurs mèches comélées :

$$E(\alpha) = \frac{E_{max}}{1 + x \left(\frac{1}{f(\alpha)} - 1 \right)} \quad (1.7)$$

avec $f(\alpha)$ un coefficient de diminution du module E_{max} en fonction de l’angle α . A l’aide de ce modèle, les auteurs obtiennent une valeur de module théorique très proche de leur valeur expérimentale. Cependant il est à souligner l’utilisation du coefficient $f(\alpha)$ extrapolé depuis les travaux de Rao *et al* [126].

4 Composites à partir de mèches coméelées

4.1 Procédés de fabrication

La fabrication de composites thermoplastiques à partir de mèches coméelées peut être réalisée à l’aide de différents procédés largement utilisés dans le monde industriel comme présentés ci-après.

4.1.1 Thermocompression

Un moyen possible pour la mise en forme des textiles réalisés à partir de comelés est la thermocompression. Les préformes textiles sont placées au sein d’un moule disposé entre deux plateaux. Un système de chauffe permet d’atteindre la température de fusion du polymère et d’imprégner les fibres de renfort. Généralement, une pression est appliquée entre les deux plateaux pour accélérer cette imprégnation. Le composite est ensuite refroidi pour être extrait du moule. Ce procédé de transformation est présenté sur la **figure 1.43**.

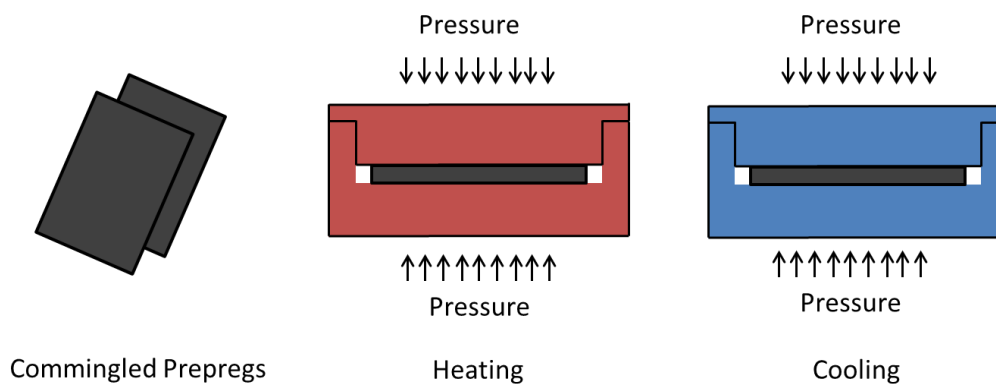


Figure 1.43 Transformation de mèches coméelées en composites par thermocompression [127]

4.1.2 Enroulement filamentaire

Contrairement à la thermocompression, l’enroulement filamentaire représenté sur la **figure 1.44** ne nécessite pas la transformation des mèches coméelées sous forme de textile pour réaliser la fabrication de composites. Dans ce procédé, une ou plusieurs mèches coméelées sont amenées via des rouleaux dans un système de préchauffage. Elles sont ensuite chauffées jusqu’à la température de fusion du polymère avec l’aide d’un moyen chauffant (pistolet chauffant, infrarouge, etc) puis enroulées autour d’un mandrin en rotation. L’utilisation d’un rouleau de compactage permet d’appliquer une pression et ainsi limiter la présence de porosités. Le refroidissement s’effectue à l’ambiante.

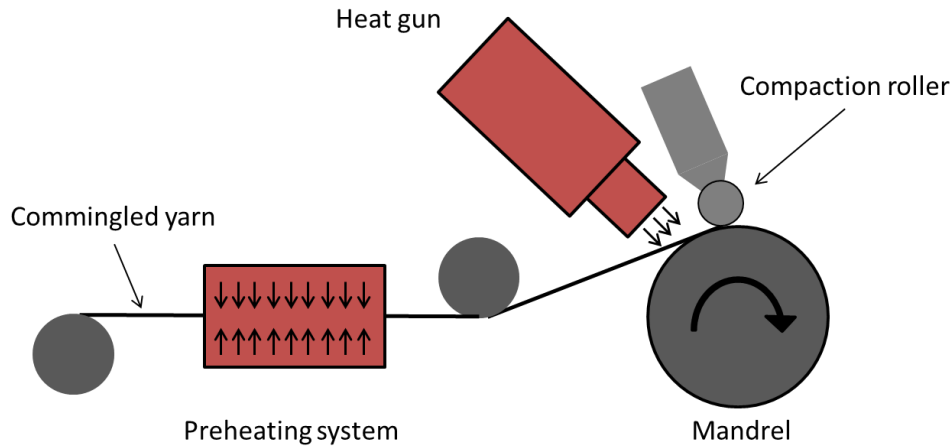


Figure 1.44 Transformation de mèches coméelées en composites par enroulement filamentaire [128]

4.1.3 Pultrusion

Le procédé de pultrusion présenté sur la **figure 1.45** utilise également les mèches coméelées sans modifications. Il s'agit d'un procédé de mise en œuvre continu permettant la production de profilés composites. Les mèches coméelées conditionnées en bobines sont acheminées par des rouleaux au sein d'un système de préchauffage puis au travers d'une filière chauffée au-dessus de la température de fusion du polymère. La forme de la filière permet de déterminer la section obtenue. Le refroidissement peut être effectué à l'aide d'une filière de refroidissement ou plus simplement à la sortie du profil au contact de l'air ambiant.

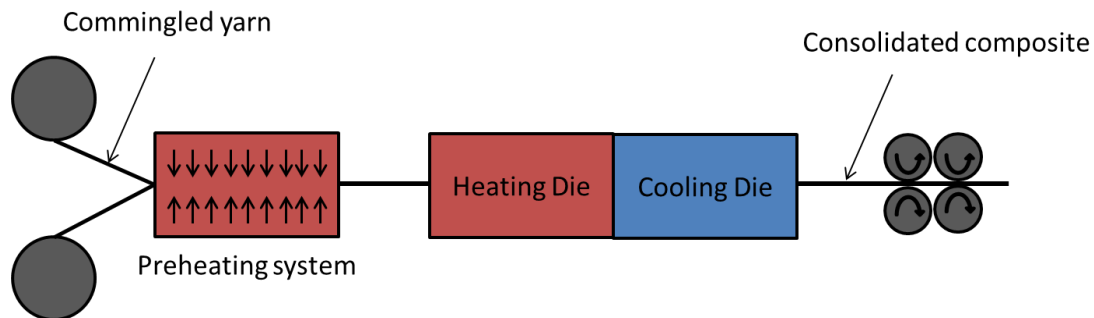


Figure 1.45 Transformation de mèches coméelées en composites par pultrusion [129]

4.2 Cycle thermique et propriétés mécaniques

Bien que les procédés de fabrication soient relativement différents, le cycle thermique appliqué est toujours constitué de trois étapes successives i) chauffe, ii) imprégnation des fibres par la matrice et iii) refroidissement. Ces étapes sont représentées sur la **figure 1.46**. Seules les conditions et la durée de ces étapes varient en fonction du mode de fabrication. Ces étapes conditionnent en grande partie les propriétés mécaniques des matériaux composites obtenus, il est donc très important de déterminer les paramètres de fabrication appropriés pour se rapprocher des caractéristiques idéales. Les paramètres sur lesquels il est possible

d’intervenir sont néanmoins nombreux et dépendent spécifiquement des moyens utilisés : température, temps de maintien, pression, vitesse de chauffe / refroidissement, tension des mèches, etc. Compte tenu de leur diversité, nous ne discuterons pas de leur influence sur un mode de fabrication spécifique mais davantage des propriétés mécaniques obtenues en fonction de deux paramètres clés qu’ils conditionnent : la présence de porosité et la cristallinité.

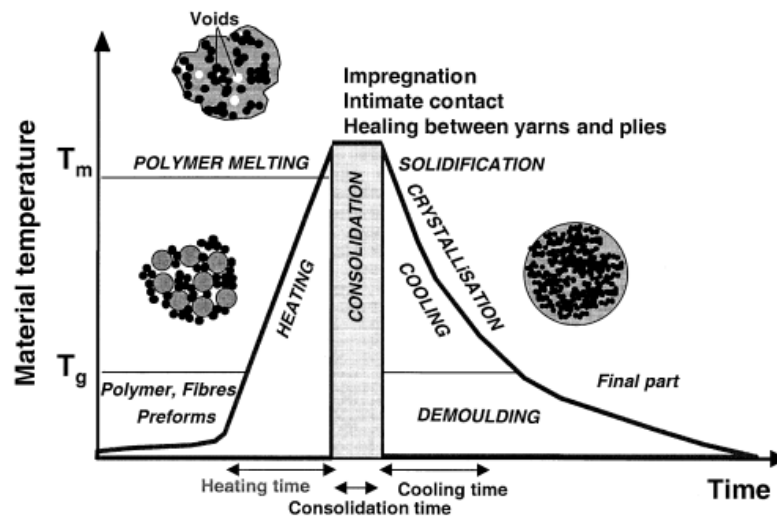


Figure 1.46 Cycle thermique appliqué pour la fabrication de composites à partir de mèches coméelées [130]

4.2.1 Influence de la porosité

La présence de porosité est critique pour la fabrication de composites à partir de mèches coméelées puisque l'utilisation de ce type de préimprégné implique l'incorporation d'une quantité importante d'air qu'il est nécessaire d'évacuer lors de l'étape d'impregnation. Plusieurs travaux [131] [132] [133] ont mis en évidence l'influence négative du taux de porosité sur les propriétés mécaniques finales des composites obtenus :

Ye *et al* [131] ont évalué l'influence du taux de porosité sur les propriétés mécaniques de composites PEEK / CF. Comme le montre la **figure 1.47**, l'augmentation du taux de porosité diminue la contrainte à rupture transverse et le module transverse en flexion des composites.

Patou *et al* [132] ont travaillé sur des composites PPS / CF réalisés à partir de mèches coméelées et de préimprégnés poudrés. Ils ont évalué leurs propriétés mécaniques à l'aide d'essais de flexion trois points, traction, compression et cisaillement interlaminaire pour différents taux de porosités. L'ensemble des propriétés mécaniques est sensible à la présence de porosités cependant, comme présenté sur la **figure 1.48**, la contrainte à rupture en flexion semble être la plus impactée par la porosité.

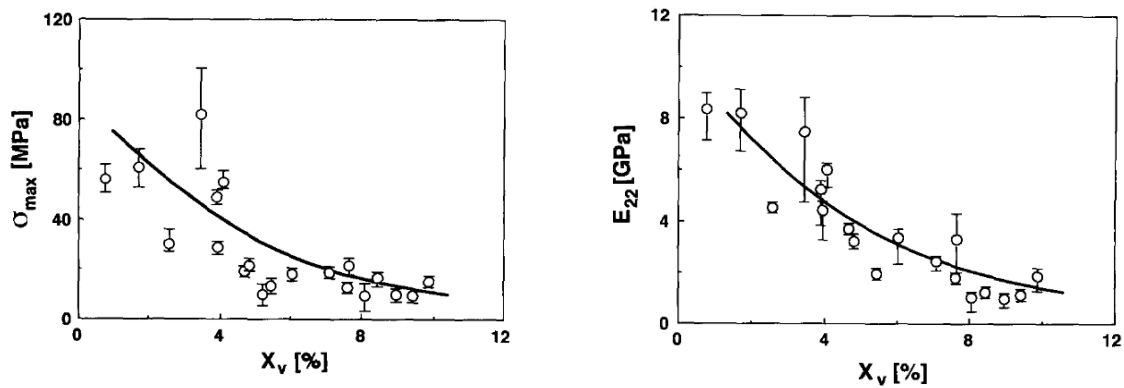


Figure 1.47 Influence du taux de porosité sur les propriétés mécaniques de composites PEEK / CF réalisés à partir de comélés [131]

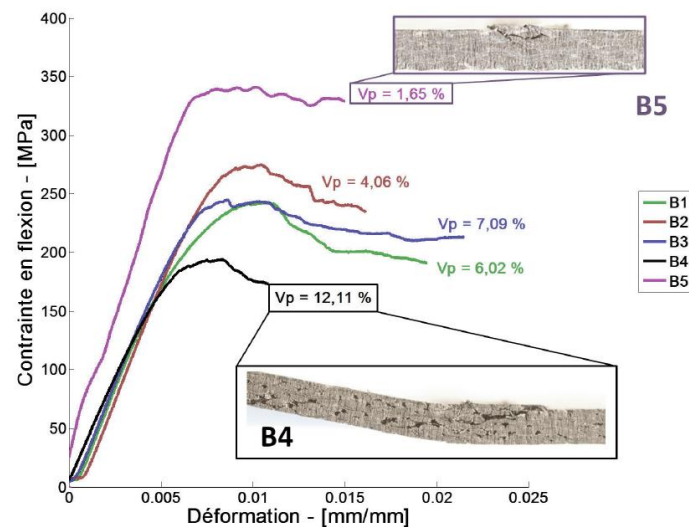


Figure 1.48 Influence du taux de porosité sur les essais de flexion de composites PPS / CF réalisés à partir de comélés [134]

4.2.2 Influence de la vitesse de refroidissement

Le taux et la morphologie cristalline de la matrice peuvent être affectés par les conditions de mise en forme des composites lors du refroidissement. Les caractéristiques de la matrice sont très importantes étant donné qu'elles modifient de manière non négligeable les propriétés mécaniques des composites obtenus.

Deporter et Baird [135] ont mis en évidence l'influence de l'arrangement cristallin des chaînes macromoléculaires sur les propriétés mécaniques de composites PPS / fibres de carbone. Les auteurs ont utilisé deux références : un polymère PPS traditionnel (Ryton) ainsi qu'un PPS modifié pour que la matrice cristallise plus rapidement (XLC40-66). En faisant varier la vitesse de refroidissement de leurs préimprégnés, ils ont obtenu des matériaux avec différents taux

de cristallinité. Leurs résultats présentés sur le **tableau 1.10** mettent en évidence que les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues avec les matériaux les plus cristallins.

Réf	Vitesse (°C.min ⁻¹)	Taux de cristallinité (%)	Flexion		Traction transverse	
			Contrainte max (MPa)	Module (GPa)	Contrainte max (MPa)	Module (GPa)
Ryton	0.4	46 ± 2.3	1.9 ± 0.1	118 ± 2	7 ± 1.5	9.2 ± 0.2
	4	30 ± 1.5	1.3 ± 0.1	107 ± 2	6 ± 1.7	8.0 ± 0.6
	4080	10 ± 0.5	0.9 ± 0.05	100 ± 4	23 ± 0.8	1.2 ± 0.2
XLC40- 66	0.4	46 ± 2.3	1.9 ± 0.2	132 ± 2	60 ± 2.1	14 ± 2
	4	38 ± 1.9	2.0 ± 0.1	126 ± 3	57 ± 4.7	12 ± 2
	4080	28 ± 1.4	1.1 ± 0.05	115 ± 2	39 ± 2.1	11 ± 2

Tableau 1.9 Influence de la vitesse de refroidissement sur le taux de cristallinité et les propriétés mécaniques du PPS [135]

Shonaike *et al* [136] ont reporté l’influence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques de composites polyéthylène téréphtalate (**PET**) / FV et PA6 / FV. Dans leurs travaux, l’augmentation de la vitesse de refroidissement entraîne une diminution des modules de flexion ainsi que de la contrainte maximale associée. En parallèle, les taux de cristallinité diminuent de 40% à 30% avec la matrice PET pour des vitesses de 5 °C.min⁻¹ à 140 °C.min⁻¹. De manière analogue, ils diminuent de 52% à 41% pour la matrice PA6. En contrepartie, les mesures de résistance à la fissure soulignent l’effet du taux de cristallinité sur la valeur G_{1C} . Les matrices faiblement cristallines sont deux fois plus résistantes à la propagation de fissure. La valeur de G_{1C} passe de 157 à 315 N.m⁻¹ (PET / FV) et 991 à 1873 N.m⁻¹ (PA6 / FV) pour les vitesses de refroidissement de 5 °C à 140 °C.min⁻¹.

4.2.3 Influence des interactions fibre / matrice

Les propriétés mécaniques des composites peuvent être améliorées grâce à la modification des interfaces. Lariviere *et al* [137] ont étudié l’influence des interactions fibres / matrices sur les propriétés mécaniques de composites réalisés à partir de comélés PP / FV (dans des conditions identiques). Dans leur étude, les auteurs ont utilisé différents ensimages pour leurs fibres de verre. Un ensimage spécifique à la matrice, composé d’un agent de couplage de type aminosilane et d’un polypropylène greffé anhydride maléique (**PP-MAH**). L’ensimage non spécifique est lui composé du même agent de couplage aminosilane et le PP-MAH est remplacé par un polyuréthane (**PU**). Afin d’optimiser les interactions, les auteurs ont modifié la matrice polymère en incorporant l’agent de couplage PP-MAH (2 %_{masse}).

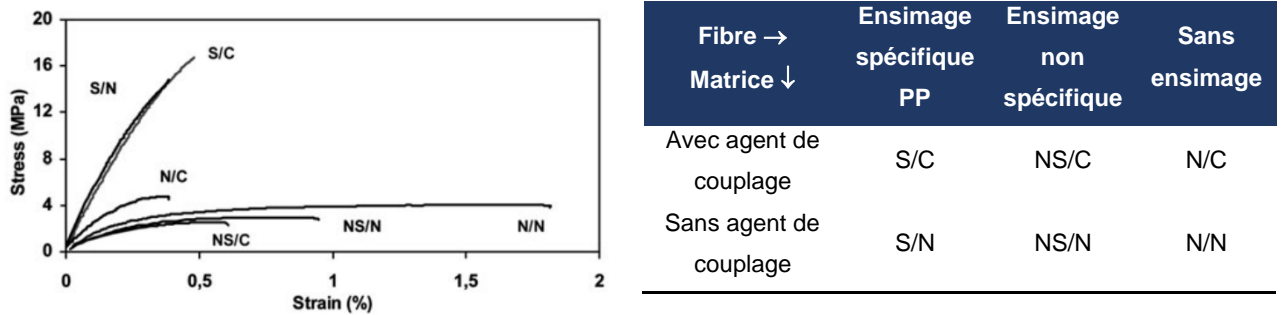


Figure 1.49 Essais de traction transverse de composites unidirectionnels PP / FV réalisés à partir de coméles (à gauche) et légende (à droite) [137]

Les auteurs obtiennent une augmentation très importante de la contrainte à rupture transverse ainsi que du module d'Young en utilisant un ensimage spécifique à leur matrice. Ces propriétés sont encore améliorées en ajoutant un agent de couplage au sein de la matrice polymère (cf. figure 1.49)

4.3 Morphologie des composites

La morphologie des composites obtenus via l'utilisation de mèches coméles est caractéristique du procédé de fabrication utilisé. Dans le cas du procédé de comelage en ligne, la répartition des fibres de renforts au sein de la matrice polymère présente plusieurs échelles. Dubouloz-Monnet *et al* [138] ont mis en évidence ces morphologies pour des composites PP / FV comportant différents taux volumique : 22 %, 35 % et 50 %. Ces composites sont composés d'agrégats de fibres noyés dans la matrice polymère. À mesure que le taux de fibres augmente, ces agrégats se rapprochent et tendent vers une structure plus homogène (cf. figure 1.50).

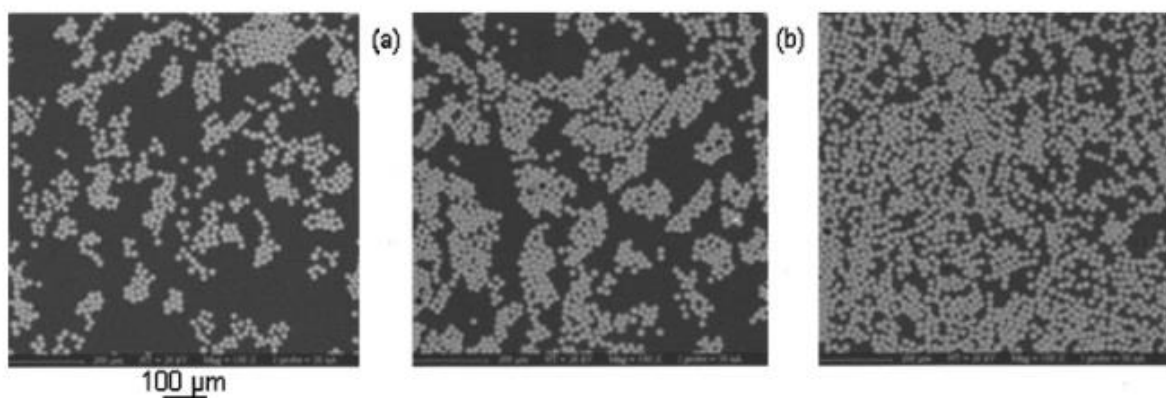


Figure 1.50 Observations au microscope électronique à balayage de composites PP / fibres de verre réalisés à partir de fibres coméles en lignes (a) 22 % vol, (b) 35 % vol et (c) 50 % vol [138]

Les composites obtenus via comelage par air conduisent à des morphologies caractéristiques des mèches utilisées. Après l'étape de mise en forme, il est possible d'observer assez

clairement sur la **figure 1.51** le compactage des mèches utilisées, avec des zones riches en matrice et d'autres avec le polymère confiné.

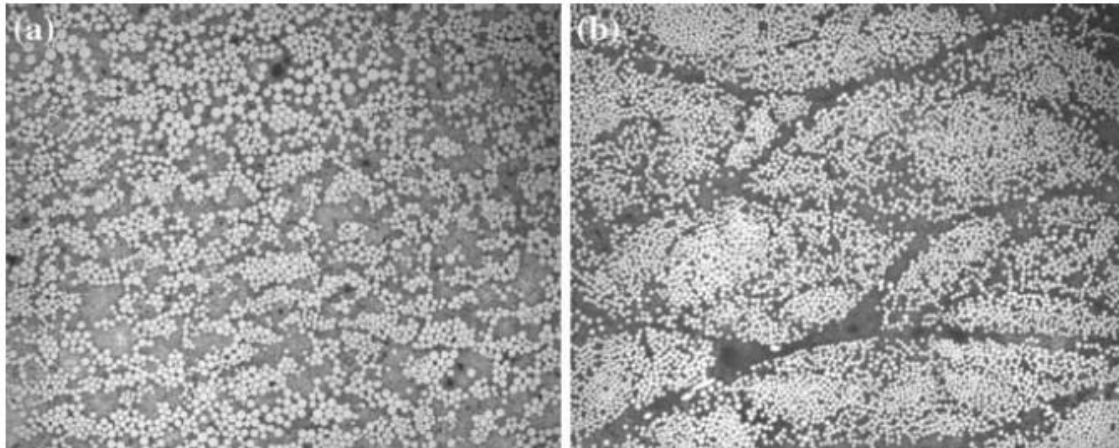


Figure 1.51 Observations au microscope optique de composites PP / fibres de verre réalisés à partir de fibres coméleées (a) comélage en ligne (b) comélage par air [120]

La réalisation de mèches coméleées peut être effectuée à partir de deux procédés de fabrication : le **comélage en ligne** et le **comélage par air**. Dans chacun de ces procédés, les paramètres utilisés dans la fabrication sont clés pour obtenir les structures idéales : **répartition homogène** entre les fibres de renfort et les fibres polymères mais également **l'absence de dégradation** des propriétés mécaniques des fibres de renfort par le procédé. Ces paramètres sont décisifs pour l'obtention de composites avec de bonnes propriétés mécaniques. En effet, la répartition homogène des fibres contribuera à **l'imprégnation rapide et homogène** du réseau fibreux, limitant ainsi la présence de porosités. Les propriétés mécaniques du composite seront en partie définies par la **résistance des fibres de renfort**. Quel que soit le procédé de transformation des mèches en composites, la matrice polymère va subir un cycle thermique que l'on peut décomposer en trois étapes : i) chauffe jusqu'à la température de fusion, ii) imprégnation des fibres de renfort et iii) consolidation avec cristallisation de la matrice. Les études rapportées de la littérature ont indiqué que trois paramètres sont clés pour les propriétés finales des composites : **le taux de porosité**, **l'état cristallin** de la matrice et également **l'adhésion fibre / matrice**. Cette thèse se consacre en majeure partie aux différents phénomènes interfaciaux pouvant générer de l'adhésion dans les composites PPS / CF et PPS / BF, c'est pourquoi la prochaine partie est consacrée aux différentes théories de l'adhésion fibre / matrice.

IV Adhésion fibre / matrice dans les composites

1 Théories d'adhésion

L'adhésion de deux matériaux ne dépend pas seulement de leurs arrangements atomiques, moléculaires et de leurs constitutions chimiques respectives mais également de leur morphologie et de leur capacité à diffuser l'un dans l'autre pour créer des interactions. Les mécanismes responsables de l'adhésion peuvent être attribués aux phénomènes de mouillage, d'adsorption, d'interactions électrostatiques, de liaisons chimiques, de liaisons supramoléculaires et de liaisons faibles. Dans cette partie, nous ne les détaillerons pas de manière précise puisqu'on peut facilement se rapporter à des ouvrages de référence.

1.1 Ancrage mécanique

La théorie de l'ancrage mécanique est la plus ancienne des théories d'adhésion. Elle a été mise en place par McBain et Hopkins en 1925 [139]. Pour les composites, ce modèle considère que l'adhésion provient d'un ancrage physique du polymère dans les aspérités des fibres de renforts. La topographie de celles-ci joue donc un rôle très important sur l'accroche mécanique grâce à l'augmentation de la surface de contact et du nombre d'interactions interfaciales. Cependant l'augmentation de la rugosité pour améliorer l'adhésion a des limites puisqu'elle nécessite un mouillage parfait du polymère. En effet une trop forte rugosité risque de piéger des bulles d'air dans les aspérités générant des concentrations de contraintes importantes dans le matériau.

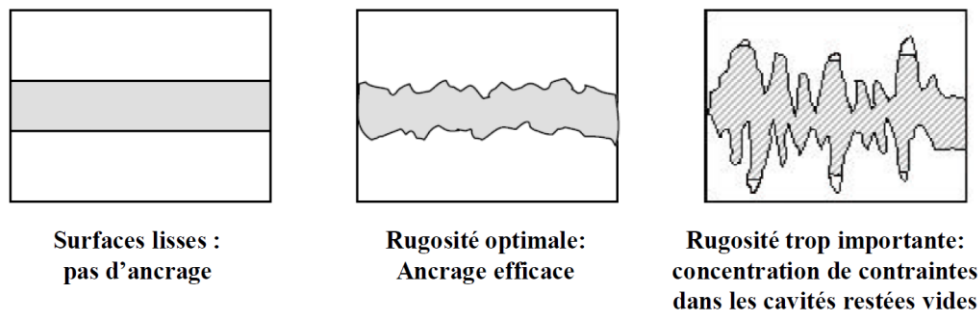


Figure 1.52 Influence de la rugosité des substrats sur l'ancrage mécanique [140]

1.2 Liaisons chimiques

Deux grands types de liaisons chimiques interviennent aux interfaces. Il y a d'une part les liaisons inter-atomiques qui correspondent à des partages d'électrons entre les matériaux à l'interface et d'autre part des interactions inter-moléculaires (également appelées interactions de Van der Waals ou liaisons hydrogène) qui s'établissent à des distances plus importantes. Ces types de liaisons sont résumés dans le **tableau 1.10**.

Type de liaison	Nom des liaisons	Descriptif	Energie (kJ.mol ⁻¹)	Distance d'interaction (nm)
Inter-atomique	Métallique	Cette liaison résulte d'une mise en commun de tous les électrons de valence occupant des niveaux d'énergie délocalisés sur tout le volume du métal	110 – 350	0.1 – 0.3
	Covalente	La liaison est assurée par 2 électrons qui attirent à la fois les 2 noyaux et les maintiennent unis. Cette liaison est très directionnelle	200 – 800	0.1 – 0.2
	Ionique	Cette liaison est due à des forces électrostatiques entre ions positifs et négatifs ; elle est non directionnelle. La liaison ionique pure n'existe pas car il y a toujours une composante covalente dans les matériaux polymères	355 – 1050	0.1 – 0.2
Inter-moléculaire	Hydrogène	Cette liaison a lieu entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène ayant par ailleurs une liaison avec un autre atome. Cette liaison a lieu la plupart du temps entre deux molécules différentes, mais aussi parfois entre deux atomes d'une même molécule : elle peut être classée entre les liaisons inter atomiques et les liaisons inter-moléculaires	10 – 40	0.25 – 0.5
	Debye	Ces interactions se produisent entre des molécules possédant un moment dipolaire permanent et des molécules non polaires. Le champ électrique produit par le dipôle permanent déforme le nuage électronique de la molécule non polaire et provoque chez celle-ci l'apparition d'un dipôle induit	2	0.4 – 0.5
	Keesom	Ces interactions se produisent entre molécules possédant un moment dipolaire permanent. Elles sont électrostatiques et importantes en raison de la présence de charges électriques localisées. Les molécules présentant ce type d'interactions auront tendance à s'orienter les unes par rapport aux autres de façon à ce que leurs pôles respectifs s'attirent les uns les autres	4 – 21	≅ 0.3
	London	Ces interactions se produisent entre molécules ne disposant pas de dipôle permanent. Des dipôles instantanés (déséquilibres momentanés de la distribution électronique) peuvent alors apparaître. Dans le modèle quantique de l'atome, on ne peut attribuer une position déterminée aux électrons, ceux-ci se déplaçant en permanence. Il y a apparition de dipôles si les barycentres des charges positives et négatives sont différents. Pour les molécules non polaires, ces barycentres sont confondus en moyenne et le moment dipolaire permanent est nul. Mais à un instant donné, à cause du caractère aléatoire du mouvement électronique, ces barycentres ne sont pas confondus et il existe donc un dipôle instantané pour chaque molécule. Ce dipôle instantané va d'ailleurs induire d'autres dipôles instantanés sur les molécules proches. Il existera donc des interactions électrostatiques instantanées qui vont donner une cohésion au liquide ou au solide	4 - 42	0.3 – 0.4

Tableau 1.10 Récapitulatif des liaisons inter-atomiques et inter-moléculaires [141]

Les liaisons les plus énergétiques sont les liaisons inter-atomiques, elles sont obtenues par réaction(s) chimique(s) entre les groupements de la matrice et des fibres. Il n'est parfois pas possible d'obtenir ce type de liaisons dans les composites puisque la matrice et le renfort ne présentent pas ou peu des fonctions capables de réagir. Pour cette raison, des traitements de surface sont généralement utilisés pour accroître ou générer des interactions. Il est également possible d'utiliser des agents de couplage qui font le lien entre la matrice et les fibres en réagissant avec chacun d'entre eux. Les liaisons de plus faible énergie contribuent également à l'adhésion entre les matériaux en générant la mouillabilité nécessaire à la fabrication du matériau. Nous allons voir comment ces forces faibles participent à la thermodynamique du mouillage.

1.3 Adhésion d'un point de vue thermodynamique

Le mouillage des fibres par la matrice est un prérequis pour la consolidation de matériaux composites car il assure un contact intime entre les constituants et limite l'introduction de porosités dans le matériau.

1.3.1 Equation de Young

Le mouillage thermodynamique d'un substrat solide par un liquide est dépendant de quatre paramètres décrits par l'équation de Young :

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \pi_e \quad (1.8)$$

Avec γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} et ϑ , respectivement les énergies de surface solide / vapeur, solide / liquide, liquide / vapeur et l'angle de contact du liquide sur le substrat solide. π_e est la pression superficielle liée à l'adsorption de liquide à la surface du solide. On la définit telle que :

$$\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv} \quad (1.9)$$

Avec γ_s l'énergie de surface du solide dans le vide. D'une manière générale, la valeur de π_e est négligeable pour les polymères [142]. La simplification donne donc la relation suivante :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1.10)$$

La mesure de l'angle de contact d'un liquide à la surface d'un matériau permet de qualifier le mouillage :

$\theta = 0^\circ$: mouillage total

$\theta < 90^\circ$: mouillage partiel

$\theta > 90^\circ$: mauvais mouillage

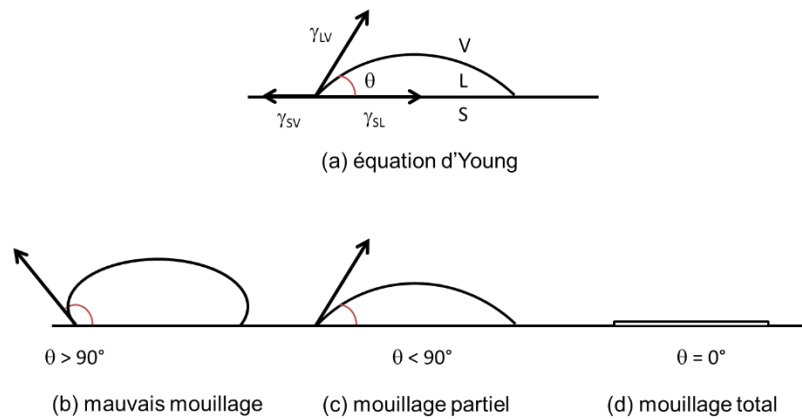


Figure 1.53 Goutte en équilibre sur une surface solide, illustration de l'équation de Young

1.3.1.1 Origine de la tension superficielle

Les tensions superficielles des liquides sont liées à la présence d'une interface entre le liquide et le gaz environnant. Les molécules présentes en surface d'un liquide ne subissent pas les mêmes interactions qu'au centre puisque les interactions avec les molécules gazeuses sont quasi nulles. D'après l'orientation des forces d'interactions entre les différentes molécules représentées sur la **figure 1.54**, on peut voir (en négligeant les interactions liquide / gaz), que les molécules situées en surface ont tendance à se diriger au cœur du liquide.

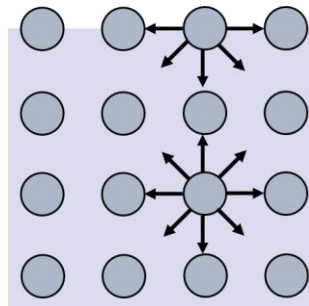


Figure 1.54 Représentation des interactions en surface et au cœur d'un liquide

Il en résulte une pression très importante. L'augmentation du volume de liquide permet de minimiser le rapport surface / volume et donc de diminuer l'énergie totale du système. Cette augmentation de surface a cependant un coût énergétique lié à la tension de surface : on la définit comme la force qu'il faut appliquer par unité de longueur le long d'une ligne perpendiculaire à la surface d'un liquide en équilibre pour provoquer l'extension de cette surface :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T,n} \quad (1.11)$$

1.3.2 Equation de Young - Dupré

L'énergie réversible d'adhésion est donnée par la relation de Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (1.12)$$

En combinant les équations (1.10) et (1.12), on obtient la relation suivante :

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (1.13)$$

1.3.3 Approche de Fowkes

L'approche de Fowkes se base sur deux suppositions fondamentales. D'une part les énergies de surface sont constituées d'une multitude de contributions :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^{ab} \quad (1.14)$$

Avec γ^d , γ^p , γ^h et γ^{ab} , respectivement, les contributions dispersives, polaires, hydrogène et acides / bases. D'autre part, les énergies réversibles d'adhésion de ces contributions sont équivalentes à la moyenne géométrique :

$$W_{SL}^d = 2\sqrt{\gamma_{LV}^d \gamma_{SV}^d} \quad W_{SL}^p = 2\sqrt{\gamma_{LV}^p \gamma_{SV}^p} \quad W_{SL}^h = 2\sqrt{\gamma_{LV}^h \gamma_{SV}^h} \quad W_{SL}^{ab} = 2\sqrt{\gamma_{LV}^{ab} \gamma_{SV}^{ab}} \quad (1.15)$$

1.3.4 Modèles d'Owens-Wendt et de Wu

Les modèles d'Owens-Wendt et de Wu sont les modèles les plus utilisés. Ils considèrent la somme de deux contributions. La partie dispersive γ^d est liée aux interactions de type London et la partie non dispersive γ^{nd} est liée aux interactions polaires, hydrogène et acide / base. Le modèle d'Owens - Wendt [143] est donné par la relation suivante :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_{LV}^d \gamma_{SV}^d} + 2\sqrt{\gamma_{LV}^{nd} \gamma_{SV}^{nd}} \quad (1.16)$$

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_{LV}^d \gamma_{SV}^d} + 2\sqrt{\gamma_{LV}^{nd} \gamma_{SV}^{nd}} \quad (1.17)$$

Ce modèle est généralement utilisé pour les solides à énergie de surface élevée. Pour les matériaux à plus faible énergie de surface, Wu a montré expérimentalement que l'utilisation de moyennes harmoniques pour le calcul des composantes γ_S et γ_L donnait de meilleurs résultats par rapport à l'approche géométrique de Fowkes [144]. Ce modèle est donc préféré pour les matériaux polymères :

$$W_{SL} = 4 \frac{\gamma_{LV}^d \gamma_{SV}^d}{\gamma_{LV}^d + \gamma_{SV}^d} + 4 \frac{\gamma_{LV}^{nd} \gamma_{SV}^{nd}}{\gamma_{LV}^{nd} + \gamma_{SV}^{nd}} \quad (1.18)$$

$$Y_{LV}(1 + \cos \theta) = 4 \frac{Y_{LV}^d Y_{SV}^d}{Y_{LV}^d + Y_{SV}^d} + 4 \frac{Y_{LV}^{nd} Y_{SV}^{nd}}{Y_{LV}^{nd} + Y_{SV}^{nd}} \quad (1.19)$$

2 Notion d’interface / interphase

2.1 Définitions

Les matériaux composites sont constitués d’au moins deux constituants principaux qui sont les fibres de renfort et la matrice polymère. La notion d’interface (2D) entre ces constituants suggère une séparation nette entre les matériaux sans modifications de leurs propriétés locales. Dans les faits, l’ensemble des interactions présentées ci-dessus engendrent une zone tridimensionnelle où les propriétés des deux constituants peuvent être chimiquement ou physiquement différentes des propriétés des matériaux initiaux, on parle alors d’interphase (3D). Elle est représentée sur la **figure 1.55**.

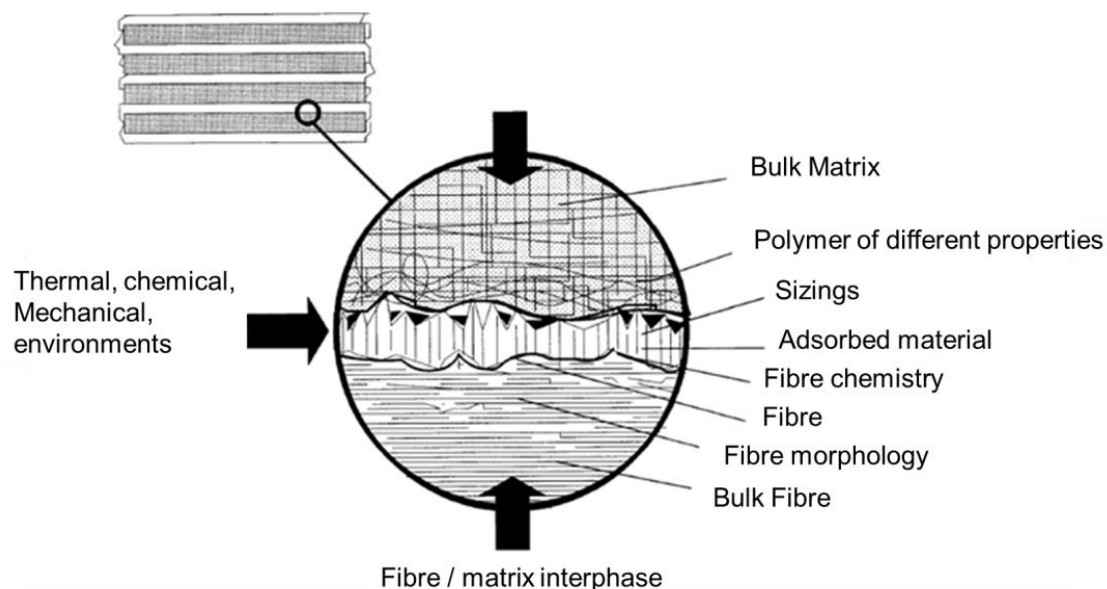


Figure 1.55 Caractéristiques de l’interphase fibre / matrice dans un matériau composite [145]

2.2 Mise en évidence de l’interphase

2.2.1 Par le phénomène de transcrystallinité

Ye *et al* [146] ont clairement mis en évidence la présence d’une interphase par l’apparition d’une zone transcrystalline à proximité des fibres de renfort sur la **figure 1.56**. En effet, sur le cliché, une structure cristalline plus ou moins fine est orientée perpendiculairement à la fibre de renfort. Le reste du matériau est lui cristallisé sous une morphologie différente, ici des sphérolites. Cela signifie que la cristallisation du polymère au contact de la fibre et au cœur du matériau n’est pas la même ; la germination est plus rapide en surface des fibres qui joue le rôle d’agents nucléants et apparaît de manière sporadique dans le reste du matériau.

Les travaux réalisés par Schulz *et al* [147] illustrent très bien ce phénomène puisqu'une croissance de sphérolites beaucoup plus importante est observée au contact de la fibre qu'au sein du fondu. Les auteurs ont également pu mettre en évidence l'importance de la nature des matériaux et plus particulièrement celle des fibres de renfort sur l'apparition d'une phase transcristalline. De manière générale, les fibres de carbone HM présentent une densité de nucléation supérieure à leur surface que les fibres HS.

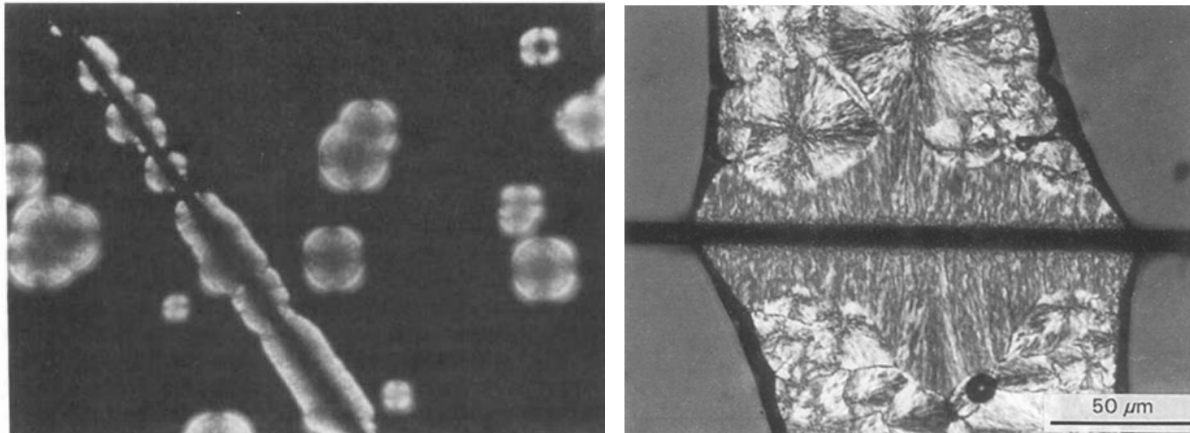


Figure 1.56 Effet nucléant d'une fibre de carbone sur la cristallisation du PPS [147] (à gauche) et morphologie transcristalline du PPS autour d'une fibre de carbone T700S (à droite) [146]

Plusieurs paramètres responsables de l'apparition d'une phase transcristalline ont été listés et référencés par Hsiao et Chen [148] :

- Une similarité topographique entre la matrice polymère et les fibres de renfort : correspondance dimensionnelle entre les mailles cristallines des matériaux
- Des différences de conductivité thermique entre fibres et matrices
- Un champ de déformation important développé lors des conditions de mise en forme qui oriente les macromolécules autour des fibres
- Les énergies de surface des matériaux

Finalement, ce phénomène est complexe et influencé par de nombreux paramètres. Les observations expérimentales que l'on retrouve dans la littérature ont parfois des difficultés à s'accorder.

2.2.2 Par les gradients de propriétés

Une variation des propriétés mécaniques peut être observée dans la zone transcristalline comme reportée sur la **figure 1.57**. Ramanathan *et al* [149] ont réalisé des essais de microdureté et de module d'Young de la zone transcristalline présente dans des composites PPS / fibres de carbone. Ils ont obtenu deux types d'échantillons avec des morphologies cristallines

différentes en modifiant les temps de cristallisation isotherme. L’orientation spécifique des lamelles cristallines modifie les propriétés mécaniques locales. Ainsi, la dureté mesurée dans les zones transcristallines apparaît supérieure à celle du volume. En revanche, les modules mesurés ne semblent pas évoluer si l’on tient compte des écart-types importants.

État cristallin de la matrice	Région analysée	Dureté (MPa)	Module (MPa)
Échantillon A	TC (⊥ to fibre axis)	480 ± 29.2	1370 ± 191
	TC (// to fibre axis)	523 ± 31.2	1500 ± 179
	Matrix	397 ± 41.0	1470 ± 205
Échantillon B	TC (⊥ to fibre axis)	521 ± 28.1	1420 ± 233
	TC (// to fibre axis)	592 ± 33.2	1520 ± 239
	Matrix	415 ± 42.8	1320 ± 203

Figure 1.57 Mesures d’indentation dans la zone transcristalline de composites PPS / CF [149]

3 Mesure de l’adhérence

Les pièces composites subissent au cours de leur durée de vie de nombreuses sollicitations mécaniques, chimiques et thermiques. Les matériaux qui les composent doivent donc être judicieusement sélectionnés à l’aide de leurs propriétés pour résister à ces environnements. Néanmoins, leurs propriétés intrinsèques ne suffisent pas pour constituer une solution efficace dans le temps, il faut également s’intéresser à l’interface créée entre ces matériaux. La zone interfaciale appelée interphase assure la transmission des efforts entre la matrice et les renforts. C’est une zone critique qui possède des propriétés différentes des deux constituants. Il est donc très important de pouvoir la caractériser mécaniquement.

Plusieurs tests d’évaluation des propriétés mécaniques de l’interface ont été développés. Ces essais peuvent être réalisés à l’échelle microscopique et macroscopique. Il est intéressant de réaliser les deux types d’essais pour la compréhension globale du système. Les essais micromécaniques majoritairement décrits dans la littérature sont les tests de fragmentation, d’indentation, de test de pull-out et de déchaussement de microgouttes présentés ci-après.

3.1 Essais micromécaniques

3.1.1 Test de fragmentation

Le test de fragmentation a été mis au point par Kelly et Tyson [150] dans le cadre de leurs études sur les composites métalliques en 1960. Il a ensuite été adapté aux matériaux composites organiques. Les éprouvettes utilisées pour le test de fragmentation sont composées d’une fibre de renfort unitaire enchâssée dans une matrice polymère. Les efforts de traction imposés à la matrice sont transmis via l’interface à la fibre de renfort qui rompt de

manière successive à chaque fois que sa résistance en traction est atteinte. La fibre est alors divisée en multiples fragments qui atteignent une longueur critique l_c . Elle correspond à la longueur au-dessous de laquelle la fibre de renfort ne peut plus rompre.

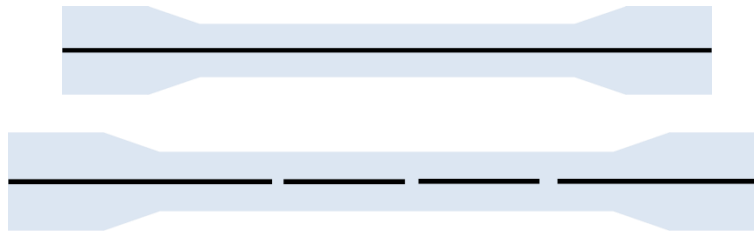


Figure 1.58 Éprouvette de fragmentation, avant puis après traction

3.1.2 Micro-indentation

L'essai de micro-indentation consiste à déchausser une fibre au sein d'un composite unidirectionnel en compression. L'analyse de l'interface par cette méthode peut s'avérer difficile pour des composites en fibre de carbone étant donné que ces fibres de renfort s'indentent. En revanche elle présente l'avantage de solliciter les fibres en compression et non en traction.

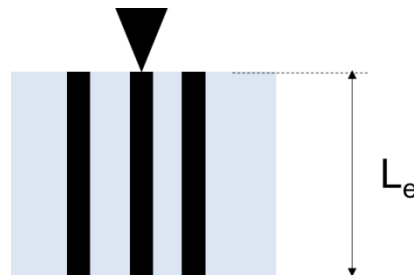


Figure 1.59 Test de micro indentation

3.1.3 Test de pull-out / microgoutte

Le test de pull-out consiste à déchausser une fibre enchâssée dans un bloc de matrice. Il est très proche du test de la microgoutte où l'on déchausse une goutte de matrice déposée sur une fibre unitaire. Ces deux essais permettent de caractériser l'adhérence entre les matériaux. Pour cela, il est nécessaire de mesurer le couple force / déplacement nécessaire au déchaussement puis d'exploiter les résultats obtenus à l'aide des différents modèles d'interprétation présentés dans les annexes.

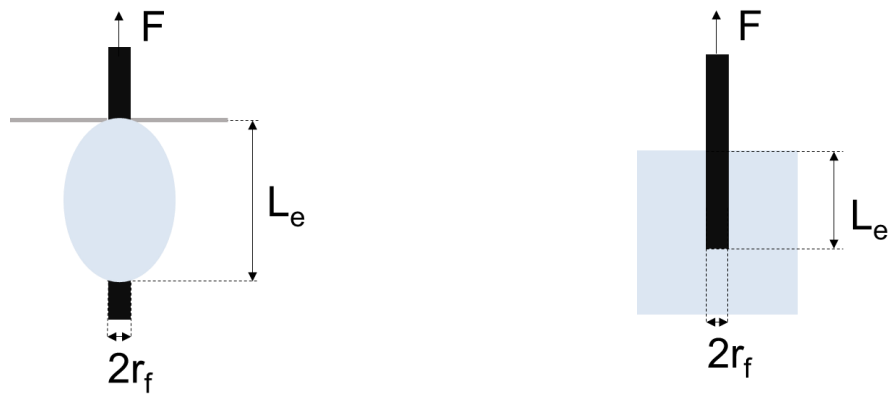


Figure 1.60 Test de la microgoutte à gauche et du pull out à droite, la matrice est représentée en bleu et la fibre en noir

Les courbes force / déplacement donnent expérimentalement accès à la force maximale F_{max} , la force de friction F_b , et à la force F_d qui correspond au début de propagation d’une fissure à l’interface et dans le cas du test de pull-out à la longueur enchâssée l_e .

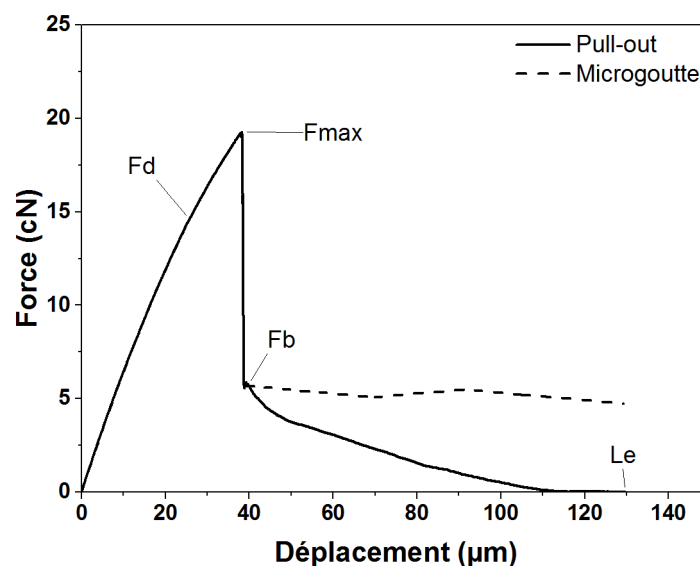


Figure 1.61 Courbes Force-Déplacement pour les essais de microgoutte et de pull-out

Ces deux tests sont ceux qui ont été le plus largement mis en œuvre dans la littérature pour évaluer l’adhésion polymère / fibres de renfort à l’échelle micromécanique. Ce sont également ceux dont nous disposons au laboratoire pour mener nos études.

3.1.4 Résultats issus de la littérature

De nombreuses études ont été réalisées pour caractériser l’adhérence entre des fibres de carbone et la matrice PPS, elles sont répertoriées sur le **tableau 1.11**. En revanche, aucune étude à notre connaissance n’a été menée sur le système PPS / fibres de basalte. Étant donné

que les fibres de basalte et les fibres de verre possèdent une composition chimique proche et puisque nous avons vu que les ensimages développés pour les fibres de verre étaient adaptés à cette dernière, nous avons rapporté quelques études caractérisant l'adhésion du PPS avec des fibres de verre sur le **tableau 1.12**. Des observations générales peuvent être tirées de ces travaux :

3.1.4.1 Effet de la cristallinité

La cristallinité de la matrice semble jouer un rôle prépondérant sur les valeurs de contraintes interfaciales. Les matrices ayant subi une trempe présentent les plus faibles valeurs d'IFSS alors que ces mêmes échantillons recuits voient leur adhérence augmenter de manière significative [151], [152]. Lorsque la température de recuit se trouve légèrement au-dessus de la température de transition vitreuse, une réorganisation des chaînes présentes dans les zones amorphes permet une relaxation des contraintes. Lorsque cette température est plus élevée alors il est possible de cristalliser le matériau (s'il avait auparavant été trempé) ou d'améliorer l'arrangement cristallin. Les vitesses de refroidissement faibles interviennent sur la morphologie cristalline en favorisant des cristaux de grande taille qui semblent également améliorer les valeurs d'IFSS [146] [153] [154].

Néanmoins, ces observations ne semblent pas valables pour l'ensemble des fibres et plus particulièrement selon le type des fibres de carbone utilisé (HM ou HS). Les travaux de Ramanathan *et al* [155] montrent en effet des différences de comportement entre ces deux types de fibres. Sur les fibres HS, le refroidissement lent et le traitement thermique isotherme donnent des IFSS supérieurs à ceux obtenus après une trempe alors qu'ils observent la tendance inverse pour les fibres HM.

L'apport d'une phase transcristalline est difficilement quantifiable, les travaux de Beehag et Ye [156] montrent que ce n'est pas un critère déterminant vis-à-vis de l'IFSS tandis que les travaux de Ye *et al* [146] présentent une très légère augmentation de l'IFSS en présence de transcristallinité mais la disparité de leurs mesures ne permet pas d'en tenir compte. Dans chacun de ces travaux, la phase transcristalline était générée par cisaillement de la matrice au sein de l'interface ; cependant il est parfois possible que la surface des fibres génère ce type de morphologie sans intervention extérieure au système. Meretz *et al* [152] ont observé l'influence du type de fibre sur la nucléation. Leurs fibres de carbone haut module produisent une interphase très cristalline avec un déchaussement adhésif alors que leurs fibres de carbone hautes résistances semblent avoir une interphase plus ductile avec des déchaussements cohésifs.

D'un point de vue plus général, la compréhension des mécanismes de cristallisation de la matrice semble donc importante pour l'amélioration des propriétés mécaniques de

l’interphase. Il convient donc de comparer des échantillons polymère ayant subi des traitements thermiques similaires, et présentant des taux de cristallinité équivalents.

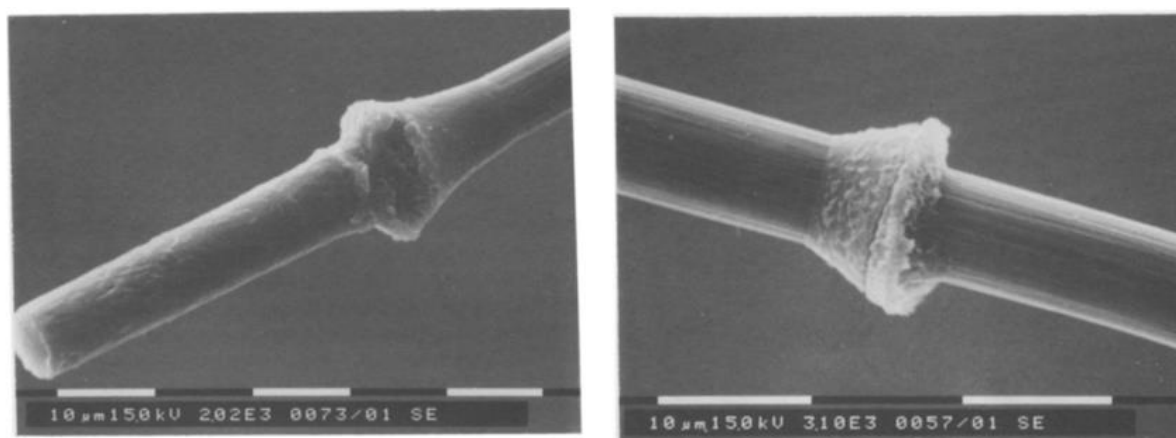


Figure 1.62 Microscopie électronique à balayage sur des échantillons recuits à 230 °C après déchaussement par pull-out [152]

3.1.4.2 Effet des ensimages

Gonon *et al* [153] [154] ont travaillé sur des PPS fonctionnalisés acide carboxylique pour obtenir une meilleure adhésion avec des fibres de verre. Les auteurs ont déposé en surface de leurs fibres de verre un mélange APS / PPS-COOH et obtenu une augmentation significative de l’IFSS par rapport aux fibres non ensimées. La présence d’agents de couplages de type silane en surface des fibres de verre semble également améliorer l’adhésion avec le PPS (**cf. tableau 1.12**). Des observations similaires ont été reportées par Mäder *et al* [157] avec une augmentation de l’IFSS obtenue grâce à la présence d’un agent de couplage aminosilane. Nous n’avons pas observé dans la littérature d’études comparant l’adhésion obtenue en présence ou non d’un ensimage à la surface des fibres de carbone.

3.1.4.3 Effet des traitements de surface

Plusieurs études ont évalué l’impact des traitements de surface sur les valeurs de contraintes de cisaillement. Yuan *et al* ont traité deux fibres commerciales à l’aide de plasma oxygène, argon, acrylonitrile et styrène [66]. L’ensemble des traitements plasma excepté ceux au styrène ont amélioré l’IFSS, les plus intéressants restant ceux effectués à haute énergie (50 W 10 min) sous oxygène. *À contrario*, dans les travaux réalisés par Liu *et al* [158], les mesures d’IFSS obtenues après traitement plasma sous air sont moins élevées que pour les fibres de carbone non traitées. Les auteurs suggèrent que cette diminution provient de la suppression de l’ensimage.

Les résultats présentés par Xu *et al* [159] pour évaluer l'influence du traitement plasma sous air montrent également une diminution de l'IFSS. Ce traitement ne semble donc pas approprié pour les fibres de carbone étant donné qu'il n'améliore pas la qualité de l'interphase. De plus, les auteurs ont montré qu'il dégrade les propriétés mécaniques des fibres de carbone. Des mesures d'IFSS ont par la suite été effectuées avec une matrice PPS traitée au préalable par plasma. La matrice traitée présente des groupes fonctionnels de type sulfone $O=S=O$, sulfoxyde $S=O$ et $O-C=O$. Une amélioration de la contrainte interfaciale est alors observée ce qui signifie que la fonctionnalisation de la matrice peut être une stratégie intéressante.

3.1.4.4 Fonctionnalisation de la matrice

Quelques publications concernent la modification du PPS en vue d'une fonctionnalisation pour améliorer la qualité de l'interphase PPS / fibres de carbone. On peut noter les travaux de Zhang *et al* [14] et ceux de Ren *et al* [160]. Les premiers ont fonctionnalisé la matrice PPS en incorporant des fonctions amine au sein de la chaîne polymère et les seconds ont utilisé la même méthode pour y introduire des fonctions carboxyliques. Comme présenté sur le **tableau 1.11**, les deux études indiquent une amélioration de la contrainte interfaciale.

L'adhésion fibre / matrice dans les composites n'est pas le fruit d'un seul mécanisme mais plutôt le résultat de **multiples contributions** telles que l'accroche mécanique, les liaisons faibles, la formation de liaisons covalentes, les interactions électrostatiques, etc. Plusieurs tests micromécaniques ont été développés pour évaluer la résistance des interfaces : fragmentation, indentation, **pull-out** et **microgoutte**. Les essais les plus rapportés dans la littérature sont ceux du pull-out et de la microgoutte avec la détermination de la **contrainte de cisaillement interfaciale** (IFSS). Dans le cas des systèmes **PPS / CF**, la littérature fournit un nombre important de travaux. Les voies envisagées pour améliorer l'adhésion reposent essentiellement sur i) la modification de la structure cristalline du polymère ii) les traitements de surfaces des fibres de carbone et iii) la fonctionnalisation du polymère. Aucune étude n'a en revanche été réalisée sur le système **PPS / BF** à notre connaissance. Compte tenu de la proximité chimique des fibres de basalte et des fibres de verre, les systèmes PPS / FV ont été rapportés. De la même manière, la fonctionnalisation du polymère est une voie qui a été explorée, tout comme les modifications de surface des fibres par la formulation d'ensimages spécifiques.

Contraintes de cisaillement interfaciale PPS / fibres de carbone									
Année	Auteurs	Système		IFSS (MPa)	Méthode	Mise en œuvre	Vitesse (mm.min ⁻¹)	Morphologie	Réf
1991	Kobayashi <i>et al</i>	CF ensimage époxy	PPS commercial	36	Pull-out	320 °C puis trempe dans l'eau	4	amorphe	[151]
				61		320 °C puis refroidissement à l'air		crystallin	
				71		320 °C puis 240 °C durant 1h puis refroidissement à l'air		transcristalline	
1992	Yuan <i>et al</i>	CF M40 non traité	PPS Phillips Petroleum P6	19	Microgoutte	380 °C torche puis refroidissement	0.5	pas d'infos	[66]
		CF M40 plasma oxygen 50W		52					
		CF T300		50					
		CF T300 plasma oxygen 50W		60					
1993	Meretz <i>et al</i>	CF HM (SIGRI) lavé	PPS	41	Pull-out	315 °C puis trempe	Non précisé	amorphe	[152]
		CF HM (SIGRI) lavé + Traitement °C		30		315 °C puis trempe		amorphe	
		CF HM (SIGRI) lavé		50		315 °C, trempe puis 105 °C 5h		amorphe (relaxé)	
		CF HM (SIGRI) lavé + Traitement °C		60		315 °C, trempe puis 105 °C 5h		amorphe (relaxé)	
		CF HM (SIGRI) lavé		30 – 120		315 °C, trempe puis 180 °C 72h		crystallin	
		CF HM (SIGRI) lavé + Traitement °C		40 – 80		315 °C, trempe puis 180 °C 72h		crystallin	
		CF HM (SIGRI) lavé		50 – 120		315 °C, trempe puis 230 °C 72h		transcristalline	
		CF HM (SIGRI) lavé + Traitement °C		40 – 105		315 °C, trempe puis 230 °C 72h		transcristalline	
		CF HS (SIGRI) lavé		39		315 °C puis trempe		amorphe	
		CF HS (SIGRI) lavé + Traitement °C		32		315 °C puis trempe		amorphe	
		CF HS (SIGRI) lavé		60		315 °C, trempe puis 105 °C 5h		amorphe (relaxé)	
		CF HS (SIGRI) lavé + Traitement °C		60		315 °C, trempe puis 105 °C 5h		amorphe (relaxé)	

		CF HS (SIGRI) lavé		40 - 105		315 °C, trempe puis 180 °C 72h		cristallin (++)	
		CF HS (SIGRI) lavé + Traitement °C		50 - 90		315 °C, trempe puis 180 °C 72h		cristallin (++)	
		CF HS (SIGRI) lavé		80		315 °C, trempe puis 230 °C 72h		cristallin (+++) surface amorphe	
		CF HS (SIGRI) lavé + Traitement °C		80		315 °C, trempe puis 230 °C 72h		cristallin (+++) surface amorphe	
1995	Ye <i>et al</i>	T700S 12K C + traitement MEK + ultrason pour enlever l'ensimage	PPS (Solvay)	33	Pull-out	320 °C (2min) puis refroidissement à 20 °C.min ⁻¹	0.5	cristalline (+)	[146]
				38		320 °C (2min) puis refroidissement à 3 °C.min ⁻¹		cristalline (++)	
				37		320 °C (2min) puis refroidissement à 1 °C.min ⁻¹		cristalline (+++)	
				39		320 °C (2 min) puis refroidissement à 240 °C.min ⁻¹ (20 °C.min ⁻¹) fibre touchée puis refroidissement (20 °C.min ⁻¹) à 228°C (isotherme 10min) puis Tamb		transcristalline	
1996	Schulz <i>et al</i>	Toray HM J46C	PPS (Hoechst AG) et matériau composite	60	Pull-out	290 °C puis 240 °C (5min) puis refroidissement à 20 °C.min ⁻¹	Non précisé		[147]
				40 - 80		290 °C puis 240 °C (5min) puis 210 °C 1H et refroidissement à 20 °C.min ⁻¹			
		Toray HF T700		60		290 °C puis 240 °C (5min) puis refroidissement à 20 °C.min ⁻¹			
		70 - 100		290 °C puis 240 °C (5min) puis 210 °C 1H et refroidissement à 20 °C.min ⁻¹					
1997	Beehag et Ye	AS4	PPS (Philipps Petroleum)	32	Pull-out	320 °C (10min) puis refroidissement et fibre touchée (20 °C.min ⁻¹) à 250 °C, puis refroidissement à Tamb	0.4	Transcristalline	[156]
		AS4		50		320 °C (10min) puis refroidissement (20 °C.min ⁻¹) à 240 °C puis refroidissement à Tamb		Cristalline	

		T300		40		320 °C (10min) puis refroidissement et fibre touchée (20 °C.min ⁻¹) à 250°C, puis refroidissement à Tamb		Transcristalline	
		T300		48		320 °C (10min) puis refroidissement (20 °C.min ⁻¹) à 240 °C puis refroidissement à Tamb		Cristalline	
		T700		32		320 °C (10min) puis refroidissement et fibre touchée (20 °C.min ⁻¹) à 250 °C, puis refroidissement à Tamb		Transcristalline	
		T700		41		320 °C (10min) puis refroidissement (20 °C.min ⁻¹) à 240 °C puis refroidissement à Tamb		Cristalline	
		T800		55		320 °C (10min) puis refroidissement et fibre touchée (20 °C.min ⁻¹) à 250 °C, puis refroidissement à Tamb		Transcristalline	
		T800		62		320 °C (10min) puis refroidissement (20 °C.min ⁻¹) à 240 °C puis refroidissement à Tamb		Cristalline	
2001	Ramanathan <i>et al</i>	HS – non ensimée	PPS (Phillips Petroleum)	40	Pull-out	Trempé dans l'eau à Tamb	1.2	Amorphe	[155]
				55		Refroidissement par flux d'air		?	
				50 – 90		Isotherme à 222.8 °C (1h)		Cristallin	
		HS – traitement acide		38		Trempé dans l'eau à Tamb		Amorphe	
				49		Refroidissement par flux d'air		?	
				35 – 60		Isotherme à 222.8 °C (1h)		Cristallin	

		HS – traitement basique		40		Trempé dans l'eau à Tamb		Amorphe	
				40		Refroidissement par flux d'air		?	
		HM – ensimé		30 – 50		Isotherme à 222.8 °C (1h)		Cristallin	
				30		Trempé dans l'eau à Tamb		Amorphe	
				20		Refroidissement par flux d'air		?	
		HM – traitement acide		20 – 35		Isotherme à 222.8 °C (1h)		Cristallin	
				55		Trempé dans l'eau à Tamb		Amorphe	
				48		Refroidissement par flux d'air		?	
		HM – traitement basique		20 – 50		Isotherme à 222.8 °C (1h)		Cristallin	
				48		Trempé dans l'eau à Tamb		Amorphe	
				40		Refroidissement par flux d'air		?	
				25-90		Isotherme à 222.8 °C (1h)		Cristallin	
2013	Liu <i>et al</i>	T700S 12K C	PPS (Deyang Chemical)	46	Microgoutte	300 °C puis refroidissement à Tamb. Recuit à 120 °C durant 12h	0.06	Cristalline	[161]
				36			0.24		
				41			0.42		
				43			0.9		
				49			1.2		
				51			2.4		
				41			4.8		

				41			6		
				44			9		
2014	Zang <i>et al</i>	T700S 12K C	PPS (Deyang Chemical)	30	Microgoutte	300 °C puis refroidissement à Tamb. Recuit à 120 °C durant 12h	1.2	Cristalline	[162]
			PPS + compatibili zer PPS NH2 (1,0)	32.5					
			PPS + compatibili zer PPS NH2 (1,2)	34					
2014	Liu <i>et al</i>	T700S 12K C	PPS	44	Microgoutte	300 °C puis refroidissement à Tamb. Recuit à 120 °C durant 12h	1.2	Cristalline	[158]
		T700S 12K C + plasma		34		300 °C puis refroidissement à Tamb			
				36		300 °C puis refroidissement à Tamb. Recuit à 120 °C durant 12h			
2016	Xu <i>et al</i>	T700S 12K C	PPS (Deyang Chemical)	40.9	Microgoutte	300 °C puis refroidissement à Tamb. Recuit à 120 °C durant 12h	1.2	Cristalline	[159]
		T700S 12K C + plasma	PPS (Deyang Chemical)	35.3					
		T700S 12K C	PPS (Deyang Chemical) + Plasma	47.9					
		T700S 12K C + plasma	PPS (Deyang Chemical) + Plasma	39.5					

2016	Xu <i>et al</i>	T700 CFS 12K	PPS (Deyang Chemical)	55	Microgoutte	300 °C puis refroidissement à Tamb. Recuit à 120 °C durant 12h	1.2	Cristalline	[163]
		T700 CFS + graphene		66					
2016	Wang <i>et al</i>	T700SC 12K	PPS (Deyang Chemical)	51 – 58	Microgoutte	310 °C puis trempe – 310 °C puis trempe et recuit (80 à 230 °C 12h)	1.2	-	[164]
2017	Ren <i>et al</i>	T700SC 12K	PPS	36	Microgoutte	320 °C puis refroidissement à Tamb. Recuit à 120 °C durant 12h	1.2	-	[160]
			PPS- COOH	49.1					

Tableau 1.11 Résultats issus de la littérature des tests d'adhésion à l'échelle micromécanique pour les microcomposites PPS / fibres de carbone

Contraintes de cisaillement interfaciale PPS / fibres de verre									
Année	Auteurs	Système	IFSS (MPa)	Méthode	Mise en œuvre	Vitesse (mm.min ⁻¹)	Morphologie	Réf	
1996 et 1997	Gonon <i>et al</i>	FV E (Owens-Corning) non ensimé	PPS (Solvay)	33	Microgoutte	330 °C (15 min) puis refroidissement à 1°C.min ⁻¹	0.1	Cristalline (50 %)	[153] [154]
		FV E (Owens-Corning) non ensimé		22		Cristalline (35 %)			
		FV E (Owens-Corning) + Aminosilane		44		330 °C (30 min) puis recuit à 200 °C (30min)		-	
		FV E (Owens-Corning) + Aminosilane + LWHF		59					
		FV E (Owens-Corning) + Aminosilane + HWLF		69					
1996	Mäder <i>et al</i>	FV	PPS	Pull-out	?	0.012	-	[157]	
		FV + Aminosilane							17.5
2018	Ren <i>et al</i>	EDR14–1000-988A (Jushi Group Chengdu)	PPS	24.2	Microgoutte	320 °C puis refroidissement à Tamb. Recuit à 120 °C durant 12 h	1.2	-	[165]
			PPS-NH ₂ (1)	26.5					
2019	Zhang <i>et al</i>	HS6 (Nanjing Fiber- glass)	PPS (Zhejiang)	23.9	Microgoutte	340 °C (30s)	0.05	-	[166]
			PPS + 0.5 % _{masse} MWCNT	32.2					
			PPS + 1 % _{masse} MWCNT	42.2					

Tableau 1.12 Résultats issus de la littérature des tests d'adhésion à l'échelle micromécanique pour les microcomposites PPS / fibres de verre

3.2 Essais mécaniques

3.2.1 Flexion 3 points entre appuis rapprochés

Les essais de flexion trois points entre appuis rapprochés sont régulièrement utilisés dans la littérature pour évaluer la résistance mécanique des interfaces / interphases dans les matériaux composites. Ces essais sont réalisés sur composites unidirectionnels selon des dimensions présentées sur le **tableau 1.13** pouvant suivre plusieurs normes [167] [168]:

Norme	Longueur (L_t)	Largeur (b)	Epaisseur (h)	L / h
ASTM 2344	6h	2h	h	4
ISO 14130	10h	5h	h	5

Tableau 1.13 Géométries d'éprouvettes pour la mesure de l'ILSS selon les normes

Ces dimensions spécifiques ont pour objectif de maximiser les contraintes de cisaillement et minimiser les contraintes de traction / compression au sein du matériau lors de l'essai en fixant le rapport d'élanement de l'éprouvette (L / h). Lorsque ce rapport est important, la rupture intervient par des ruptures en traction / compression alors que lorsqu'il diminue la rupture de l'éprouvette s'effectue par cisaillement. Il existe ainsi un rapport d'élanement intermédiaire $(L / h)_{critique}$ pour lequel s'effectue la transition des modes de rupture (**cf. figure 1.64**).

La contrainte apparente de cisaillement interlaminaire, τ est donnée par la relation suivante :

$$\tau = \frac{3P}{4bh} \quad (1.20)$$

Avec P , la force maximale appliquée, b la largeur de l'éprouvette, h , l'épaisseur de l'éprouvette.

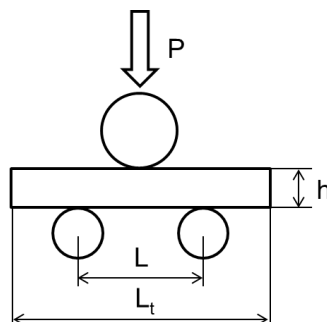


Figure 1.63 Schéma de l'essai de flexion trois points à appuis rapprochés

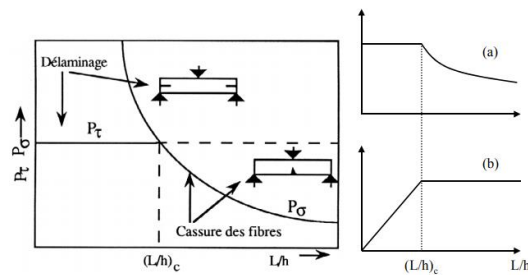


Figure 1.64 Influence du rapport d'élongement sur le mode de rupture en flexion (à gauche) Évolution des contraintes théoriques (a) en cisaillement et (b) en traction / compression dans une poutre en fonction du rapport d'élongement [169]

L'interprétation des résultats obtenus doit tenir compte de la morphologie de l'éprouvette après rupture :

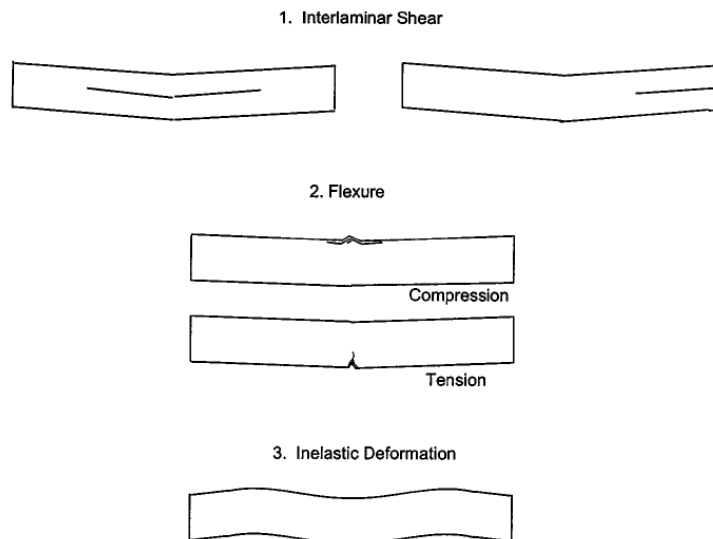


Figure 1.65 Modes de ruptures associés à la flexion trois points à appuis rapprochés [167]

D'après les normes, les résultats sont exploitables uniquement si la morphologie finale de l'éprouvette présente une rupture par cisaillement interlaminaire. En effet, il est possible selon les matériaux utilisés de ne pas observer ce type de rupture mais plutôt des ruptures par traction / compression ou encore par déformation plastique (**cf. figure 1.65**).

3.2.2 Principaux résultats issus de la littérature

Batista *et al* [170] ont évalué l'influence du taux de cristallinité sur les propriétés finales de composites PPS / fibres de carbone. Pour cela, ils ont réalisé des plaques composites par thermocompression en faisant varier la vitesse de refroidissement depuis l'état fondu : ils obtiennent des taux de cristallinité de 51, 58.5 et 62 % respectivement pour les refroidissements rapide, lent et sous air. Les mesures de module d'Young et d'ILSS encouragent l'utilisation de matériaux avec de forts taux de cristallinité puisque leurs propriétés mécaniques sont supérieures (**cf. tableau 1.14**).

Matériau	Vitesse de refroidissement	Module d'Young (GPa)	ILSS (MPa)	Xc (%)
PPS / CF	Rapide	63.8 ± 0.6	27.5 ± 2.1	51.1 ± 1.0
	Lente	67.2 ± 0.7	28.1 ± 3.3	58.5 ± 0.8
	Sous air	69.7 ± 0.9	31.4 ± 1.9	61.9 ± 1.9

Tableau 1.14 Modules d'Young et valeurs d'ILSS obtenus pour les composites PPS / fibres de carbone mis en œuvre avec différentes vitesses de refroidissement [170]

Trudel-Boucher *et al* [171] ont également évalué l'influence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques de composites PPS / CF et PPS / FV. Les auteurs ont obtenu des résultats complémentaires à ceux de Batista *et al* puisque les composites qu'ils ont évalués ne comportaient pas de taux de cristallinité différents mais uniquement des morphologies cristallines variables. Les auteurs ont évalué l'ILSS au regard de ces morphologies cristallines. Leurs résultats présentés sur la **figure 1.66** ont mis en évidence l'influence de la taille des sphérolites sur la mesure de l'ILSS : plus les tailles de sphérolites sont faibles et plus l'ILSS augmente. Dans le cas du renforcement de la matrice par des fibres de verre, cette influence est moins marquée. Il faut cependant garder à l'esprit que les tailles moyennes de sphérolites observées pour les composites PPS / FV sont bien supérieures à celles des composites PPS / CF.

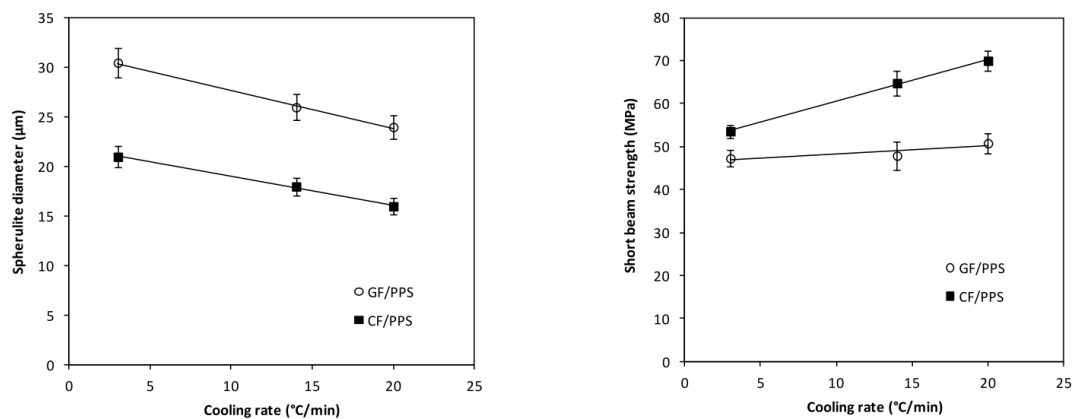


Figure 1.66 Influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure cristalline et les propriétés mécaniques (ILSS) obtenus pour des composites PPS / FV et PPS / CF [171]

Assez **peu d'articles** dans la littérature rapportent d'études à l'échelle macro sur les systèmes PPS / CF ou PPS /BF. L'évaluation de la qualité de l'interface fibre / matrice des composites PPS / CF et PPS / FV à l'échelle macroscopique indique des mécanismes similaires à ceux observés sur les tests réalisés à l'échelle micromécanique, à savoir, l'influence de l'état cristallin de la matrice (taux de cristallinité et morphologie). L'objectif de l'étude sera d'essayer de corréler les résultats micro et macro.

V Conclusion du chapitre

L'objectif visé dans ces travaux est la **compréhension** et l'**optimisation** des **interfaces / interphases** obtenues dans les matériaux **composites thermoplastiques**. Nous avons donc abordé dans ce chapitre bibliographique, les matériaux mis en jeu dans ce travail de thèse, à savoir la matrice thermoplastique **polysulfure de phénylène** et les fibres de renfort **fibres de carbone** et **fibres de basalte**. Nous avons rapporté plusieurs caractéristiques mécaniques importantes de la matrice liées à son **état semi-cristallin**. L'influence de la masse molaire sur ses propriétés mécaniques et les mélanges polymères décrits dans la littérature pour améliorer son comportement final. Nous avons par ailleurs discuté des fibres de renfort utilisées, avec les **méthodes de fabrication** et leurs influences sur les propriétés mécaniques des fibres et **physico-chimiques des surfaces** obtenues.

Les procédés de mise en forme des composites thermoplastiques à partir de mèches comélées ont été évalués en tenant compte des différentes étapes intervenant dans la fabrication : **comelage** puis mise en forme des préimprégnés à l'aide de différentes solutions. Nous avons vu que les paramètres dans ces procédés utilisés pouvaient avoir une influence très importante sur les propriétés finales des composites en modifiant la morphologie cristalline du polymère, les **taux de porosité**, la **répartition des fibres** et également les **mécanismes d'adhésion** aux interfaces.

Les études d'adhésion fibre-matrice obtenues avec nos matériaux ont été rapportées à l'échelle micromécanique avec plus particulièrement celles réalisées avec les tests de pull-out et de déchaussement de microgouttes. Les phénomènes observés à l'échelle composites semblent être également présents à **l'échelle micromécanique** avec une influence toute particulière de la morphologie cristalline sur les mesures d'**IFSS**, et une influence de différents traitements de surface ou modification de la matrice pour améliorer l'adhésion. Quelques travaux réalisés à l'échelle des composites à l'aide du test de **flexion 3 points** avec appuis rapprochés sont cités avec des influences similaires.

Il faut finalement retenir de cette étude bibliographique qu'il est très important de caractériser aussi finement que possible les matériaux utilisés pour être en mesure de comprendre les **relations structures / propriétés** obtenues sur les interfaces composites. Bien que les études présentées dans la littérature aient donné un certain nombre de **tendances et de pistes**, elles peuvent ne pas être applicables dans le cas spécifique de notre polymère et de nos fibres qui présentent des propriétés qui leur sont propres. C'est pourquoi nous allons dans le prochain chapitre caractériser l'ensemble des matériaux de l'étude avant de poursuivre dans un autre chapitre sur l'étude spécifique de l'adhésion dans nos différents systèmes. Le dernier chapitre présentera les travaux réalisés pour optimiser l'adhésion.

VI Références

- [1] J. Hale, "Boeing 787 from the Ground Up," *Aeromagazine Boeing*, no. 04, pp. 17–19, 2006.
- [2] B. Piquet, "A350XWB Special Edition," *Airbus Tech. Mag.*, no. June, p. 25, 2013.
- [3] N. Bernet, V. Michaud, P. E. Bourban, and J. A. E. Månson, "Commingled yarn composites for rapid processing of complex shapes," *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 11, pp. 1613–1626, 2001.
- [4] Johan Saba, "Matériaux Composites Organiques : les tendances et drivers des thermoplastiques," 2017. [Online]. Available: <http://www.bloomoon.eu/fr/actualites/lettres-de-veille-et-white-papers/materiaux-composites-tendances>.
- [5] P. Grenvesse, "No Title," *Bulletin de la Société de Chimie France*, no. 17, p. 599, 1897.
- [6] B. J. Tabor, E. P. Magré, and J. Boon, "The crystal structure of poly-p-phenylene sulphide," *Eur. Polym. J.*, vol. 7, no. 8, pp. 1127–1133, 1971.
- [7] M. Zinet, "Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques," *Thesis*, p. 181, 2010.
- [8] J. Edmonds, H. Hill, and J. Okla, "Production of polymers from aromatic compounds," 3,354,129, 1967.
- [9] L. Gonon, "Optimisation des propriétés mécaniques d'un composite PPS/ fibre de verre par modification des caractéristiques de la zone interfaciale. Relation structure/propriété," Université Claude Bernard Lyon 1, 1994.
- [10] Y. Iizuka, T. Iwasaki, T. Katto, and Z. Shiiki, "Process for production of high to ultra-high molecular weight linear polyarylenesulfides," 4,645,826, 1987.
- [11] G. Daccord and B. Sillion, "Alpha, Omega-Difunctionalized Poly(p-thiophenylene) Oligomers 1. Synthesis and Properties," *Polym. Bull.*, vol. 4, pp. 459–466, 1981.
- [12] F. P. Glatz and R. Mfiihaupt, "Syntheses and thermal properties of aromatic and semi-aromatic polythioetheramides containing oligo(thio-1,4-phenylene) segments," *Polym. Bull.*, vol. 31, pp. 129–136, 1993.
- [13] A. M. Díez-Pascual and M. Naffakh, "Synthesis and characterization of nitrated and aminated poly(phenylene sulfide) derivatives for advanced applications," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 3, pp. 605–614, Jan. 2012.
- [14] K. Zhang, G. Zhang, B. Liu, X. Wang, S. Long, and J. Yang, "Effect of aminated polyphenylene sulfide on the mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 98, pp. 57–63, 2014.
- [15] N. Nishihata, T. Koizumi, Y. Ichikawa, and K. a Ito, "Plane Strain Fracture Toughness of Polyphenylene Sulfide," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 3, pp. 403–408, 1998.
- [16] T. Composites, "Fortron © PPS," no. February, 2008.
- [17] F. Sacchetti, W. J. B. Grove, L. L. Warnet, and I. F. Villegas, "Effect of cooling rate on the interlaminar fracture toughness of unidirectional Carbon/PPS laminates," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 203, no. February, pp. 126–136, 2018.
- [18] A. Maffezzoli, J. M. Kenny, and L. Nicolais, "Thermal analysis of thermoplastic matrices for advanced composite materials: poly(phenylene sulphide)," *Thermochim. Acta*, vol. 199, no. C, pp. 133–146, 1992.
- [19] C. Gros, J. Tarrieu, V. Nassiet, and E. Dutarde, "A Study of Mechanisms of Poly (PhenyleneSulfide) Thermal Degradation in Air," *Adv. Mater. Res.*, vol. 112, pp. 9–17, 2010.
- [20] H. W. Hill, "Polyphenylene Sulfide : Stability and Long-Term Behavior," 1979.
- [21] L. Caramaro, "Cristallisation du polysulfure de phénylène en présence de fibres de carbone - application à des composites unidirectionnels PPS/Carbone," Université Claude Bernard, 1990.

- [22] C. M. Ma, L. -T Hsiue, W. -G Wu, and W. -L Liu, “Rheological and morphological properties of thermal-aged poly(phenylene sulfide) resin,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 6, pp. 1399–1415, 1990.
- [23] G. Montaudo, C. Puglisi, and F. Samperi, “Primary thermal degradation processes occurring in poly(phenylenesulfide) investigated by direct pyrolysis–mass spectrometry,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 32, no. 10, pp. 1807–1815, Jul. 1994.
- [24] M. Ajbani, A. Auerbach, and F. Ke, “POLYETHER ETHER KETONEAPOLYPHENYLENE SULFIDE BLEND,” US 8,168,732 B2, 2012.
- [25] H. Zou, N. Ning, R. Su, Q. Zhang, and Q. Fu, “Manipulating the phase morphology in PPS/PA66 blends using clay,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, no. 4, pp. 2238–2250, Nov. 2007.
- [26] Z. Chen, T. Li, Y. Yang, X. Liu, and R. Lv, “Mechanical and tribological properties of PA/PPS blends,” *Wear*, vol. 257, no. 7–8, pp. 696–707, 2004.
- [27] H. T. Oyama, M. Matsushita, and M. Furuta, “High performance reactive blends composed of poly(p-phenylene sulfide) and ethylene copolymers,” *Polym. J.*, vol. 43, no. 12, pp. 991–999, 2011.
- [28] M. Shibata *et al.*, “Crystallization and melting behavior of poly(p-phenylene sulfide) in blends with poly(ether sulfone),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, no. 7, pp. 1686–1692, 1999.
- [29] L. I. Minkova and P. L. Magagnini, “Non-isothermal crystallization kinetics of poly(phenylene sulfide)/Vectra-B blends,” *Polymer (Guildf)*, vol. 36, no. 10, pp. 2059–2063, 1995.
- [30] G. Gabellini, M. B. de Moraes, and R. E. S. Bretas, “Poly(p-phenylene sulphide)/liquid crystalline polymer blends. I. Miscibility and morphologic studies,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 60, no. 1, pp. 21–27, 1996.
- [31] T. G. Gopakumar, R. S. Ghadage, S. Ponrathnam, C. R. Rajan, and A. Fradet, “Poly(phenylene sulfide)/liquid crystalline polymer blends: 1. Non-isothermal crystallization kinetics,” *Polymer (Guildf)*, vol. 38, no. 9, pp. 2209–2214, Apr. 1997.
- [32] T. G. Gopakumar, S. Ponrathnama, A. Lele, C. R. Rajan, and A. Fradetb, “In situ compatibilisation of poly (phenylene sulphide)/ wholly aromatic thermotropic liquid crystalline polymer blends by reactive extrusion : morphology , thermal and mechanical properties,” vol. 40, pp. 357–364, 1999.
- [33] M.-F. Cheung and H. K. Plummer, “Tensile fracture morphology of polysulfone-poly(phenylene sulfide) blends,” *Polym. Bull.*, vol. 26, no. 3, pp. 349–356, Aug. 1991.
- [34] M. Lai and J. Liu, “Thermal and dynamic mechanical properties of PES/PPS blends,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 77, no. 3, pp. 935–945, 2004.
- [35] R. Zhang, Y. Huang, M. Min, Y. Gao, A. Lu, and Z. Lu, “Nonisothermal crystallization of polyamide 66/poly(phenylene sulfide) blends,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 107, no. 4, pp. 2600–2606, Feb. 2008.
- [36] K. Mai, S. Zhang, and H. Zeng, “Nonisothermal crystallization of poly(phenylene sulfide) in presence of molten state of crystalline polyamide 6,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, no. 13, pp. 3033–3039, 1999.
- [37] S. Horiuchi and Y. Ishii, “Poly(phenylene sulfide) and Low-Density Polyethylene Reactive Blends. Morphology, Tribology, Moldability,” *Polym. J.*, vol. 32, no. 4, p. 339347, Apr. 2000.
- [38] S. I. Lee and B. C. Chun, “Effect of EGMA content on the tensile and impact properties of poly(phenylene sulfide)/EGMA blends,” *Polymer (Guildf)*, vol. 39, no. 25, pp. 6441–6447, 1998.
- [39] B. Wade, A. S. Abhiraman, S. Wharry, and D. Sutherlin, “High-temperature, high-resolution nuclear magnetic resonance of poly (p-phenylene sulfide),” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 28, no. 8, pp. 1233–1249, 1990.
- [40] I. Shunei, M. Okamoto, and M. Yanagi, “Polyarylene sulfide resin composition,” JPS58154757A, 1982.
- [41] A. Kishimoto and H. Kobayashi, “Fiber-reinforced polyphenylene sulfide resin composite material,” JPS6375059A, 1986.

- [42] N. J. Baek and H. S. Chung, "Polyphenylene Sulfide Thermoplastic Resin Composition," WO2005/049732A1, 2005.
- [43] B. R. Lalgudi, S. A. Arsenault, and G. S. O'Brien, "Impact Modified Polyphenylene Sulfide," US 2010/0004375 A1, 2010.
- [44] Arkema, "TDS - Lotader ® AX8900," 2018.
- [45] A. Auerbach, M. Brueck, and R. Srinivasan, "Methods of Making Spunbonded Fabrics From Blends Of Polyarylene Sulfide and a Crystallinity Enhancer," US 2005/0269011 A1, 2005.
- [46] E. Fitzer, K.-H. Kochling, H. P. Boehm, and H. Marsh, "Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 67, no. 3, pp. 473–506, Jan. 1995.
- [47] S. J. Park and G. Y. Heo, "Precursors and manufacturing of carbon fibers," *Springer Ser. Mater. Sci.*, vol. 210, pp. 31–66, 2015.
- [48] D. D. Edie, N. K. Fox, B. C. Barnett, and C. C. Fain, "Melt-spun non-circular carbon fibers," *Carbon N. Y.*, vol. 24, no. 4, pp. 477–482, 1986.
- [49] V. B. Gupta and V. K. Kothari, *Manufactured Fibre Technology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997.
- [50] G. C. East, J. E. Mc Intyre, and G. C. Patel, "The dry-jet wet-spinning of an acrylic-fibre yarn," *J. Text. Inst.*, vol. 75, no. 3, pp. 196–200, 1984.
- [51] T. Usami, T. Itoh, H. Ohtani, and S. Tsuge, "Structural Study of Polyacrylonitrile Fibers During Oxidative Thermal Degradation by Pyrolysis-Gas Chromatography, Solid-State¹³C Nuclear Magnetic Resonance, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *Macromolecules*, vol. 23, no. 9, pp. 2460–2465, 1990.
- [52] T. Takahagi, I. Shimada, M. Fukuhara, K. Morita, and A. Ishitani, "XPS studies on the chemical structure of the stabilized polyacrylonitrile fiber in the carbon fiber production process," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 24, no. 11, pp. 3101–3107, Nov. 1986.
- [53] A. K. Gupta, D. K. Paliwal, and P. Bajaj, "Acrylic precursors for carbon fibers," *J. Macromol. Sci. Part C*, vol. 31, no. 1, pp. 1–89, 1991.
- [54] E. Fitzer, W. Frohs, and M. Heine, "Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres," *Carbon N. Y.*, vol. 24, no. 4, pp. 387–395, 1986.
- [55] L. Xu, T. Mase, and L. Drzal, "Improving Adhesion between Carbon Fibers and Vinyl Ester Resins," *Speautomotive.Com*, no. January, pp. 1–11, 2003.
- [56] L. T. Drzal, M. J. Rich, and P. F. Lloyd, "Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: I. The Role of Fiber Surface Treatment," *J. Adhes.*, vol. 16, no. 1, pp. 1–30, 1983.
- [57] J.-K. Kim and Y.-W. Mai, *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*. 1998.
- [58] D. W. McKee and D. Chatterji, "The catalytic behavior of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions," *Carbon N. Y.*, vol. 13, no. 5, pp. 381–390, 1975.
- [59] C. Jones, "The chemistry of carbon fibre surfaces and its effect on interfacial phenomena in fibre/epoxy composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 1–3, pp. 275–298, 1991.
- [60] W. Zhang, "Modification of carbon fiber/époxy matrix interphase in a composite material: design of a self-healing interphase by introducing thermally reversible Diels-Alder adducts," INSA, 2014.
- [61] Z. Wu, C. U. Pittman, and S. D. Gardner, "Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH," *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 5, pp. 597–605, 1995.
- [62] A. Bismarck, M. E. Kumru, J. Springer, and J. Simitzis, "Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 143, no. 1, pp. 45–55, 1999.
- [63] W. Jiang *et al.*, "Surface properties of electrochemically oxidized carbon fibers," *Carbon N. Y.*,

- vol. 37, no. 11, pp. 1797–1807, 2002.
- [64] A. Shindo, “Polyacrylonitrile (PAN)-based Carbon Fibers,” in *Comprehensive Composite Materials*, Pergamon, 2000, p. 33.
- [65] C. Jones and E. Sammann, “The effect of low power plasmas on carbon fibre surfaces,” *Carbon N. Y.*, vol. 28, no. 4, pp. 509–514, 1990.
- [66] L. Y. Yuan, S. S. Shyu, and J. Y. Lai, “Plasma surface treatments of carbon fibers. Part 2: Interfacial adhesion with poly(phenylene sulfide),” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 1, pp. 9–16, 1992.
- [67] L. Y. Yuan, S. S. Shyu, and J. Y. Lai, “Plasma surface treatments on carbon fibers. II. Mechanical property and interfacial shear strength,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2525–2534, 1991.
- [68] M. Bagheri Borooj, A. Mousavi Shoushtari, E. Nosratian Sabet, and A. Haji, “Influence of oxygen plasma treatment parameters on the properties of carbon fiber,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 21, pp. 2372–2382, 2016.
- [69] S. Feih and P. Schwartz, “Modification of the carbon fiber/matrix interface using gas plasma treatment with acetylene and oxygen,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 5, pp. 523–539, 1998.
- [70] G. J. Farrow, K. E. Atkinson, N. Fluck, and C. Jones, “Effect of low-power air plasma treatment on the mechanical properties of carbon fibres and the interfacial shear strength of carbon fibre—epoxy composites,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 23, no. 5, pp. 313–318, 1995.
- [71] N. Dilsiz, N. K. Erinc, E. Bayramli, and G. akovali, “Surface energy and mechanical properties of plasma-modified carbon fibers,” *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 6, pp. 853–858, 1995.
- [72] J. Moosburger-Will *et al.*, “Methyltrimethoxysilane plasma polymerization coating of carbon fiber surfaces,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 311, pp. 223–230, 2017.
- [73] C. Kozlowski and P. M. A. Sherwood, “X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces VIII-A comparison of type I and type II fibers and their interaction with thin resin films,” *Carbon N. Y.*, vol. 25, no. 6, pp. 751–760, 1987.
- [74] A. Kafi *et al.*, “Effect of surface functionality of PAN-based carbon fibres on the mechanical performance of carbon/epoxy composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 94, pp. 89–95, 2014.
- [75] Q. Ma, Y. Gu, M. Li, S. Wang, and Z. Zhang, “Effects of surface treating methods of high-strength carbon fibers on interfacial properties of epoxy resin matrix composite,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 379, pp. 199–205, Aug. 2016.
- [76] Shiqiang Deng, Lin Ye, and Y.-W. Mai, “Measurement of interfacial shear strength of carbon fibre/epoxy composites using a single fibre pull-out test,” *Adv. Compos. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 169–182, 1998.
- [77] E. Mäder, K. Grundke, H. Jacobasch, and G. Wachinger, “Surface, interphase and composite property relations in Fibre-Reinforced Polymers,” *Composites*, vol. 25, no. 7, pp. 739–744, 1994.
- [78] H. J. Jacobasch, K. Grundke, P. Uhlmann, F. Simon, and E. Mäder, “Comparison of surface-chemical methods for characterizing carbon fiber-epoxy resin composites,” *Compos. Interfaces*, vol. 3, no. 4, pp. 293–320, 1995.
- [79] J. F. Gérard, P. Perret, and B. Chabert, “Study of Carbon/Epoxy Interface (or Interphase): Effect of Surface Treatment of Carbon Fibers on the Dynamic Mechanical Behavior of Carbon/Epoxy Unidirectional Composites,” in *Controlled Interphases in Composite Materials*, 1990, pp. 449–456.
- [80] T. Benethuilere, “Phenomenes Physico-Chimiques Aux Interfaces Fibre/Matrice Dans Des Composites Smc Structuraux : Du Mouillage a L’Adhesion,” Université de Lyon, 2016.
- [81] A. Boudet, B. Chabert, and B. Hilaire, “Microbond Test : Influence of Thermal Stability of Sizing,” *Sci. Eng. Compos. Mater.*, vol. 4, pp. 179–184, 1995.
- [82] W. B. Liu *et al.*, “Properties of carbon fiber sized with poly(phthalazinone ether ketone) resin,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, no. 6, pp. 3702–3709, Jun. 2013.
- [83] I. Giraud, “Elaboration d’ensimages thermoplastiques thermostables : Influence sur le

- comportement mécanique des composites PEEK / Fibres de carbone,” Université Toulouse III, 2011.
- [84] H. Yuan, S. Zhang, and C. Lu, “Surface modification of carbon fibers by a polyether sulfone emulsion sizing for increased interfacial adhesion with polyether sulfone,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 317, pp. 737–744, 2014.
- [85] Michelman, “Michelman Fiber Sizing,” in *IACMI Winter Meeting*, 2019.
- [86] B. Brueck *et al.*, “Surface characterization of carbon fibers by atomic force microscopy: Roughness quantification by power spectral density,” *Key Eng. Mater.*, vol. 742 KEM, pp. 447–456, 2017.
- [87] P. Dhé, “Filament composed of basalt,” 1921.
- [88] B. Wei, H. Cao, and S. Song, “Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment,” *Mater. Des.*, vol. 31, no. 9, pp. 4244–4250, 2010.
- [89] Z. Chen and Y. Huang, “Mechanical and interfacial properties of bare basalt fiber,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 20, pp. 2175–2187, 2016.
- [90] T. Förster, E. Mäder, D. A. Jesson, and J. F. Watts, “Surface Analyses of Basalt Fibres : Tailoring the Interphase of ‘ Green ’ Fibre Reinforced Composites,” *19th Int. Conf. Compos. Mater. (ICCM 19)*, pp. 1–8, 2013.
- [91] K. Singha, “A Short Review on Basalt Fiber,” *Int. J. Text. Sci.*, vol. 1, no. 4, pp. 19–28, 2012.
- [92] J. M. Park, W. G. Shin, and D. J. Yoon, “A study of interfacial aspects of epoxy-based composites reinforced with dual basalt and SiC fibres by means of the fragmentation and acoustic emission techniques,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 59, no. 3, pp. 355–370, 1999.
- [93] F. N. Rabinovich, V. N. Zueva, and L. V. Makeeva, “Stability of basalt fibers in a medium of hydrating cement,” *Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika)*, vol. 58, no. 11–12, pp. 431–434, 2001.
- [94] T. Deák and T. Czigány, “Chemical Composition and Mechanical Properties of Basalt and Glass Fibers: A Comparison,” *Text. Res. J.*, vol. 79, no. 7, pp. 645–651, 2009.
- [95] Y. Gabet, “Etude et optimisation des interfaces fibre-matrice polymère de composites structuraux à base thermoplastique,” 2018.
- [96] ISOMATEX S.A., “Technologie de fabrication des fibres de basalte,” 2009. [Online]. Available: <https://www.isomatex.com/fr/page/caracteristiques-techniques.html>.
- [97] V. Fiore, T. Scalici, G. Di Bella, and A. Valenza, “A review on basalt fibre and its composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 74, pp. 74–94, 2015.
- [98] A. Bergeret and P. Krawczak, “Liaison renfort / matrice- Définition et caractérisation,” *Tecnniques de l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, pp. 1–25, 2012.
- [99] R. L. Gorowara, W. E. Kosik, S. H. McKnight, and R. L. McCullough, “Molecular characterization of glass fiber surface coatings for thermosetting polymer matrix/glass fiber composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 3–4, pp. 323–329, 2001.
- [100] P. Zinck, M. F. Pays, R. Rezakhanlou, and J. F. Gerard, “Mechanical characterisation of glass fibres as an indirect analysis of the effect of surface treatment,” *J. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 9, pp. 2121–2133, 1999.
- [101] P. Zinck, E. Mader, and J. F. Gerard, “Role of silane coupling agent and polymeric film former for tailoring glass fiber sizings,” *J. Mater. Sci.*, vol. 36, pp. 5245–5252, 2001.
- [102] E. Mäder, E. Moos, and J. Karger-Kocsis, “Role of film formers in glass fibre reinforced polypropylene - new insights and relation to mechanical properties,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 5, pp. 631–639, 2001.
- [103] K. L. Kuzmin, I. A. Timoshkin, S. I. Gutnikov, E. S. Zhukovskaya, Y. V. Lipatov, and B. I. Lazoryak, “Effect of silane/nano-silica on the mechanical properties of basalt fiber reinforced epoxy composites,” *Compos. Interfaces*, vol. 24, no. 1, pp. 13–34, 2017.

- [104] T. Deák, T. Czigány, P. Tamás, and C. Németh, "Enhancement of interfacial properties of basalt fiber reinforced nylon 6 matrix composites with silane coupling agents," *Express Polym. Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 590–598, 2010.
- [105] D. Xing, X. Y. Xi, and P. C. Ma, "Factors governing the tensile strength of basalt fibre," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 119, no. January, pp. 127–133, 2019.
- [106] F. Boutenel, G. Dusserre, T. Cutard, F. Boutenel, G. Dusserre, and T. Cutard, "Influence du désensimage par traitement thermique sur les propriétés mécaniques de fibres de basalte," in *JNC21*, 2019.
- [107] J. Wang, S. Zhou, J. Huang, G. Zhao, and Y. Liu, "Interfacial modification of basalt fiber filling composites with graphene oxide and polydopamine for enhanced mechanical and tribological properties," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 22, pp. 12222–12231, 2018.
- [108] M. C. Seghini *et al.*, "Engineering the interfacial adhesion in basalt/epoxy composites by plasma polymerization," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 122, no. March, pp. 67–76, 2019.
- [109] T. Förster, G. Heinrich, C. Scheffler, S. Hempel, E. Mäder, and V. Mechtcherine, "Aging of alkali-resistant glass and basalt fibers in alkaline solutions: Evaluation of the failure stress by Weibull distribution function," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 52–54, pp. 2588–2595, 2009.
- [110] Usine Nouvelle, "Materiaux : Les thermoplastiques renforcent la gamme des composites," 2616, 1997. [Online]. Available: <https://www.usinenouvelle.com/article/materiaux-les-thermoplastiques-renforcent-la-gamme-des-composites.N84812>. [Accessed: 16-May-2019].
- [111] "Concordia." [Online]. Available: <http://www.concordiafibers.com>. [Accessed: 16-May-2019].
- [112] "Comfil." [Online]. Available: <https://www.comfil.biz/>. [Accessed: 16-May-2019].
- [113] "Depestele." [Online]. Available: <https://www.groupepestele.com/>. [Accessed: 16-May-2019].
- [114] M. M. B. Hasan, E. Staiger, M. Ashir, and C. Cherif, "Development of carbon fibre/polyamide 6,6 commingled hybrid yarn for textile-reinforced thermoplastic composites," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 28, no. 12, pp. 1708–1724, 2015.
- [115] R. Alagirusamy and V. Ogale, "Development and characterization of GF/PET, GF/nylon, and GF/PP commingled yarns for thermoplastic composites," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 18, no. 3, pp. 269–285, 2005.
- [116] J.-E. Rocher, "Caractérisation expérimentale et modélisation à l'échelle mésoscopique du comportement de tissus 3D de mèches coméelées," Université d'Orléans, 2014.
- [117] J. Schäfer, O. Stolyarov, R. Ali, C. Greb, G. Seide, and T. Gries, "Process–structure relationship of carbon/ polyphenylene sulfide commingled hybrid yarns used for thermoplastic composites," *J. Ind. Text.*, vol. 45, no. 6, pp. 1661–1673, May 2016.
- [118] S. H. Chiu, J. Y. Chen, and J. H. Lee, "Fiber Recognition and Distribution Analysis of PET/Rayon Composite Yarn Cross Sections Using Image Processing Techniques," *Text. Res. J.*, vol. 69, no. 6, pp. 417–422, 1999.
- [119] N. Svensson, R. Shishoo, and M. Gilchrist, "Manufacturing of Thermoplastic Composites from Commingled Yarns-A Review," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 22–56, Jan. 1998.
- [120] E. Mäder, C. Rothe, and S. L. Gao, "Commingled yarns of surface nanostructured glass and polypropylene filaments for effective composite properties," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 19, pp. 8062–8070, 2007.
- [121] N. Wiegand, E. Mäder, and S. C. Bondy, "Commingled Yarn Spinning for Thermoplastic/Glass Fiber Composites," *Fibers*, vol. 5, no. 3, p. 26, Jul. 2017.
- [122] A. R. Torun, "Advanced manufacturing technology for 3D profiled woven preforms," Technischen Universität Dresden, 2011.
- [123] C. Gégauff, "Strength and elasticity of cotton threads," *Bull. des sociétés Ind.*, 1907.
- [124] J. E. Rocher, S. Allaoui, G. Hivet, J. Gillibert, and E. Blond, "Experimental characterization and modeling of GF/PP commingled yarns tensile behavior," *J. Compos. Mater.*, vol. 49, no. 21, pp.

- 2609–2624, 2015.
- [125] B. Madsen, P. Hoffmeyer, A. B. Thomsen, and H. Lilholt, "Hemp yarn reinforced composites - I. Yarn characteristics," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 10, pp. 2194–2203, 2007.
- [126] Y. Rao and R. J. Farris, "Modeling and experimental study of the influence of twist on the mechanical properties of high-performance fiber yarns," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 9, pp. 1938–1949, 2000.
- [127] L. Ye, A. Beehag, and K. Friedrich, "Mesostructural aspects of interlaminar fracture in thermoplastic composites: Is crystallinity a key?," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 2, pp. 167–173, 1995.
- [128] J. C. H. Wong, J. M. Blanco, and P. Ermanni, "Filament winding of aramid/PA6 commingled yarns with in situ consolidation," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 31, no. 4, pp. 465–482, 2018.
- [129] F. Lapointe and L. Laberge Lebel, "Fiber damage and impregnation during multi-die vacuum assisted pultrusion of carbon/PEEK hybrid yarns," *Polym. Compos.*, vol. 40, no. S2, pp. E1015–E1028, 2019.
- [130] P. E. Bourban, N. Bernet, J. E. Zanetto, and J. A. E. Månson, "Material phenomena controlling rapid processing of thermoplastic composites," *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 8, pp. 1045–1057, 2001.
- [131] L. Ye, K. Friedrich, J. Kästel, and Y. W. Mai, "Consolidation of unidirectional CF/PEEK composites from commingled yarn prepreg," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 54, no. 4, pp. 349–358, 1995.
- [132] J. Patou, R. Bonnaire, E. De Luycker, and G. Bernhart, "Influence of consolidation process on voids and mechanical properties of powdered and commingled carbon/PPS laminates," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 117, no. May 2018, pp. 260–275, 2019.
- [133] U. I. Thomann and P. Ermanni, "The influence of yarn structure and processing conditions on the laminate quality of stamp-formed carbon and thermoplastic polymer fiber commingled yarns," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 17, no. 3, pp. 259–283, 2004.
- [134] J. Patou, "Élaboration de pièces composites complexes par consolidation autoclave à partir de préformes textiles thermoplastiques renforcées fibres de carbone," Université de Toulouse, 2018.
- [135] J. Deporter and D. G. Baird, "The effects of thermal history on the structure/property relationship in polyphenylenesulfide/carbon fiber composites," *Polym. Compos.*, vol. 14, no. 3, pp. 201–213, 1993.
- [136] G. O. Shonaike, H. Hamada, Z. Maekawa, M. Matsuda, T. Yuba, and T. Matsuo, "The influence of cooling conditions on the mechanical properties of commingled yarn composites," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 9, no. 1, pp. 76–89, 1996.
- [137] D. Lariviere, P. Krawczak, C. Tiberi, and P. Lucas, "Interfacial properties in commingled yarn thermoplastic composites. Part I: Characterization of the fiber/matrix adhesion," *Polym. Compos.*, vol. 25, no. 6, pp. 577–588, 2004.
- [138] F. Dubouloz-Monnet, P. Mélé, and N. D. Albérola, "Multiscale morphological analysis of commingled PP/unidirectional glass fiber composites: Experiment and theory," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, no. 3, pp. 1038–1050, 2005.
- [139] J. W. McBain and D. G. Hopkins, "On Adhesives and Adhesive Action," *J. Phys. Chem.*, vol. 29, no. 2, pp. 188–204, 1924.
- [140] A. H. Monternot H., Benazet D., "Guide du collage du CETIM," 1978.
- [141] M. Aufray, "Fascicule : Adhésion et Adhérence des Matériaux Chapitre 1 Introduction," *Cours*, 2009.
- [142] R. J. Good, "Spreading pressure and contact angle," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 52, no. 2, pp. 308–313, 1975.
- [143] D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," *J. Appl.*

- Polym. Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 1741–1747, 1969.
- [144] S. Wu, "Calculation of interfacial tension in polymer systems," *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 34, no. 1, pp. 19–30, Mar. 2007.
- [145] P. J. Herrera-Franco and L. T. Drzal, "Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites," *Composites*, vol. 23, no. 1, pp. 2–27, 1992.
- [146] L. Ye, T. Scheuring, and K. Friedrich, "Matrix morphology and fibre pull-out strength of T700/PPS and T700/PET thermoplastic composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 4761–4769, 1995.
- [147] E. Schulz, G. Kalinka, and W. Auersch, "Effect of transcrystallization in carbon fiber reinforced poly(p-phenylene sulfide) composites on the interfacial shear strength investigated with the single fiber pull-out test," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 35, no. 3, pp. 527–546, 1996.
- [148] B. S. Hsiao and E. J. H. Chen, "Transcrystalline Interphase in Advanced Polymer Composites," in *Controlled Interphases in Composite Materials*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1990, pp. 613–622.
- [149] T. Ramanathan, E. Schulz, and K. Subramanian, "Determination of micro-hardness and elastic modulus in the transcrystalline zone of carbon fibre/PPS composites using a knife edge indentor," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 1, pp. 1–7, 2005.
- [150] A. Kelly and W. R. Tyson, "Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 13, no. 6, pp. 329–350, Dec. 1965.
- [151] H. Kobayashi, E. Hayakawa, T. Kikutani, and A. Takaku, "Effect of quenching and annealing on fiber pull-out from crystalline polymer matrices," *Adv. Compos. Mater.*, vol. 1, no. 2, pp. 155–168, Jan. 1991.
- [152] S. Meretz, W. Auersch, C. Marotzke, and E. Schulz, "Investigation of morphology-dependent fracture behaviour with the single-fibre pull-out test," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 48, pp. 285–290, 1993.
- [153] L. Gonon, A. Momtaz, D. Van Hoyweghen, B. Chabert, J. F. Gérard, and R. Gaertner, "Physico-Chemical and micromechanical analysis of the interface in a poly(phenylene sulfide)/glass fiber composite—a microbond study," *Polym. Compos.*, vol. 17, no. 2, pp. 265–274, 1996.
- [154] L. Gonon, B. Chabert, A. Bernard, D. Van Hoyweghen, and J. F. Gerard, "New coupling agents as adhesion promoters at the poly(phenylene sulfide)/glass interface-studies with micro and macro composites," *J. Adhes.*, vol. 61, no. 1–4, pp. 271–292, 1997.
- [155] T. Ramanathan, A. Bismarck, E. Schulz, and K. Subramanian, "The use of a single-fibre pull-out test to investigate the influence of acidic and basic surface groups on carbon fibres on the adhesion to poly(phenylene sulfide) and matrix-morphology-dependent fracture behaviour," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 12, pp. 1703–1710, 2001.
- [156] A. Beehag and L. Ye, "Fibre matrix adhesion in thermoplastic composites Is transcrystallinity a key ?," *Composites Processing and Microstructure*. pp. 723–730, 1997.
- [157] E. Mäder and E. Pisanova, "Interfacial design in fiber reinforced polymers," *Macromol. Symp.*, vol. 163, no. 1, pp. 189–212, Jan. 2001.
- [158] B. Liu, X. Wang, S. Long, and J. Yang, "Interfacial micromechanics of carbon fiber-reinforced polyphenylene sulfide composites," *Compos. Interfaces*, vol. 21, no. 4, pp. 359–369, 2014.
- [159] D. Xu, B. Liu, G. Zhang, S. Long, X. Wang, and J. Yang, "Effect of air plasma treatment on interfacial shear strength of carbon fiber-reinforced polyphenylene sulfide," *High Perform. Polym.*, vol. 28, no. 4, pp. 411–424, 2016.
- [160] H. hao Ren *et al.*, "Effect of carboxylic polyphenylene sulfide on the micromechanical properties of polyphenylene sulfide/carbon fiber composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 146, pp. 65–72, Jul. 2017.
- [161] B. Liu, Z. Liu, X. Wang, G. Zhang, S. Long, and J. Yang, "Interfacial shear strength of carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide measured by the microbond test," *Polym. Test.*, vol. 32, no. 4, pp. 724–730, 2013.
- [162] X. Gao, R. Wang, and A. Zhang, "Synthesis of Poly(ether ether ketone)s containing tertiary

- amine," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 17, pp. 3647–3651, 2007.
- [163] J. Xu, D. Xu, X. Wang, S. Long, and J. Yang, "Improved interfacial shear strength of carbon fiber/polyphenylene sulfide composites by graphene," *High Perform. Polym.*, vol. 29, no. 8, pp. 913–921, 2017.
- [164] X. Wang *et al.*, "Effects of thermal residual stress on interfacial properties of polyphenylene sulphide/carbon fibre (PPS/CF) composite by microbond test," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 334–343, Jan. 2016.
- [165] H. H. Ren *et al.*, "Effect of polyphenylene sulfide containing amino unit on thermal and mechanical properties of polyphenylene sulfide/glass fiber composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 6, pp. 1–10, 2018.
- [166] T. Zhang, J. Chen, K. Wang, and Y. Zhao, "Improved interlaminar crack resistance of glass fiber/poly (phenylene sulfide) thermoplastic composites modified with multiwalled carbon nanotubes," *Polym. Compos.*, no. March, pp. 1–10, 2019.
- [167] A.-A. S. ASTM, "ASTM D2344/D2344M: Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates," *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. 3, no. 2, pp. 136–140, 2003.
- [168] CEN, "EN ISO 14130 : Fiber-reinforced plastic composites Determination of interlaminar shear strength," *Int. Stand.*, no. 1108, 1997.
- [169] M. Rosensaft and G. Marom, "Evaluation of Bending Test Methods for Composite Materials," *J. Compos. Technol. Res.*, vol. 7, no. 1, p. 12, 1985.
- [170] N. L. Batista, P. Olivier, G. Bernhart, M. C. Rezende, and E. C. Botelho, "Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates," *Mater. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 195–201, 2016.
- [171] D. Trudel-Boucher, A. L. Esquirol, and M. N. Bureau, "Influence of cooling rates on microstructure and mechanical performance of continuous fiber reinforced PPS composites," *Int. SAMPE Tech. Conf.*, 2012.

Chapitre 2 – Caractérisation des matériaux de l'étude

I	<u>INTRODUCTION</u>	<u>109</u>
II	<u>CARACTÉRISATION DES FIBRES DE RENFORT</u>	<u>110</u>
1	LES FIBRES DE RENFORT ÉTUDIÉES	110
	1.1 FIBRES DE CARBONE.....	110
	1.2 FIBRES DE BASALTE.....	110
2	CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES FIBRES DE RENFORT	111
	2.1 MÉCANIQUE DES MATÉRIAUX FRAGILES.....	111
	2.1.1 Statistique de Weibull.....	111
	2.1.2 Population bimodale.....	112
	2.1.3 Influence des paramètres de Weibull	113
	2.2 TRACTION SUR FIBRE UNITAIRE.....	114
	2.2.1 Fibres de carbone	115
	2.2.2 Fibres de basalte.....	121
3	CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES FIBRES DE RENFORT	127
	3.1 FIBRES DE CARBONE.....	127
	3.1.1 Observation de la surface des fibres	127
	3.1.2 Étude de la composition chimique de surface	128
	3.1.3 Évaluation de la quantité d'ensimage	131
	3.1.4 Étude de l'ensimage.....	132
	3.1.5 Conclusions sur l'analyse physico-chimique des fibres	137
	3.2 FIBRES DE BASALTE.....	138
	3.2.1 Analyse élémentaire par spectrométrie d'émission atomique	138
	3.2.2 Observations de la surface des fibres	139
	3.2.3 Étude de la composition chimique en surface	140
	3.2.4 Évaluation de la quantité d'ensimage	144
	3.2.5 Étude des ensimages.....	147
	3.2.6 Conclusions sur l'analyse physico-chimique des fibres	150
4	ÉNERGIES DE SURFACE DES FIBRES DE RENFORT	152
	4.1 DIFFÉRENTES MÉTHODES DE MESURE UTILISÉES	152
	4.1.1 Analyse par tensiométrie.....	152
	4.1.2 Analyse par chromatographie inverse phase gazeuse	153
	4.2 ÉNERGIES DE SURFACE DES FIBRES DE CARBONE.....	156

4.2.1	Résultats obtenus par tensiométrie	156
4.2.2	Résultats obtenus par chromatographie gazeuse en phase inverse.....	158
4.3	ÉNERGIES DE SURFACE DES FIBRES DE BASALTE.....	160
III	<u>CARACTÉRISATION DES FIBRES PPS</u>	<u>162</u>
1	LES FIBRES DE PPS ÉTUDIÉES	162
1.1	RÉFÉRENCES.....	162
1.2	IDENTIFICATION DU GRADE DE PPS.....	162
2	CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES FIBRES PPS.....	164
2.1	ESSAIS DE TRACTION SUR FIBRE UNITAIRE	164
3	CARACTÉRISATIONS THERMIQUES DES POLYMÈRES	165
3.1	ANALYSE CALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE	165
3.1.1	Caractérisation thermique des références PPS.....	165
3.1.2	Étude de l'histoire thermique	166
3.1.3	Application du modèle d'Ozawa	168
3.1.4	Application du modèle d'Avrami	172
3.2	DÉGRADATION THERMIQUE.....	175
3.2.1	Évaluation de la dégradation à l'état fondu.....	175
3.2.2	Évaluation de la stabilité thermique du PPS	176
4	ENERGIE DE SURFACE DU PPS.....	177
4.1	MÉTHODE DE LA GOUTTE POSÉE.....	177
4.2	ENERGIE DE SURFACE DU PPS	177
IV	<u>CARACTÉRISATION DES MÈCHES HYBRIDES.....</u>	<u>178</u>
1	MÈCHES RETORDUES PPS / FIBRES DE CARBONE.....	178
1.1	RÉFÉRENCES.....	178
1.2	ÉVALUATION DE L'ENDOMMAGEMENT DES FIBRES.....	178
1.2.1	Fibres de carbone CFE	179
1.2.2	Fibres de carbone CFnE	180
1.3	CONCLUSION	181
2	MÈCHES COMÉLÉES ET RETORDUES PPS / FIBRES DE BASALTE.....	182
2.1	RÉFÉRENCES.....	182
2.2	OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE OPTIQUE	182
2.3	ÉVALUATION DE L'ENDOMMAGEMENT DES FIBRES.....	183
2.3.1	Échelle des filaments	183
2.3.2	Traction sur les mèches comélées	186
2.4	CONCLUSION	189
V	<u>CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX COMPOSITES.....</u>	<u>190</u>

1	COMPOSITES PPS / FIBRES DE CARBONE	190
1.1	RÉFÉRENCES.....	190
1.2	OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE OPTIQUE	191
1.3	DÉTERMINATION DES TAUX DE POROSITÉ	191
1.4	COMPORTEMENT MÉCANIQUE PAR FLEXION 3 POINTS.....	192
1.5	CONCLUSION	192
2	COMPOSITES PPS / FIBRES DE BASALTE.....	193
2.1	RÉFÉRENCES.....	193
2.2	OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE OPTIQUE	193
2.3	DÉTERMINATION DES TAUX DE POROSITÉ	195
2.4	COMPORTEMENT MÉCANIQUE PAR FLEXION 3 POINTS.....	196
2.5	CONCLUSION	197
<u>VI</u>	<u>CONCLUSION DU CHAPITRE.....</u>	<u>198</u>
<u>VII</u>	<u>RÉFÉRENCES</u>	<u>201</u>

I Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'**évaluer les points clés du processus de fabrication** de matériaux composites thermoplastiques à partir de mèches coméelées. Les informations dégagées dans cette étude permettront de déterminer les paramètres sur lesquels jouer pour **optimiser les propriétés finales** de ces matériaux.

La démarche adoptée consiste à évaluer les matériaux utilisés **en amont du procédé de comélage**. Ainsi, les **fibres de renfort** sélectionnées dans cette étude seront caractérisées en termes de propriétés mécaniques, thermiques et physico-chimiques. Les **fibres de polymère** issues du projet seront également à l'étude : le **grade industriel** de ce polymère sera identifié puis ses **propriétés thermiques** et **mécaniques** seront analysées. Ces caractérisations constitueront une base de données importante des matériaux préalablement au procédé de fabrication.

Les propriétés mécaniques et les structures des **mèches coméelées** réalisées dans le projet à partir de ces matériaux seront caractérisées. Nous verrons qu'il est possible **d'établir un lien** entre leurs propriétés (**morphologies, propriétés mécaniques**) et celles des fibres sélectionnées en amont du procédé de comélage.

Cette étude sera complétée par la caractérisation mécanique des **composites unidirectionnels** réalisés à partir de ces mèches coméelées développées dans le projet. Nous verrons qu'il sera possible de relier leurs propriétés à la fois au choix des matériaux, au procédé de comélage et à leur mise en œuvre par **thermocompression**.

II Caractérisation des fibres de renfort

1 Les fibres de renfort étudiées

1.1 Fibres de carbone

Les fibres de carbone étudiées dans ce projet sont fabriquées par la société Mitsubishi Rayon Carbon Fiber and Composites. Il s'agit des références commerciales Grafil 34-700 12K en version ensimée époxy (**CFE**) et non ensimée (**CFnE**). Ces fibres appartiennent à la catégorie haute résistance puisque leur module d'Young est situé entre 200 et 300 GPa. Une autre fibre de carbone est à disposition ; la référence AS4 produite par la société HEXCEL qui a la particularité de ne pas être ensimée et de ne pas avoir subi de traitement de surface après l'étape de carbonisation (**CF**). Ces fibres ont des propriétés mécaniques équivalentes à la référence Grafil 34-700. L'ensemble des références est présenté dans le **tableau 2.1**.

	Référence	Diamètre	Tex	Résistance mécanique	Module d'Young	Taux de déformation	Ensimage
Grafil	CFE	7 µm	800	4830 MPa	234 GPa	2.0 %	Époxy
	CFnE						-
AS4	CF	7 µm	-	4447 – 4723 MPa	231 GPa	1.7 – 1.8 %	-

Tableau 2.1 Propriétés mécaniques des fibres de carbone utilisées [1] [2]

1.2 Fibres de basalte

Les fibres de basalte sont produites par la société ISOMATEX, les mèches comportent 408 filaments pour des densités linéiques allant de 69 à 75 tex (g / km). Les deux références de fibre de basalte utilisées dans le cadre de l'étude possèdent des ensimages différents. La dénomination IS59 correspond à un ensimage pour matrices thermoplastiques de type polyamide et l'ensimage IS74 est compatible avec les matrices thermodurcissables comportant le prépolymère époxy. Leurs propriétés sont présentées sur le **tableau 2.2**.

	Référence	Diamètre	Tex	Résistance mécanique	Module d'Young	Taux de déformation	Ensimage
Filava	BIS59	9.1 µm	69	1580-2000	90-100	2.10 %	IS59 (PA)
	BIS74	9.5 µm	75	MPa	GPa		IS74 (Époxy)

Tableau 2.2 Propriétés mécaniques des fibres ISOMATEX [3]

2 Caractérisation mécanique des fibres de renfort

2.1 Mécanique des matériaux fragiles

2.1.1 Statistique de Weibull

Le comportement en traction des fibres de carbone et de basalte est linéaire élastique. Il s'agit d'une rupture de type fragile conditionnée par la présence de défauts en surface et / ou en volume. Les propriétés mécaniques des fibres sont donc fonction du volume sollicité. Ce phénomène avait été observé vers la fin du XV^{ème} siècle par Léonard de Vinci puis conceptualisé deux siècles plus tard par Edmé Mariotte à travers la théorie du maillon faible : plus la chaîne est longue et plus la probabilité de rencontrer un maillon faible est importante. En 1939, le statisticien Waloddi Weibull a décrit ce concept en formulant la probabilité de rupture suivante [4] :

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left(-L\left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (2.1)$$

Avec P la probabilité de rupture cumulée, L la longueur sollicitée, σ la contrainte à rupture, σ_u le paramètre de seuil, σ_0 le paramètre d'échelle et m le paramètre de forme de la statistique de Weibull. Cette expression suggère les hypothèses suivantes [5] :

- La rupture est liée à une seule population de défauts
- La force considérée indépendante du temps
- Les contraintes de compression n'exercent pas d'influence sur la rupture

Le paramètre σ_u est généralement utilisé pour ajuster la modélisation théorique par rapport aux résultats expérimentaux. Son utilisation peut masquer le caractère bimodal d'une distribution et être dénuée de sens physique [6]. Le fait de lui attribuer une valeur nulle n'a que très peu d'incidence sur les paramètres et simplifie l'obtention des paramètres de Weibull. On obtient alors la relation suivante :

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left(-L\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (2.2)$$

La densité de probabilité associée à la statistique de Weibull est donnée par :

$$p(\sigma) = L\left(\frac{m}{\sigma_0}\right)\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{m-1} \exp\left(-L\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (2.3)$$

Afin de déterminer les valeurs de probabilité associées aux valeurs de contrainte, il est nécessaire d'utiliser un estimateur. Il indique la probabilité de rupture de l'*i*ème échantillon d'une série incluant N échantillons $P_i(\sigma_i)$. Il existe une multitude d'estimateurs possibles. D'après les travaux de Asloun *et al* [5], leur influence reste minime lorsque le nombre d'échantillons testé est supérieur à la vingtaine. Dans cette étude, l'estimateur suivant est utilisé :

$$P_i(\sigma_i) = \frac{i - 0.5}{N} \quad (2.4)$$

Il est alors possible d'obtenir les paramètres de la statistique de Weibull en traçant la régression linéaire :

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right] = m \ln \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) + \ln(L) \quad (2.5)$$

Avec :

$$m = a \quad (2.6)$$

$$\sigma_0 = \exp \left(\frac{\ln L - b}{a} \right) \quad (2.7)$$

Asloun *et al* ont proposé de calculer la contrainte moyenne telle que [5] :

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_0}{L_0^{1/m}} \Gamma \left(\frac{m+1}{m} \right) \quad (2.8)$$

En traçant le logarithme de l'expression ci-dessus, il est possible d'obtenir une relation associant la contrainte à rupture moyenne et la longueur de l'échantillon :

$$\ln(\bar{\sigma}) = -\frac{1}{m} \ln(L) + \ln \left[\sigma_0 \Gamma \left(\frac{m+1}{m} \right) \right] \quad (2.9)$$

2.1.2 Population bimodale

Une limite du modèle de Weibull est que la probabilité de rupture ne repose que sur un seul type de défauts. Or il est possible d'observer expérimentalement la présence de plusieurs défauts dans une même population de fibres et ceci est mis en évidence par le tracé de $\ln[-\ln(1-P)] = f(\ln(\sigma))$. La modélisation des résultats par la relation (2.2) n'est pas satisfaisante car $\ln[-\ln(1-P)]$ ne varie plus de manière linéaire avec $\ln(\sigma)$. Un ou plusieurs changements de pente sont observés sur le graphique et suggèrent le passage d'une population de défaut à l'autre. Pour cette raison, la relation de Weibull a été adaptée par Beetz en 1982 [7]. Il a proposé la fonction de distribution bimodale suivante :

$$P(\sigma) = 1 - p \exp\left(-L\left(\frac{\sigma}{\sigma_{01}}\right)^{m1}\right) - (1-p) \exp\left(-L\left(\frac{\sigma}{\sigma_{02}}\right)^{m2}\right) \quad (2.10)$$

Ce type de distribution a été mise en évidence dans les travaux de Zinck *et al* [8] sur l'analyse statistique des contraintes à rupture en traction de fibres de verre. Les auteurs ont identifié des défauts sévères, à l'origine d'environ 10 % des ruptures, ainsi que des défauts plus communs représentant la majorité des ruptures. Ce modèle peut s'avérer utile dans le cas des fibres de basalte car ces fibres ne partagent pas seulement une composition chimique proche de celles des fibres de verre mais également un mode de fabrication similaire (filage de la roche à l'état fondu) qui peuvent être à l'origine de plusieurs types de défauts.

2.1.3 Influence des paramètres de Weibull

Que ce soit pour une population bimodale ou simple, les paramètres identifiés sont les paramètres d'échelle σ_0 et de forme m qui décrivent une densité de probabilité de rupture. Zinck *et al* [6] ont représenté l'influence des paramètres sur ces densités de probabilité : le module de Weibull est représentatif de l'homogénéité de la distribution et de sa symétrie. Plus sa valeur est importante et plus la distribution des contraintes est étroite. Le paramètre d'échelle influence la valeur de contrainte moyenne de la distribution. La **figure 2.1** représente plusieurs densités de probabilité de rupture tracées avec différentes valeurs de σ_0 (noté s) et m .

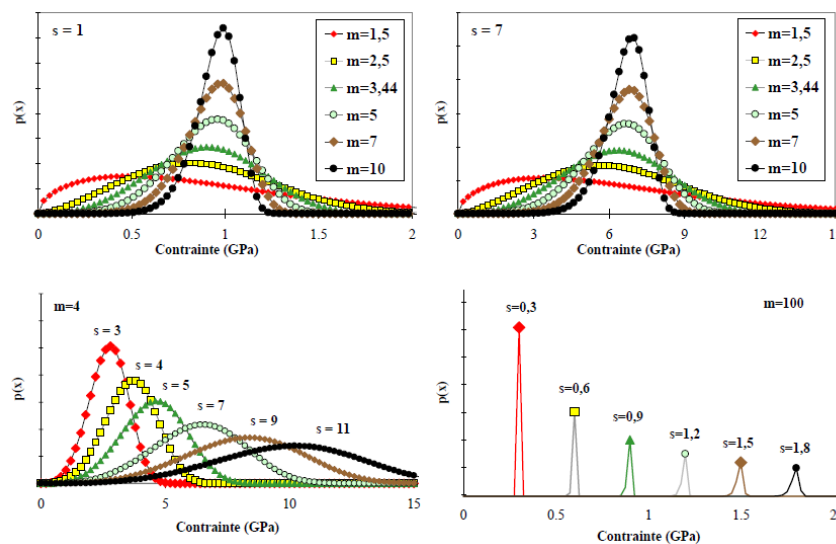


Figure 2.1 Influence du paramètre d'échelle m et du paramètre de forme s sur la densité de probabilité [6]

2.2 Traction sur fibre unitaire

Pour établir les analyses statistiques présentées dans la partie précédente, les caractérisations mécaniques des fibres de renfort ont été réalisées à l'aide d'une machine de traction (Textechno, FAVIMAT+). Elle dispose d'une cellule de force de 2.1 N et d'un module vibratoire pour la mesure de densité linéaire. Le dispositif utilisé est présenté sur la **figure 2.2**. Les mesures de densité linéaire sont effectuées selon la norme ASTM D1577 à partir de la fréquence de résonance d'une fibre en pré-tension. Elles sont obtenues à l'aide de la loi de Mersenne :

$$f = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{F}{\mu}} \quad (2.11)$$

Avec f la fréquence de résonance en Hz , L la longueur sollicitée en vibration, F la tension imposée sur la fibre et μ la densité linéaire. Connaissant la masse volumique ρ du matériau, il est possible de déterminer le rayon des fibres étudiées :

$$r = \sqrt{\frac{\mu}{\pi \times \rho}} \quad (2.12)$$

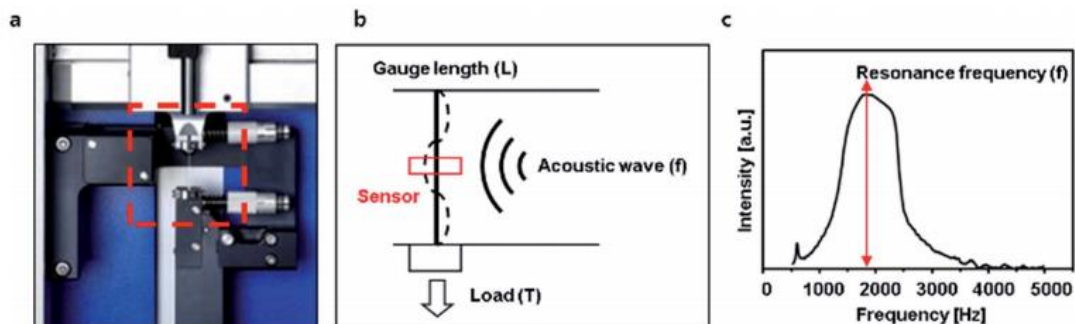


Figure 2.2 (a) Photographie du Vibroscope, (b) Description du fonctionnement, (c) Intensité mesurée en fonction de la fréquence (Hz) [9]

Afin de réaliser une statistique de Weibull représentative des défauts présents sur les fibres de carbone et de basalte, différentes longueurs de fibres ont été testées : 5, 10, 20 et 30 mm. Chacun des lots était constitué d'environ 50 fibres. La vitesse de traction utilisée était de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.2.1 Fibres de carbone

2.2.1.1 Analyse statistique

L'analyse statistique des propriétés mécaniques des fibres de carbone est réalisée à l'aide du modèle de Weibull à deux paramètres présenté sur l'équation (2.2). Les approximations des résultats expérimentaux pour les trois fibres de carbone CFE, CFnE et CF par la statistique de Weibull sont représentées sur la figure 2.3 et les paramètres obtenus pour chaque système sont indiqués dans le tableau 2.3.

Modèle			Weibull 2 paramètres			
Réf	L_0	N (#)	$\bar{\sigma}$ (GPa)	m	$\bar{\sigma}_0$ (GPa)	R^2
CFE	5 mm	50	4.19	4.85	6.38	0.98
	10 mm	50	3.85	5.35	6.44	0.98
	20 mm	50	3.45	5.29	6.61	0.98
	30 mm	49	3.29	4.99	7.08	0.96
CFnE	5 mm	50	4.39	4.41	6.93	0.94
	10 mm	53	4.07	5.33	6.80	0.97
	20 mm	50	3.96	4.91	7.95	0.97
	30 mm	50	3.72	4.03	9.55	0.98
CF	5 mm	50	4.19	8.86	5.31	0.97
	10 mm	49	4.15	4.74	7.37	0.87
	20 mm	50	3.82	7.09	6.23	0.99
	30 mm	50	3.52	5.02	7.67	0.98

Tableau 2.3 Statistique de Weibull à deux paramètres pour les fibres de carbone CFE, CFnE et CF

L'ensemble des régressions linéaires obtenues indique une bonne corrélation entre le modèle et les mesures expérimentales. En effet, l'hypothèse d'une population unique de défaut semble suffisante puisqu'aucun changement de pente important n'est observé et que les coefficients de régression linéaire sont proches de 1. La variation des deux paramètres de Weibull, σ_0 et m , sur les différentes fibres rend difficile l'exploitation des résultats si bien qu'il est nécessaire de représenter les densités de probabilité de rupture obtenues pour les interpréter (cf. figure 2.4).

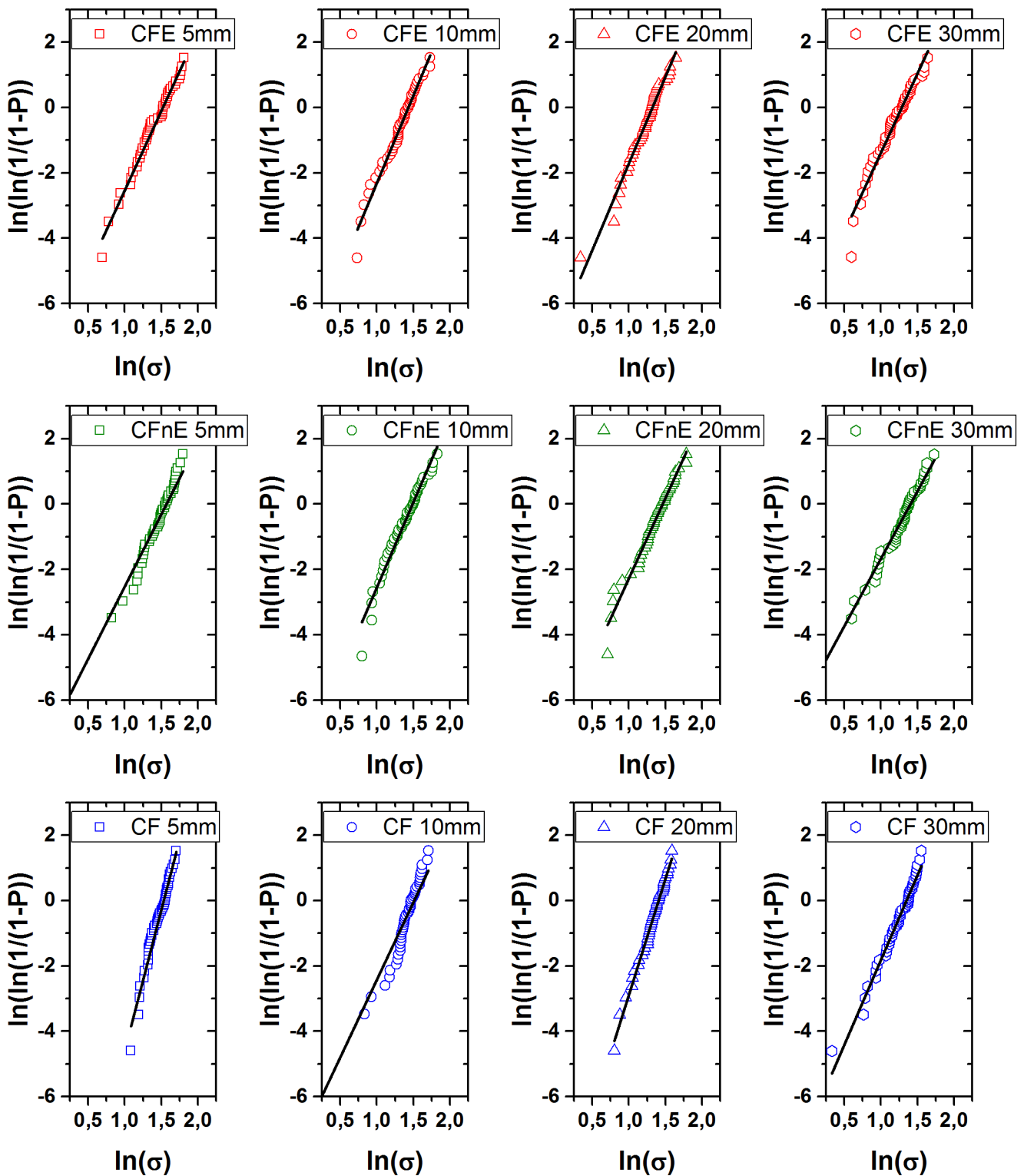


Figure 2.3 Régressions linéaires $\ln[-\ln(1-P)] = f(\ln(\sigma))$ pour la détermination des paramètres de la statistique de Weibull à deux paramètres pour les fibres CFE, CFnE et CF aux longueurs de 5, 10, 20 et 30mm

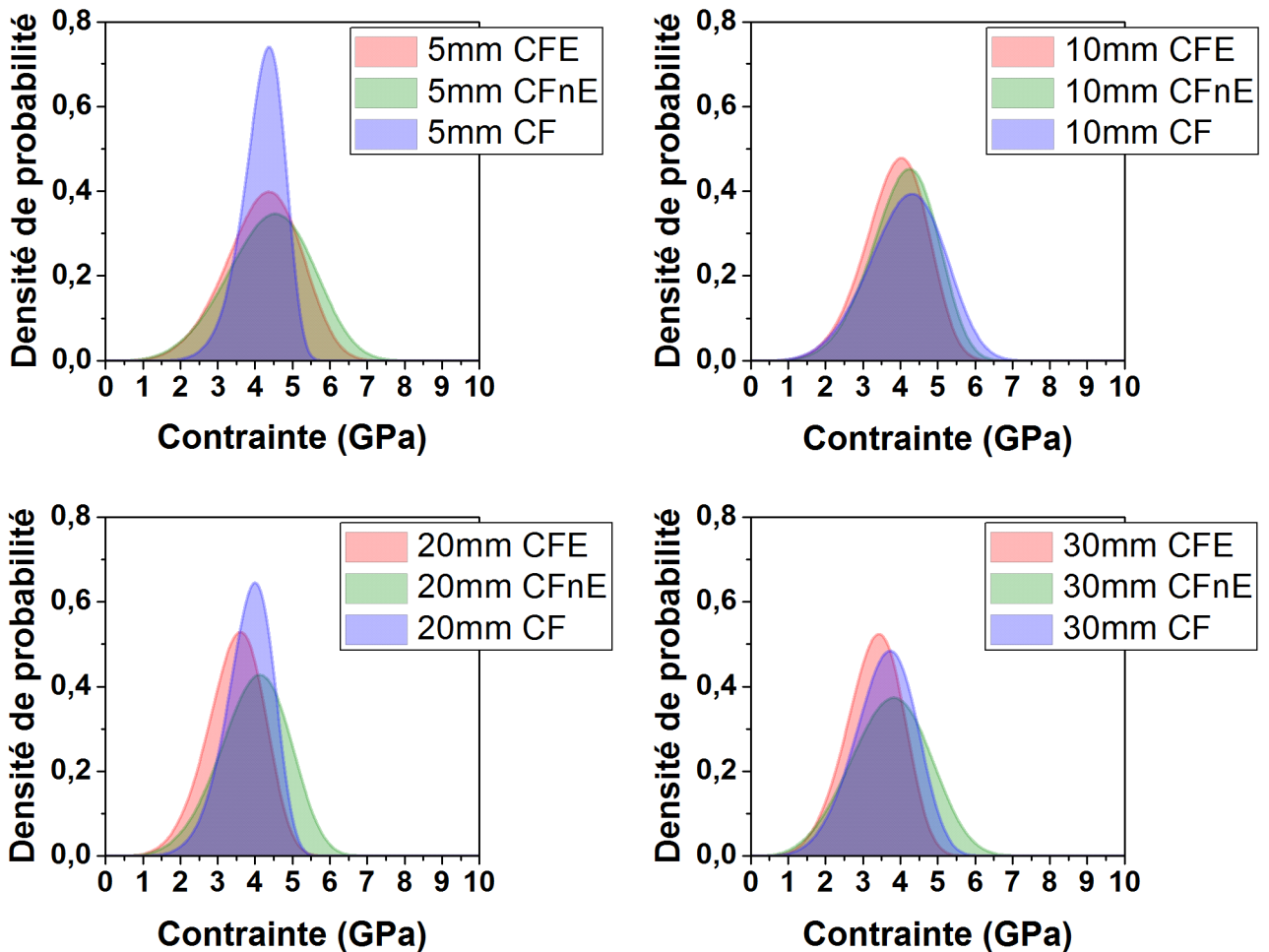


Figure 2.4 Densité de probabilité de rupture pour les fibres CFE, CFnE et CF pour différentes longueurs sollicitées : 5, 10, 20 et 30 mm

Les distributions obtenues indiquent que les défauts présents pour les différentes références sont proches en termes de sévérité. Les distributions sont relativement équivalentes mis à part pour le lot CF 5mm ou la distribution est bien plus étroite que sur les autres fibres.

2.2.1.2 Extrapolation des contraintes

La relation d'Asloun présentée sur l'équation (2.9) permet d'extrapoler la contrainte à rupture moyenne des fibres en fonction de la longueur sollicitée. La figure 2.5 représente les ajustements obtenus à l'aide de cette relation. Les contraintes diminuent avec l'augmentation de la longueur sollicitée et les régressions linéaires représentent de manière fidèle cette relation pour les fibres CFE et CFnE. Les propriétés mécaniques des fibres CFnE sont supérieures à celle des fibres CFE pour des longueurs allant de 5 à 30 mm. L'interprétation de ce résultat est délicate puisque le dépôt d'un ensimage à la surface après l'étape d'oxydation n'implique (normalement) pas de dégradation des propriétés mécaniques. Il est en revanche possible que la manipulation et l'extraction des fibres au sein de la mèche

ensimée puisse générer des ruptures prématurées et ainsi diminuer les contraintes à rupture moyenne. La régression linéaire obtenue pour les fibres de carbone non traitées, CF est de moins bonne qualité comme l'atteste le coefficient de régression linéaire (**cf. tableau 2.4**). En effet les contraintes moyennes obtenues pour 5 et 10 mm sont proches et rendent difficile l'extrapolation avec les contraintes obtenues pour 20 et 30 mm. Ce résultat souligne le fait que la linéarité de l'expression $\ln(\bar{\sigma}) = f(\ln(L))$ peut dépendre de l'intervalle de longueurs étudiées.

Référence	a	b	m_{asloun}	R^2
CFE	-0.1386	1.6617	7.22	0.99
CFnE	-0.084	1.6097	11.90	0.95
CF	-0.089	1.5975	11.23	0.89

Tableau 2.4 Coefficients des droites de régression

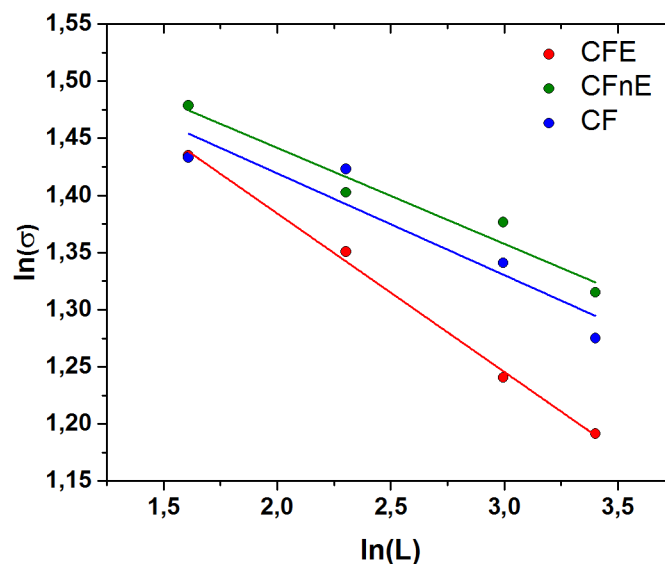


Figure 2.5 Extrapolation de la contrainte moyenne à rupture des fibres de carbone CFE en fonction de la longueur sollicitée : 5, 10, 20 et 30 mm

Zinck *et al* [10] ont discuté de l'extrapolation des contraintes en fonction des longueurs d'échantillons de fibres de verre. Les auteurs ont souligné le fait que selon les longueurs sollicitées, différentes populations de défauts pouvaient être à l'origine de la rupture et ainsi modifier les extrapolations obtenues, qui peuvent ne pas être linéaires, comme présenté sur la **figure 2.6**. Cette hypothèse peut être envisagée pour le cas des fibres non traitées (CF).

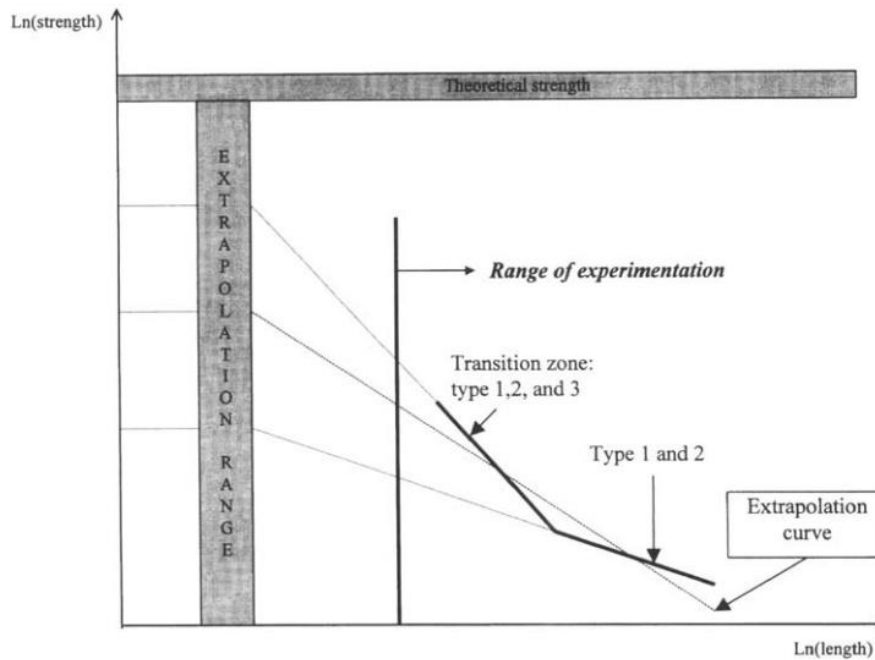


Figure 2.6 Représentation théorique de la relation $\ln(\sigma)$ en fonction de la longueur d'éprouvette $\ln(L)$

2.2.1.3 Répartition des diamètres

Le cumul des diamètres mesurés lors des essais de traction a permis de décrire la répartition des diamètres pour les trois références. La **figure 2.7** représente les valeurs mesurées et l'approche de la distribution par une loi normale telle que :

$$f(d) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{d-\bar{d}}{s}\right)^2\right) \quad (2.13)$$

Avec s , l'écart type et \bar{d} le diamètre moyen. Le tex déterminé à partir des diamètres moyens est donné par la relation suivante :

$$\text{tex} = \frac{\pi \times \rho}{10^{-6}} \left(\frac{\bar{d}}{2}\right)^2 \quad (2.14)$$

Avec $\rho = 1.8 \text{ g.cm}^{-3}$, la masse volumique des fibres de carbone. Les résultats obtenus sont présentés sur le **tableau 2.5**. Les diamètres moyens des fibres CFE et CFnE sont équivalents, 6.87 et 6.80 μm . La référence des fibres étant similaire, ce résultat était prévisible. Bien que les fibres CF aient un diamètre légèrement supérieur avec 7.01 μm , l'ordre de grandeur reste similaire sur l'ensemble des références même si la distribution des diamètres est plus étroite pour les fibres CF.

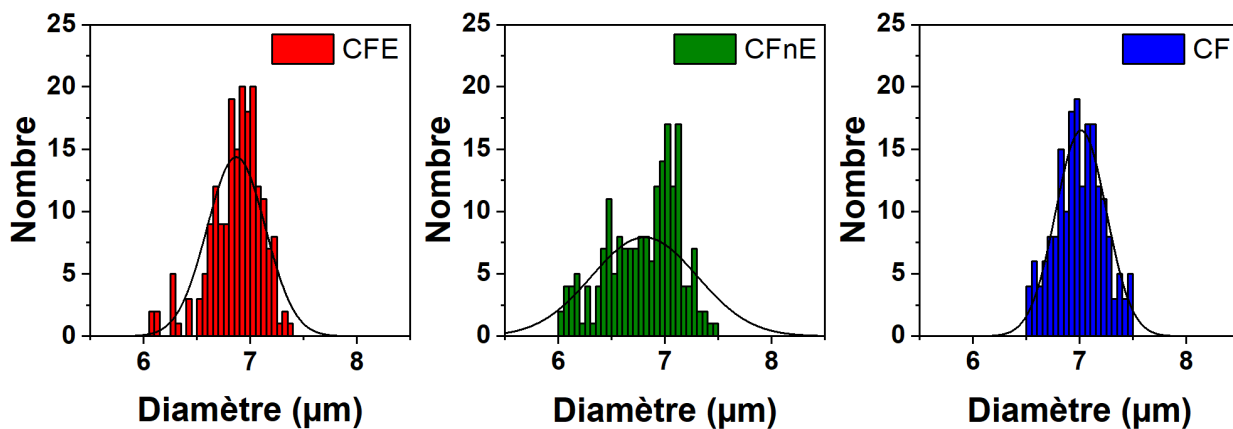


Figure 2.7 Répartition des diamètres observés lors des essais de traction pour les fibres de carbone CFE, CFnE et CF sur l'ensemble des longueurs sollicitées

Référence	N (#)	\bar{d} (µm)	s (µm)	tex
CFE	199	6.87	0.27	801
CFnE	203	6.80	0.50	784
CF	199	7.01	0.24	-

Tableau 2.5 Diamètres expérimentaux obtenus pour les fibres CFE, CFnE et CF

2.2.1.4 Conclusion sur les propriétés mécaniques des fibres

Les **propriétés mécaniques** des trois types de fibres de carbone ont été évaluées. Bien que la résistance en traction mesurée pour les fibres ensimées soit la plus faible comparée aux fibres de carbone non ensimées et non traitées, les valeurs observées sont du même ordre de grandeur. Ce résultat peut provenir d'un **endommagement lié à l'extraction** des monofilaments des mèches de carbone ensimées où la cohésion est importante. Les propriétés mécaniques seraient donc assez similaires. Ceci est confirmé par des essais de traction complémentaires réalisés sur la référence CFE après désensimage, qui retrouvent des propriétés mécaniques équivalentes à la référence CFnE.

En conclusion, la **statistique de Weibull** à deux paramètres permet de décrire la statistique de rupture observée sur ces fibres. Les **modélisations** obtenues sont fidèles aux données expérimentales et l'utilisation d'un modèle comportant plusieurs défauts n'est à ce stade pas nécessaire. **L'analyse des diamètres** obtenus lors des essais de traction indique une faible variabilité. En effet, le diamètre des fibres CFE et CFnE reste légèrement inférieur à celui des fibres CF.

2.2.2 Fibres de basalte

2.2.2.1 Analyse statistique

L'analyse statistique des propriétés mécaniques des fibres de basalte est réalisée de la même manière que celle effectuée pour les fibres de carbone. Les paramètres obtenus pour l'approximation des résultats expérimentaux des deux fibres de basalte BIS59 et BIS74 par la statistique de Weibull à deux paramètres sont indiqués sur le **tableau 2.6** : les coefficients de régression obtenus indiquent une corrélation acceptable entre le modèle de Weibull à deux paramètres et les mesures expérimentales. Néanmoins, l'hypothèse d'une population unique de défaut ne semble pas suffisante puisque des changements de pente sont observés sur les tracés des régressions linéaires. Cela signifie que plusieurs populations de défauts sont présentes au sein des fibres (surface ou volume).

Pour étudier les populations de défauts présentes dans les fibres de basalte, il est nécessaire d'utiliser une statistique incluant plusieurs populations. Le modèle de Weibull à cinq paramètres présenté sur l'**équation (2.10)** a été utilisé, il implique l'hypothèse de la présence de deux types de défauts. L'ajustement des paramètres a été réalisé à l'aide d'un solveur minimisant le résidu de la relation suivante en faisant varier les paramètres à identifier ($\bar{\sigma}_{01}$, m_1 , $\bar{\sigma}_{02}$, m_2 et p)

$$\delta = \left(\sum_1^N P_{th}(\sigma_i) - P_i(\sigma_i) \right)^2 \quad (2.15)$$

Afin de diminuer le nombre de paramètres à ajuster, la proportion p du défaut le plus sévère a été évaluée sur la longueur d'éprouvette 30 mm en faisant varier l'ensemble des paramètres. Les proportions relatives aux défauts sévères des autres longueurs sollicitées sont calculées à partir de la relation suivante [11] :

$$p(l) = p_0 \left(\frac{l}{l_0} \right) \quad (2.16)$$

Cette relation est basée sur le fait que la probabilité de rupture d'une fibre liée à un défaut sévère diminue avec la longueur sollicitée. Le **tableau 2.6** indique les valeurs des paramètres obtenus. L'ajustement du modèle de Weibull à cinq paramètres représenté sur la **figure 2.8** donne de bons résultats avec les valeurs expérimentales. L'identification des paramètres avec comme hypothèse l'**équation (2.16)** est conforme puisque les variations de pente sont dans l'ensemble bien décrites. Néanmoins, certaines modélisations pourraient être améliorées en adoptant une statistique comportant un nombre supérieur de populations de défauts. C'est notamment le cas pour les ajustements BIS74 30mm et BIS74 10mm où un écart est visible.

Modèle			Weibull 2 paramètres				Weibull 5 paramètres				
Réf	L ₀	N (#)	$\bar{\sigma}$ (GPa)	m	$\bar{\sigma}_0$ (GPa)	R ²	$\bar{\sigma}_{01}$ (GPa)	m ₁	$\bar{\sigma}_{02}$ (GPa)	m ₂	p
BIS59	5 mm	50	2.92	3.67	5.03	0.94	1.39	19.06	4.32	6.09	0.084
	10 mm	50	2.82	3.41	6.17	0.96	2.52	4.65	4.80	6.28	0.17
	20 mm	50	2.66	2.98	8.15	0.97	4.35	3.32	5.14	7.28	0.34
	30 mm	50	2.56	3.29	8.01	0.95	7.39	2.98	4.04	11.57	0.50
BIS74	5 mm	50	3.42	8.62	4.36	0.97	3.04	14.9	4.16	13.95	0.15
	10 mm	50	3.18	4.59	5.75	0.96	4.03	5.65	4.83	8.69	0.29
	20 mm	50	3.06	4.63	6.40	0.97	5.40	4.63	4.51	17.7	0.58
	30 mm	50	2.82	4.44	6.77	0.95	5.61	5.50	3.93	20	0.87

Tableau 2.6 Statistique de Weibull à deux et cinq paramètres pour les fibres de basalte BIS59 et BIS74

Il est difficile d'interpréter la signification des paramètres de Weibull obtenus sans le tracé des densités de probabilités. Elles sont ainsi représentées sur la **figure 2.9**. Dans le cas des fibres de basalte BIS59, il est aisé de distinguer la représentation des deux défauts modélisés car les deux populations sont bien séparées. C'est moins le cas pour la fibre BIS74 où il est possible d'obtenir une densité de probabilité de rupture s'approchant davantage d'une répartition de rupture unimodale. Les densités de probabilité de rupture du défaut le moins sévère sont assez proches pour les deux fibres avec un léger avantage pour la fibre BIS74. Le défaut le plus sévère est plus marqué dans le cas des fibres BIS59.

Les valeurs de contraintes moyennes obtenues pour les deux fibres de basalte sont relativement élevées en comparaison avec ce que l'on peut trouver dans la littérature : les valeurs rapportées par Gutnikov *et al* [12] décrivent une résistance en traction allant de 1495 à 3380 MPa pour des longueurs de fibres de 10 mm. Cette disparité importante de la résistance mécanique des fibres est liée à plusieurs facteurs : Chen *et al* [13] [14] ont notamment mis en évidence les impacts que peuvent avoir la variabilité des compositions chimiques et minérales, les propriétés à l'état fondu et les paramètres de mise en forme des fibres sur les propriétés mécaniques finales. Ces auteurs ont notamment montré que le taux de silice présent dans les compositions de basalte pouvait impacter les contraintes à rupture en traction des fibres obtenues, avec un pourcentage massique idéal évalué entre 49 et 57 %.

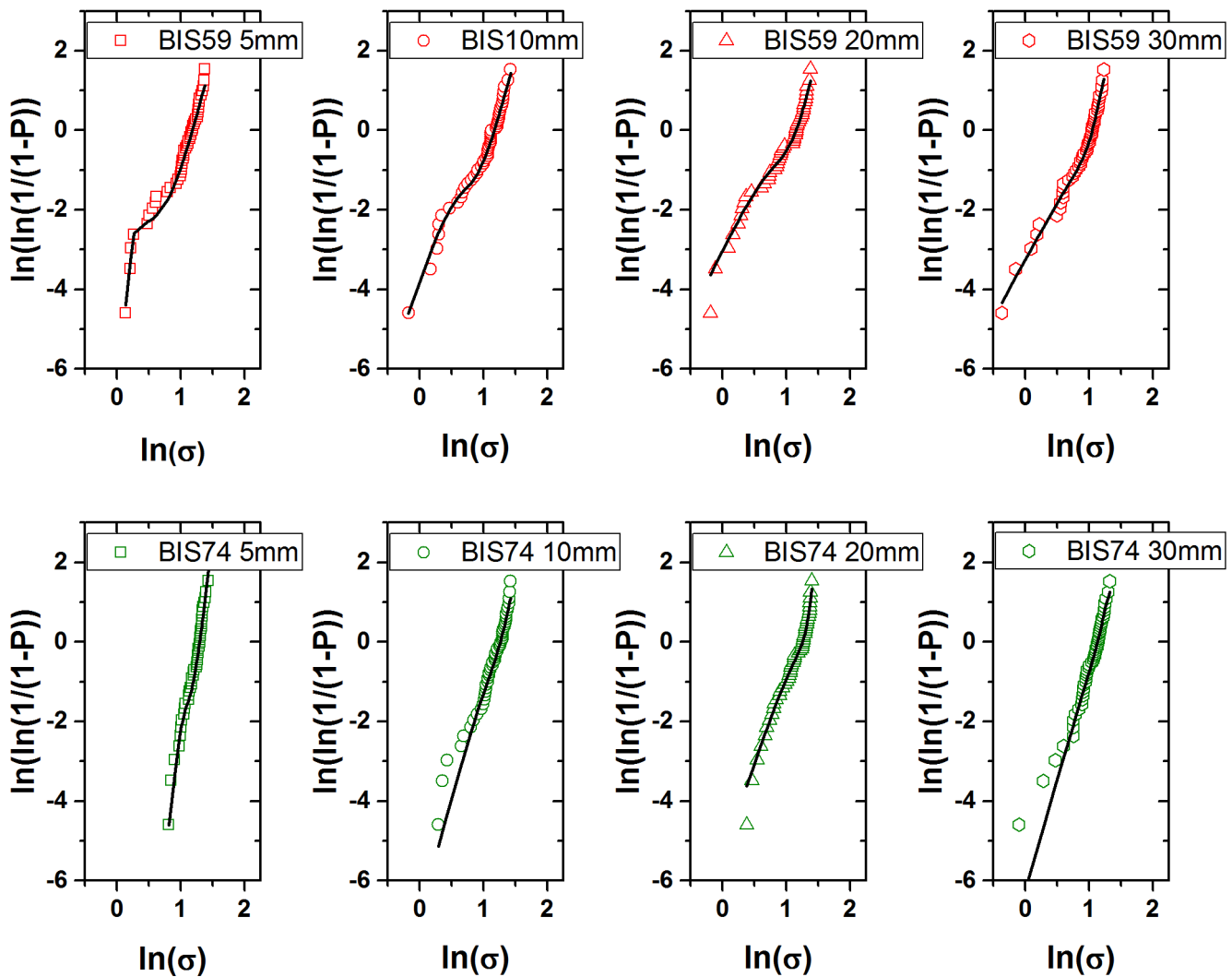


Figure 2.8 Ajustement $\ln[-\ln(1-P)] = f(\ln(\sigma))$ pour la détermination des paramètres de la statistique de Weibull à cinq paramètres pour les fibres BIS59 et BIS74 aux longueurs de 5, 10, 20 et 30mm

En décrivant la statistique de Weibull avec deux populations de défauts, il est possible d'envisager que les défauts sévères soient liés à la surface alors que la seconde répartition est liée aux défauts présents dans le volume des fibres. À partir de cette hypothèse formulée par Zinck *et al* [8], il est possible d'indiquer que le procédé de fabrication des fibres et leur composition chimique doivent être assez proches puisque les densités de probabilité de rupture du défaut le moins sévère sont voisines avec tout de même un léger avantage pour la fibre BIS74.

La différence de propriété mécanique entre les deux fibres serait majoritairement influencée par l'application de l'ensimage lors du filage ou l'introduction de défauts lors des étapes de conditionnement. Comme présenté dans le chapitre bibliographique, l'influence de l'ensimage sur les propriétés mécaniques ne doit pas être négligée du fait de sa capacité à combler les défauts de surface, diminuant ainsi le facteur d'intensité de contrainte en fond de fissure [8].

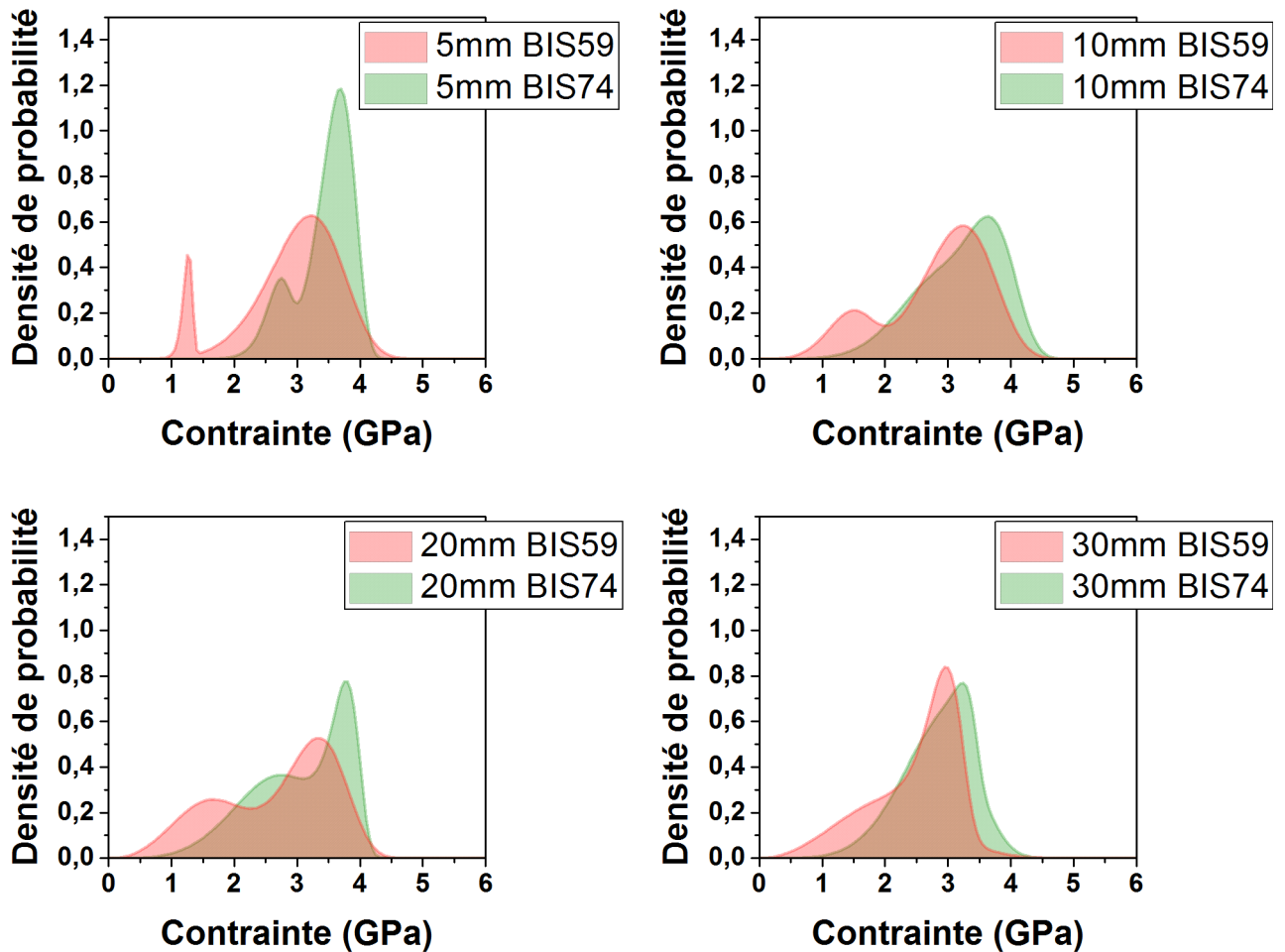


Figure 2.9 Densité de probabilité de rupture pour les fibres BIS59 et BIS74 pour différentes longueurs sollicitées : 5, 10, 20, 30 mm

2.2.2.2 Extrapolation des contraintes

L'extrapolation linéaire des contraintes à rupture moyenne en fonction des longueurs d'éprouvettes donne de bons résultats (cf. figure 2.10). Les coefficients de régression rapportés dans le tableau 2.7 sont de 0.98 et 0.97, respectivement pour les fibres BIS59 et BIS74.

Référence	a	b	m_{asloun}	R^2
BIS59	-0.0753	1.2009	13.28	0.98
BIS74	-0.0925	1.3786	10.81	0.97

Tableau 2.7 Coefficients des droites de régression

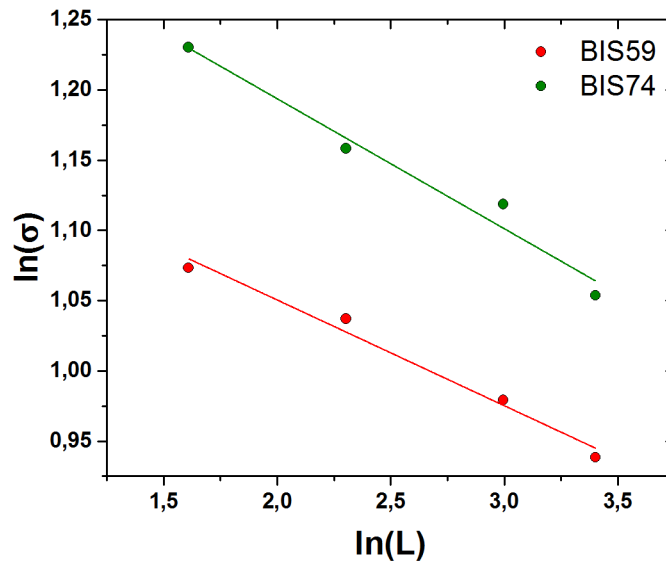


Figure 2.10 Extrapolation de la contrainte moyenne à rupture des fibres de basalte BIS59 et BIS74 en fonction de la longueur sollicitée : 5, 10, 20 et 30 mm

2.2.2.3 Répartition des diamètres

Le cumul des diamètres mesurés lors des essais de traction a permis de décrire la répartition des diamètres pour les deux références. Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau 2.8**. Les diamètres moyens des fibres BIS59 et BIS74 sont proches avec respectivement 9.14 et 9.43 μm . Les écarts-types observés sont importants puisque des diamètres répartis entre 7.5 et 12 μm sont observés pour les deux références. Les distributions des diamètres sont donc très larges et il sera nécessaire de mesurer chaque diamètre de fibre pour les études suivantes (**cf. figure 2.11**).

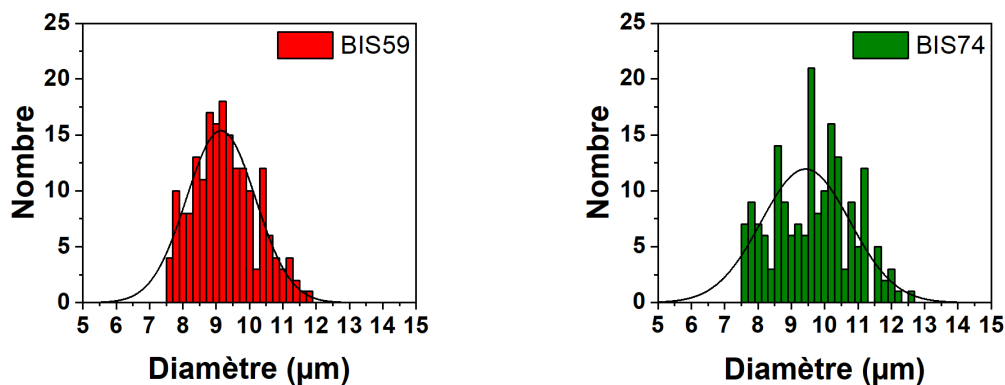


Figure 2.11 Répartition des diamètres observés lors des essais de traction pour les fibres de basalte BIS59 et BIS74 sur l'ensemble des longueurs sollicitées

Le tex déterminé à partir des diamètres moyens rend compte de la fiabilité de l'analyse. En effet, le fournisseur indiquait une densité linéaire de 69 tex pour les fibres BIS59 et de 75 tex

pour les fibres BIS74. Les résultats indiquent des valeurs expérimentales de respectivement 70 et 74 tex.

Référence	N (#)	\bar{d} (μm)	s (μm)	Tex
BIS59	200	9.14	1.04	69.6
BIS74	200	9.43	1.34	74.1

Tableau 2.8 Diamètres expérimentaux obtenus pour les fibres BIS59 et BIS74

2.2.2.4 Conclusion sur les propriétés mécaniques des fibres de basalte

Les **fibres de basalte** étudiées dans ce projet présentent de bonnes **propriétés mécaniques** par rapport aux valeurs observées dans la littérature [12]. L'application d'une statistique de Weibull à deux paramètres est limitée par l'hypothèse d'une population de défauts unique mais peut tout de même être utilisée pour décrire le comportement des fibres de basalte. Afin d'apporter plus de justesse à cette description statistique, le **modèle de Weibull à cinq paramètres** comprenant cette fois deux populations distinctes de défauts a été appliqué. Cette modélisation déjà proposée pour les fibres de verre est efficace et décrit de manière plus précise les densités de probabilité de défauts rencontrées. Nous avons émis l'hypothèse que la proportion de ruptures liées au défaut sévère et au défaut moins sévère était liée par la relation (2.16). Partant de ce postulat, nous avons observé que les densités de probabilité de rupture liée au défaut le moins sévère étaient très proches, avec un léger avantage pour les fibres BIS74. Ceci est synonyme d'une **composition chimique proche** et d'un procédé de fabrication identique car les deux fibres présentent une contrainte à rupture maximale potentielle équivalente. La différence de propriétés mécaniques entre les deux références relèverait majoritairement du **défaut le plus sévère**, généralement associé aux défauts critiques, présents en surface des fibres. Il est ainsi possible d'envisager l'influence des ensimages sur la résorption des défauts de surface pour expliquer les différences de propriétés mécaniques. Enfin, les **répartitions des diamètres** mesurés lors des essais de traction indiquent une **variabilité importante** pour les deux références. Il sera alors requis de mesurer les diamètres individuels des fibres de basalte pour les différentes caractérisations qui suivront.

3 Caractérisations physico-chimiques des fibres de renfort

3.1 Fibres de carbone

3.1.1 Observation de la surface des fibres

La microscopie électronique à balayage (**MEB**) permet de visualiser la surface des fibres à de forts grossissements, et ainsi de renseigner sur leur état de surface. Cette technique riche en informations a ainsi permis d'observer la surface des fibres de carbone CFE, CFnE et CF. Le détecteur d'électrons secondaires utilisé renseigne habituellement sur la topologie de surface. Cependant, dans le cas du montage particulier utilisé, qui consiste à placer ce détecteur au sein de la colonne (mode In lens Duo), il est possible d'obtenir davantage d'informations sur la surface et le contraste chimique.

Les informations obtenues à partir des clichés présentés sur la **figure 2.12** sont tout d'abord liées à la topographie de surface. Les deux fibres CFE et CFnE provenant du fournisseur Mitsubishi sont rugueuses et présentent des stries longitudinales très visibles sur les clichés. Les fibres CF présentent également ce type de stries en surface mais de manière moins marquée, ces différences de morphologie peuvent provenir du procédé de filage du précurseur [15]. Il est envisageable que cette rugosité joue un rôle non négligeable sur l'adhésion par ancrage mécanique ou par le développement d'une quantité d'interaction plus importante entre les fibres et la matrice [15].

La présence de l'ensimage sur les fibres CFE est observée : le remplissage partiel des stries de surface suggère que l'ensimage est bien présent mais de manière inhomogène. Les clichés réalisés sur les fibres CFnE et CF mettent en évidence des surfaces non ensimées.

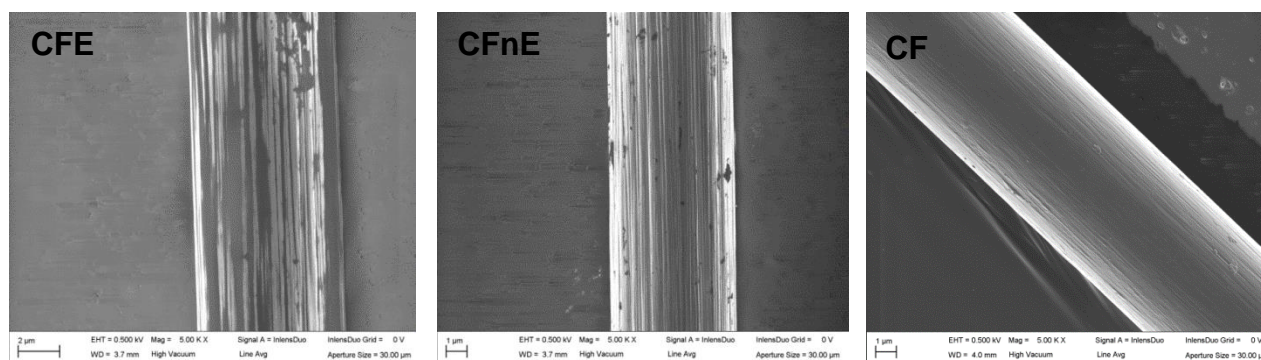


Figure 2.12 Clichés MEB des fibres de carbone CFE, CFnE et CF

À partir du cliché obtenu sur la fibre de carbone ensimée, il est possible de déterminer la proportion de surface recouverte par l'ensimage en effectuant un traitement d'image appelé seuillage. Ce traitement consiste à binariser une image selon une valeur d'intensité qui départage les pixels blancs des pixels noirs. Les étapes réalisées pour le traitement sont représentées sur la **figure 2.13**.



Figure 2.13 Traitement des images avec ImageJ® : a) mesure de la surface de la fibre b) seuillage (threshold) c) mesure de la surface sèche

Le taux de recouvrement est ensuite défini par la relation suivante :

$$f = 1 - \frac{S_{sèche}}{S_{fibre}} \quad (2.17)$$

Avec $S_{sèche}$ la surface non recouverte par l'ensimage et S_{fibre} la surface totale de la fibre. Les résultats obtenus sont reportés dans le **tableau 2.9**. Les valeurs de taux de recouvrement déterminées par cette méthode sont comprises entre 53 et 70 % selon la valeur de seuillage utilisée. Ce résultat est subjectif puisqu'il dépend du choix de cette valeur, basée sur l'observation d'une seule image. Néanmoins, il donne une indication quantitative sur l'inhomogénéité du dépôt de l'ensimage et peut apporter de la compréhension sur les différents résultats obtenus dans la suite de ces travaux.

Seuil	$S_{sèche}$	S_{fibre}	f (%)
120 – 255	421 804 px		53
130 – 255	332470 px	897301 px	63
140 – 255	264097 px		70

Tableau 2.9 Taux de recouvrement de l'ensimage déterminés sur la fibre CFE avec différentes valeurs de seuillage

3.1.2 Étude de la composition chimique de surface

Des analyses de spectrométrie photoélectronique par rayons X (**XPS**) ont été réalisées par la société Sciences et Surface. L'intérêt de ce type de mesures est de déterminer la composition chimique et le type de liaisons présentes à la surface des fibres. Cette technique a la spécificité de ne sonder que l'extrême surface des matériaux analysés (<10 nm) ce qui la rend très pertinente pour la compréhension des phénomènes d'adhésion. Les conditions d'analyses sont indiquées dans le **tableau 2.10**.

Instrument	PHI Quantera SXM
Source	Al K α
Angle de détection	45 °
Profondeur d'analyse	< 10 nm
Diamètre de l'aire analysée	200 μ m

Tableau 2.10 Paramètres utilisés pour l'analyse des fibres de carbone par XPS

Les éléments détectés dans la limite de sensibilité de la technique (0.1 à 0.5 % at) sont répertoriés sur le **tableau 2.11**. Il s'agit de la moyenne obtenue pour deux mesures successives.

Référence	C	O	N	Si	Autres (< 0.5 % at)
CFE	76.5	21.6	1.5	-	S, Cl, Sn
CFnE	84.5	9.5	5.5	-	Sn
CF	93.9	3.3	2.4	0.5	-

Tableau 2.11 Compositions atomiques des fibres de carbone CFE, CFnE et CF déterminées par XPS

Les éléments majoritaires retrouvés à la surface des fibres sont le carbone, l'oxygène et l'azote. Les compositions atomiques obtenues sont caractéristiques des traitements de surface subis par les fibres : les fibres de carbone non oxydées présentent le pourcentage atomique d'oxygène le plus faible avec seulement 3.3 % at. Les fibres de carbone non ensimées ont un taux d'oxygène supérieur avec 9.5 % at traduisant le traitement d'oxydation réalisé à leur surface. Enfin, les fibres de carbone ensimées possèdent le taux d'oxygène le plus important avec 21.6 % at reflétant la présence de l'ensimage. La présence d'azote en surface des fibres se trouve dans les proportions habituellement observées pour des fibres de carbone haute résistance [16].

Des spectres à hautes résolutions ont été réalisés pour les énergies d'intérêt. De 280 à 296 eV, il est possible de visualiser les composantes du pic C 1s :

- 284,5 – 284,8 eV : liaisons C-C / C-H pour les composés aliphatiques et/ou forme graphite et/ou forme aromatique
- 286,4 – 286,8 eV : liaisons C-O et/ou C-N
- 287,8 eV : liaisons O-C-O et/ou C=O
- 288,6 – 289,3 eV : liaisons O-C=O

Les proportions des différentes formes chimiques du carbone, obtenues par la décomposition du pic C 1s sont données dans le **tableau 2.12**.

Référence	C-C / C-H	C-O / C-N	C=O / O-C-O	O-C=O
CFE	59	37	3	1
CFnE	94	1	5	-
CF	96	1	-	3

Tableau 2.12 Interprétation du pic de décomposition du C1s

Les liaisons C-C et C-H des fibres CFnE et CF correspondent aux liaisons de composés aliphatiques et/ou de forme graphite (284.5 eV) tandis que ces mêmes liaisons correspondent à des composés aliphatiques et/ou aromatiques (284.8 eV) pour les fibres de carbone ensimées. La surface des fibres de carbone ensimées est composée de 60 % de ce type de liaison contre plus de 90 % pour les CFnE et CF. Les liaisons C-O / C-N sont très présentes à la surface des fibres ensimées puisqu'elles représentent 37 % des liaisons carbonées. Elles ne représentent en revanche que 5 % des liaisons carbonées des fibres non ensimées et ne sont pas présentes en surface des fibres CF. Les liaisons carboxyliques O-C=O et C-O / C-N sont relativement faibles en surface des fibres de carbone.

3.1.3 Évaluation de la quantité d'ensimage

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur l'ensemble des fibres de carbone pour évaluer la quantité d'ensimage présente à la surface des fibres CFE, CFnE et CF. Les thermogrammes obtenus pour les trois références sont présentés sur la **figure 2.14**. Deux pertes de masse successives sont observées pour les fibres de carbone ensimées. La première étape de la dégradation de l'ensimage débute à 190 °C et est suivie par une seconde étape initiée à 367 °C. La perte de masse totale associée à la suppression de l'ensimage est estimée à 1,6 %_{masse}. Ces données correspondent aux données fournies par l'industriel. À l'opposé, les fibres de carbone CFnE et CF ne présentent pas de perte de masse.

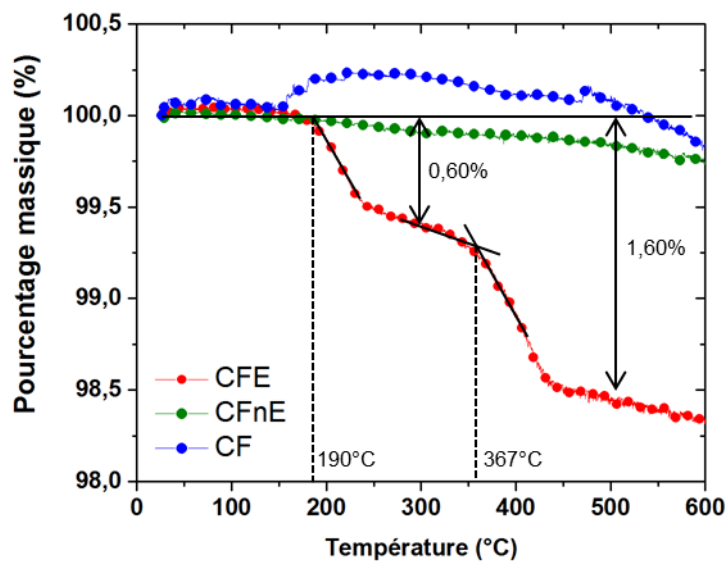


Figure 2.14 Thermogrammes ATG des fibres de carbone CFE, CFnE et CF (10°C.min⁻¹, 90 mL.min⁻¹ Azote)

Si l'on tient compte du pourcentage massique déposé à la surface des fibres, il est possible de déterminer l'épaisseur d'ensimage. La **relation (2.18)** permet d'accéder à l'épaisseur théorique de l'ensimage :

$$e = \frac{r_f \times m_e \times \rho_f}{2 \times \rho_e \times m_f \times f} \quad (2.18)$$

Avec r_f le rayon de la fibre, m_e la masse de l'ensimage, m_f la masse de fibres, $\rho_f = 1.8 \text{ g.cm}^{-3}$, la masse volumique de la fibre, $\rho_e = 1.1 \text{ g.cm}^{-3}$, la masse volumique de l'ensimage et f le taux de recouvrement.

Réf	d (μm)	f (%)	e (nm)
CFE	6.87	53	88
		63	74
		70	67
		100	47

Tableau 2.13 Épaisseur théorique de l'ensimage en fonction du taux de recouvrement

Les épaisseurs d'ensimage obtenues sont très faibles, elles sont situées entre 47 et 88 nm (cf. **tableau 2.13**). Ce résultat est comparable à d'autres études. Par exemple, Xu *et al* [17] qui ont établi dans leurs travaux une relation entre la concentration massique de l'ensimage en solution et les épaisseurs théoriques obtenues indiquent des épaisseurs situées entre 20 et 140 nm. Ces résultats sont cohérents avec les nôtres.

3.1.4 Étude de l'ensimage

3.1.4.1 Extraction par Soxhlet

Une extraction au Soxhlet a été réalisée sur les fibres de carbone ensimées (CFE) dans les conditions décrites par Bénéthuilier *et al* [18]. Le solvant utilisé dans le montage à reflux est le tétrahydrofurane (THF) à une température de 66 °C durant 28 h. Ainsi, vingt grammes de fibres de carbone ensimées étaient placés dans une cartouche. Le pourcentage massique obtenu après évaporation du solvant était de 1.3 %_{masse}, correspondant à une valeur proche des 1.2 %_{masse} indiqués par le fournisseur sur la bobine. On remarque que le taux d'ensimage extrait par cette méthode est inférieur à celui déterminé par ATG. Compte tenu de la masse de fibre évaluée, cette valeur est plus représentative.

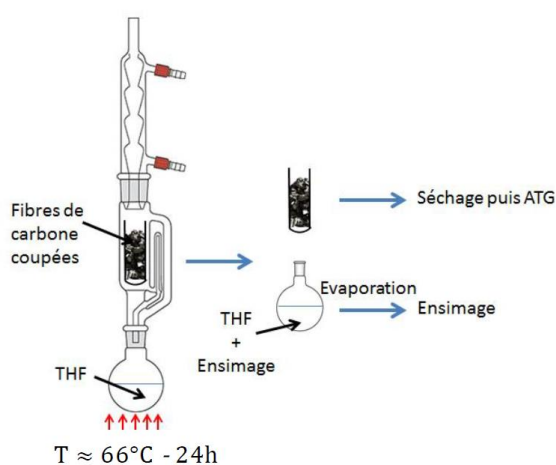


Figure 2.15 Montage Soxhlet pour l'extraction de l'ensimage [18]

3.1.4.2 Nature de l'ensimage par analyse infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (**IRTF**) a été effectuée sur l'ensimage extrait. Le spectre d'absorbance obtenu est présenté sur la **figure 2.16**.

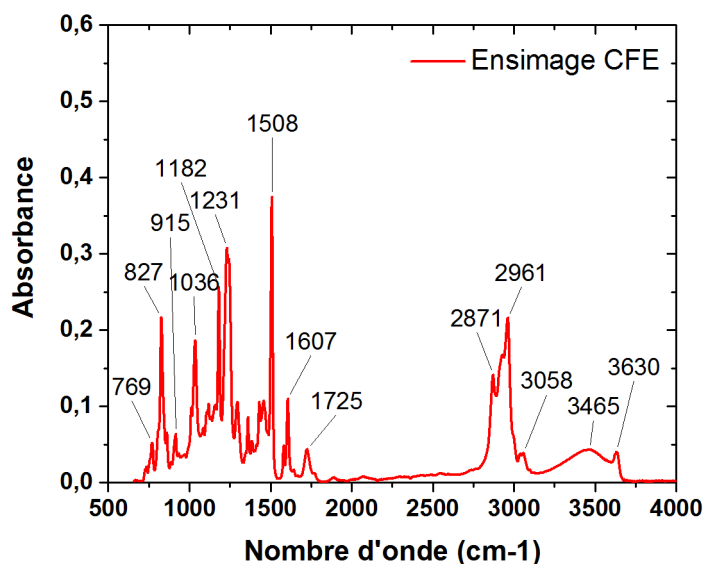


Figure 2.16 Spectre infrarouge de l'ensimage extrait

Le **tableau 2.14** extrait de la littérature présente les bandes d'absorption caractéristiques du prépolymère époxy DGEBA présenté sur la **figure 2.18**.

Bande (cm ⁻¹)	Déplacements caractéristiques
≈ 3500	Élongation O-H
3057	Élongation C-H du groupe oxirane
2965 – 2873	Élongation C-H : CH ₂ et du noyau aromatique et aliphatique
1608	Élongation C=C des cycles aromatiques
1509	Élongation C-C des cycles aromatiques
1036	Élongation C-O-C des liaisons éthers
915	Élongation C-O des groupes oxirane
831	Élongation C-O-C des groupes oxirane

Tableau 2.14 Bandes d'absorption caractéristiques de la DGEBA dans l'infrarouge moyen [19]

Cependant, deux bandes d'absorption supplémentaires sont visibles sur la **figure 2.17** à 1725 et 3629 cm⁻¹. La première est caractéristique des fonctions carboxyliques et la seconde peut correspondre au déplacement élongationnel d'un groupe hydroxyle libre non associé. Cette dernière fonction bien visible sur le spectre d'absorbance de l'ensimage étudié n'est pas

présente sur la DGEBA. Il est donc envisageable que la résine époxy soit en présence d'autres composés participant au spectre d'absorbance.

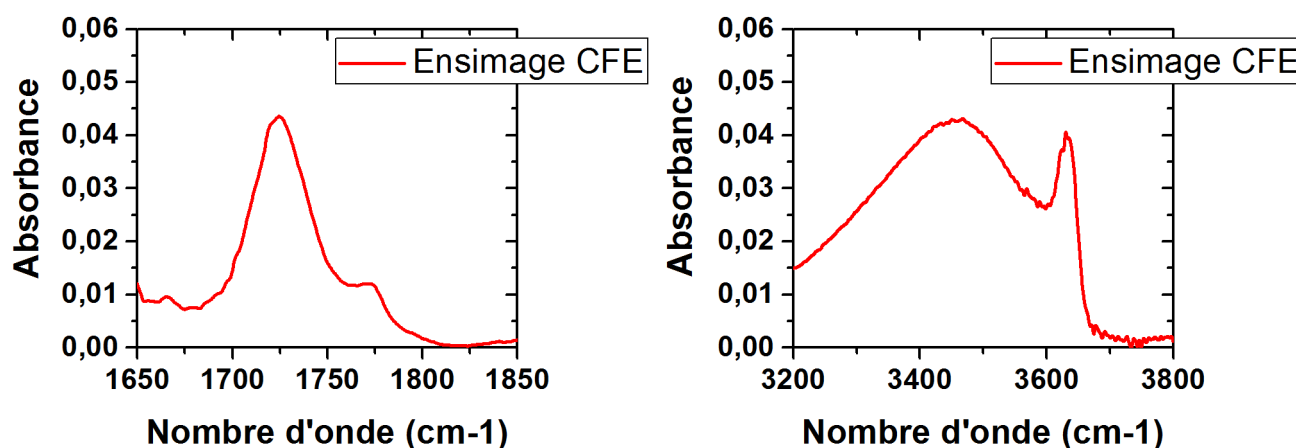


Figure 2.17 Bandes d'absorption supplémentaires de l'ensimage extrait

Le logiciel KnowItAll® de la société Bio-Rad a été utilisé pour maximiser les informations obtenues à l'aide du spectre infrarouge de l'ensimage [20]. Grâce aux informations extraites, il semblerait que le prépolymère époxy utilisé corresponde à la référence Epikote 255 (Hexion) contenant un tensioactif afin de réaliser une émulsion en phase aqueuse. (cf. tableau 2.15). En effet, il est bien connu que ces émulsifiants sont généralement utilisés lors du dépôt pour faciliter le mouillage [21].

Molécule	CAS	% masse	Formule
DGEBA	25068-38-6	70 – 90	figure 2.18
Néodécanoate d'époxy-2,3 propyle	26761-45-5	12.5 – 15	
4-Nonylphenyl-polyethylene glycol	9016-45-9	2 – 2.4	

Tableau 2.15 Composition chimique de la résine Epikote 255 [22]

3.1.4.3 Confirmation de la structure par RMN

Pour tenter d'approfondir la caractérisation de l'ensimage présent à la surface de la fibre CFE, une analyse par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) a été effectuée sur l'ensimage. L'objectif de cette analyse n'est pas de définir précisément les structures chimiques rencontrées, mais de renseigner de manière globale sur les composants. Le solvant utilisé pour la solubilisation de l'ensimage est l'acétone deutéré.

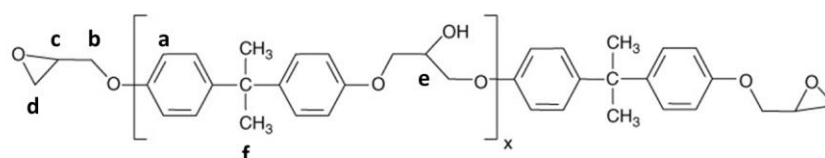


Figure 2.18 Représentation de la DGEBA

La présence de DGEBA est mise en évidence par les déplacements caractéristiques des protons de cette molécule (cf. **figure 2.18**). Leurs déplacements associés sont surlignés en vert sur la **figure 2.19**. Les pics présents à 7.1 et 6.8 ppm correspondent aux protons des cycles aromatiques (**a**). Les pics à 4.3 et 3.9 ppm correspondent aux protons adjacents des cycles époxy (**b**). A 3.3, 2.7 et 2.9 ppm les protons des cycles époxy sont visibles (**c**) et (**d**). Le pic à 1.6 ppm correspond aux protons dont l'environnement proche est constitué des cycles aromatiques (**f**). Le pic du solvant est surligné en bleu sur la **figure 2.19**.

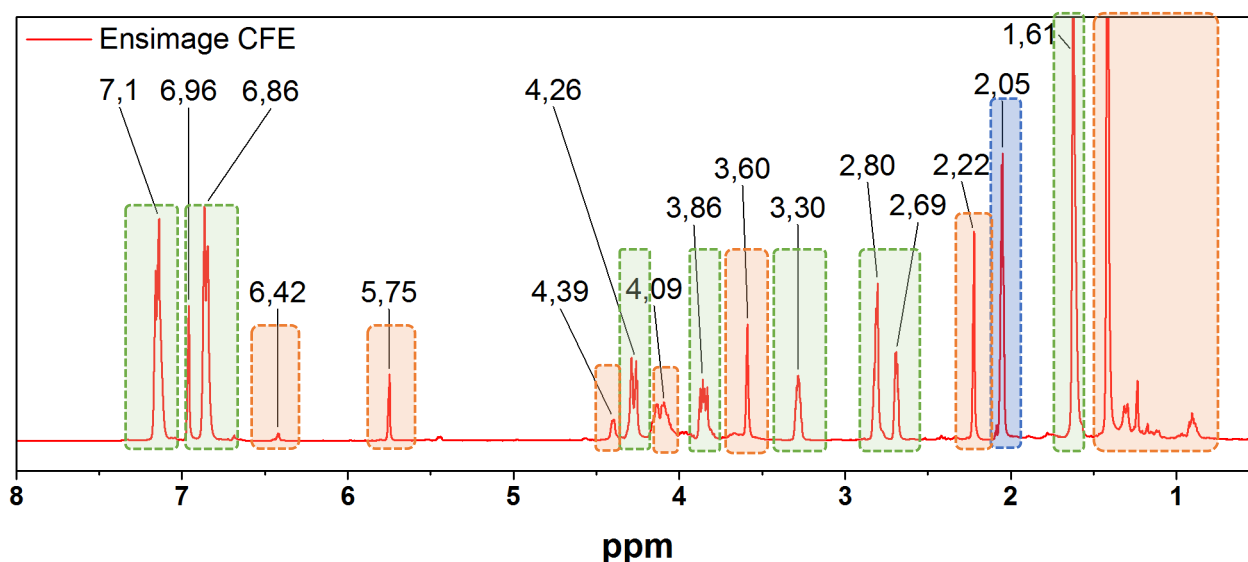


Figure 2.19 RMN du proton de l'ensimage des fibres CFE

D'autres signaux sont présents sur le spectre RMN de l'ensimage pour les déplacements suivants : 6.96 ppm, 6.42 ppm, 5.75 ppm, 3.6 ppm, 2.22 ppm, 1.4 ppm et 1.2 ppm. Ces pics référencés en rouge reflètent bien la présence d'un ou plusieurs composés supplémentaires. Les analyses réalisées par IRTF et RMN semblent donc indiquer simultanément que l'ensimage n'est pas seulement composé de DGEBA.

3.1.4.4 Analyse chromatographique de l'ensimage

Une analyse de chromatographie par exclusion stérique (**SEC**) a été réalisée sur l'ensimage extrait afin de mettre en évidence la présence de la DGEBA et des autres composés. Pour cela, une colonne d'analyse dédiée aux petites masses a été mise en place sur l'appareil Shimadzu Styragel HR 5E. Le solvant utilisé est le tétrahydrofurane (**THF**) avec une vitesse d'élution de 1 mL.min⁻¹. Les calibrations utilisées sont celles du polystyrène.

À partir de la courbe de rétention obtenue pour l'ensimage, plusieurs masses molaires distinctes ont été mises en évidence. Les résultats de cette analyse sont présentés sur le **tableau 2.16**. La masse molaire de la molécule DGEBA est donnée par la **relation (2.19)**. Elle dépend du nombre *x* de motifs sous polymérisé présents dans la chaîne.

$$M_n = 284x + 340 \quad (2.19)$$

Les résultats obtenus indiquent des masses molaires correspondantes à des valeurs de *x* inférieure à 1 et éloignées des valeurs entières. Ceci implique nécessairement la présence de molécules additionnelles à la DGEBA dans la formulation d'ensimage.

Pic RV (mL)	Mn (g.mol ⁻¹)	%	x
19.383	1785	13.6	5.1
20.703	1014	13.2	2.4
21.480	713	6.4	1.3
21.957	571	6.0	0.8
22.577	422	10.9	-
23.390	271	19.4	-
24.620	102	30.5	-

Tableau 2.16 Informations obtenues à partir de l'analyse SEC de l'ensimage extrait des fibres CFE

3.1.5 Conclusions sur l'analyse physico-chimique des fibres

Les fibres de carbone proposées dans cette étude proviennent d'une méthode de fabrication similaire et inhérente au précurseur polyacrylonitrile (PAN). Ces fibres présentent des **états de surface** et des propriétés différentes en fonction des traitements qu'elles ont subis. Les analyses ATG, MEB et XPS ont confirmé que les fibres non traitées, **CF**, ne possédaient pas d'ensimage et étaient en majeure partie composée de carbone. Leur état de surface semble par ailleurs moins rugueux que les deux autres références. Les fibres de carbone non ensimées, **CFnE**, ne possèdent pas d'ensimage mais le traitement d'oxydation réalisé sur la surface a amené des liaisons de type C=O et O-C-O permettant d'accroître les **interactions physico-chimiques** avec les matrices polymère. Enfin, la fibre de carbone ensimée, **CFE**, présente une dégradation thermique sous azote caractéristique de l'ensimage dont elle est le support. Les analyses RMN et IRTF-ATR ont mis en évidence que cet **ensimage** est majoritairement constitué de DGEBA et que d'autres composés sont présents. La détermination de la nature exacte de ces composés reste cependant difficile et non abordée dans ces travaux. Enfin, le couplage des analyses MEB et ATG a permis d'estimer un taux de recouvrement de la fibre entre 53 et 70 % avec une épaisseur de dépôt inférieure à 100 nm.

3.2 Fibres de basalte

3.2.1 Analyse élémentaire par spectrométrie d'émission atomique

Les analyses élémentaires par spectrométrie d'émission atomique (**ICP-AES**) ont été réalisées par la société Créalins. La méthode utilisée consiste à mettre en solution les matériaux à analyser puis de les introduire via un nébuliseur au sein d'un plasma constitué d'argon ionisé. L'échantillon, désolvaté, atomisé et ionisé émet alors des photons dont les longueurs d'ondes et leurs intensités sont caractéristiques des éléments présents et de leurs proportions [23].

Les éléments dosés sont ceux observés dans les compositions de basalte décrites dans la littérature : Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, P et Ti. Le soufre n'est pas analysable avec cette technique et compte tenu de sa faible teneur observée dans la littérature, il n'a pas été ajouté à l'étude. L'analyse EDS de la surface des fibres (**cf. partie 3.2.3.1**) a par ailleurs indiqué un élément supplémentaire présent au cœur des fibres. Il s'agit du zinc qui a été ajouté aux éléments à analyser. Les compositions massiques obtenues sont listées sur le **tableau 2.17**:

Réf	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	P	Ti	Zn
BIS59	24.70	11.12	2.92	4.94	4.57	0.28	0.54	≈ 0	0.58	0.52
BIS74	26.36	10.91	2.72	5.45	4.20	0.26	0.53	≈ 0	0.57	0.54

Tableau 2.17 Pourcentages atomiques des fibres de basalte BIS59 et BIS74 déterminées par ICP-AES

À partir des compositions atomiques, il est possible de déterminer les compositions massiques des oxydes présents dans le basalte à l'aide de la relation suivante :

$$\%_{\text{masse}} a_x O_y = \frac{\%_{\text{at}} a}{xM_a} \times (xM_a + yM_o) \quad (2.20)$$

avec $\%_{\text{at}}$ le pourcentage atomique de l'élément a, M_a , la masse molaire de l'élément a et M_o la masse molaire de l'oxygène. Les proportions massiques d'oxydes présents dans les fibres BIS59 et BIS74 sont représentées dans le **tableau 2.17**. Il est important de souligner que les fibres de basalte analysées par ICP-AES étaient ensimées. La proportion massique de l'ensimage (constitué d'éléments non analysés, C, O, H) est donc à ajouter aux proportions massiques des oxydes déterminés. Leur proportion massique est donc incluse dans la colonne « autres » du **tableau 2.18**.

Réf	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	ZnO	autres
BIS59	52.83	21.00	4.18	6.91	7.58	0.34	0.73	≈ 0	0.97	0.65	4.82
BIS74	56.40	20.61	3.89	7.62	6.97	0.31	0.71	0	0.95	0.67	1.88

Tableau 2.18 Proportions massiques des oxydes présents dans les fibres de basalte BIS59 et BIS74 déterminées par ICP-AES

Les proportions massiques d'oxydes obtenues pour les deux fibres sont situées dans les teneurs observées dans la littérature. Plusieurs observations peuvent néanmoins être établies à partir de ces résultats :

Bien que les compositions obtenues pour les deux fibres soient proches, la quantité de silice déterminée est suffisamment différente pour avoir une incidence significative sur les propriétés mécaniques des fibres. En effet, Chen *et al* [14] ont évalué dans leurs travaux les propriétés mécaniques de fibres de basalte dont les compositions en silice variait de 48 à 61 %_{masse} à l'aide d'essais de traction sur fibre unitaire (L = 10mm). Les auteurs indiquent qu'au-dessus d'une proportion massique de 57 % en SiO₂, les propriétés mécaniques décroissent (< 2200 MPa) du fait d'une haute viscosité dans le fondu et d'un mélange difficile à homogénéiser. Entre 49 et 57 %_{masse}, les propriétés mécaniques dépendent de la proportion de silice : les auteurs obtiennent une contrainte à rupture de 3370 MPa avec 57 %_{masse} de SiO₂ contre 3075 MPa pour les fibres contenant 52 %_{masse} de silice et 2452 MPa pour les fibres avec 50 %_{masse} de silice. Il semblerait donc que les différences de propriétés mécaniques observées sur nos deux fibres soient donc également liées à leurs compositions avec un avantage pour la fibre BIS74 qui possède le taux de silice le plus important. La présence d'oxyde de zinc est surprenante puisque cet élément n'est observé dans aucune des études de la littérature. Une hypothèse possible sur l'intérêt de son ajout : son rôle de réducteur des ions Fe³⁺ en ions Fe²⁺ qui améliore les propriétés mécaniques [24].

3.2.2 Observations de la surface des fibres

Les observations MEB des fibres de basalte BIS59 et BIS74 ont été réalisées à l'aide d'un microscope FEI XL30. Les clichés présentés sur la **figure 2.20** indiquent des ensimages discontinus à la surface des deux fibres. L'ensimage de la fibre BIS59 présente des agglomérats pouvant atteindre une épaisseur de plusieurs microns, avec une couverture partielle de la fibre reflétant la possible utilisation d'une dispersion aqueuse. Il est difficile de déterminer à partir de ces clichés si le reste de la surface est ensimé et des analyses complémentaires restent à effectuer. La surface des fibres BIS74 présente des stries d'ensimages reflétant la cohésion des fibres dans la mèche avant le prélèvement d'une fibre unitaire.

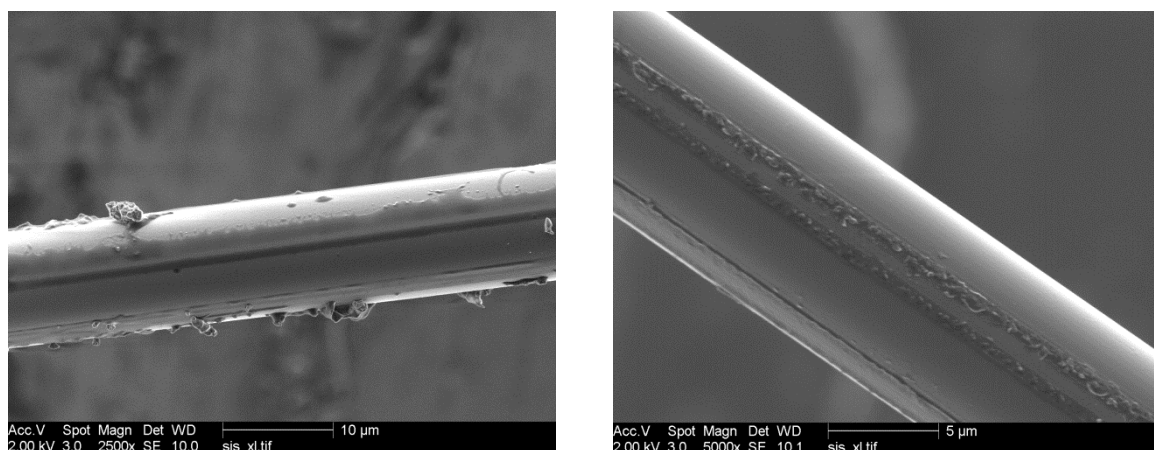


Figure 2.20 Clichés MEB des fibres de basalte BIS59 et BIS74

3.2.3 Étude de la composition chimique en surface

3.2.3.1 Analyses dispersives en énergie

Des analyses dispersives en énergie (**EDS**) ont été réalisées sur les fibres de basalte afin d'approfondir les observations réalisées par MEB. L'objectif de cette étude est de déterminer de manière qualitative la présence ou non de l'ensimage en surface des fibres et de donner quelques informations sur sa composition. Les conditions d'observations sont présentées sur le **tableau 2.19**.

Temps d'acquisition (s)	120
Nombre de canaux	2048
Tension d'accélération (kV)	5
Grandissement	5000

Tableau 2.19 Paramètres utilisés pour l'analyse des fibres de basalte par EDS

Le choix de la tension d'accélération est délicat dans le cas des fibres de basalte du fait de leur composition atomique complexe : il est en effet possible de travailler avec une tension d'accélération élevée permettant d'interagir avec l'ensemble des éléments pour les détecter. Mais cette valeur impliquerait un volume d'interaction important qui risquerait de masquer la contribution de l'ensimage : sur la **figure 2.21** sont représentés les volumes d'interactions théoriques obtenus par simulation Monte Carlo avec le logiciel Casino entre les électrons et le basalte. En simulant une tension d'accélération de 10 kV, la pénétration des électrons incidents dans le matériau peut atteindre 1 µm contre 0.3 µm avec une tension d'accélération de 5 kV. Par ailleurs, les atomes qui composent les ensimages sont majoritairement des chaînes organiques, constituées de carbone, d'oxygène, d'azote, de silicium (pour les agents de pontage organosilane) et d'hydrogène (non détectable par EDS). Il est donc possible d'ioniser et de détecter convenablement l'ensemble de ces éléments avec une tension de 5

kV [25]. Enfin, cette tension permet également de limiter les effets de charges à la surface du basalte du fait de son caractère isolant malgré la métallisation préalable.

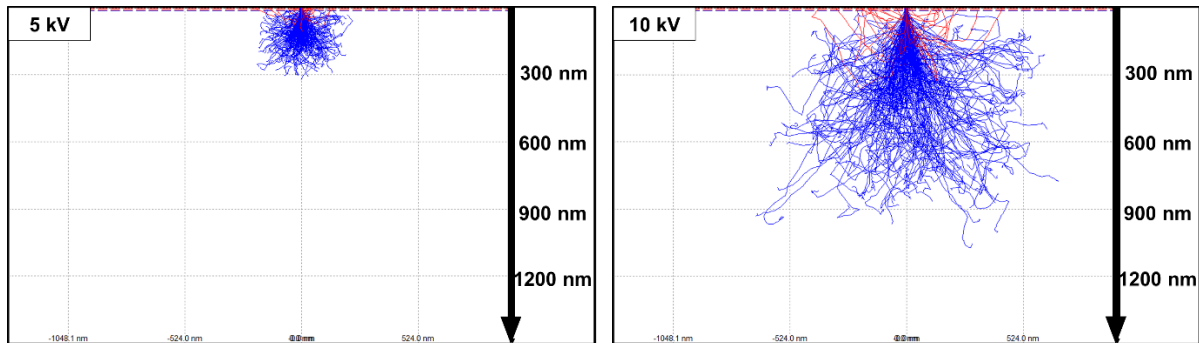


Figure 2.21 Modélisation Monte Carlo du volume d'interaction des électrons dans le basalte à 5 et 10 kV

Sur chacune des deux fibres, deux zones distinctes ont été caractérisées : une où l'ensimage est très visible (agrégat / strie) appelée **zone ensimée** (spectre 2) et une seconde zone où l'ensimage n'est pas visible appelée **zone sèche** (spectre 1). Les spectres EDS associés à ces deux zones sont représentés sur la figure 2.22.

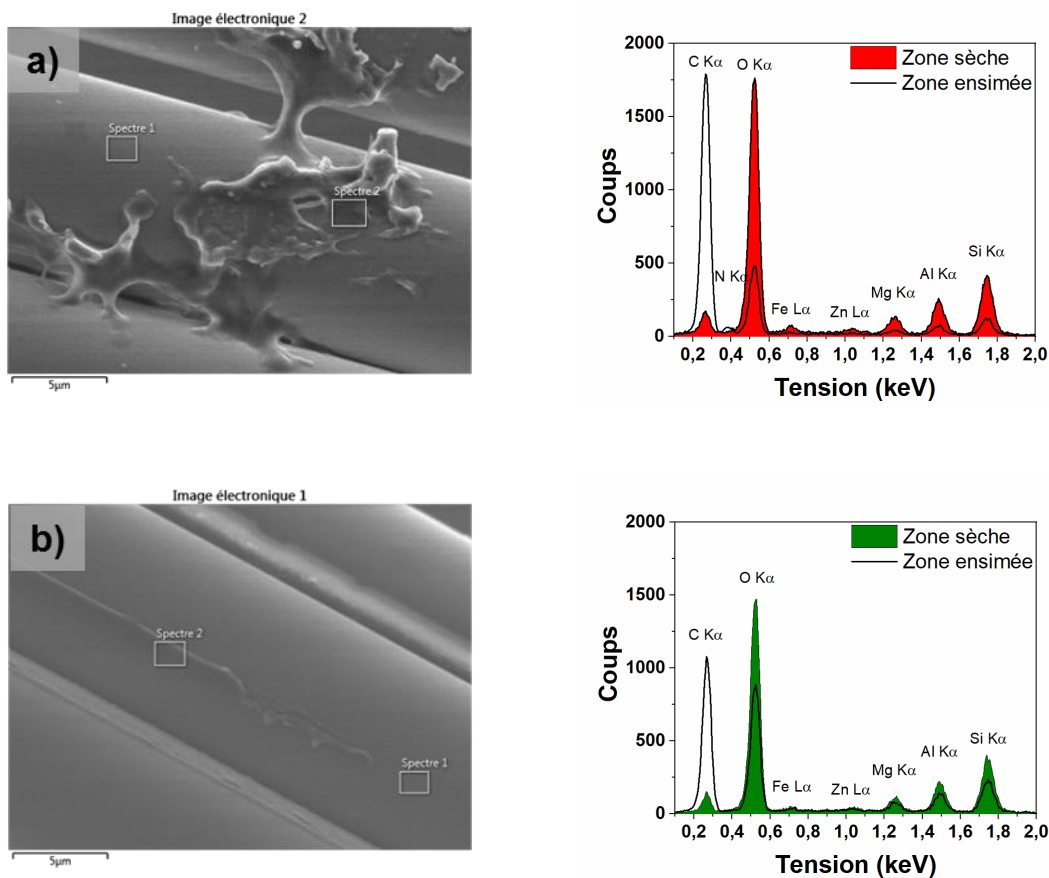


Figure 2.22 Analyse EDS des fibres de basalte BIS59 (a) et BIS74 (b)

Les pourcentages atomiques des éléments détectés sont donnés sur le **tableau 2.20**. Ces valeurs ne sont pas justes puisqu'elles ne tiennent pas compte de plusieurs éléments détectés dans l'analyse élémentaire, non ionisé lors de l'analyse (Ca, K, Ti). Néanmoins, les résultats restent comparables puisque les deux fibres ont été analysées dans les mêmes conditions.

Réf	Zone	C	O	N	Si	Al	Fe	Mg	Zn	Na
BIS59	ensimée	74.1	15.0	3.1	4.9	2.0	-	0.9	-	-
	sèche	7.7	57.4	-	20.0	8.7	2.2	3.7	0.3	-
BIS74	ensimée	55.4	28.7	-	9.2	3.9	0.9	1.8	-	-
	sèche	11.0	55.1	-	20.4	8.4	1.4	3.2	-	0.6

Tableau 2.20 Pourcentages atomiques des fibres de basalte BIS59 et BIS74 déterminées EDS

Les zones d'analyse où l'ensimage est observé distinctement comportent de forts pourcentages atomiques en carbone, largement supérieurs aux zones *sèches*. Par exemple, dans le cas de la fibre BIS59, le pourcentage atomique de carbone de la zone ensimée est de 74.1 %_{at} contre seulement 7.7 %_{at} sur la zone sèche. Dans les zones à forte concentration en ensimage, le pourcentage atomique en oxygène est plus faible et il est également possible d'observer la présence d'azote dans le cas de la fibre BIS59.

Le carbone détecté à la surface des zones *sèches* ne signifie pas nécessairement que la présence de l'ensimage est validée puisqu'une métallisation (au carbone) a été effectuée préalablement aux observations pour limiter les effets de charge en surface. Cependant, il est possible qu'une couche d'ensimage beaucoup plus fine soit présente à cet endroit comme représentée sur la **figure 2.23** dans les travaux de Thomason et Dwight [26]. À ce stade, il est donc difficile de statuer sur l'homogénéité du dépôt.

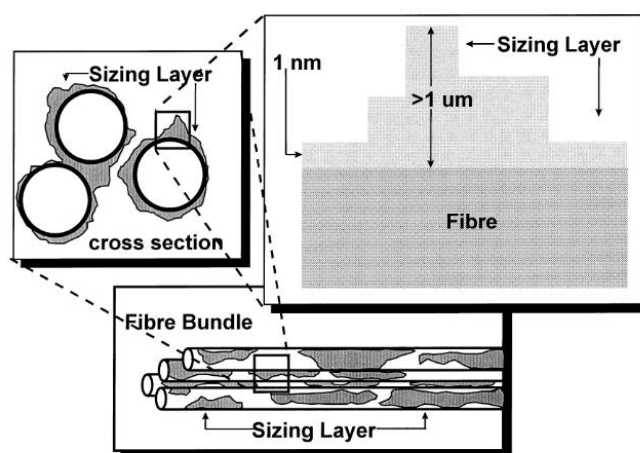


Figure 2.23 Inhomogénéité des dépôts d'ensimage à la surface des fibres de verre [26]

3.2.3.2 Étude de la composition chimique en surface

Des analyses de spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) réalisées sur les fibres de basalte ont permis d'approfondir les premières observations obtenues à l'aide de l'EDS. Les conditions d'observation sont présentées dans le **tableau 2.10**. Dans le cadre de cette analyse, il est possible de parler d'une zone d'analyse *mixte* (comprenant zones *sèches* et zones *ensimées*) car le diamètre de l'aire analysée est de 200 μm . Les éléments majoritaires que l'on retrouve à la surface sont le carbone, l'oxygène et le silicium (**cf. tableau 2.21**). Ce résultat signifie que les deux ensimages sont bien mis en évidence puisque le carbone et l'azote ne sont pas des constituants du basalte et sont seulement présents dans les formulations d'ensimages.

Réf	Zone	C	O	N	Si	Al	Fe	Mg	Zn	Ca
BIS59	Mixte	59.7	26.7	3.4	6.4	2.2	-	0.7	-	0.9
BIS74	Mixte	53.3	34.9	1	6.6	2.4	-	0.9	-	0.8

Tableau 2.21 Compositions atomiques des fibres de basalte BIS59 et BIS74 déterminées par XPS

Des spectres à hautes résolutions ont été réalisés pour les énergies d'intérêt. De 280 à 296 eV, il est possible de visualiser les composantes du pic C 1s :

- 284,5 – 284.8 eV : liaisons C-C / C-H pour les composés aliphatiques et/ou forme graphite et/ou forme aromatique
- 286,4 – 286,8 eV : liaisons C-O et/ou C-N
- 287,8 eV : liaisons O-C-C et/ou C=O
- 288,6 – 289,3 eV : liaisons O-C=O

Les proportions des différentes formes chimiques du carbone pour les deux fibres de basalte, obtenues par la décomposition du pic C 1s sont données dans le **tableau 2.22**.

Référence	C-C / C-H / C-Si	C-O / C-N	C=O / O-C-O	O-C=O
BIS59	70	22	5	6
BIS74	50	44	4	2

Tableau 2.22 Interprétation du pic de décomposition du C1s

Il est mis en évidence que 70 % des liaisons des atomes de carbone sont des liaisons C-C, C-H ou C-Si pour les fibres BIS59 contre seulement 50 % dans le cas des fibres BIS74. Les autres liaisons engagées avec le carbone sont de nature réactive, signifiant ainsi que l'ensimage IS74 présente une plus forte fonctionnalité.

Les analyses précédentes réalisées par EDS indiquent que les zones présentant de fortes concentrations d'ensimage (agglomérats et stries) ont un pourcentage atomique de carbone et d'oxygène respectivement supérieur et inférieur à ceux des zones *sèches*. Dans ces zones, il est ainsi possible de déterminer le rapport atomique C / O, dont la valeur est caractéristique de l'ensimage. Cette valeur déterminée par EDS peut être minimisée par la taille du volume d'interaction qui peut également interagir avec le basalte ne comprenant pas de carbone mais davantage d'oxygène.

Dans le cas de la technique d'analyse XPS, le calcul de ce rapport doit nécessairement donner lieu à des valeurs égales ou supérieures à celle obtenues pour l'EDS **si l'ensimage est déposé de manière homogène**. En effet, du fait de la faible profondeur d'analyse (10 nm) et des épaisseurs d'ensimages habituellement rencontrées (< 100 nm), il n'y a pas ou peu d'interactions possibles entre le faisceau d'électron et le basalte. À partir des rapports déterminés sur le **tableau 2.23**, il est ainsi possible de confirmer que les deux fibres de basalte présentent des ensimages non uniformes avec des zones non ensimées (ou < 10 nm). Les rapports C / O obtenus avec la technique XPS sont systématiquement inférieurs à ceux de la technique EDS.

Réf	BIS59		BIS74	
Rapport	EDS (Zone ensimée)	XPS (Zone mixte)	EDS (Zone ensimée)	XPS (Zone mixte)
C / O	4.9	2.2	1.9	1.5

Tableau 2.23 Pourcentages atomiques déterminés sur les fibres de basalte BIS59 et BIS74 par XPS

3.2.4 Évaluation de la quantité d'ensimage

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les deux fibres de basalte. L'appareil utilisé pour cette analyse est une ATG Perkin TGA 8000. Les thermogrammes obtenus pour les deux références sont présentés sur la **figure 2.24**. Les quantités d'ensimages présentes à la surface des deux fibres sont bien différentes puisque la perte de masse totale mesurée pour la fibre BIS59 est de 2.25 %_{masse} contre 0.75 %_{masse} pour les fibres BIS74. Deux dégradations successives sont observées pour les fibres de basalte BIS59. Elles correspondent aux éléments présents dans les formulations : la première perte de masse s'effectuant entre 220 et 400 °C reflète la dégradation des lubrifiants, agents d'aide process, agents antistatiques, des agents filmogènes présents dans l'ensimage et des agents de couplage adsorbés à la surface. La seconde perte de masse à partir de 400 °C correspond aux organosilanes greffés à la surface du basalte [27] [28].

Dans le cas de la dégradation de l'ensimage IS74, il est plus difficile d'observer une dégradation en deux étapes bien qu'il semblerait qu'un second mécanisme intervienne après

400 °C. Thomason *et al* [28] ont décrit dans leurs travaux que le thermogramme caractéristique de la dégradation des ensimages de type époxy des fibres de verre était constituée d'une étape majoritaire liée à la forte composition de ces ensimages en résine époxy (60 – 70 % masse), les 30 % masse restants étant des molécules de type époxy silane, surfactants et lubrifiants. D'après le thermogramme obtenu pour l'ensimage IS74, 70 % masse de l'ensimage a été dégradé à 400 °C. Cependant, rien n'indique à ce stade que cet ensimage est essentiellement composé de résine époxy.

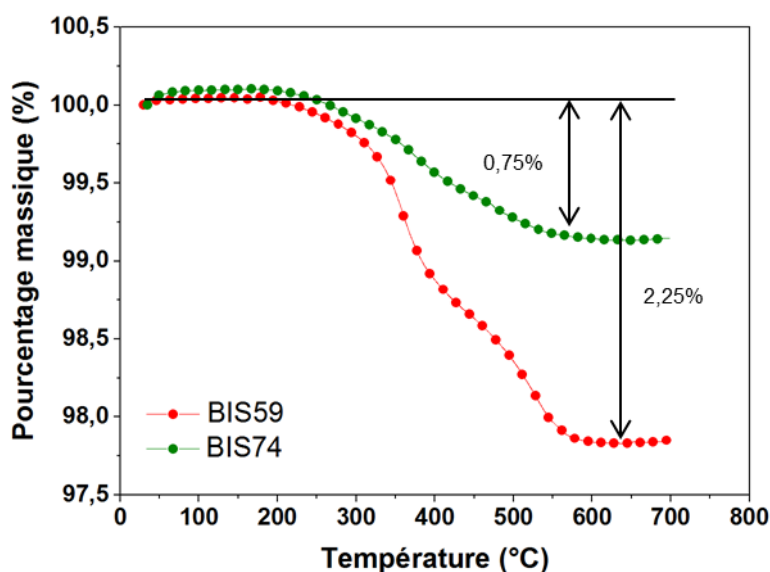


Figure 2.24 Thermogrammes ATG des fibres de basalte BIS59 et BIS74 (10°C.min⁻¹, Air)

De manière analogue aux fibres de carbone, il est possible d'évaluer une épaisseur théorique d'ensimage déposée à la surface des fibres en considérant un dépôt homogène. Cependant, d'après les clichés MEB (**cf. figure 2.20**) il est évident que cette hypothèse ne pouvait être considérée. Un modèle tenant compte des irrégularités de dépôt pour déterminer le taux de recouvrement de l'ensimage a été développé par Thomason et Dwight [29] dans les années 2000. Les auteurs ont traité des données provenant de mesures XPS associées aux mesures ATG pour calculer le taux de recouvrement.

Le modèle schématisé sur la **figure 2.25** donne accès au nombre de carbone, silicium et oxygène détectés par XPS. De nombreux paramètres sont connus (ρ_f et ρ_e , les masses volumiques de la fibre et de l'ensimage, λ , le libre parcours moyen des électrons, θ , l'angle de mesure) et d'autres restent à déterminer (f , le taux de recouvrement x , le rapport atomique C / O de l'ensimage, e , l'épaisseur de l'ensimage, k , la concentration massique de silice en surface).

Dans leurs travaux, les auteurs ont utilisé des fibres de verre avec différents taux d'ensimage pour déterminer par extrapolation la valeur de k . L'épaisseur de l'ensimage est déterminée à partir de l'équation (2.18), elle dépend du taux de recouvrement f . Connaissant ces paramètres, les nombres d'atomes de carbone, de silicium et d'oxygène détectés, respectivement N_c , N_{Si} et N_o sont alors déterminés par les relations suivantes :

$$N_c = f x \rho_e P(t, d) \left[\frac{N_a}{16 + 14x} \right] \quad (2.21)$$

$$N_{Si} = f k \rho_f (1 - P) \left[\frac{N_a}{60} \right] + (1 - f) k \rho_f \left[\frac{N_a}{60} \right] \quad (2.22)$$

$$N_o = f \rho_e P(t, d) \left[\frac{N_a}{16 + 14x} \right] + f \rho_f (1 - P) \left[\frac{2N_a}{60} \right] + (1 - f) \rho_f \left[\frac{2N_a}{60} \right] \quad (2.23)$$

Avec P , la probabilité de collecter les photoélectrons de l'ensimage et de la zone de basalte recouverte (voir [29]). Les rapports C / Si et O / Si extraits des analyses XPS permettent d'obtenir un jeu de deux équations avec deux inconnus (f et x).

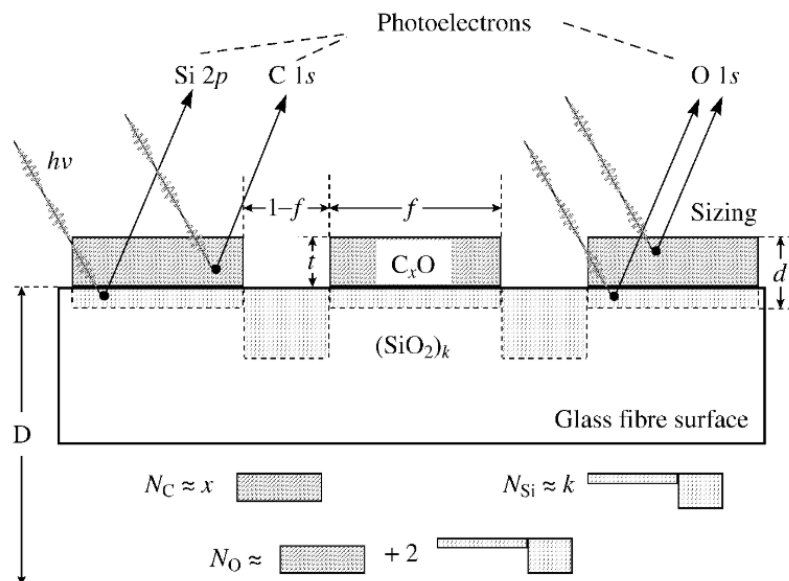


Figure 2.25 Modèle de Thomason et Dwight pour calculer le taux de recouvrement de fibres de verre à partir de données XPS [29]

Contrairement à Thomason, la valeur de k n'a pas été déterminée à partir d'une extrapolation O / Si vs C / O car un seul taux d'ensimage était disponible à l'étude pour les références BIS59 et BIS74. La proportion massique de silice en surface a été déterminée à l'aide des analyses de surface EDS dans les zones sèches. On considère qu'en ces zones, la réponse de l'ensimage est largement négligeable devant le volume d'interaction avec le basalte. Procédant ainsi, la valeur de k déterminée pour les deux fibres est de 0.6. Les taux de

recouvrement théoriques de l'ensimage f et les rapports C / O des ensimages ont pu être calculés à l'aide de ce paramètre.

Les résultats obtenus sur le **tableau 2.24** suggèrent un taux de recouvrement similaire entre les deux fibres avec 77 et 78 % pour les fibres BIS59 et BIS74. Du fait d'un taux d'ensimage appliqué supérieur sur les fibres BIS59, l'épaisseur de cet ensimage est estimée par le modèle à 160 nm contre seulement 54 nm à la surface des fibres BIS74. Enfin, les valeurs des rapports C / O des ensimages IS59 et IS74, caractéristiques de leur nature sont respectivement de 11.1 et 4.3.

Il est intéressant de souligner que Thomason et Dwight [29] avaient mis en évidence que les ensimages à vocation thermodurcissables et thermoplastiques présentaient des rapports C / O bien différents. Les ensimages thermoplastiques, dédiés au polypropylène dans leurs travaux, avaient des rapports supérieurs à 10 quand les ensimages époxy avaient des rapports proches de 5, signifiant une réactivité bien supérieure. Cette observation est validée dans notre cas de figure puisque l'ensimage IS59 est un ensimage pour matrice thermoplastique et celui de l'IS74 est un ensimage de type époxy.

		BIS59	BIS74
Entrées	O / Si	4.17	5.3
	C / Si	9.3	8.4
Résultats	f (%)	77	78
	C / O	11.1	4.3
	e (nm)	161	54

Tableau 2.24 Résultats de l'application du modèle de Thomason pour les fibres BIS59 et BIS74

3.2.5 Étude des ensimages

3.2.5.1 Extraction par Soxhlet

De la même manière que précédemment, des extractions au Soxhlet des ensimages ont été effectuées à 60°C durant 24h. De la même façon, les ensimages récupérés ont été étudiés par analyse spectroscopique infrarouge.

3.2.5.2 Nature des ensimages par analyses infrarouge

L'analyse IR a été effectuée sur les deux ensimages extraits. Comme vu dans le premier chapitre, les compositions d'ensimages sont complexes avec la présence de nombreux composés (agent de pontage, tensioactifs, agent filmogène, etc) et leur analyse est délicate. L'objectif de cette étude est de compléter les informations déjà obtenues via les analyses XPS.

Les spectres d'absorbances des extraits secs obtenus sont représentés sur la **figure 2.26**. L'attribution d'une partie des pics d'absorbance observés est présentée sur le **tableau 2.25**.

Concernant l'ensimage IS59, la présence d'organosilanes a été détectée avec la présence d'un déplacement caractéristique des liaisons Si-O-C à 1100 cm^{-1} . La présence d'azote sur les analyses EDS et XPS indique nécessairement la présence de liaisons C-N et N-H dans la formulation : ces liaisons sont observées à 800 cm^{-1} avec la déformation hors du plan des liaisons N-H. La présence de groupes fonctionnels époxy est mise en évidence par le faible déplacement observé à 920 cm^{-1} . Il est donc possible que des organosilanes de type époxysilane et / ou aminosilane soient présents. Par ailleurs, étant donné que cet ensimage est dédié aux matrices de type polyamide, il est probable que l'agent filmogène utilisé soit de nature polyuréthane (**PU**) comme précisé dans la review de Thomason [30] ou de type polyamide comme présenté dans les travaux de Gabet *et al* [31]. Ces deux polymères présentent des liaisons R'NH-CO-R mises en évidence avec le déplacement observé à 1650 cm^{-1} qui peut être attribué à la déformation des liaisons C=O dans un environnement amide.

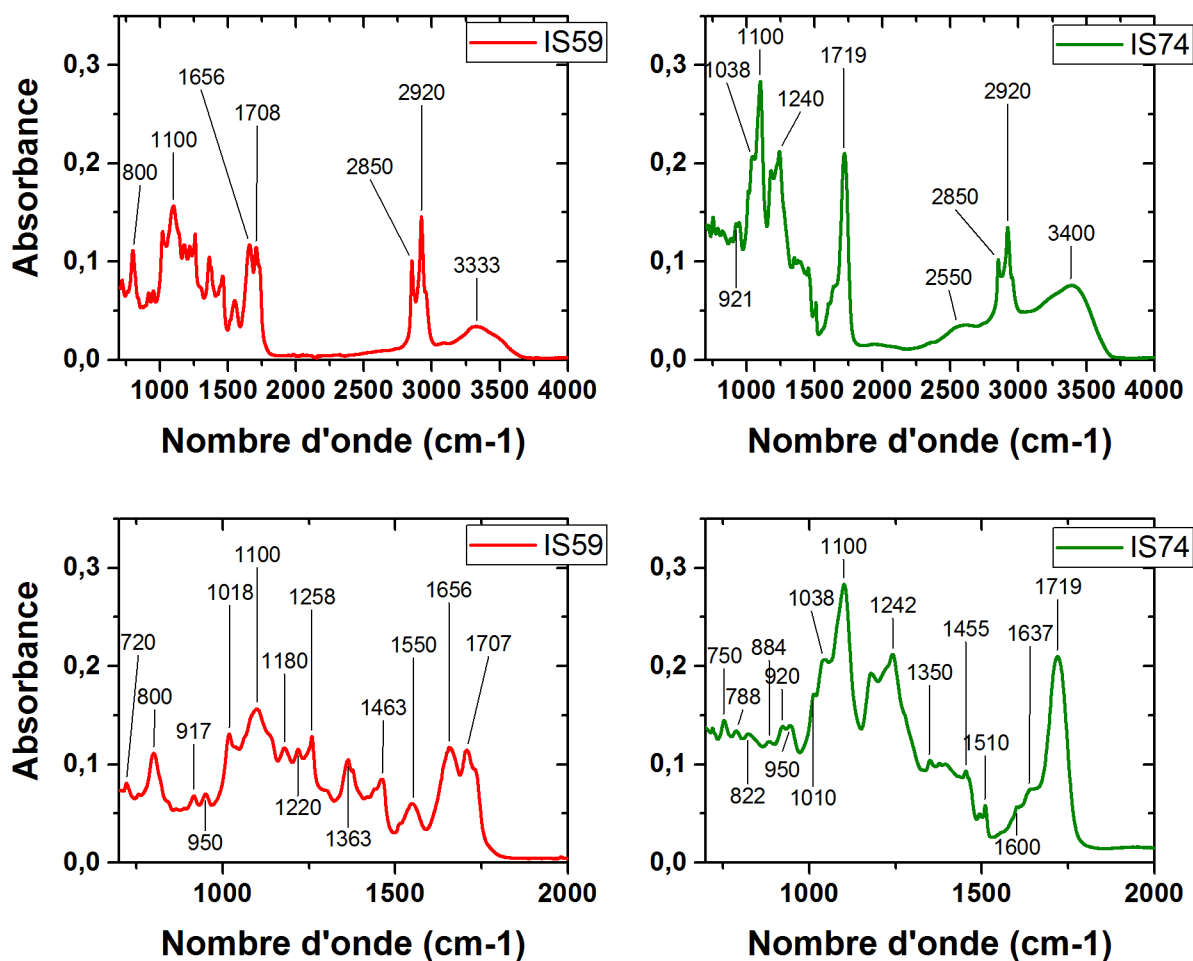


Figure 2.26 Analyse IRTF-ATR des ensimages des fibres de basalte BIS59 et BIS74

L'ensimage IS74 est développé pour des résines de type époxy, il est donc fortement probable qu'il soit en partie constitué d'une résine de type DGEBA [28]. Plusieurs déplacements caractéristiques des résines époxy sont observés : les groupes époxy sont observés à 830 et 920 cm^{-1} . La présence de DGEBA n'est cependant pas établie. Bien que des déplacements caractéristiques des cycles aromatiques soient identifiés à 1600 et 1509 cm^{-1} , leur intensité est trop faible pour confirmer la présence de DGEBA. À titre de comparaison, Peterson [32] a présenté dans sa thèse l'analyse infrarouge réalisée sur un ensimage extrait d'une fibre de verre (réf A) dédiée aux matrices époxy. Le spectre présenté indique clairement la présence de DGEBA avec une absorbance bien supérieure à celle observée sur l'ensimage IS74.

Bande (cm^{-1})	Déplacements caractéristiques	IS59	IS74	Réf
3200 - 3500	Élongation O-H	X	X	[33]
	Élongation des liaisons N-H			
3335	Élongation des C-H des cycles aromatiques	X	X	[33]
2850 – 2920	Élongation C-H : CH_2 et CH_3	X	X	[33]
\approx 1665 - 1746	Élongation des liaisons C=O	X	X	[33]
1650	Déformation de la liaison C=O amide	X		[33]
1600	Élongation C=C des cycles aromatiques		X	[33]
1509	Élongation C-C des cycles aromatiques		X	[33]
1445-1465	Déformation angulaire en cisaillement des CH_2	X	X	[33]
1110	Élongation Si-O-C	X	X	[33]
1015	Si-OH	X	X	[33]
1036	Élongation C-O-C des liaisons éthers		X	[19]
920	Élongation C-O des groupes oxirane	X	X	[19]
830	Élongation C-O-C des groupes oxirane		X	[19]
800	Balancement des liaison N-H	X		[33]
720	Rotation plane des CH_2	X		[33]

Tableau 2.25 Bandes d'absorption observées sur les fibres BIS59 et BIS74

Par ailleurs, la bande à 1720 cm^{-1} attribuée aux liaisons C=O des esters ou carbonyles présente une forte intensité. Il doit donc s'agir d'une liaison présente dans l'agent filmogène de l'ensimage (composant majoritaire des formulations). Un agent filmogène de type polyester insaturé peut correspondre à la signature chimique observée à l'aide des analyses infrarouges. Dans les travaux de thèse de Lacrampe *et al* [34], sont présentés les spectres IR d'ensimages extraits de fibres de verre. Le spectre correspondant à un polyester disposant d'insaturations maléate et aromatique (**cf. figure 2.27**) semble bien correspondre à notre analyse. Les bandes

caractéristiques de ce polymère se situent à 3400, 1720, 1280-1250, 1100 et 1040 cm^{-1} . La présence d'agents de couplage de type époxy-silane est possible du fait de la réponse à 920 cm^{-1} des fonctions oxirane et à la présence d'un pic d'absorbance à 1015 cm^{-1} des liaisons Si-O-C.

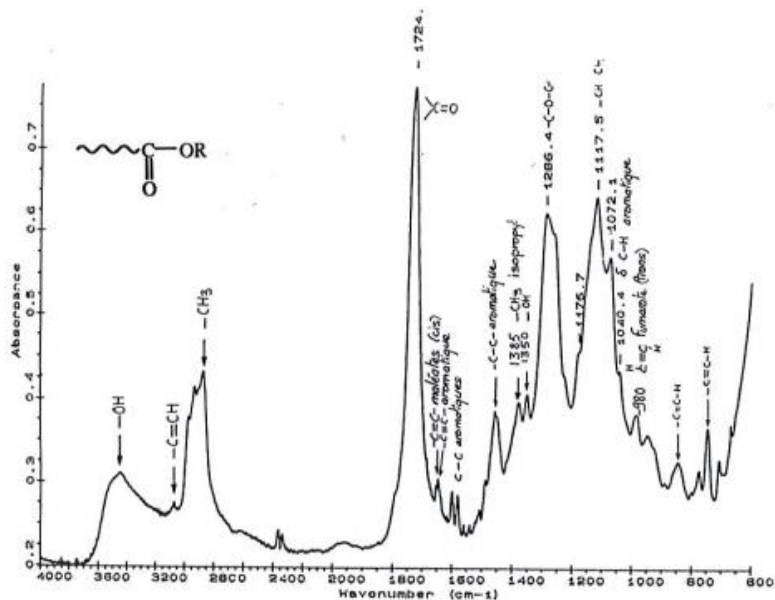


Figure 2.27 Analyse IRTF de l'ensimage extrait VS(UP) [34]

3.2.6 Conclusions sur l'analyse physico-chimique des fibres

L'analyse par **ICP-AES** des fibres de basalte BIS59 et BIS74 a mis en évidence que ces fibres partagent une **composition chimique proche** mais non identique. La littérature indique par ailleurs que la différence du taux de silice mesuré peut expliquer les différences de propriétés mécaniques obtenues pour ces fibres. En tenant compte à la fois de l'analyse statistique des propriétés mécaniques en traction et de l'analyse élémentaire, il est possible de se poser la question de **l'influence du taux de silice** sur la présence des défauts sévères plus marquée pour les fibres BIS59 (avec un taux de silice inférieur). Il est cependant possible que ces deux résultats ne soient pas corrélés et que l'apparition des défauts sévères provienne d'une différence de qualité d'ensimage, et/ou de l'impact du conditionnement/manipulation des fibres. Des analyses supplémentaires pourraient être conduites avec d'autres lots de fibres pour confirmer ces éventualités. Les **observations MEB** ont permis d'observer les ensimages présents à la surface sans pour autant démontrer un revêtement homogène : des zones « sèches » et « ensimées » sont distinguées pour les deux références. Le couplage des techniques d'analyse EDS, XPS et ATG a ainsi permis d'aller plus loin dans l'interprétation des clichés avec une idée globale de la surface des fibres de basalte. Ces fibres sont en **majeure partie recouvertes** par l'ensimage ($\approx 70\%$ de la surface d'après le modèle de Thomason) avec la présence d'agglomérats de taille importante, ou de stries d'ensimage mais également de zones « sèches ». Dans ces zones où l'ensimage n'est pas visualisé par

microscopie, il est fort probable qu'une fine couche d'agent de couplage soit disponible comme présenté sur la **figure 2.23**. Les analyses IRTF-ATR réalisées sur la partie soluble des ensimages a permis de souligner la **complexité de ces systèmes**. En effet, la présence d'un grand nombre de signaux a rendu l'interprétation difficile. Quelques **hypothèses** ont cependant pu être établies grâce au support de l'étude bibliographique et des informations du fabricant Isomatex. Nous avons émis la possibilité que l'ensimage IS59, spécifique aux matrices polyamide, soit constitué d'agents de couplage de type époxysilane et / ou aminosilane accompagnés par un agent filmogène de type PA ou PU. Quant à l'ensimage IS74, contrairement à sa spécification « époxy », il semblerait qu'il ne possède pas de DGEBA compte tenu du spectre d'absorbance obtenu. En revanche, les fonctions époxy présentes indiqueraient à nouveau l'utilisation d'agents de couplage époxysilane et que l'agent filmogène utilisé serait probablement un polyester insaturé comportant des cycles aromatiques.

4 Énergies de surface des fibres de renfort

4.1 Différentes méthodes de mesure utilisées

4.1.1 Analyse par tensiométrie

L'énergie de surface des fibres est déterminée à l'aide de la méthode de Wilhelmy. La balance de Wilhelmy permet de déterminer l'angle de contact entre une fibre et un liquide sonde. Pour cela, l'appareil mesure une variation de masse en fonction du déplacement de la fibre dans le liquide. Cette évolution de masse est donnée par la relation suivante :

$$\sum \vec{F} = \vec{F}_G + \vec{F}_S + \vec{F}_A \quad (2.24)$$

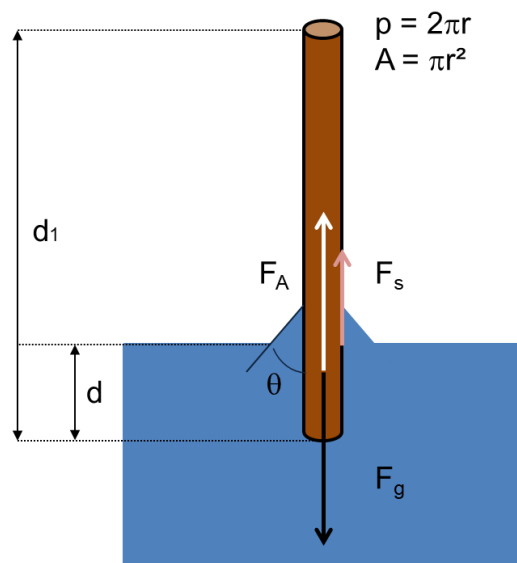


Figure 2.28 Équilibre des forces à la surface d'une fibre

avec F_g , F_s et F_a le poids, la force liée à la tension de surface et la poussée d'Archimède telles que :

$$F_g = \rho_s g A d_1 \quad (2.25)$$

$$F_s = p \gamma_l \cos \theta \quad (2.26)$$

$$F_A = g \rho_l d A + g \rho_v (d - d_1) A \quad (2.27)$$

Le poids de l'échantillon, F_g , est une constante compensée au début de la mesure ce qui donne la somme des forces suivantes :

$$\sum \vec{F} = p \gamma_l \cos \theta - g \rho_l d A - g \rho_v (d - d_1) A \quad (2.28)$$

En se plaçant à la position $d = 0$ et en négligeant la poussée d'Archimède liée à la partie non immergée, on obtient la relation suivante :

$$\cos \theta = \frac{F}{\rho \gamma_L} \quad (2.29)$$

À partir de la relation d'Owens Wendt et des mesures d'angles de contact obtenues avec plusieurs liquides sondes, il est possible de déterminer les composantes dispersives et non dispersives de l'énergie de surface :

$$(\cos(\theta) + 1)\gamma_L = 2\left(\sqrt{\gamma_L^D \gamma_S^D} + \sqrt{\gamma_L^{nD} \gamma_S^{nD}}\right) \quad (2.30)$$

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^D}} = \sqrt{\gamma_S^{nD}} \frac{\sqrt{\gamma_L^{nD}}}{\sqrt{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_S^D} \quad (2.31)$$

Donc en traçant $\frac{\gamma_L (1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^D}} = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^{nD}}}{\sqrt{\gamma_L^D}}\right)$ on obtient une droite de régression linéaire avec

$$a = \sqrt{\gamma_S^{nD}} \quad \text{et} \quad b = \sqrt{\gamma_S^D}$$

L'appareil utilisé est un tensiomètre fabriqué par Dataphysics sous la référence DCAT21. C'est un appareil disposant d'une sensibilité de 0.01 mg, d'une vitesse de déplacement minimale de 0.7 $\mu\text{m.s}^{-1}$ et d'un capteur de température intégré. Les échantillons sont réalisés à partir de 5 fibres unitaires scotchées sur le support circulaire FH13. Pour les mesures, la vitesse de détection et de retrait des fibres étaient fixées à 0.1 mm.s^{-1} tandis que la vitesse d'avancée était fixée à 0.01 mm.s^{-1} . La longueur immergée maximale était de 5 mm. Les caractéristiques à température ambiante des trois liquides sondes utilisés sont répertoriées sur le **tableau 2.26**.

Solvant	γ (mN.m ⁻¹)	γ_d (mN.m ⁻¹)	γ_{nd} (mN.m ⁻¹)
Diiodométhane	50.8	50.8	0
Ethylène Glycol	47.7	30.9	16.8
Eau	72.8	21.8	51.8

Tableau 2.26 Tension de surface des solvants utilisés

4.1.2 Analyse par chromatographie inverse phase gazeuse

La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (**CGI-DI**) est une technique complémentaire pour caractériser les énergies de surface des fibres. Les essais ont été réalisés par la société Adscientis sur un appareil Clarus 580 (PerkinElmer). Cette technique met en jeu une phase stationnaire, composée d'une masse de fibres à analyser, et une phase mobile composée d'un gaz vecteur (hélium) et de molécules sondes choisies en fonction de leur capacité d'interaction avec le solide. À partir du temps de rétention net, t_n (temps de

contact entre les molécules sondes et le solide), il est possible de déterminer le volume de rétention spécifique V_g^0 en s'appuyant sur la relation suivante [35] :

$$V_g^0 = \frac{D_c t_N}{m_f} \frac{273.15}{T} \quad (2.32)$$

avec m_f , la masse de solide introduite dans la colonne, D_c , le débit de gaz vecteur et T , la température. Cette grandeur correspond au volume de gaz vecteur (ramené à 0°C) nécessaire pour éluer la sonde pour 1 g de phase stationnaire (solide examiné). Elle permet de comparer les résultats quels que soient le débit de gaz vecteur et la masse de phase stationnaire utilisée. Il est ensuite possible d'accéder à la valeur ΔG_a^0 , la variation d'enthalpie libre d'adsorption de la sonde sur le solide à partir de la relation suivante :

$$-\Delta G_a^0 = RT \ln(V_g^0) + C \quad (2.33)$$

avec R , la constante des gaz parfaits et C une constante. Il est établi par Fowkes que le travail d'adhésion est donné par la relation suivante :

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_L^D \gamma_S^D} + W_a^{SP} \quad (2.34)$$

Il est donc relié à ΔG_a^0 via la **relation (2.35)** [36] :

$$\begin{aligned} \Delta G_a^0 &= \Delta G_a^{SP} + \Delta G_a^D \\ &= RT \ln(V_g^0) + C \\ &= N_a a W_{SL} \end{aligned} \quad (2.35)$$

avec a , l'aire de la molécule sonde et W_{SL} , l'énergie réversible d'adhésion. À partir de ces informations, deux méthodes principales existent pour déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface γ_d du solide étudié. Il s'agit de la méthode de Dorris-Gray [37] et celle de Schultz [38]. Ces méthodes sont comparées dans les travaux de plusieurs auteurs [39] [40]. Dans nos travaux, la méthode de Dorris et Gray a été adoptée. Elle est basée sur le calcul de la valeur $\Delta G_a^{CH_2}$ à partir d'une série de molécules sondes de type alcanes. Dans ces conditions, la contribution ΔG_a^{SP} de l'**équation (2.35)** devient nulle et l'augmentation du nombre de carbone des molécules sondes augmente la valeur ΔG_a^0 d'un incrément $\Delta G_a^{CH_2}$ comme présenté sur la **figure 2.29**. Ainsi :

$$-\Delta G_a^{CH_2} = RT \ln\left(\frac{V_{N+1}}{V_N}\right) \quad (2.36)$$

avec V_N , le volume de rétention spécifique d'un alcane à N carbone et V_{N+1} , le volume de rétention spécifique d'un alcane à $N+1$ carbone.

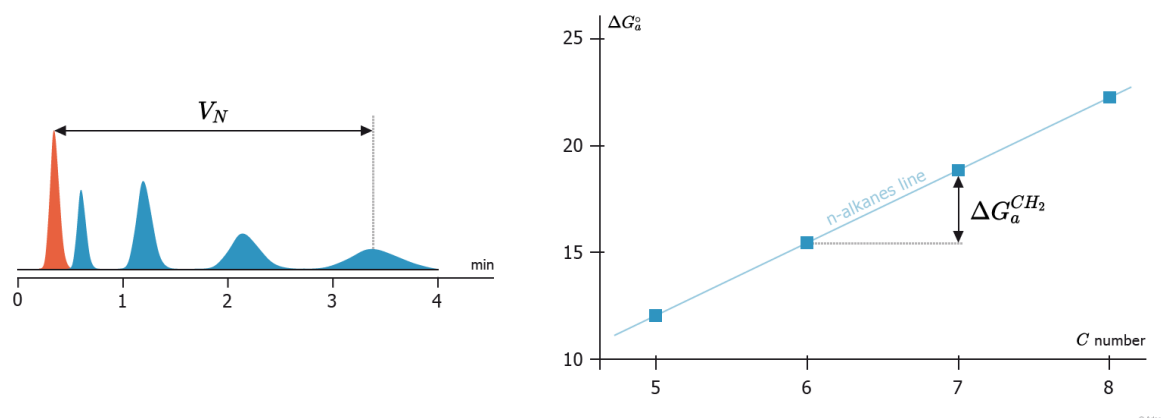


Figure 2.29 Chromatogramme obtenu après injection d'une série d'alcane (à gauche) et graphique représentant la relation linéaire $\Delta G_a^0 = f(N)$ [41]

La composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d est alors déterminée à partir de la relation suivante :

$$\gamma_s^d = \frac{1}{\gamma_{CH_2}} \left(\frac{\Delta G_a^{CH_2}}{2N_a a_{CH_2}} \right) \quad (2.37)$$

avec γ_{CH_2} , l'énergie de surface des groupes CH_2 , N_a , le nombre d'Avogadro, a_{CH_2} , l'aire d'un groupement CH_2 . Il est possible de déterminer les valeurs K_a et K_b qui sont les constantes d'acidité et de basicité de la surface. L'obtention de ces paramètres se fait via l'emploi de molécules sondes polaires. Ces molécules n'étant pas des alcanes, il n'est pas possible d'utiliser le nombre de carbone N pour les décrire. C'est pourquoi Brendlé et Papirer [36] ont introduit un descripteur morphologique des molécules polaires, appelé X_T , remplaçant le nombre de carbone N . A partir des temps de rétention de ces molécules, sont calculées les variations d'enthalpies libres d'adsorption des sondes, ΔG_a^0 , pour différents X_T . Contrairement aux alcanes, la contribution ΔG_a^{SP} n'est pas nulle et peut être déterminée comme présenté sur la **figure 2.30**.

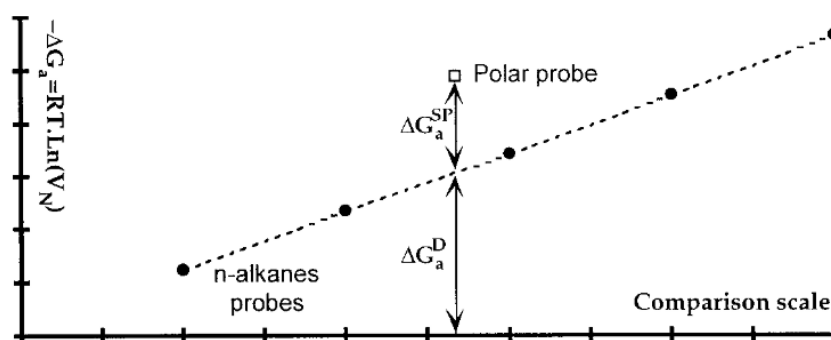


Figure 2.30 Détermination des interactions spécifiques par IGC-ID [36]

Chacune de ces molécules possède des nombres accepteur (A_N) et donneur d'électrons (D_N) définis de manière empirique par Gutmann [42]. Saint-Flour et Papirer [43] ont montré qu'il était possible de calculer K_a et K_b à partir de la **relation (2.38)**

$$\Delta G_a^{SP} = K_A D_N + K_B A_N \quad (2.38)$$

4.2 Énergies de surface des fibres de carbone

4.2.1 Résultats obtenus par tensiométrie

Les angles de contact obtenus entre les différentes fibres de carbone et les trois liquides sondes sont présentés dans le **tableau 2.27**.

Fibre	θ (°) Diiodométhane	θ (°) Éthylène Glycol	θ (°) Eau
CFE	35.4 ± 2.6	55.7 ± 1.0	67.2 ± 4.8
CFnE	44.5 ± 2.1	30.8 ± 2.4	45.5 ± 2.2
CF	40.0 ± 3.0	54.3 ± 0.7	78.2 ± 1.1

Tableau 2.27 Angles de contact des fibres de carbone CFE, CFnE et CF mesurés par tensiométrie avec différents solvants

En utilisant l'**équation (2.30)**, leurs énergies de surface ont pu être déterminées et sont présentées dans le **tableau 2.28**. La fibre présentant l'énergie de surface la plus élevée est la fibre CFnE avec $\gamma = 53 \text{ mN.m}^{-1}$ contre 42.2 et 39.6 mN.m^{-1} respectivement pour les fibres CFE et CF. Dans le cas des fibres oxydées (CFE, et CFnE), une augmentation de l'énergie de surface est observée lorsque l'ensimage n'est plus présent. Cette augmentation est liée à l'évolution de la composante non dispersive qui passe de 8.2 à 22.1 mN.m^{-1} pour les fibres CFE et CFnE. Cela signifie que l'ensimage époxy présent en surface des fibres est peu polaire.

Fibre	γ (mN.m^{-1})	γ_d (mN.m^{-1})	γ_{nd} (mN.m^{-1})	R^2
CFE	42.2 ± 1.7	34.0 ± 1.1	8.2 ± 2.8	0.81
CFnE	53.0 ± 0.9	30.9 ± 1.0	22.1 ± 1.9	0.94
CF	39.6 ± 0.7	35.4 ± 1.5	4.2 ± 0.7	0.88

Tableau 2.28 Énergies de surface des fibres de carbone CFE, CFnE et CF

Ces observations rejoignent celles de Hoffman [44] puisque ses résultats indiquent une augmentation importante de la composante non dispersive avec le retrait de l'ensimage époxy de ses fibres : 5 à 15 mN.m^{-1} (**cf. tableau 2.29**). Schultz et Martin [38] ont aussi obtenu des résultats similaires à ceux observés dans cette étude avec une augmentation de la tension de surface liée à la suppression de l'ensimage. Ils obtiennent également des composantes non dispersives les plus élevées pour des fibres oxydées qui n'ont pas été ensimées.

Fibre	γ (mN.m ⁻¹)	γ_d (mN.m ⁻¹)	γ_{nd} (mN.m ⁻¹)	Réf
AU4 (non oxydée non ensimée)	46 ± 2	43 ± 3	3 ± 2	
AS4G (oxydée ensimage époxy)	43 ± 1	38 ± 3	5 ± 2	[44]
AS4 (oxydée non ensimée)	50 ± 5	35 ± 7	15 ± 8	
Fibres (oxydées ensimées)	47	34 ± 6	13 ± 3	[38]
Fibres (oxydées non ensimées)	63	48 ± 10	15 ± 4	
Tenax HTA 5131 (ensimées)	35.1	26.2	8.9	[45]
Torayca T800 B (ensimées)	34.9	28.2	6.7	
T300B	40.3	31.2	9.1	
T300B (désensimées)	45.2	39.7	5.4	[46]
T700 SC	49.2	32.7	16.6	
T700 SC (désensimées)	45.2	37.3	7.9	

Tableau 2.29 Énergies de surface tirées de la littérature pour différentes fibres de carbone

Néanmoins, la littérature indique également des comportements différents avec un désensimage qui diminue la composante non dispersive [46]. Il est possible d'expliquer ces différences par la variété des traitements d'oxydation effectués préalablement à l'ensimage. En effet, Bismarck *et al* [47] ont montré qu'il était possible de modifier de manière importante les propriétés de surface des fibres de carbone par des traitements d'oxydation en solution. D'après les résultats présentés sur le **tableau 2.30**, les auteurs sont parvenus à faire évoluer la composante non dispersive en fonction du temps de traitement. D'autres paramètres peuvent entrer en jeu comme la nature du traitement, des fibres et de leurs morphologies.

Les fibres de carbone CF possèdent l'énergie de surface la plus faible, de l'ordre de 40 mN.m⁻¹ avec une contribution dispersive largement majoritaire devant la composante non dispersive. Ce résultat est cohérent puisque la surface de ces fibres ne possède que 3 %_{at} d'oxygène en surface d'après les résultats de l'analyse XPS (**cf. tableau 2.11**). Ainsi, très peu de groupements polaires du type C=O, COOH sont présents à sa surface. Pour ce type de fibres, moins d'informations sont disponibles dans la littérature car elles ne sont pas commercialisées. Ces résultats ont cependant pu être comparés à ceux d'Hoffman qui a réalisé des mesures d'énergie de surface sur des fibres AU4 non traitées [44]. Les résultats obtenus dans son étude sont en accord avec nos valeurs : il obtient une composante non dispersive très faible (3 mN.m⁻¹) et une composante dispersive supérieure (43 mN.m⁻¹). Les mesures d'énergies de surface obtenues sont similaires à celles reportées dans la littérature (**cf. tableau 2.29**). Ils permettent de confirmer la nature des fibres de carbone non oxydées (CF), à savoir du carbone avec très peu de groupements fonctionnels.

Temps d'oxydation (min)	γ (mN.m ⁻¹)	γ_d (mN.m ⁻¹)	γ_{nd} (mN.m ⁻¹)	$X_P = \gamma_{nd} / \gamma$
0	38.2 ± 1.3	21.1 ± 0.9	17.1 ± 1.0	0.45
10	48.8 ± 4.9	20.4 ± 0.8	28.4 ± 4.8	0.58
15	59.9 ± 3.5	20.1 ± 1.6	39.8 ± 3.1	0.66

Tableau 2.30 Tension de surface et polarité de surface de fibres de carbone oxydées avec un temps d'oxydation supplémentaire dans KNO₃ / KOH [15]

4.2.2 Résultats obtenus par chromatographie gazeuse en phase inverse

Les composantes non dispersives des énergies de surface ont pu être calculées à partir des mesures de temps de rétentions de plusieurs alcanes linéaires. L'utilisation de molécules sondes polaires a permis de déterminer une valeur d'interaction spécifique *ISP* selon la relation (2.39) ainsi que les constantes d'acidité et de basicité K_a et K_b

$$ISP = \sum \Delta G_a^{SP} \quad (2.39)$$

Les résultats sont rapportés sur le **tableau 2.31**. Les valeurs γ^d mesurées sont situées entre 35.9 et 55.1 mN.m⁻¹. La valeur obtenue pour les fibres CFE est proche de celle obtenue à l'aide de la méthode par tensiométrie : 35.9 contre 34.0 mN.m⁻¹. Ce n'est pas le cas pour les fibres CFnE et CF qui obtiennent des valeurs bien supérieures : respectivement 55.1 et 52.6 mN.m⁻¹ contre 30.9 et 35.4 mN.m⁻¹. Des travaux réalisés par Vickers *et al* [48] avaient mis en évidence que leurs valeurs γ_d obtenues à partir de cette technique, de l'ordre de 80 – 105 mN.m⁻¹, étaient bien supérieures à celles obtenues par la méthode du tensiomètre de l'ordre de 34 – 37 mN.m⁻¹. Cependant d'autres auteurs comme Schultz *et al* [38] ont obtenu des résultats similaires par les deux techniques. La technique CGI-DI donne des informations sur la surface à l'échelle moléculaire, ce qui signifie que les échelles observées sont bien différentes entre les deux techniques. La présence de microporosités ou de rugosités importantes peut accentuer les interactions entre les molécules sondes et la surface, ce qui génère une augmentation importante des valeurs obtenues.

Fibre	γ_d (mN.m ⁻¹)	R ²	ISP (kJ.mol ⁻¹)	K_a	K_b	R ²
CFE	35.9 ± 0.3	1.0	66.9 ± 0.8	3.1	79.5	0.08
CFnE	55.1 ± 0.4	1.0	83.6 ± 0.7	31.9	68.8	0.91
CF	52.6 ± 0.7	1.0	43.1 ± 2.1	0	53.5	0.11

Tableau 2.31 Énergies de surface des fibres de carbone CFE, CFnE et CF

Les valeurs d'ISP rendent compte des interactions globales des fibres avec les molécules polaires, quel que soit leur caractère acide ou basique. Les résultats obtenus rejoignent bien

les observations déduites des analyses XPS et des énergies de surface déterminées par tensiométrie puisque la fibre présentant le plus d'interactions est la fibre oxydée CFnE. Pour rappel, sa composante polaire est la plus importante des trois fibres avec un γ^{nd} de 22.1 mN.m^{-1} contre 8.2 et 4.2 mN.m^{-1} pour les fibres CFE et CF. Les coefficients d'acidité des fibres K_a évoluent dans le même sens puisque la plus forte valeur est à nouveau obtenue pour la fibre CFnE. Une valeur nulle est obtenue pour les fibres non traitées CF et une valeur faible est obtenue pour la fibre CFE. Les constantes de basicité K_b sont plus élevées avec des ordres de grandeur de $53 - 80$ signifiant un caractère basique dominant pour les surfaces étudiées. Il faut néanmoins prendre des précautions sur ces valeurs du fait des coefficients de régressions linéaires très faibles pour les fibres CFE et CF.

Les analyses des propriétés de surface des fibres de carbone sont en accord avec les résultats obtenus précédemment par XPS. Les analyses par CGI-DI et tensiométrie sont complémentaires et confirment la **polarité importante** des fibres de carbone CFnE face aux fibres CFE et CF. En revanche, les valeurs obtenues avec ces deux techniques sont différentes, ce qui peut s'expliquer par la **différence d'échelle** étudiée.

4.3 Énergies de surface des fibres de basalte

L'ensemble des fibres de basalte ont été caractérisées à l'aide de la tensiométrie. Les angles de contact obtenus à partir de cette technique sont indiqués dans le **tableau 2.32**. Les énergies de surface, calculées à partir de la relation d'Owens-Wendt sont présentées dans le **tableau 2.33**. Les résultats obtenus pour les deux fibres de basalte ensimées indiquent une énergie de surface totale d'environ 40 mN.m^{-1} . Si l'on tient compte des contributions polaires et dispersives, il s'avère que les fibres BIS74 comportent une composante polaire supérieure à celle des fibres BIS59 : 12.9 contre 9.8 mN.m^{-1} . Ceci est cohérent avec les analyses XPS et EDS qui indiquent une présence plus marquée des atomes d'oxygène en surface. Les composantes dispersives sont légèrement différentes avec une contribution γ_d de 28.8 mN.m^{-1} pour la référence BIS59 contre 26.8 mN.m^{-1} pour la référence BIS74.

Solvant	θ (°) Diiodométhane	θ (°) Éthylène Glycol	θ (°) Eau
BIS59	50.0 ± 2.9	55.5 ± 1.5	69.0 ± 1.7
BIS74	65.4 ± 2.1	49.3 ± 2.6	55.8 ± 2.2

Tableau 2.32 Angles de contact obtenus avec les références BIS59 et BIS74

Fibre	γ (mN.m^{-1})	γ_d (mN.m^{-1})	γ_{nd} (mN.m^{-1})	R^2
BIS59	38.5 ± 0.1	28.8 ± 1.5	9.8 ± 1.5	0.90
BIS74	39.8 ± 1.2	26.8 ± 0.6	12.9 ± 1.8	0.95

Tableau 2.33 Énergies de surface des fibres de basalte BIS59 et BIS74

Ces valeurs sont proches de celles rapportées dans la littérature puisque les énergies de surface des fibres de basalte ensimées sont situées entre 35.4 et 44.6 mN.m^{-1} (**cf. tableau 2.34**). La littérature indique que la nature polaire des fibres de basalte est très marquée avant l'application d'une couche d'ensimage en surface et ceci est analogue aux fibres de verre. Les études réalisées par Förster *et al* [49] et Pucci *et al* [50] ont ainsi montré qu'il était possible de recouvrir la polarité des fibres en procédant par désensimage thermique. Ces auteurs obtiennent une très large augmentation de la composante polaire après désensimage. Ceci signifie qu'un recouvrement partiel des surfaces peut augmenter de manière très importante la contribution non dispersive de l'énergie de surface car ces zones non recouvertes par l'ensimage peuvent présenter une polarité plus importante.

Fibre	γ (mN.m ⁻¹)	γ_d (mN.m ⁻¹)	γ_{nd} (mN.m ⁻¹)	Réf
BAS11S ensimées époxy	38	25	13	[49]
BAS11S – T = 600 °C (air)	42	20	22	
Fibres non ensimées	42.8 ± 0.6	27.5 ± 0.3	15.4 ± 0.3	[51]
Fibres ensimées époxy	44.6 ± 1.8	28.9 ± 0.8	16.7 ± 1.1	
Fibres ensimées PPs1	41.8 ± 1.6	26.1 ± 0.8	15.7 ± 0.8	
Fibres industrielles	39.2 ± 6.2	19.7 ± 2.9	19.5 ± 3.3	
Fibres désensimées (eau)	34.2 ± 8.9	25.1 ± 5.2	9.1 ± 3.7	[52]
Fibres désensimées + APS / EP	32.4 ± 4.5	23.9 ± 2.7	8.5 ± 1.9	
Fibres traitées plasma	42.8 ± 13.1	18.7 ± 5.7	24.1 ± 7.4	
Fibres ensimées époxy	44.8 ± 5.1	21.3 ± 2.3	23.5 ± 2.77	[50]
Fibres ensimées PP	35.4 ± 12.3	20.5 ± 6.2	14.9 ± 6.1	
Fibres ensimées époxy – T = 400 °C	61.4 ± 18.4	15.1 ± 6.1	46.4 ± 12.3	

Tableau 2.34 Énergies de surface tirées de la littérature pour différentes fibres de basalte

Les **analyses de surface** des fibres de basalte par tensiométrie ont à nouveau démontré la présence des ensimages en surface. Les résultats indiquent que la **polarité de surface** est plus importante pour la référence BIS74 que la référence BIS59. Il est envisageable d'interpréter cette différence de polarité à la différence de la **nature de l'ensimage** déposé en surface. Cependant des précautions doivent être prises : comme présenté précédemment, les fibres de basalte ne possèdent pas une couche d'ensimage homogène et si les taux de recouvrement des fibres sont différents entre les références, les zones non ensimées participent de manière plus ou moins importante à la composante non dispersive de l'énergie de surface. Ainsi, une fibre peu recouverte peut voir sa polarité grandement augmentée alors qu'en même temps la composante non dispersive de l'énergie de surface de son ensimage est faible. Dans le cas des systèmes étudiés, le modèle de Thomason indique des **taux de recouvrement semblables** entre les deux fibres. Il est ainsi possible de conclure sur la **polarité plus prononcée de l'ensimage IS74**.

III Caractérisation des fibres PPS

1 Les fibres de PPS étudiées

1.1 Références

Les fibres polymères utilisées dans ces travaux proviennent de la société The Filament Factory. Deux références (**TFF330** et **TFF1100**) avec des diamètres différents ont été utilisées pour la réalisation des mèches comélées. Elles sont présentées dans le **tableau 2.35**.

Fibres	Diamètre théorique	dtex	Filaments (#)
TFF330*	25.5 μm	330	48
TFF1100	37.3 μm	940	64

* TFF550 étiré dans le projet

Tableau 2.35 Nomenclature des fibres PPS utilisées dans les travaux

1.2 Identification du grade de PPS

Le grade PPS indiqué par la société The Filament Factory est le Fortron 0320 du fabricant Celanese. Il s'agit d'un PPS linéaire de haute masse molaire dédié à l'extrusion de fibres. Ce matériau est disponible auprès de fournisseurs sous forme de granulés industriels (**G0320**). Afin de valider l'utilisation de ce grade pour la fabrication des fibres, des analyses de masses molaires à l'aide de la technique de chromatographie d'exclusion stérique (**SEC**) ont été réalisées. Le PPS a la spécificité d'être insoluble dans les solvants conventionnels, ce qui rend son étude délicate [53]. Le solvant communément utilisé pour son analyse en solution est le 1-chloronaphtalène (**1-CN**) à des températures supérieures à 200°C. Pour cette raison, les essais ont été réalisés par deux entreprises équipées pour ce type d'analyses (Peak expert et Tosoh). La référence G0320 a servi de témoin pour les deux études. Deux références supplémentaires ont été analysées. Il s'agit de joncs (**G0320J**) et de films (**G0320F**) mis en forme à l'aide d'une micro extrudeuse DSM (2 min, 310 °C, N₂, 100 tr.min⁻¹) au laboratoire. Les références analysées sont répertoriées sur le **tableau 2.36**.

Matrice	Forme	Désignation
PPS Fortron 0320	Granulé	G0320
	Jonc	G0320J
	Film	G0320F
	Fibres	TFF330 TFF1100

Tableau 2.36 Nomenclature des PPS utilisés dans ces travaux

D'après le **tableau 2.37**, il est mis en évidence que les deux analyses SEC ne donnent pas les mêmes valeurs pour la référence G0320. Ainsi, la masse molaire de l'échantillon témoin a été évaluée à 56000 g.mol^{-1} par la société Peak Expert contre 47900 g.mol^{-1} par la société Tosoh. Les conditions d'analyses étant différentes (concentrations, appareillages, courbes de calibrations, températures d'analyses), les valeurs obtenues sont donc indicatives et permettent de comparer les échantillons réalisés avec les mêmes sociétés. Les résultats valident bien le grade polymère utilisé, à savoir le grade Fortron G0320, et indiquent que les procédés de filage et d'extrusion ne diminuent pas de manière importante les masses molaires. Cela signifie que les chaînes polymère ne sont pas / peu dégradées lors du procédé.

Référence	Analyse Peak expert		Analyse Tosoh		Procédé
	$M_w \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	$M_w / M_{w(\text{réf})} \text{ (\%)} \text{)}$	$M_w \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	$M_w / M_{w(\text{réf})} \text{ (\%)} \text{)}$	
G0320	56000	100	47880	100	
G0320J			47630	99	Extrusion
G0320F	54500	97			
TFF330	52200	93			Filage
TFF1100			45900	96	

Tableau 2.37 Masses molaires M_w des références PPS déterminées par SEC

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la **longueur des chaînes polymères** joue un rôle très important sur les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux obtenus. Les analyses SEC ont mis en évidence que les **variations de masses molaires** liées aux procédés de filage et d'extrusion sont faibles. Il est alors possible de comparer l'ensemble de ces références sans être impacté par une éventuelle influence de la masse molaire.

2 Caractérisation mécanique des fibres PPS

2.1 Essais de traction sur fibre unitaire

Les essais de traction des fibres polymères ont été réalisés sur le même appareillage que les fibres de renfort (Textechno, FAVIMAT+). La longueur sollicitée est de 20 mm et la vitesse de traction de 5 mm.min⁻¹. Les courbes contrainte / déformation sont présentées sur la **figure 2.31**. Le comportement mécanique des deux fibres est totalement différent en termes de modules d'Young, d'allongements à rupture et de contraintes à rupture. Les valeurs obtenues sont répertoriées sur le **tableau 2.38**.

Fibres	$\bar{\sigma}$ (MPa)	E (GPa)	D (%)	\bar{d} (μm)	N (#)
TFF330	446 ± 32	5.74 ± 0.16	27.3 ± 3.1	25.6 ± 0.5	25
TFF1100	140 ± 23	3.64 ± 0.22	83.9 ± 11.2	36.8 ± 1.0	25

Tableau 2.38 Résultats des essais de traction sur fibre unitaire TFF330 et TFF1100

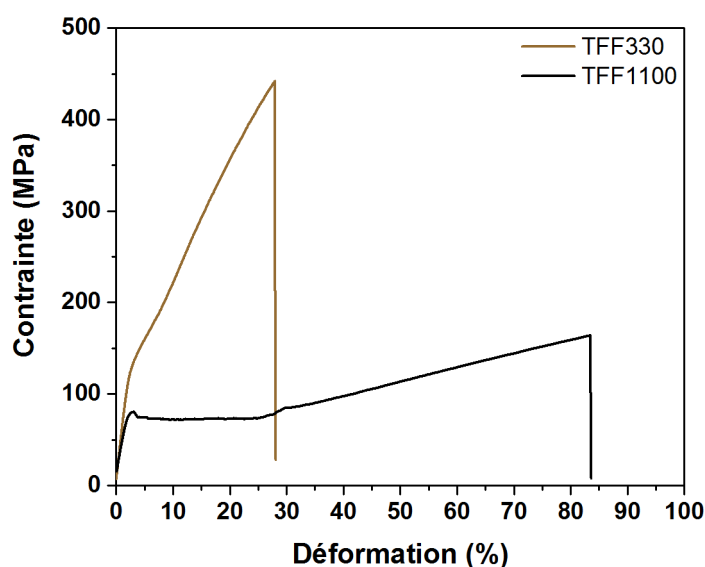


Figure 2.31 Comportements mécaniques en traction des fibres TFF330 et TFF1100

Ces différences de comportement peuvent être attribuées aux paramètres de fabrication utilisés lors du procédé de filage. Song *et al* [54] ont étudié les influences que peuvent avoir les mécanismes d'étirage (températures et vitesses) sur les propriétés mécaniques finales et d'après leurs résultats, il est possible d'attribuer la forte rigidité des fibres TFF330 à un étirage important, ce qui serait moins le cas pour les fibres TFF1100.

3 Caractérisations thermiques des polymères

D'après la littérature, les propriétés thermiques de la matrice et sa mise en œuvre constituent des points clés pour optimiser les propriétés mécaniques des matériaux composites et leurs interfaces. Il convient de bien identifier les mécanismes responsables de ces modifications de propriétés avec notamment l'étude de la cristallisation du polymère et des phénomènes de dégradation en voie fondu.

3.1 Analyse calorimétrique différentielle

3.1.1 Caractérisation thermique des références PPS

L'appareil utilisé pour les caractérisations par calorimétrie différentielle à balayage (**DSC**) est une DSC Q20 (Thermal Advantage). Les analyses ont été réalisées sous azote ($50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Les mesures DSC des différents échantillons ont permis de déterminer leur température de transition vitreuse T_g , leur taux de cristallinité initial, $X_{c,initial}$, leur température de fusion T_f ainsi que leur température de cristallisation T_c . Pour cela, une rampe de température est appliquée à l'échantillon de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à $330 \text{ }^\circ\text{C}$. Puis le refroidissement est effectué à une vitesse de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la **figure 2.32**.

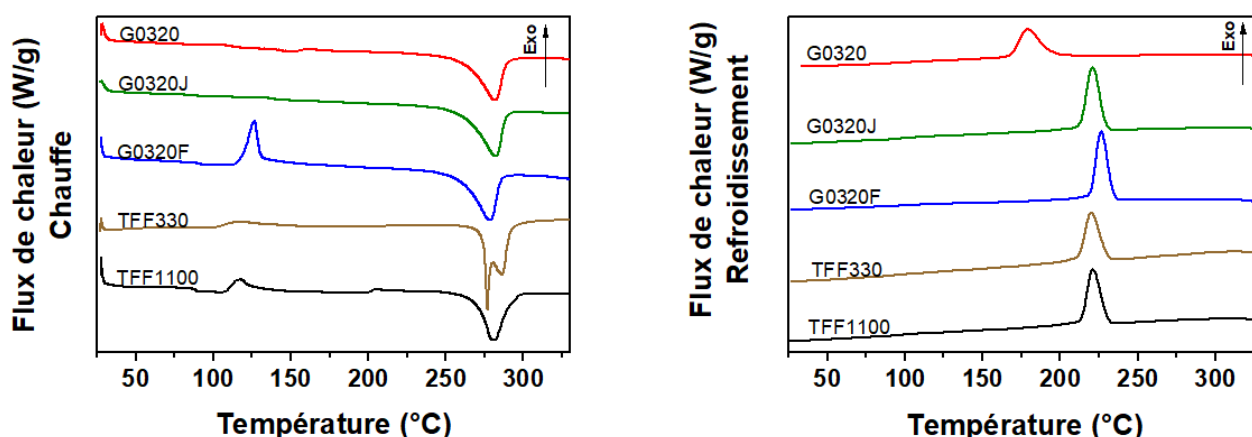


Figure 2.32 Mesures DSC réalisées sur les échantillons de PPS ($10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2)

Le taux de cristallinité initial, a été déterminé à partir de l'enthalpie de fusion ΔH_f et de l'enthalpie du pic de cristallisation lors de l'étape de chauffe tel que $\Delta H_{c,chauffe}$:

$$X_{c,initial} = \frac{\Delta H_f + \Delta H_{c,chauffe}}{\Delta H_{f\infty}} \quad (2.40)$$

Le taux de cristallinité finale, $X_{c,final}$ a été déterminé à partir du pic de cristallisation lors du refroidissement $\Delta H_{c,refroidissement}$ à partir de l'équation (2.41).

$$X_{c,final} = \frac{\Delta H_{c,refroidissement}}{\Delta H_{f\infty}} \quad (2.41)$$

La valeur d'enthalpie de fusion thermodynamique utilisée pour cette étude est celle de Brady $\Delta H_{f\infty} = 79.9 \text{ J.g}^{-1}$ [55]. L'ensemble des résultats obtenus est présenté sur le **tableau 2.39**. De manière générale, le comportement thermique des références ayant subi des procédés de transformation (extrusion ou filage) est similaire. Ces polymères cristallisent lors de la rampe de refroidissement aux alentours de 220 °C et atteignent des taux de cristallinité supérieurs à 52 %. Pour deux références, G0320F et TFF1100, il est possible d'observer de manière distincte la T_g du polymère, du fait d'un état partiellement cristallin : une cristallisation froide est observée lors de la chauffe, suggérant un refroidissement rapide de ces matériaux lors de leur transformation. Par ailleurs, sur la référence TFF330, il est possible de noter la présence de deux pics de fusion successifs. Il est envisageable que des phénomènes d'étrépage aient pu engendrer cette duplicité de pics de fusion liée à différentes tailles de structures cristallines. Concernant le granulé d'origine, G0320, ses propriétés thermiques sont différentes des autres références puisqu'il cristallise à une température bien inférieure : 178 °C.

Référence	T_g	T_f	$X_{c,initial}$	T_c	$X_{c,final}$
G0320		282.1 °C	53.3 %	178.7 °C	46.2 %
G0320J		282.4 °C	53.9 %	221.0 °C	60.0 %
G0320F	92.5 °C	278.9 °C	25.2 %	226.9 °C	59.8 %
TFF330		277 / 286 °C	48.6 %	219.4 °C	52.4 %
TFF1100	88.2 °C	281.6 °C	39.8 %	221.1 °C	53.8 %

Tableau 2.39 Propriétés thermiques mesurées par DSC des références étudiées (10°C.min⁻¹, N₂)

Ces résultats pointent l'importance des procédés de transformations sur les propriétés thermiques des polymères. Ils peuvent avoir un impact sur l'orientation des chaînes lors de l'extrusion ou introduire des impuretés modifiant les mécanismes de cristallisation. Ainsi, pour l'étude de l'adhérence à l'échelle micromécanique, il devient évident que le comportement des fibres TFF330 et TFF1100 ne peut être approximé par l'utilisation d'un granulé G0320 non transformé. Les essais micromécaniques réalisés dans le chapitre 3 seront effectués à l'aide des références G0320J (pull-out) et G0320F (microgoutte).

La différence de comportement observée suggère qu'il est nécessaire d'étudier les effets de l'histoire thermique sur la capacité de ces matériaux à cristalliser.

3.1.2 Étude de l'histoire thermique

Le passé thermique des polymères joue un rôle important sur leur capacité à cristalliser. Ainsi, il est important pour la poursuite des analyses thermiques d'utiliser des modèles de cinétiques de cristallisation afin de déterminer les conditions pour supprimer l'histoire thermique.

Plusieurs cycles de température avec un temps de maintien $t_i = 6$ min ont été réalisés en faisant varier la température de maintien de 300 à 380 °C. La vitesse de montée en température pour ces mesures est de $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et la vitesse de descente en température est fixée à $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La cellule est balayée sous azote à $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Les cycles réalisés sont représentés sur la **figure 2.33**. Par commodité, la référence TFF1100 a été considérée équivalente à la référence TFF330.

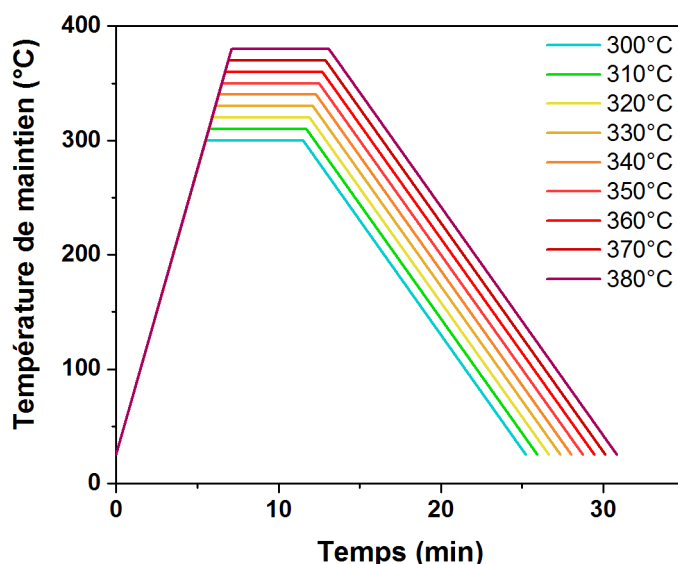


Figure 2.33 Cycles thermiques utilisés pour l'analyse de l'influence de l'histoire thermique sur la cristallisation du polymère

L'évolution des températures de cristallisation en fonction de la température de maintien présentée sur la **figure 2.34** permet d'observer trois zones distinctes pour la référence G0320 et TFF330 et contre seulement deux pour les références G0320J et G0320F. L'interprétation de leur origine a été effectuée par Caramaro [56] :

Zone I : Diminution de la température de cristallisation avec la température de maintien. Cette variation est liée à la diminution de la concentration de germes homogènes qui activent le mécanisme de cristallisation.

Zone II : La température de cristallisation reste stable ce qui signifie que l'élimination de germes homogènes n'est plus possible et qu'il ne subsiste que les germes hétérogènes.

Zone III : Les températures de cristallisation augmentent (de manière importante pour les granulés, faibles pour les films). Cette variation est liée à la dégradation du polymère avec la température. Différents mécanismes peuvent être responsables de l'évolution du matériau (branchement, coupure de chaînes, etc). L'hypothèse la plus probable est le mécanisme de coupures de chaînes car la température de cristallisation augmente avec T_i . Cela signifie que

les chaînes ont plus de facilité à s'organiser lorsque le polymère se dégrade. S'il s'agissait d'un mécanisme de branchement ou de ramification, la température de cristallisation diminuerait.

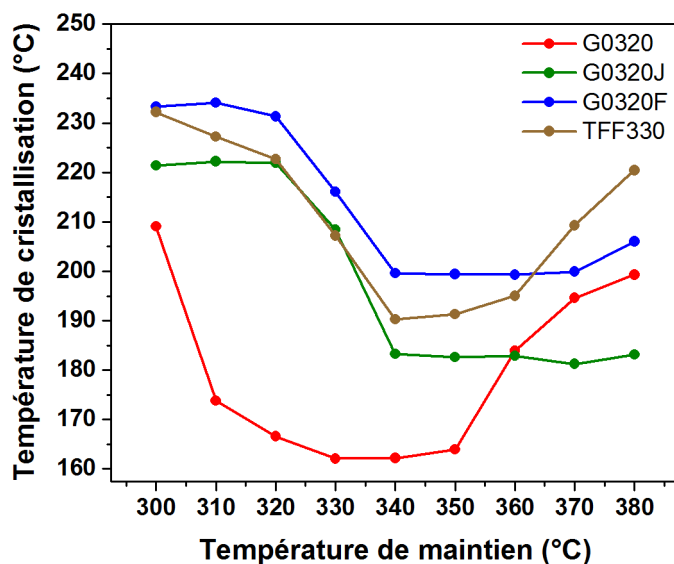


Figure 2.34 Évolution de la température de cristallisation en fonction de la température de maintien

Les traitements thermiques à appliquer aux références G0320, G0320J, G0320F et TFF330 pour supprimer leur histoire thermique ont été déterminés à partir de la figure 2.34 et sont indiqués dans le tableau 2.40.

Référence	Rampe	T _i	t _i
G0320		330°C	
G0320J	50°C / min		6 min
G0320F		345°C	
TFF330			

Tableau 2.40 Conditions (temps, températures) mesurées par DSC pour éliminer l'histoire thermique des références étudiées

3.1.3 Application du modèle d'Ozawa

Le modèle d'Ozawa a été appliqué pour caractériser les cinétiques de cristallisation des quatre références. La méthodologie consiste à supprimer l'histoire thermique du matériau puis à faire varier la vitesse de refroidissement de 5 à 50 °C.min⁻¹. Une rampe de chauffe à 10 °C.min⁻¹ est ensuite effectuée pour vérifier que la transformation cristalline est complètement achevée.

3.1.3.1 Calcul des courbes de transformation

Les courbes de transformation sont obtenues en intégrant le pic de cristallisation en fonction de la température. Le taux de transformation $\alpha(T)$ est obtenu d'après la **relation (2.42)**

$$\alpha(T) = \frac{\int_{T_0}^T (\partial H_c / \partial T) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (\partial H_c / \partial T) dT} \quad (2.42)$$

Afin de choisir les températures de début de cristallisation, T_0 et de fin de cristallisation, T_∞ de manière répétable, un programme VBA (Excel) a été mis en place. Ce programme permet de définir une zone de régression linéaire avant le pic de cristallisation (a) pour définir la ligne de base (b). Le début de cristallisation est défini manuellement et la température de fin de cristallisation correspond à l'intersection de la ligne de base et du flux de chaleur. À partir de ces bornes d'intégration (c), le programme calcule le taux de transformation $\alpha(T)$ (d).

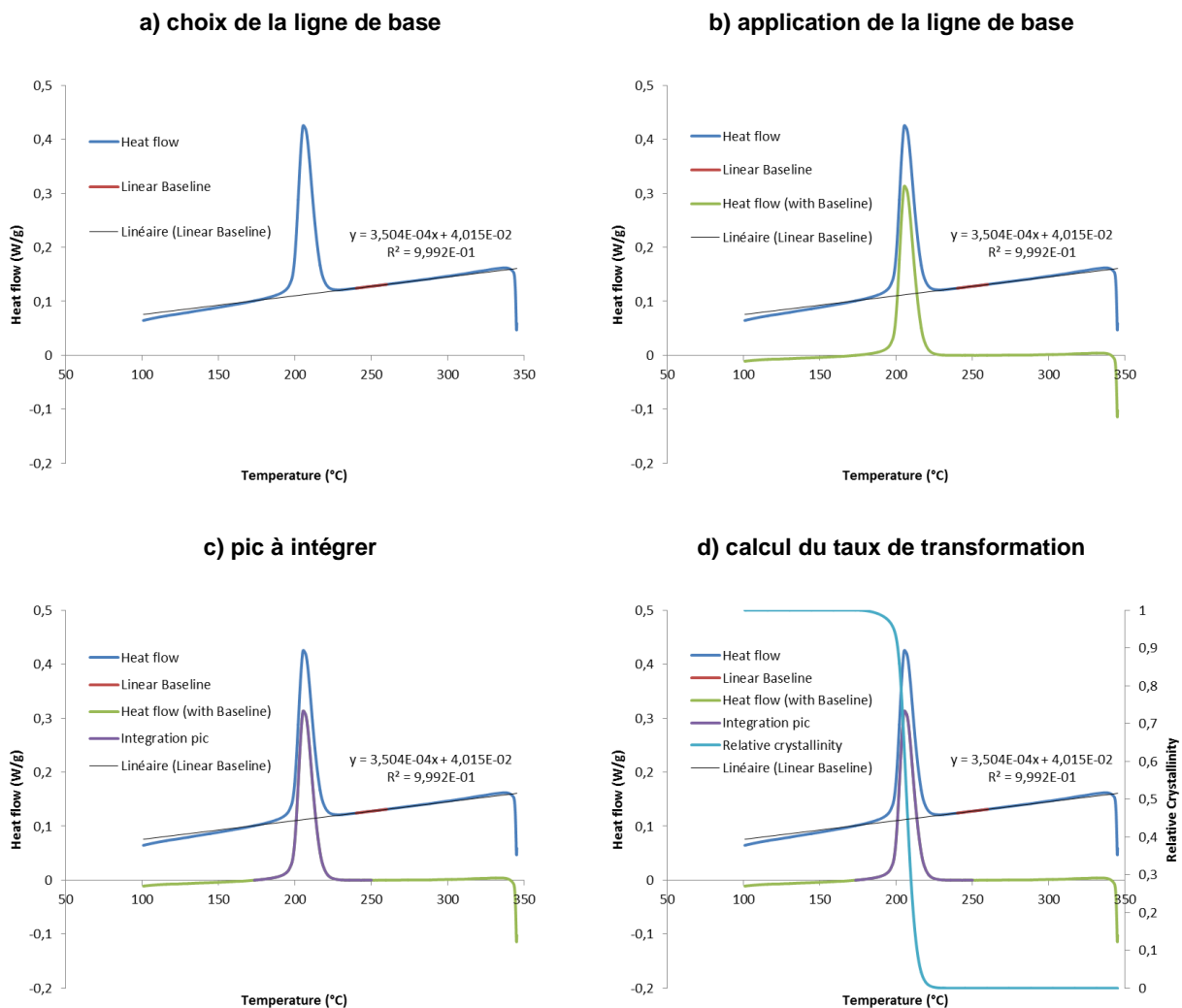


Figure 2.35 Méthode d'intégration des pics de cristallisation

3.1.3.2 Calcul des fonctions $k(T)$

L'exploitation classique des données par la théorie d'Ozawa est effectuée en traçant la relation $\ln(-\ln(1-\alpha(T))) = f(\ln(\phi))$. Le coefficient directeur de la droite obtenue donne accès à n et son ordonnée à l'origine à la valeur de $\ln(k(T))$. L'approximation de la fonction $k(T)$ d'Ozawa par la fonction mathématique présentée sur l'équation (2.43) présente l'avantage de rendre compte du phénomène de blocage du phénomène de cristallisation pour les températures inférieures à T_g . Elle tend asymptotiquement vers 0 de façon monotone lorsque la température tend vers la température de fusion thermodynamique. La valeur de coefficient d'Avrami a été fixée telle que $n = 3$, ce qui suggère une nucléation hétérogène sous forme tridimensionnelle. La température de transition vitreuse utilisée dans le modèle est de 90 °C.

$$k(T) = A \times \frac{\exp\left(-B(T - T_g)^C\right)}{1 + \exp\left(-B(T - T_g)^C\right)} \quad (2.43)$$

3.1.3.3 Ajustement des paramètres

Les paramètres A, B et C ont été ajustés à l'aide du solveur Excel afin de minimiser la somme des écarts au carré entre $\alpha_{exp}(T)$ et $\alpha_{th}(T)$. Le taux de transformation en fonction de la température est alors déterminé à partir de la relation (2.44)

$$\alpha(T) = \frac{\int_{T_0}^T (\partial H_c / \partial T) dT}{\int_{T_0}^{T_c} (\partial H_c / \partial T) dT} \times \frac{\Delta H_f + \Delta H_{c,chauffe}}{\Delta H_f} \quad (2.44)$$

3.1.3.4 Modélisations d'Ozawa

Les modélisations effectuées sont satisfaisantes puisque les courbes théoriques rejoignent bien les valeurs expérimentales pour l'ensemble des vitesses de refroidissement (5, 7.5, 10, 15, 20, 30, 40 et 50 °C.min⁻¹). Il est intéressant de noter l'influence du procédé de transformation sur la capacité du polymère à s'organiser sous forme semi-cristalline. La cristallisation du granulé vierge G0320 n'est pas achevée pour des vitesses de refroidissement supérieures à 20 °C.min⁻¹ alors que pour ce même polymère obtenu après un procédé d'extrusion, une cristallisation complète est obtenue pour l'ensemble des vitesses de refroidissement.

Le comportement des films et des joncs en termes de cinétique de cristallisation est assez similaire. C'est une information importante puisqu'il sera alors possible de comparer de manière objective les contraintes de cisaillement mesurées à l'aide du test de la microgoutte (qui nécessite des films) et du test de pull-out (qui nécessite des granulés).

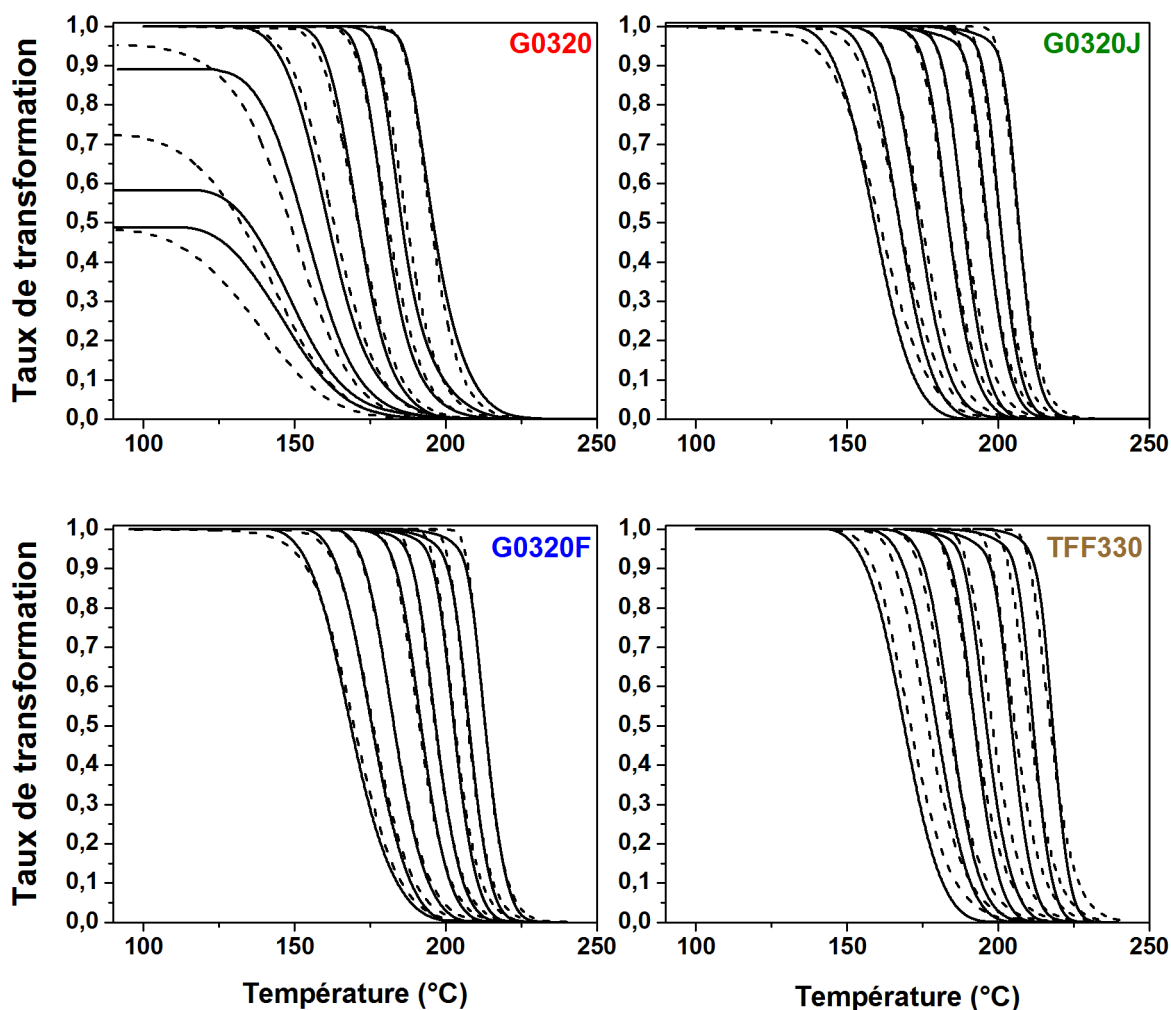


Figure 2.36 Évolution du taux de transformation en fonction de la température pour les références G0320, G0320J, G0320F et TFF330 à différentes vitesses de refroidissement : 5, 7.5, 10, 15, 20, 30, 40 et 50 °C.min⁻¹ (— courbes expérimentales --- modèle d'Ozawa)

Les paramètres d'ajustement de la fonction $k(T)$ sont donnés sur le **tableau 2.41**.

Référence	Paramètres ajustés			
	A	B	C	n
G0320	1,6434E+05	2,4850E-04	2,2174E+00	3
G0320J	1,4172E+06	5,5900E-05	2,5353E+00	
G0320F	1,6696E+06	1,2619E-05	2,8202E+00	
TFF330	6,0095E+06	3,3461E-04	2,1491E+00	

Tableau 2.41 Paramètres A, B et C ajustés pour les fonctions $k(T)$ d'Ozawa des références G0320, G0320J, G0320F et TFF330

Les taux de cristallinité déterminés pour les différentes vitesses de refroidissement sont représentés sur la **figure 2.37**. Il est intéressant de remarquer que ces valeurs suivent une loi de type $X_c = a \ln(\phi) + b$ pour l'ensemble des références. Ceci a déjà été mis en évidence par

Gao *et al* [57] dans leurs travaux sur l'influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation du PEEK.

Référence	a	b	R ²
G0320	-0.058	0.62	0.96
G0320J	-0.063	0.66	0.99
G0320F	-0.046	0.62	0.97
TFF330	-0.050	0.64	0.95

Tableau 2.42 Coefficients des régressions linéaires

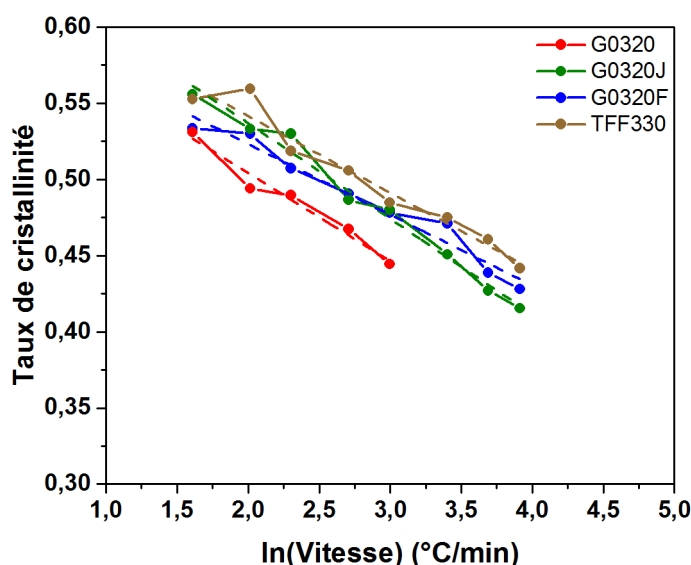


Figure 2.37 Taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement

3.1.4 Application du modèle d'Avrami

L'application du modèle d'Avrami est basée sur le calcul de la fonction $K(T)$, obtenue à partir de la fonction $k(T)$ du modèle d'Ozawa selon la **relation (2.45)**. L'avantage de la fonction (2.43) est qu'elle est dérivable littéralement, ce qui limite les approximations.

$$K(T) = \left[-\frac{d(k^{1/n}(T))}{dT} \right]^n \quad (2.45)$$

La **figure 2.38** représente les courbes de transformation cristalline théoriques des quatre références PPS pour différentes températures de maintien. Afin de comparer ces résultats extrapolés du modèle d'Ozawa à des valeurs expérimentales, des caractérisations DSC à températures isothermes sur la référence G0320F ont été effectuées.

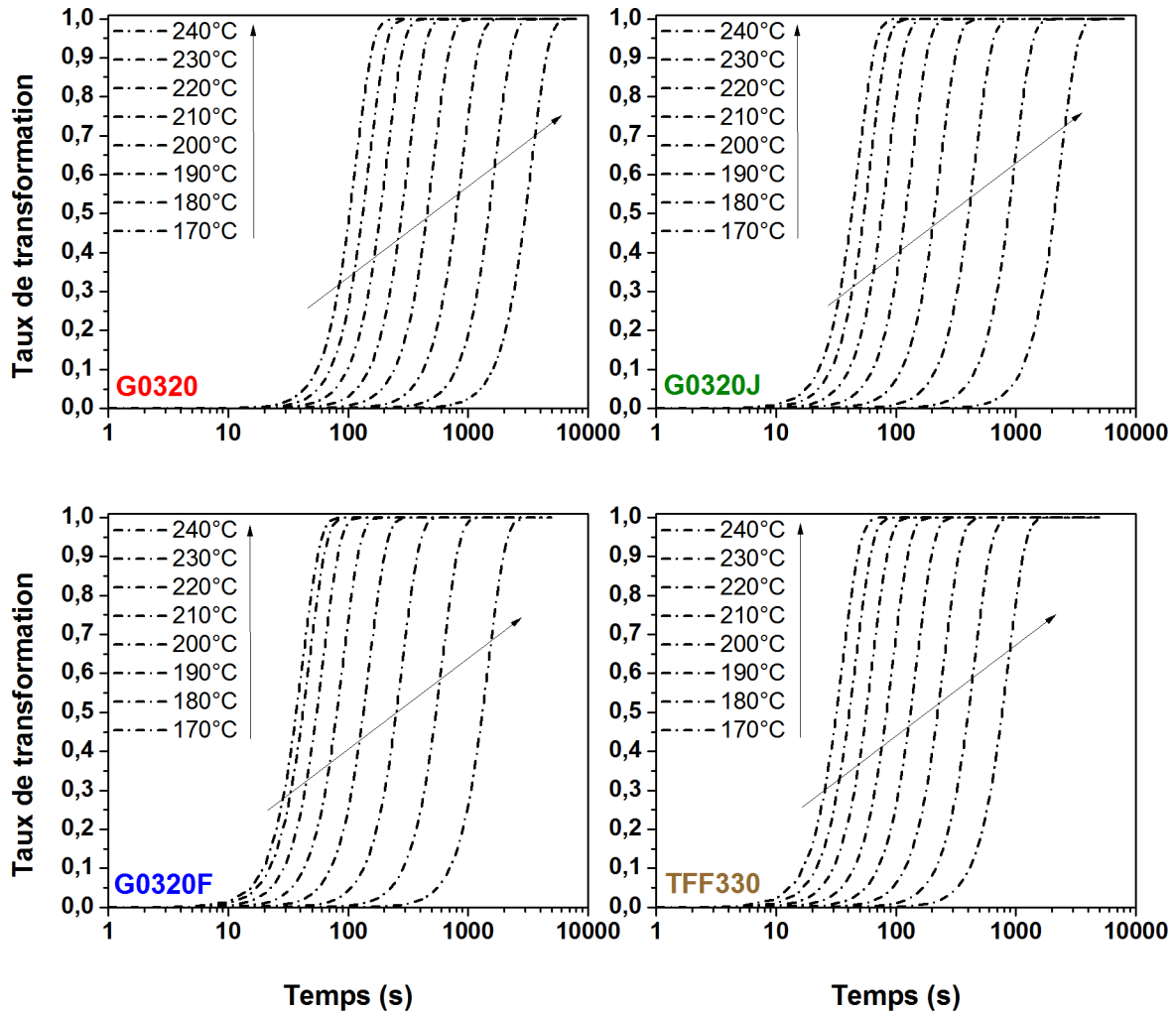


Figure 2.38 Évolution du taux de transformation en fonction du temps pour les références G0320, G0320J, G0320F et TFF330 (- - - modèle d'Avrami extrapolé)

La comparaison des courbes expérimentales obtenues à 210, 220 et 230 °C aux courbes modélisées sur la **figure 2.39** s'est avérée délicate du fait des flux de chaleurs obtenus : une partie de la cristallisation est tronquée et ne permet pas de déterminer de manière idéale les courbes de transformation. Cependant, le calcul de la fonction $K(T)$ d'Avrami donne des résultats encourageants, bien que les courbes extrapolées depuis Ozawa soient décalées sur la majeure partie de la modélisation, elles rendent compte de manière plus efficace du début et de la fin du phénomène de cristallisation (**cf. figure 2.39**). Ces travaux pourraient être complétés par un ajustement de l'ensemble des courbes obtenues (de manière isotherme et anisotherme) pour trouver un nouveau jeu de paramètres plus efficace. Par manque de temps, ces travaux n'ont pas été réalisés.

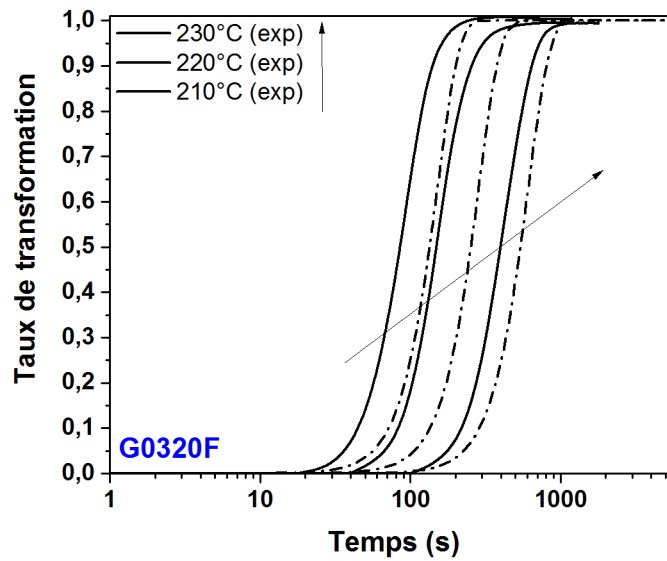


Figure 2.39 Évolution du taux de transformation de la référence G0320F en fonction du temps pour différentes températures de maintien (— courbes expérimentales - - - modèle d'Avrami extrapolé)

Les **analyses thermiques** ont permis de mettre en évidence que les comportements des polymères lors de la **crystallisation** sont différents selon leur passé thermomécanique. Ainsi, le comportement des fibres de PPS utilisées pour la fabrication des mèches comélées ne peut être approximé par des granulés vierges du même matériau. Pour cette raison, des joncs et des films ont été réalisés par l'intermédiaire d'un **procédé d'extrusion**. Les modélisations des cinétiques de cristallisation de ces matériaux ont présenté un comportement très similaire à celui des fibres. Ces matériaux seront donc utilisés pour les **mesures d'adhérence** à l'échelle micromécanique : les films permettront de réaliser les **microgouttes** et les joncs les échantillons pour les essais de **pull-out**. Grâce aux **cinétiques** déterminées dans cette partie, il sera possible **d'évaluer la cristallisation** de ces microcomposites lors de leur fabrication.

3.2 Dégradation thermique

Comme vu dans le chapitre 1, l'utilisation de températures élevées est susceptible d'endommager le polymère. Dans cette partie, nous allons évaluer la dégradation du PPS en milieu fondu afin de récolter des informations sur l'état du polymère durant les procédés de transformation des microcomposites (tests d'adhérence) et des pièces composites.

3.2.1 Évaluation de la dégradation à l'état fondu

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre (TA Instrument, ARES) sous air avec une fréquence de sollicitation $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$ et une déformation comprise entre 3 - 4 %. Dans ces conditions, les mesures ont été réalisées dans le domaine viscoélastique linéaire du polymère, en accord avec les travaux de Young *et al* [58]. Les disques polymères ont été réalisés par microextrusion puis injection dans un moule à l'aide de la référence G0320 (2 min, 310 °C, N₂, 100 tr.min⁻¹).

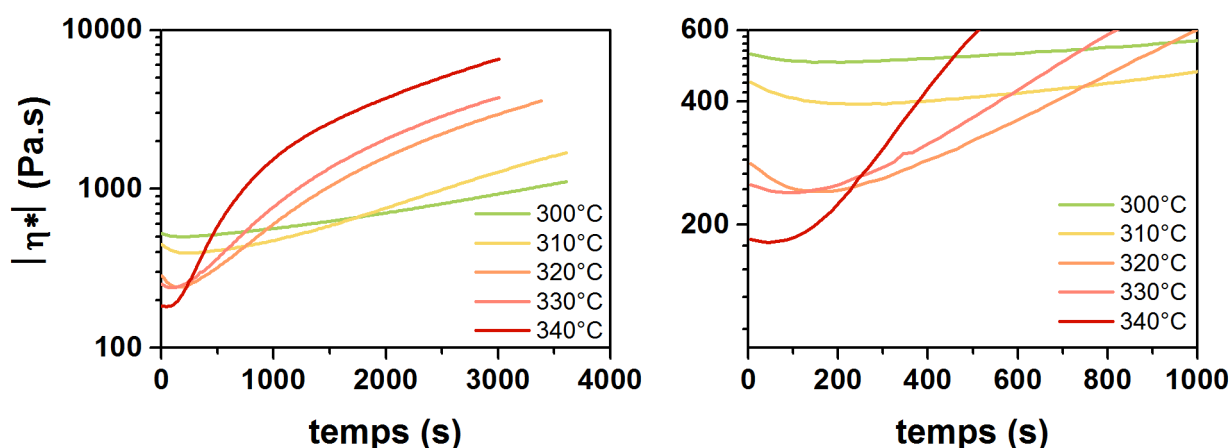


Figure 2.40 Évolution de $|\eta^*|$ en fonction du temps à différents paliers de températures (air)

Le tracé de la viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction du temps pour des températures allant de 300 à 340°C est représenté sur la **figure 2.40**. L'évolution de la viscosité du polymère présente deux parties distinctes sur l'ensemble des courbes. Au début de l'essai, la viscosité complexe diminue. Il est possible d'attribuer cette variation à un mécanisme de coupure de chaîne au sein du polymère. Dans un second temps, la viscosité complexe augmente de manière plus ou moins marquée selon la température imposée. Les analyses réalisées dans des conditions de températures élevées voient la viscosité augmenter de manière très importante de 200 à 7000 Pa.s pour un essai à 340 °C en 50 minutes. Ce phénomène reste présent à 300 °C mais plus limité puisque la viscosité évolue de 400 à 900 Pa.s en 1 heure. Cette augmentation de viscosité témoigne des mécanismes de dégradation par recombinaisons de chaînes coupées, branchement / post condensation du polymère sous air.

3.2.2 Évaluation de la stabilité thermique du PPS

Les analyses thermogravimétriques réalisées sur les fibres polymère TFF330 et TFF1100 sont présentées sur la **figure 2.41**. Elles indiquent un comportement équivalent pour les deux références. Les courbes de perte de masse en fonction de la température obtenues sont similaires aux travaux présentés dans la littérature [59], [60], [61]. La température de début de dégradation du PPS est proche de 500 °C sous air et il est observé deux étapes de dégradation principales. Ces mécanismes ne seront pas abordés, cependant il est possible de trouver davantage d'informations dans les travaux de Montaudo *et al* [61].

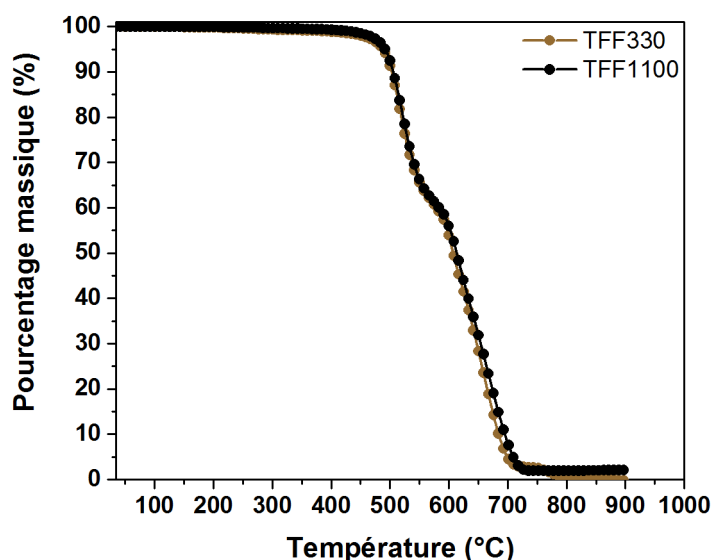


Figure 2.41 Analyse thermogravimétrique des fibres de PPS TFF330 et TFF1100 (10°C.min⁻¹, Air)

La **dégradation du PPS** peut s'établir à l'état fondu. Les **mesures rhéologiques** réalisées sous air ont souligné des évolutions importantes de la viscosité du polymère en fonction du temps et des **températures appliquées**. Cette augmentation de viscosité témoigne des mécanismes de **recombinaisons de chaînes coupées, branchement / post condensation** en environnement aéré. Cependant, il est important de préciser que des comportements différents ont été rapportés dans la littérature lorsque ces mêmes analyses sont réalisées en environnement inerte. Dans ces conditions, le mécanisme de coupure de chaînes devient prédominant comme le rapportent plusieurs études [56] [58]. Les procédés de transformation, mis à part leur influence sur les mécanismes de **crystallisation**, peuvent également modifier profondément la **structure des chaînes polymère**. Il convient d'en tenir compte pour la compréhension des propriétés finales sur composites.

Les analyses de **stabilité thermique** par ATG réalisées sur les deux fibres TFF330 et TFF1100 ont souligné des comportements équivalents pour les deux références.

4 Energie de surface du PPS

4.1 Méthode de la goutte posée

L'énergie de surface du PPS a été déterminée par la méthode de la goutte posée à température ambiante. Cette méthode consiste à déposer à la surface du polymère une goutte de quelques microlitres d'un solvant et à déterminer à l'aide d'un goniomètre l'angle de contact formé. En utilisant plusieurs liquides connus, il est alors possible de calculer l'énergie de surface du polymère (**cf. relation (2.30)**). Dans ces travaux, la détermination des angles de contact est réalisée au moyen d'un appareil OCA15 (Dataphysics). Les solvants utilisés sont l'eau et le diiodométhane, leurs tensions de surface respectives sont données dans le **tableau 2.26**.

4.2 Energie de surface du PPS

Les angles de contact obtenus ainsi que les composantes de l'énergie de surface du polymère sont indiqués dans le **tableau 4.3**.

Référence	θ (°) Eau	θ (°) Diiodométhane	γ (mN.m ⁻¹)	γ_d (mN.m ⁻¹)	γ_{nd} (mN.m ⁻¹)	Réf.
G0320	78.8 ± 4.3	31.5 ± 3.1	46.7 ± 0.4	43.6 ± 1.4	3.1 ± 1.4	Cette étude
Fortron 0300	-	-	47.2	46.3	0.9	[62]
Fortron 0214	-	-	45.6	44.4	1.2	
PPS Philipps	87.3 ± 1.4	29.4 ± 3.8	46.2	40.8	5.4	[63]
Fortron 0214	80	21	49.6	47.6	2.2	[64]

Tableau 2.43 Angles de contacts et énergies de surfaces obtenues pour le polysulfure de phénylène

La valeur d'énergie de surface déterminée pour le PPS est conforme aux travaux de la littérature puisque Piglowski *et al* [62] ont déterminé des énergies de surface de 45.6 mN.m⁻¹ et 47.2 mN.m⁻¹ pour deux références industrielles du même fabricant. Les travaux réalisés par Ramanathan *et al* [63] et Wang *et al* [64] rapportent également des valeurs similaires. La composante non dispersive est évaluée à 3.1 mN.m⁻¹ alors que les travaux de la littérature rapportent des valeurs situées entre 0.9 et 5.4 mN.m⁻¹. Ce type d'interaction proposé par le PPS peut provenir du procédé de synthèse en voie solvant. En effet, Wade *et al* [65] ont montré par RMN qu'une partie des groupements présents en fins de chaînes du PPS pouvaient être des groupements amine provenant d'une réaction de couplage avec les solvants utilisés.

L'énergie de surface du PPS a été déterminée par la méthode de la goutte posée. Les résultats obtenus sont **conformes aux travaux de la littérature**. Ce polymère possède une faible **composante non dispersive** attribuable aux groupements présents en fin de chaîne.

IV Caractérisation des mèches hybrides

1 Mèches retordues PPS / fibres de carbone

1.1 Références

Les mèches coméleées nécessitant des modifications importantes des outils de production, seules des mèches retordues ont été développées pour le système PPS / fibres de carbone par la société Marduel. Ces mèches hybrides sont composées d'une mèche de fibre de carbone et de quatre mèches de PPS tordues dans le sens Z.

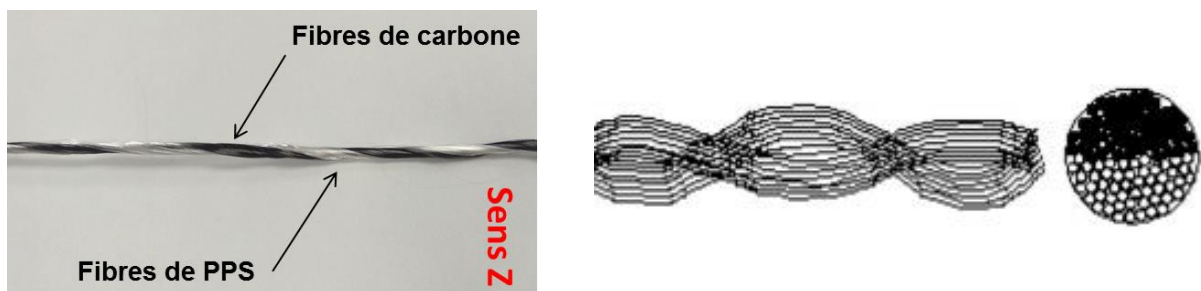


Figure 2.42 Photographie de la mèche MR-CFE (à gauche) et représentation d'une mèche retordue (à droite) d'après [66]

Les fibres utilisées pour la réalisation des deux références sont les fibres CFnE et CFE car elles sont disponibles à l'échelle industrielle, ce qui n'est pas le cas des fibres CF. Les deux mèches retordues notées MR-CFnE et MR-CFE possèdent des caractéristiques similaires présentées sur le **tableau 2.44**.

Nom	Procédé	Fibres de renfort	Fibres polymères	% _{masse} carbone
MR-CFnE	R	CFnE	TFF1100	68
MR-CFE		CFE		

Tableau 2.44 Nomenclature des mèches retordues réalisées (R : retordage)

1.2 Évaluation de l'endommagement des fibres

Les fibres de carbone extraites des mèches retordues ont été caractérisées par des essais de traction sur filament unitaire. Ces essais ont été réalisés dans les mêmes conditions que les références non dégradées au début de ce chapitre sur des échantillons de 20 mm. De la même manière que pour les fibres, une statistique de Weibull à deux paramètres a été mise en place pour l'interprétation. L'objectif de ce travail est de déterminer si le procédé de retordage induit des défauts susceptibles de diminuer les propriétés mécaniques des fibres de carbone.

1.2.1 Fibres de carbone CFE

La contrainte moyenne à rupture observée pour les fibres CFE extraites des mèches retordues MR-CFE est supérieure à celle de la référence initiale. Elle atteint une valeur de 4030 MPa contre 3450 MPa pour les fibres non mises en œuvre par le procédé de retordage. Il est important de noter que la valeur déterminée pour la référence CFE au début de ce chapitre s'est révélée plus faible que celle mesurée pour la référence CFnE suggérant ainsi un endommagement lié à l'opérateur lors de l'extraction des monofilaments de la mèche initiale. Et ceci a été confirmé par des essais de traction sur les fibres CFE désensimées (CFdE) qui donnent de meilleurs résultats (**cf. tableau 2.45**). Par ailleurs, les fibres extraites des mèches retordues MR-CFE présentaient une cohésion moins importante que celle des mèches CFE (*ceci n'a pas été évalué mais constaté lors de la manipulation*). Il est ainsi possible d'attribuer la différence de comportement mécanique entre la référence initiale et les fibres extraites des mèches retordues par la dégradation de la référence lors de son analyse. De ce fait, il est admis de dire que les propriétés mécaniques des fibres issues du retordage ne sont pas impactées de manière négative.

Essais de traction			Weibull 2 paramètres			
Réf	L ₀	N (#)	$\bar{\sigma}$ (GPa)	m	$\bar{\sigma}_0$ (GPa)	R ²
CFE		50	3.45	5.29	6.61	0.98
CFdE	20 mm	49	3.91	6.60	6.60	0.92
MR-CFE		48	4.03	5.43	7.59	0.97

Tableau 2.45 Statistique de Weibull à deux paramètres réalisée pour les fibres CFE et les fibres extraites de la mèche retordue MR-CFE

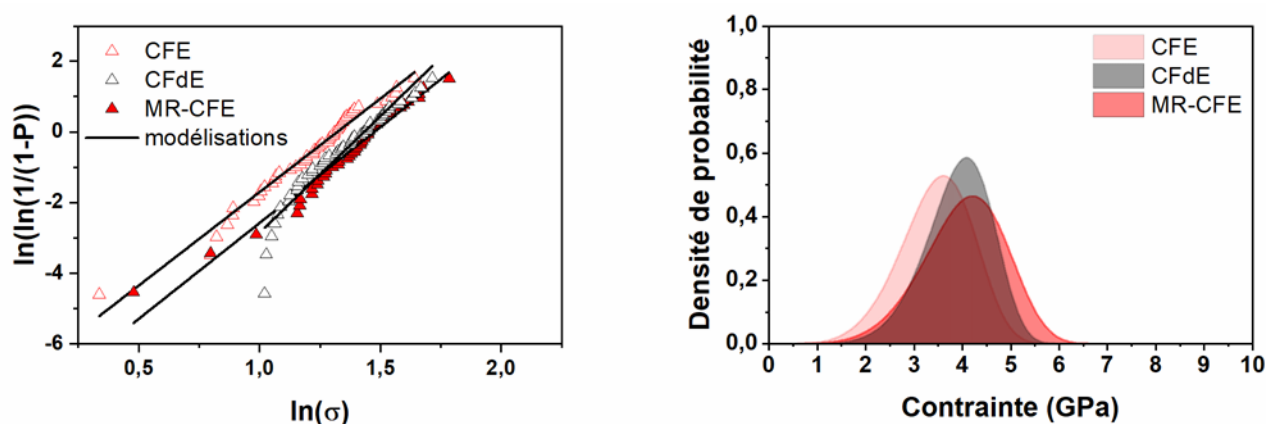


Figure 2.43 Ajustement des paramètres de la statistique de Weibull à deux paramètres pour les fibres CFE, CFdE et MR-CFE (à gauche) - représentation des densités de probabilité de rupture obtenues (à droite)

Sur la **figure 2.43**, la densité de probabilité de rupture des fibres désensimées est décalée vers des contraintes supérieures à celles de la référence ensimée CFE. Elle est proche de celle observée pour les fibres extraites des mèches retordues MR-CFE.

1.2.2 Fibres de carbone CFnE

Des analyses similaires ont été réalisées sur les fibres CFnE extraites de la mèche retordue MR-CFnE. À nouveau, ces fibres présentent une contrainte à rupture supérieure à celle des fibres originales puisque leur valeur moyenne passe de 3960 MPa à 4220 MPa après retordage (**cf. tableau 2.46**). La différence de la résistance mécanique mesurée sur cette référence peut dépendre d'un certain nombre de paramètres qui ne dépendent pas du procédé : il est possible de s'interroger sur l'homogénéité des contraintes à rupture des fibres dans la bobine ou encore de la représentativité d'un échantillon 50 fibres parmi 12 000. Ces études n'ont cependant pas été menées. Les représentations des densités de probabilité de rupture sur la **figure 2.44** indiquent une bonne correspondance entre les deux lots analysés.

Essais de traction			Weibull 2 paramètres			
Réf	L ₀	N (#)	$\bar{\sigma}$ (GPa)	m	$\bar{\sigma}_0$ (GPa)	R ²
CFnE	20 mm	50	3.96	4.91	7.95	0.97
MR-CFnE		48	4.22	4.82	8.60	0.94

Tableau 2.46 Statistique de Weibull à deux paramètres réalisée pour les fibres CFnE et les fibres extraites de la mèche retordue MR-CFnE

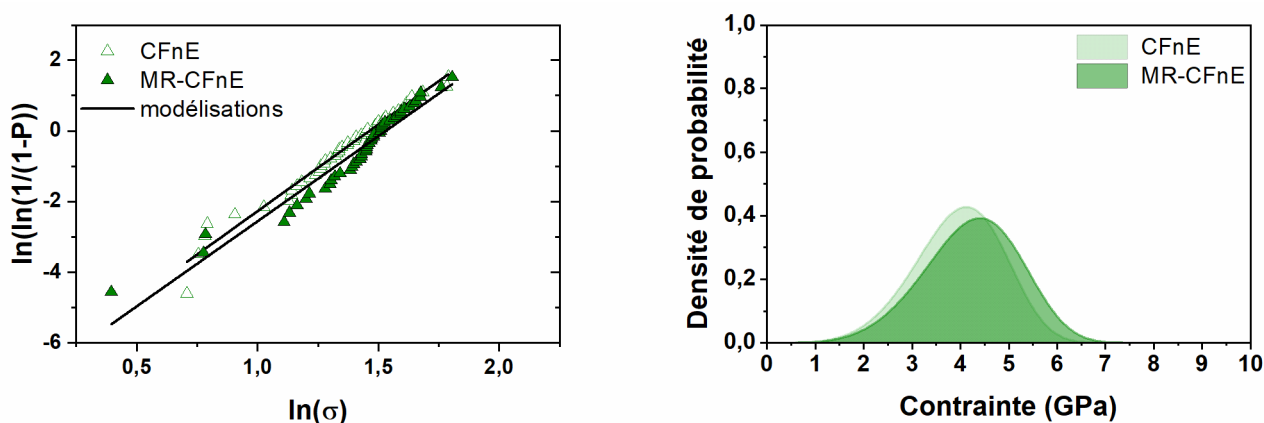


Figure 2.44 Ajustement des paramètres de la statistique de Weibull à deux paramètres pour les fibres CFnE, MR-CFnE (à gauche) - représentation des densités de probabilité de rupture obtenues (à droite)

1.3 Conclusion

Les mèches retordues carbone / PPS réalisées à partir des références CFE et CFnE donnent des **signes encourageants** quant à la dégradation éventuelle des fibres de renfort qui les constituent. En effet, les propriétés mécaniques observées pour les filaments extraits sont supérieures à celles déterminées pour les deux références avant le procédé de retordage. Cela ne signifie pas que ce procédé améliore les propriétés mécaniques car plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces différences, en revanche, il est clair qu'il ne les endommage pas. Les mèches coméleées n'ayant pas pu être réalisées pour ce système, il sera intéressant d'évaluer le potentiel de ces **mèches retordues** en alternative.

2 Mèches coméleées et retordues PPS / fibres de basalte

2.1 Références

Les mèches coméleées (notées MC) étudiées dans ces travaux ont été réalisées par la société Sofila, à l'aide d'un procédé de comélage par air. Les paramètres utilisés lors de ce procédé sont identiques pour toutes les références. Les fibres de basalte différenciées par les deux ensimages IS59 et IS74 ont été associées aux fibres PPS selon plusieurs configurations permettant d'obtenir des pourcentages massiques de renfort variables entre les références (cf. **tableau 2.47**). La mèche MC2-IS59 présente la spécificité d'avoir été retordue après avoir été réalisée via le procédé de comélage. Une mèche uniquement retordue MR1-IS74 a également été réalisée par la société Marduel en comparaison de la référence MC2-IS74 pour valider l'intérêt du comélage.

Nom	Procédé	Fibres de renfort	Fibres polymères	% _{masse} basalte
MC1-IS59	C	BIS59		58
MC2-IS59	C + R			58
MC1-IS74	C	BIS74	TFF330	60
MC2-IS74				69.4
MR1-IS74	R			69.4

Tableau 2.47 Nomenclature des mèches hybrides réalisées (C : comélage, R : retordage)

2.2 Observations par microscopie optique

Les mèches coméleées ont été observées par microscopie optique pour mettre en évidence les répartitions des fibres de renfort et des fibres polymères. Les clichés sont présentés sur la **figure 2.45**. La mèche retordue n'est pas présentée MR1-IS74 sur cette figure car ce procédé ne mélange pas les fibres. L'homogénéité de la répartition est différente selon les fibres de basalte utilisées. Pour les mèches coméleées obtenues à partir de l'ensimage IS59, il n'y a pas de mélange intime observé. Les fibres de basalte sont indépendantes des fibres PPS, ce qui fait état d'un comélage non idéal. Dans le cas des mèches réalisées à partir de l'ensimage IS74, le constat est différent puisqu'un mélange intime est observé sur les références MC1-IS74 et MC2-IS74. Il est intéressant de voir l'influence que peut générer l'application d'un ensimage à la surface des fibres de renfort sur la qualité du comélage des mèches obtenues. Comme décrit dans le chapitre 1, les ensimages permettent de conserver une cohésion des mèches qui est souhaitable pour leur manipulation mais qui l'est beaucoup moins dans le cadre de ce procédé. Cette cohésion limite l'ouverture des multi filaments lors de leur passage au sein de la buse de comélage, ce qui implique nécessairement une mauvaise répartition.

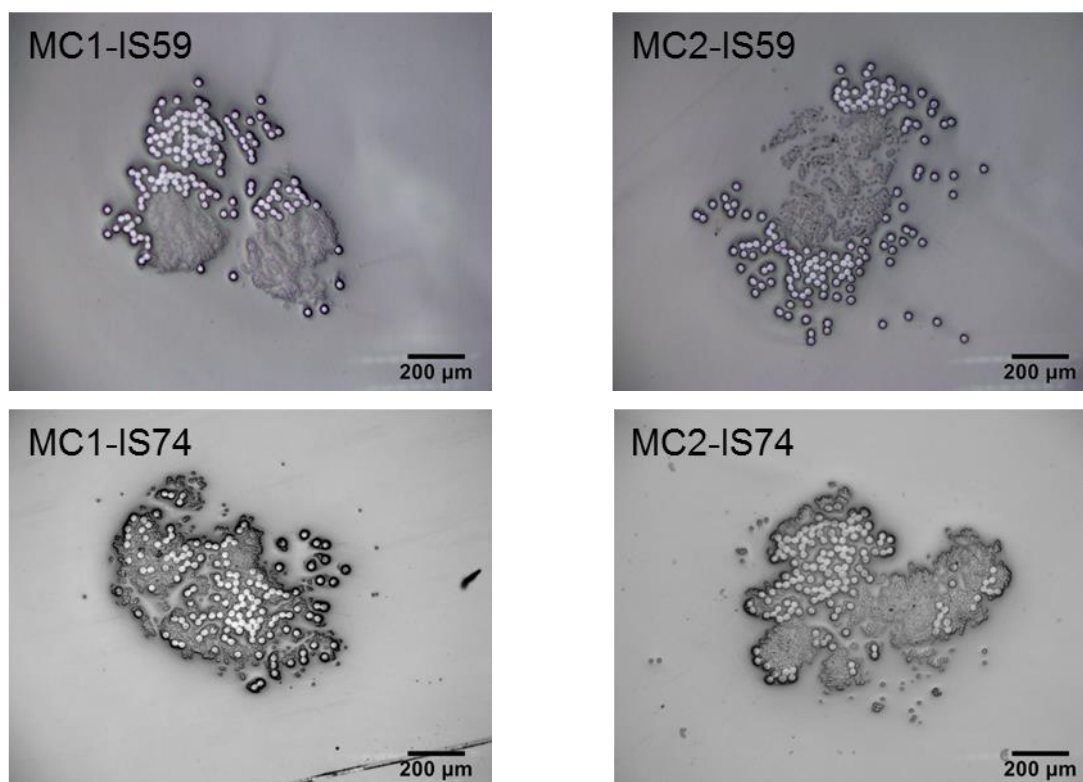


Figure 2.45 Observation par microscopie optique des mèches comelées PPS / basalte après enrobage puis polissage

2.3 Évaluation de l'endommagement des fibres

2.3.1 Échelle des filaments

De manière analogue aux fibres de carbone, la dégradation éventuelle des fibres de basalte induite lors du procédé de comelage a été évaluée à l'aide d'essais de traction sur des filaments unitaires extraits des mèches. La longueur sollicitée dans les essais est de 20 mm. Le choix de cette valeur repose sur deux considérations : il est important d'avoir une longueur suffisante pour que la fibre soit représentative des zones ouvertes et fermées des mèches comelées et une longueur plus importante est relativement délicate à obtenir sans endommager la fibre lors de son extraction. Comme présenté au début du chapitre (ii2.2.2.1), une analyse statistique de Weibull a été réalisée. Les résultats précédemment obtenus pour les fibres BIS59 et BIS74 constitueront les références non dégradées.

2.3.1.1 Fibres de basalte BIS59

D'après les résultats obtenus, il est clair que le procédé de comelage induit une dégradation des propriétés mécaniques des fibres. Ceci se traduit par une diminution de la contrainte moyenne de 2650 MPa pour les fibres BIS59 contre 2240 MPa pour les fibres issues des mèches MC1-IS59. Le procédé de retordage effectué sur ces mèches après comelage diminue encore davantage les propriétés mécaniques avec une contrainte moyenne de 1720 MPa (cf. **tableau 2.48**).

Essais de traction				Weibull 5 paramètres				
Réf	L_0	N (#)	$\bar{\sigma}$ (MPa)	$\bar{\sigma}_{01}$ (GPa)	m_1	$\bar{\sigma}_{02}$ (GPa)	m_2	p
BIS59	20 mm	50	2649	4.35	3.32	5.14	7.28	0.34
MC1-IS59			2238	2.68	3.03	4.60	6.90	0.29
MC2-IS59		46	1724	2.76	4.72	5.44	3.42	0.44

Tableau 2.48 Statistique de Weibull à cinq paramètres réalisée pour les fibres BIS59 et les fibres extraites des mèches coméleées MC1-IS59 et MC2-IS59

Les ajustements des résultats expérimentaux par le modèle de Weibull à 5 paramètres sont présentés sur la **figure 2.46**. Les densités de probabilité de rupture obtenues à partir des ajustements sont également représentées sur la figure pour plus de compréhension. Les densités de probabilité indiquent après comélage que la proportion p du défaut le plus sévère n'augmente pas nécessairement après comélage mais que l'ensemble des contraintes à rupture sont diminuées (effet de translation).

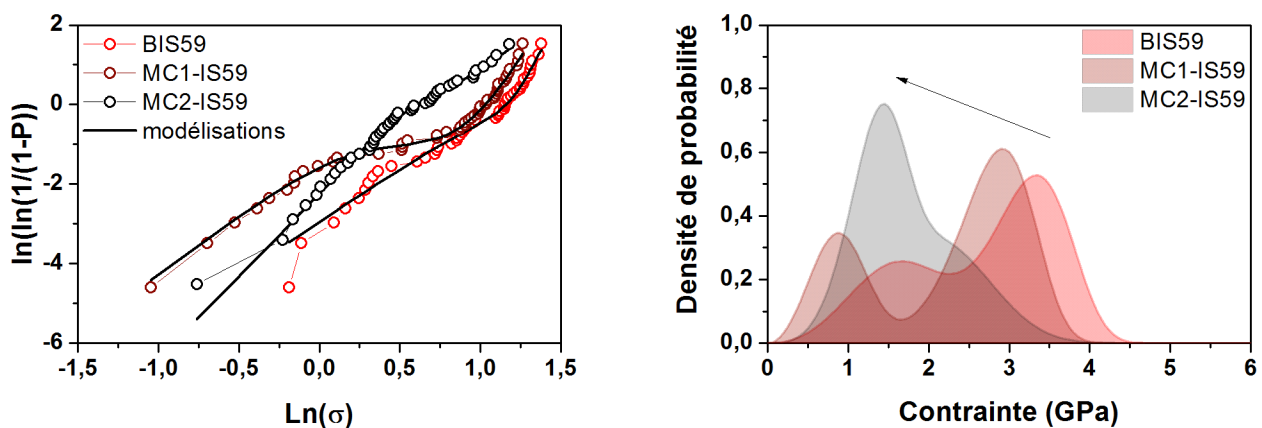


Figure 2.46 Ajustement des paramètres de la statistique de Weibull à cinq paramètres pour les fibres BIS59, MC1-IS59, MC2-IS59 (à gauche) - représentation des densités de probabilité de rupture obtenues (à droite)

Après retordage, la densité de probabilité de rupture est davantage localisée vers les contraintes faibles et la proportion p augmente légèrement. La dégradation de ces fibres est encore plus importante après cette étape de retordage.

2.3.1.2 Fibres de basalte BIS74

Les conclusions sont différentes pour les mèches hybrides réalisées avec la référence de basalte BIS74. D'après les résultats présentés sur le **tableau 2.49**, les contraintes à rupture moyennes obtenues sur les filaments extraits des mèches sont proches de celles de la référence. Dans le cas des mèches MC1-IS74 et MR1-IS74 elles sont presque équivalentes. Lorsque le taux massique de basalte dans les mèches est augmenté, on note une diminution un peu plus marquée de la contrainte à rupture (MC2-IS74).

Essais de traction				Weibull 5 paramètres				
Réf	L_0	N (#)	$\bar{\sigma}$ (MPa)	$\bar{\sigma}_{01}$ (GPa)	m_1	$\bar{\sigma}_{02}$ (GPa)	m_2	p
BIS74	20 mm	50	3057	5.40	4.63	4.51	17.7	0.58
MC1-IS74			2915	5.15	5.51	4.19	20	0.79
MC2-IS74			2686	7.55	2.73	4.67	8.4	0.47
MR1-IS74			2989	5.47	5.24	4.58	14.1	0.75

Tableau 2.49 Statistique de Weibull à cinq paramètres réalisée pour les fibres BIS74 et les fibres extraites des mèches coméllées MC1-IS74, MC2-IS74 et de la mèche retordue MR1-IS74

La représentation des ajustements des paramètres de la statistique de Weibull à 5 paramètres sur la **figure 2.47** est satisfaisante pour l'ensemble des fibres. Les densités de probabilité de rupture n'indiquent pas de modifications majeures sur les références MC1-IS74 et MR1-IS74. Seules les fibres issues de la référence MC2-IS74 présentent une densité de probabilité de rupture décalée vers des contraintes plus faibles.

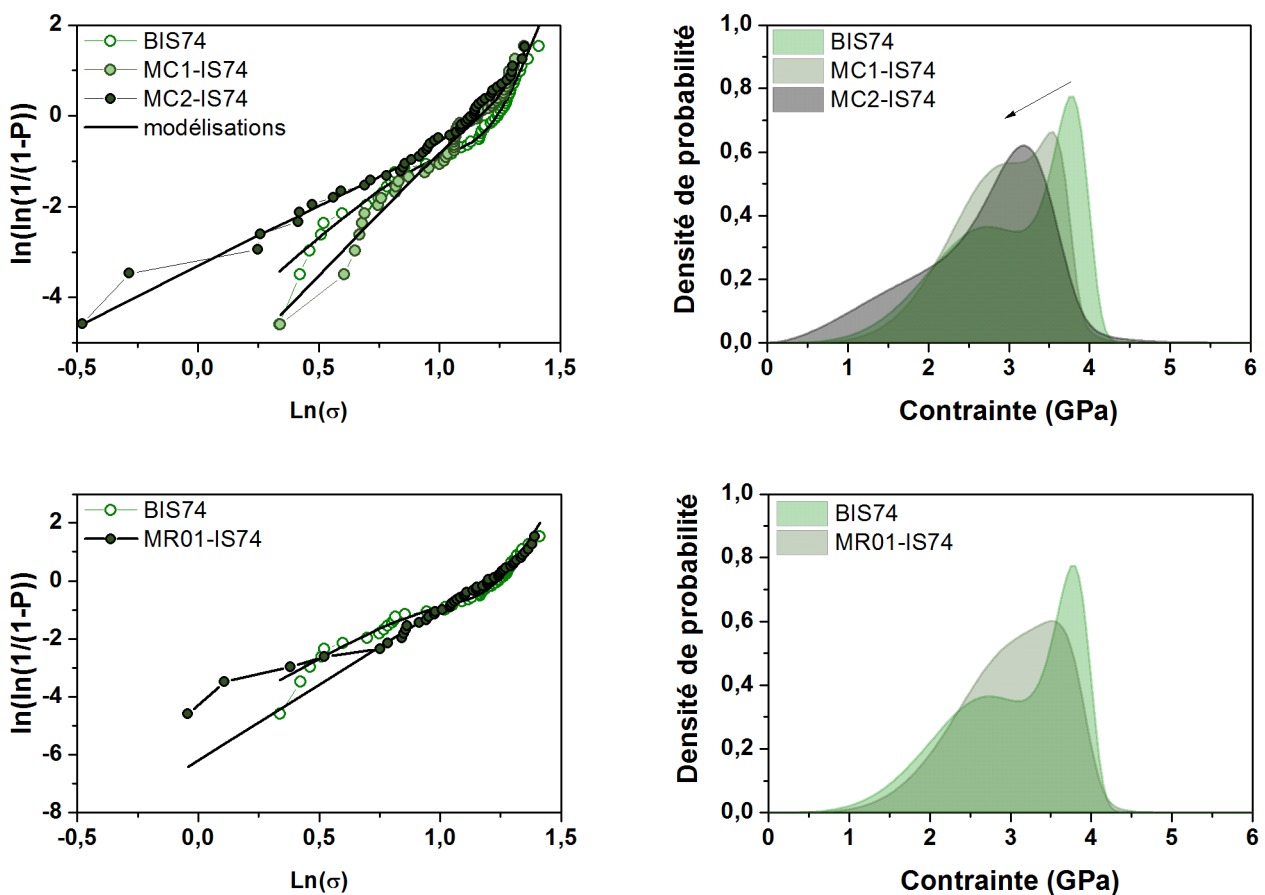


Figure 2.47 Ajustement des paramètres de la statistique de Weibull à cinq paramètres pour les fibres BIS74, MC1-IS74, MC2-IS74 et MR1-IS74 (à gauche) - représentation des densités de probabilité de rupture obtenues (à droite)

La diminution des propriétés mécaniques des fibres extraites des mèches coméleées peuvent cependant être liée à un éventuel endommagement lors de leur extraction par l'opérateur. Afin de valider ces résultats, des essais de traction à l'échelle des mèches coméleées ont été effectuées.

2.3.2 Traction sur les mèches coméleées

Les essais de traction sur mèches coméleées ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction (MTS, 2/M) équipée d'une cellule de force de 10 kN. Le mode de fabrication des éprouvettes est similaire à celui de Rocher [67]. Des talons en aluminium (20 x 30 x 2 mm) sont rayés au papier de verre puis la mèche est prise en sandwich avec de la colle Araldite. La vitesse de traction appliquée dans les essais est de 10 mm.min⁻¹ et la longueur des éprouvettes est de 200 mm. Les résultats sont présentés sur le **tableau 2.50**.

Réf	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation (%)	Module d'Young (GPa)	N (#)
MC1-IS59	446 ± 55	2.3 ± 0.3	31.9 ± 0.7	4
MC2-IS59	392 ± 10	2.2 ± 0.4	32.4 ± 2.8	4
MC1-IS74	588 ± 39	2.8 ± 0.2	32.6 ± 1.1	5
MC2-IS74	679 ± 48	2.9 ± 0.3	37.2 ± 1.4	5
MR1-IS74	707 ± 24	1.9 ± 0.2	41.8 ± 0.6	4

Tableau 2.50 Résultats des essais de traction sur mèches hybrides

La contrainte à rupture la plus faible est obtenue pour la référence MC2-IS59, qui possède les fibres de basalte les plus endommagées (d'après les résultats précédents). Les références MC1-IS59 et MC1-IS74 qui possède le même taux de renfort suivent aussi la tendance observée à l'échelle des monofilaments puisque la contrainte à rupture des mèches réalisées avec les fibres BIS74 est supérieure à celle des fibres BIS59. Cependant, la dégradation observée pour la référence MC2-IS74 sur l'analyse statistique de Weibull n'est pas visible à l'échelle des mèches puisqu'il n'y a pas d'écart notable avec la mèche retordue MR1-IS74. Cependant, il semble que l'utilisation de la contrainte à rupture totale ne soit pas un bon indicateur pour la comparaison entre les références car toutes les mèches ne possèdent pas le même taux de renfort. Pour être en mesure de comparer la résistance mécanique des fibres de basalte dans les mèches, nous avons extrait des courbes force / déplacement la contrainte à rupture des fibres de basalte σ_b telle que :

$$\sigma_b(\varepsilon) = \frac{F_{tot}(\varepsilon) - F_{PPS}(\varepsilon)}{S_b} \quad (2.46)$$

Avec F_{tot} , la force mesurée lors de l'essai de traction sur mèche, S_b , la surface de basalte sollicitée et F_{PPS} , la contribution théorique apportée par les fibres de PPS à la force totale. La

loi de comportement $\sigma_{PPS} = f(\varepsilon)$ est approximée à partir de la courbe contrainte / déformation moyenne des essais de traction sur fibre unitaire (jusqu'à $\varepsilon = 10\%$). Un polynôme d'ordre 6, dénué de sens physique, a été utilisé pour l'ajustement. Le modèle de comportement est représenté en noir (- - -) sur la **figure 2.48**.

À partir de la surface de PPS, S_{PPS} , présente dans les mèches, il est alors possible de calculer la contribution théorique à la force totale du PPS en fonction de la déformation :

$$F_{PPS}(\varepsilon) = \sigma_{PPS}(\varepsilon) \times S_{PPS} \quad (2.47)$$

Les courbes force / déformation des mèches coméleées et retordues ne présentent pas le même comportement. D'après la **figure 2.48**, le pic de force maximal des mèches retordues est suivi d'une force résiduelle. Il se trouve que dans le cas des mèches retordues, cette force est équivalente à la force générée par les fibres de PPS. Dans le cas des mèches coméleées, cette force est supérieure à la force des fibres de PPS et nous pouvons émettre l'hypothèse que des forces de friction additionnelles les accompagnent. De plus, la force mesurée après la rupture principale est équivalente entre les références, cela suggère que la grande majorité des fibres de basalte sont rompues.

En procédant ainsi, il est possible d'accéder à la contrainte à rupture des fibres de basalte au pic de force. Ces contraintes sont rapportées sur le **tableau 2.51** en comparaison des contraintes à rupture moyennes obtenues à partir des monofilaments extraits de ces mêmes références.

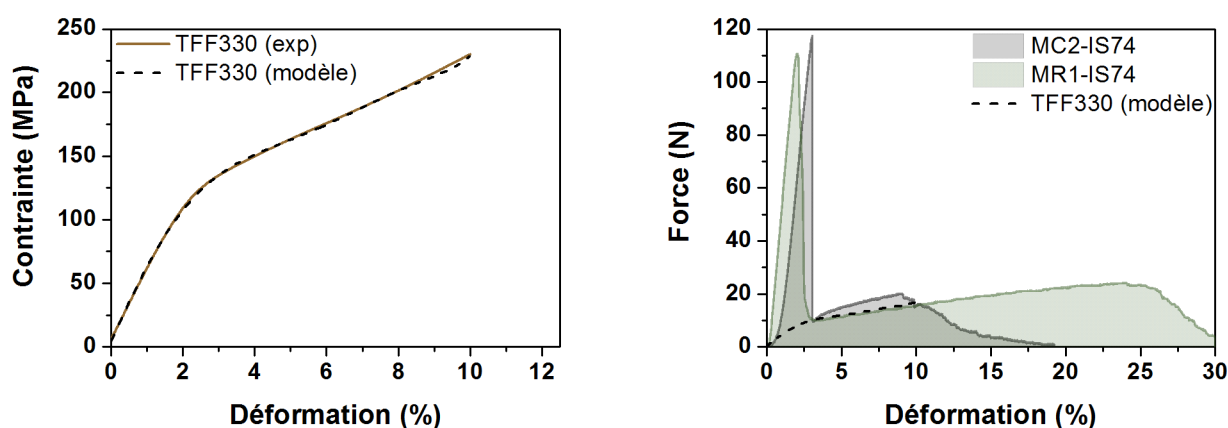


Figure 2.48 Courbe contrainte / déformation moyenne d'une fibre TFF330 et approximation du comportement par un polynôme d'ordre 6 (à gauche) – Courbes force / déformation de la mèche coméleée MC2-IS74, de la mèche retordue MR1-IS74, et des fibres de PPS présentes dans ces mèches

Réf	Contrainte à rupture des fibres de basalte (mèche) (MPa)	Contrainte à rupture des fibres de basalte (fibre unitaire) (MPa)
MC1-IS59	901 ± 136	2238
MC2-IS59	775 ± 16	1724
MC1-IS74	1171 ± 97	2915
MC2-IS74	1142 ± 90	2686
MR1-IS74	1214 ± 43	2989

Tableau 2.51 Résultats des essais de traction sur mèches hybrides

La corrélation entre les contraintes à rupture du basalte mesurées à l'échelle des filaments et déterminées à l'échelle des mèches est représentée sur la **figure 2.49**. Cette corrélation donne de très bons résultats puisque le coefficient de régression obtenu est $r^2 = 0.99$. Ceci signifie que les mesures effectuées à l'échelle des filaments unitaires sont bien représentatives du comportement global à l'échelle des mèches. Il pourrait être discutable de caractériser l'endommagement des filaments car leur extraction des comelés pouvait générer des défauts supplémentaires. Ce n'est pas le cas d'après les résultats obtenus.

Cette représentation est intéressante car il est de cette manière possible de déterminer l'endommagement des fibres au sein des mèches comelées en connaissant le comportement du polymère utilisé. Des analyses supplémentaires sur d'autres mèches hybrides pourraient être effectuées pour compléter cette corrélation.

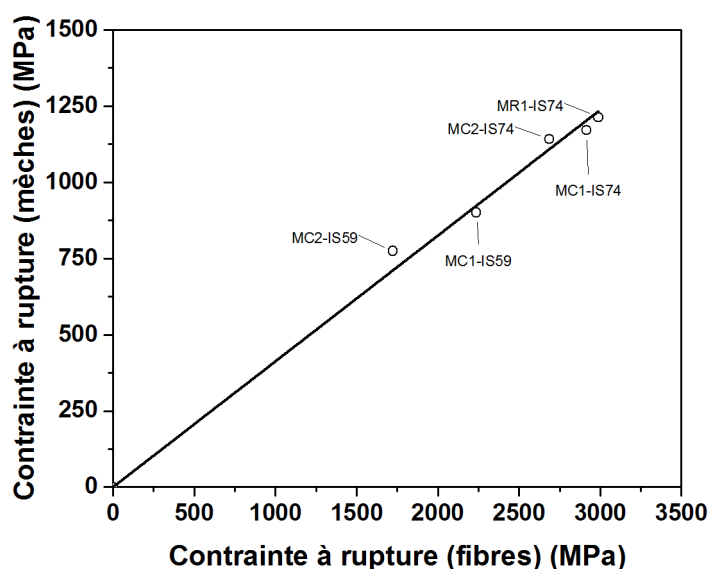


Figure 2.49 Corrélation entre la contrainte à rupture des fibres de basalte dans les mèches hybrides et la contrainte à rupture mesurée à l'échelle des filaments extraits de ces mêmes références

2.4 Conclusion

L'analyse des **mèches hybrides** PPS / fibres de basalte a mis en évidence l'importance de l'**ensimage** sur la **dégradation des propriétés mécaniques** des fibres au sein des mèches. En effet, la diminution de la contrainte à rupture des fibres de basalte BIS59 après comélagage semble bien plus importante que celle observée sur les fibres BIS74. Ceci peut s'expliquer par la **cohésion** apportée entre les filaments par l'ensimage IS59 qui limite l'ouverture des mèches et dégrade leurs propriétés mécaniques. Dans le cas de l'ensimage IS74, l'**ouverture des mèches** est de meilleure qualité et ne dégrade pas / peu les propriétés mécaniques des filaments. Les observations réalisées par microscopie optique vont également dans ce sens avec une **répartition non homogène** dans le cas des mèches comélagées MC1-IS59 et MC2-IS59. Après modification de l'ensimage des fibres, un **mélange intime** est observé entre les filaments de basalte et les fibres de PPS pour les références MC1-IS74 et MC2-IS74. L'analyse des propriétés mécaniques en traction des mèches hybrides a permis de confirmer les conclusions établies à l'aide des filaments unitaires. Ces deux caractérisations présentent par ailleurs une bonne corrélation.

V Caractérisation des matériaux composites

Les mèches coméleées et retordues étudiées ont permis de réaliser des composites unidirectionnels par l'intermédiaire d'un procédé d'enroulement filamentaire sur un mandrin plat puis thermocompression au sein d'une presse. La fabrication de ces plaques a été effectuée par le centre technique industriel de la plasturgie et des composites (IPC) à l'aide du cycle thermique reporté sur la **figure 2.50**.

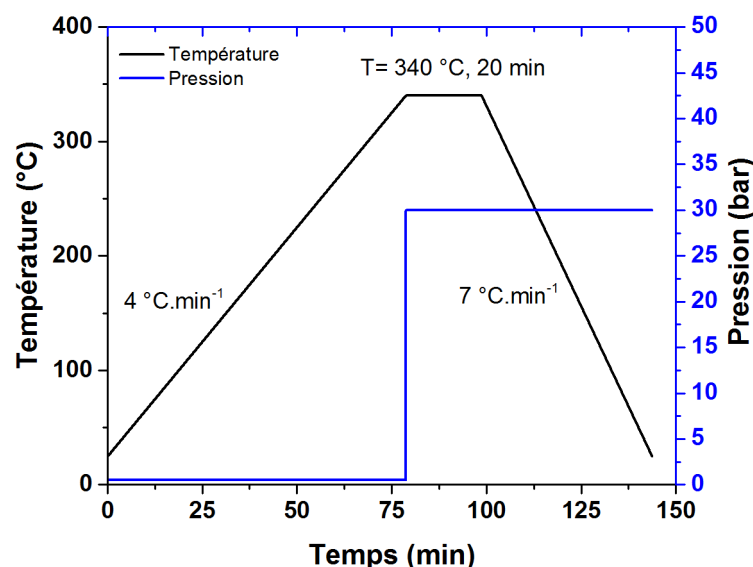


Figure 2.50 Cycle de fabrication des composites unidirectionnels

1 Composites PPS / fibres de carbone

1.1 Références

Les références réalisées à partir des mèches retordues sont notées sur le **tableau 2.52**. Seules les fibres de renfort CFnE et CFE ont été utilisées pour la fabrication des composites du fait de leur disponibilité industrielle.

Réf	Procédé	Fibres de renfort	Fibres polymères	% masse carbone
CR-CFnE	R	CFnE	TFF1100	59
CR-CFE		CFE		

Tableau 2.52 Nomenclature des composites PPS / fibres de carbone réalisés à partir des mèches retordues (R : retordage)

1.2 Observations par microscopie optique

Les observations réalisées par microscopie optique des composites PPS / fibres de carbone après polissage ont souligné la mauvaise répartition des fibres dans les matériaux obtenus. Sur les images présentées sur la **figure 2.51**, les mèches de fibres de carbone originelles sont visibles et entourées de zones riches en PPS. Néanmoins, il est constaté pour les deux fabrications que la matrice PPS n'a pas entièrement pénétré les torons de fibres mais seulement à leur périphérie. De plus, les matériaux obtenus possèdent un pourcentage de porosité très important qui donnera lieu à de mauvaises propriétés mécaniques.

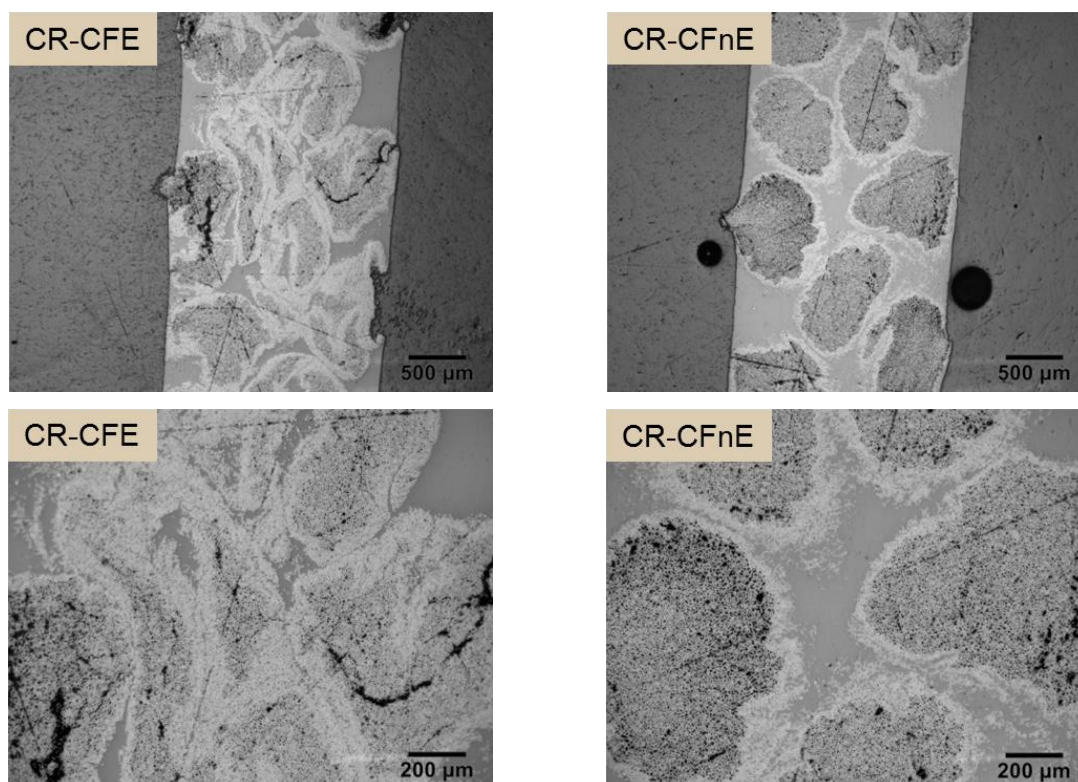


Figure 2.51 Observation des composites PPS / fibres de carbone au microscope optique

1.3 Détermination des taux de porosité

À partir des images obtenues, il est possible de quantifier le taux de porosité apparent. La procédure est présentée sur la **figure 2.52**. Les images sont binarisées puis détourées (a). Ensuite la surface totale du composite est calculée (b). Un niveau de seuillage est appliqué pour ne laisser apparaître que les porosités (c). Cette surface est quantifiée et le taux de porosité est déterminé tel que :

$$X_v = \frac{S_{porosité}}{S_{composite}} \quad (2.48)$$

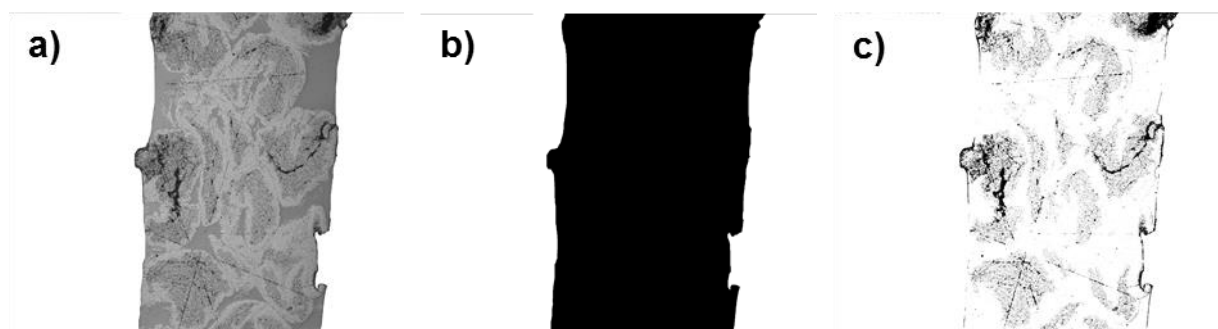


Figure 2.52 Méthode utilisée pour le calcul des taux de porosité X_v

Les taux de porosité déterminés à l'aide de cette méthode sur une seule image donnent des valeurs de 9.5 % et 13.5 % respectivement pour les composites CR-CFE et CR-CFnE. Ces valeurs sont indicatives et permettent uniquement de se rendre compte de l'ordre de grandeur de la porosité développée dans ces composites.

1.4 Comportement mécanique par flexion 3 points

Des essais de caractérisation mécanique par flexion 3 points ont été réalisés par IPC selon la norme ISO 14125. Les propriétés mécaniques obtenues avec les deux matériaux sont difficilement comparables du fait de la présence de porosité. Comme l'ont montré Patou *et al* [68], ce paramètre influence de manière non négligeable les propriétés mécaniques finales des composites. En considérant que les composites possèdent le même taux de porosité, il est observé que la contrainte à rupture et le module de flexion de la référence CR-CFnE sont légèrement supérieurs aux valeurs obtenues pour le composite CR-CFE.

Réf	Contrainte (MPa)	Module de flexion (GPa)	Déformation (%)
CR-CFnE	534 ± 33	97.8 ± 3.7	0.67
CR-CFE	452 ± 40	91.5 ± 5.6	0.62

Tableau 2.53 Résultats des essais de flexion pour les composites CR-CFnE et CR-CFE

1.5 Conclusion

La réalisation de composites **PPS / fibres de carbone** à partir de mèches retordues n'a pas permis d'obtenir des composites de qualité. Il est envisageable que la **torsion des mèches** de carbone rende l'imprégnation par la matrice PPS difficile. Il est difficile de donner des conclusions sur l'intérêt d'une fibre avec ou sans ensimage époxy à ce stade puisque les propriétés mécaniques obtenues sur ces composites dépendent en grande partie des **taux de porosités**. Compte tenu de la difficulté à mettre en solution la matrice PPS, nous ne les avons pas évalués précisément. Une **voie d'amélioration** serait de favoriser l'imprégnation de ces systèmes en utilisant des mèches de carbone de plus faible diamètre avec par exemple seulement 5000 filaments contre 12000 pour les mèches actuelles.

2 Composites PPS / fibres de basalte

2.1 Références

Les composites réalisés à partir des mèches hybrides sont répertoriés sur le **tableau 2.54**.

Réf	Procédé	Fibres de renfort	Fibres polymères	% _{masse} basalte
C1-IS59	C	BIS59		58
C2-IS59	C + R			58
C1-IS74	C	BIS74	TFF330	60
C2-IS74				69.4
CR1-IS74	R			69.4

Tableau 2.54 Nomenclature des composites PPS / fibres de basalte réalisés à partir des mèches coméelées et retordues (C : comélage, R : retordage)

2.2 Observations par microscopie optique

De manière analogue aux composites précédents, des observations par microscopie optique ont été réalisées sur les composites basalte / PPS après polissage. Elles sont présentées sur la **figure 2.53**. Les mèches coméelées utilisées pour la fabrication de ces composites sont également représentées.

Les interprétations qu'il est possible de tirer de ces clichés concernent tout d'abord la qualité globale observée pour ces composites en comparaison de ceux réalisés avec les fibres de carbone. De manière générale, la répartition des fibres de basalte est bien plus homogène que les fibres de carbone (**cf. figure 2.51**). Dans le cas de la référence MR1-IS74 réalisée à partir de la mèche retordue, l'imprégnation est de bien meilleure qualité.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'impact de la qualité du comélage sur la morphologie des composites obtenus, il est très clair que les mèches présentant un mélange homogène entre les fibres PPS et fibres de basalte permettent d'accéder aux morphologies composites les plus idéales. Ceci est mis en évidence par la différence de morphologie entre les composites C1-IS59, C2-IS59 et les composites C1-IS74 et C2-IS74 où les zones à forte concentration en matrice sont moins larges. Ceci confirme l'importance du procédé de comélage sur la morphologie finale des composites. Une mauvaise répartition des fibres dans la matrice peut générer des gradients de propriété mécanique indésirables au sein des structures.

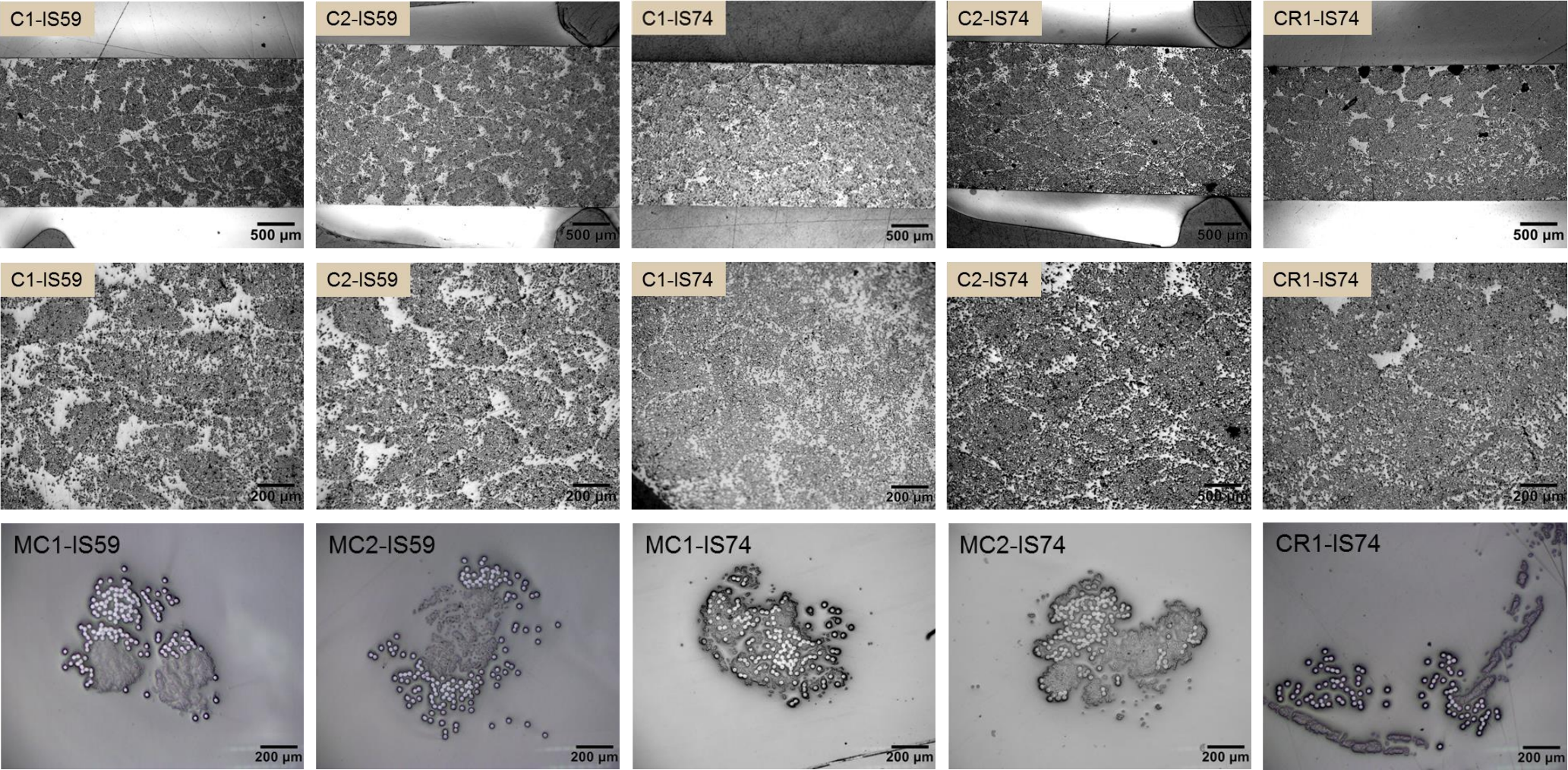


Figure 2.53 Observation des composites PPS / fibres de basalte et des mèches hybrides correspondantes au microscope optique

2.3 Détermination des taux de porosité

La densité expérimentale est obtenue par pesée hydrostatique des échantillons composites (20 mm x 10 mm). La mesure de la masse sous air, m_a et sous immersion, m_i dans de l'eau distillée dont la densité est connue, D_{eau} permet d'accéder à la densité expérimentale des composites à l'aide de la **relation (2.49)**. Deux échantillons de chaque référence ont été évalués par cette technique.

$$d_{exp} = \frac{m_s D_{eau}}{m_s - m_i} \quad (2.49)$$

L'avantage du basalte par rapport aux fibres de carbone est qu'il ne se consume pas sous air. Les mesures des taux massiques des fibres de renfort ont donc été réalisées par calcination d'éprouvettes composites (20 mm x 10 mm) dans un four à pyrolyse. Le taux volumique est calculé selon la **relation (2.50)**, avec $m_{basalte}$, la masse après calcination et m_{tot} , la masse totale de l'échantillon avant calcination

$$\%_{vol,basalte} = \left(\left(\left(\frac{m_{basalte}}{m_{tot}} \right)^{-1} - 1 \right) \times \frac{d_{basalte}}{d_{PPS}} + 1 \right)^{-1} \quad (2.50)$$

Ils permettent d'accéder à la densité théorique du composite à l'aide de la **relation (2.51)**

$$d_{théorique} = \%_{vol,basalte} d_{basalte} + (1 - \%_{vol,basalte}) d_{PPS} \quad (2.51)$$

Le taux de porosité est donné par l'**équation (2.52)**

$$X_v = 1 - \frac{d_{exp}}{d_{théorique}} \quad (2.52)$$

Les taux de porosité mesurés sont représentés sur la **figure 2.54**. Les composites C1-IS59, C2-IS59 et C2-IS74 possèdent un taux de porosité (X_v) inférieur à 2 %, ce qui signifie que la consolidation du composite est correcte mais qu'elle peut être améliorée. La référence C1-IS74 présente un taux de porosité plus élevé que les autres références avec un X_v de 4 %. Ce résultat est surprenant puisque ce composite a été réalisé dans des conditions similaires. Enfin, le taux de porosité déterminé sur la référence CR1-IS74 est de 0.15 %. Ceci signifie que la consolidation des éprouvettes évaluées est complète. Pourtant, les images obtenues par microscopie optique pour cette référence soulignent la présence claire de porosités sur ces échantillons (**cf. figure 2.53**).

La contradiction entre ces deux résultats peut être liée à la présence de porosités débouchantes dans les échantillons. La densité calculée par pesée hydrostatique est faussée par l'absorption d'eau dans les porosités. D'autres sources d'erreur sont identifiables : la densité des fibres de basalte et la densité de la matrice utilisées lors du calcul sont les valeurs

communiquées par les industriels, elles n'ont pas été mesurées. De ce fait, il est important de nuancer les résultats obtenus à l'aide de cette méthode. Des mesures par ultrasons pourraient être très intéressantes pour attester de la qualité des composites dans leur ensemble. Par ailleurs, dans le cadre du projet, il pourrait être intéressant d'engager des études sur l'influence des cycles de transformation sur les taux de porosité. Il existe déjà dans la littérature des modèles permettant d'optimiser l'étape de consolidation pour limiter cette porosité introduite par les comelés [69].

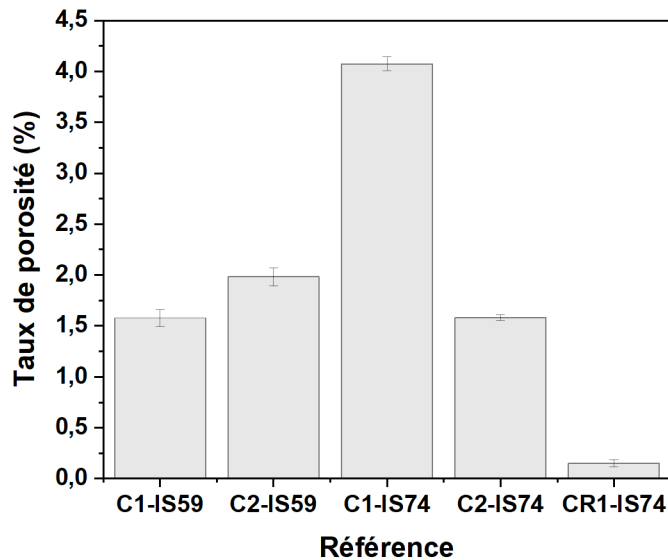


Figure 2.54 Taux de porosité mesuré sur les références C1-IS59, C2-IS59, C1-IS74, C2-IS74 et CR1-IS74

2.4 Comportement mécanique par flexion 3 points

Les essais de flexion 3 points réalisés par la société IPC selon la norme ISO 14125 indiquent des résultats cohérents avec les analyses des mèches comelées (**cf. tableau 2.55**). Les composites réalisés avec les fibres de basalte BIS59 présentent les contraintes à rupture les plus faibles comparées à la référence réalisée avec les fibres de basalte BIS74 avec un taux de fibre équivalent. En effet, la référence C1-IS74 réalisée avec les fibres BIS74 présente une contrainte à rupture 30 % supérieure. Le composite obtenu à l'aide d'une mèche comelée puis retordue (C2-IS59) souligne une légère dégradation des propriétés mécaniques par rapport à la référence réalisée avec la mèche uniquement comelée (C1-IS59). Ceci concorde avec la dégradation mécanique supérieure des fibres de renfort observée après ce retordage supplémentaire (**cf. figure 2.46**). Si l'on s'intéresse à présent aux composites qui comportent les taux de renfort les plus importants, C2-IS74 et CR1-IS74, il n'y a pas beaucoup d'écart observé bien qu'il soit mis en évidence la dégradation plus marquée des filaments pour la référence réalisée à partir de comelés. Ceci souligne que de nombreux phénomènes peuvent

contribuer à ces résultats : impact du procédé sur la présence de l'ensimage, homogénéité des composites, etc.

Réf	Contrainte (MPa)	Module de flexion (GPa)
C1-IS59	1100	42
C2-IS59	1041	39.6
C1-IS74	1397	36.2
C2-IS74	1691	43.4
CR1-IS74	1641	44.9

Tableau 2.55 Résultats des essais de flexion pour les composites PPS / fibres de basalte

2.5 Conclusion

L'observation des composites réalisés à partir de mèches coméleées et retordues a permis de constater l'influence de la **qualité du mélange** des fibres de renfort et fibres polymère sur la morphologie des échantillons obtenus. Les mèches coméleées qui présentent des **mélanges intimes** donnent lieu aux composites dont la répartition des fibres dans la matrice est la plus **homogène** (références C1-IS74 et C2-IS74). *A contrario*, les mèches coméleées possédant des mélanges non idéaux donnent lieu aux composites les plus hétérogènes (références C1-IS59 et C2-IS59).

Le composite CR1-IS74 obtenu à partir de la mèche retordue MR1-IS74 présente également des hétérogénéités importantes avec la visualisation claire des torons de fibres de basalte utilisés, espacés par des zones riches en matrice polymère. Il est cependant important de souligner que ce composite présente une **consolidation bien supérieure** aux composites réalisés pour les systèmes PPS / fibres de carbone avec des mèches retordues. Ce résultat suggère que le retordage peut être envisagé pour la fabrication de composites mais l'architecture des mèches doit être optimisée pour favoriser l'imprégnation.

Les **taux de porosité** évalués pour l'ensemble des composites indiquent des valeurs mesurées entre 0.15 et 4 %. Ces résultats indiquent que les **consolidations** sont convenables mais peuvent être améliorées en optimisant les cycles de transformation. De plus, les mesures ne semblent pas être représentatives de l'ensemble des échantillons puisque les observations au microscope soulignent une porosité évidente sur l'échantillon CR1-IS74.

Enfin, les **propriétés mécaniques** mettent en avant l'influence de la fibre utilisée sur les propriétés mécaniques : les composites réalisés avec la fibre BIS59 présentent des **contraintes à rupture** en flexion en retrait par rapport à ceux réalisés avec les fibres **BIS74** pour un taux de fibre équivalent. Cette diminution des propriétés mécaniques peut en partie être attribuée à la **dégradation** des fibres lors du procédé de comélage.

VI Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons suivi et étudié **les étapes de fabrication** des composites thermoplastiques réalisés à partir de mèches coméleées et / ou retordues dans le but d'optimiser les propriétés finales de ces matériaux.

Cette fabrication débute avec l'utilisation de fibres de renfort qui sont de deux types dans notre étude : les **fibres de carbone et les fibres de basalte**. Les caractérisations mécaniques et physicochimiques de ces matériaux ont permis d'établir une carte d'identité précise sur leurs **propriétés de surface**, leurs **possibilités d'interactions** avec la matrice polymère et leurs **propriétés mécaniques** au début du procédé : les fibres de carbone CFE, CFnE et CF ont des résistances mécaniques comparables mais ne sont pas susceptibles d'interagir de la même manière avec la matrice PPS. Les fibres CFE et CFnE présentent des fonctions polaires en surface, ce qui n'est pas le cas des fibres CF. Concernant les fibres de basalte, les deux références BIS59 et BIS74 possèdent des propriétés mécaniques différentes avec une contrainte à rupture moyenne supérieure pour la fibre BIS74. Nous avons vu que cet avantage peut être lié à la fois aux compositions chimiques des fibres, à l'influence des ensimages mais encore à l'introduction de défauts lors de la manipulation des fibres. Les deux références disposent d'ensimages pouvant générer des interactions polaires avec le PPS.

Les **fibres polymère** utilisées dans le projet ont été caractérisées avant le procédé de comélage. Les deux références TFF330 et TFF1100 présentent des **propriétés mécaniques** bien différentes. Les différences de rigidité, d'allongement à rupture et de contrainte maximale témoignent de l'influence du procédé de fabrication sur ces propriétés. La matrice PPS de référence industrielle **Fortron 0320** a été identifiée et mise en œuvre par micro extrusion pour mettre en évidence l'influence du **passé thermomécanique** sur les **propriétés thermiques** du polymère. Les matériaux mis en œuvre par extrusion (joncs, films et fibres) cristallisent bien plus facilement que le matériau initial. Les **cinétiques de cristallisation** obtenues sont donc assez proches pour les matériaux transformés mais différent de la référence industrielle.

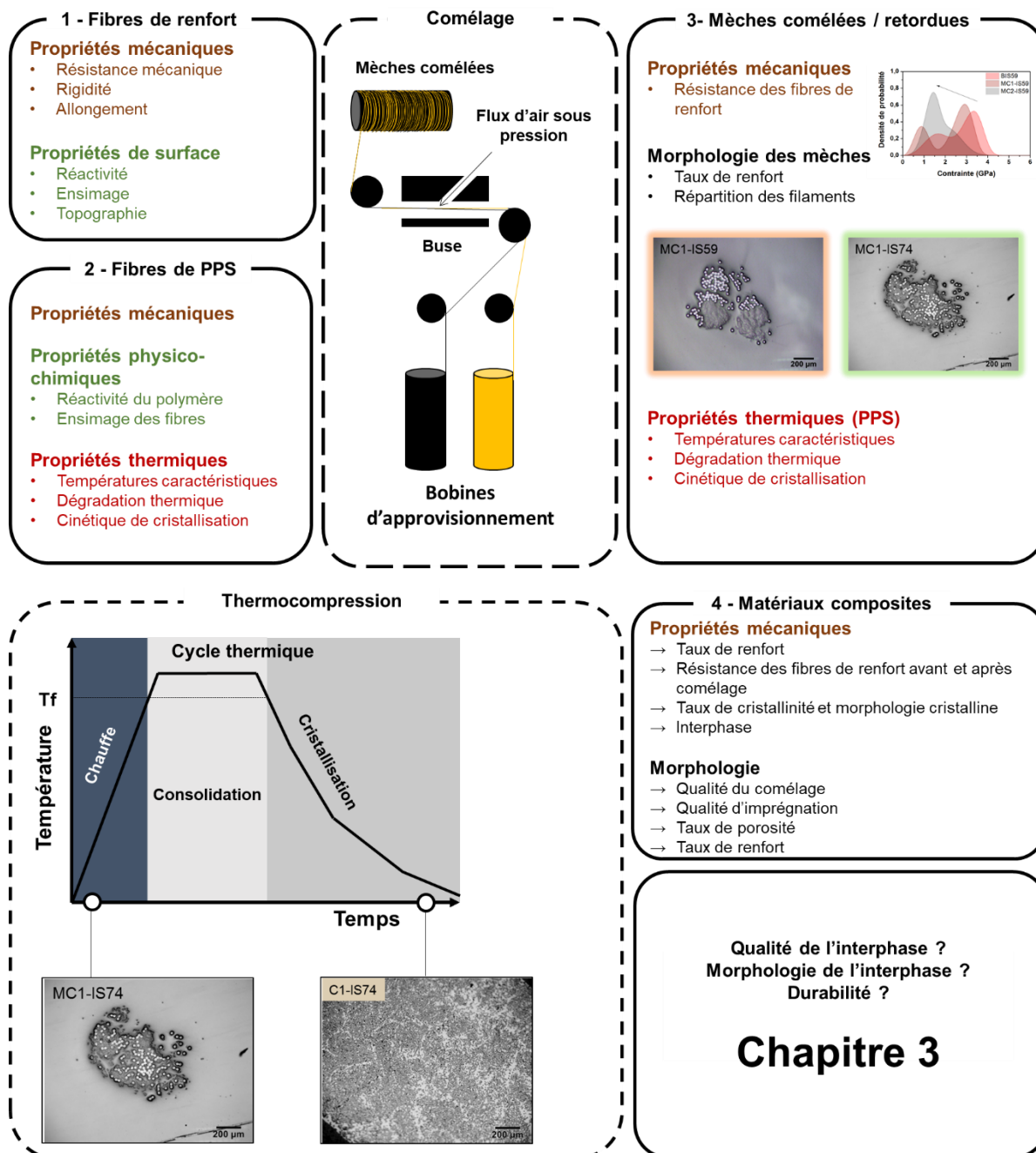
Les **mèches retordues carbone / PPS** n'indiquent pas de dégradation des propriétés mécaniques des fibres de renfort après le procédé de retordage. Ce n'est pas le cas des mèches coméleées basalte / PPS car nous avons mis en évidence **la dégradation mécanique des fibres de renfort** lors du procédé à l'échelle de **monofilaments extraits des mèches coméleées** mais également à l'échelle des **multifilaments**. Les mèches réalisées avec l'ensimage IS59 présentent une dégradation des fibres de renfort accentuée par rapport à celles obtenues avec l'ensimage IS74 signifiant l'importance de ce paramètre dans le procédé. Les observations par microscopie optique rejoignent ce constat puisque selon l'**ensimage** utilisé, les qualités de comélage observées varient de manière non négligeable. Finalement, l'ensimage IS74 donne lieu à la fois aux mèches les moins endommagées mais également aux mèches dont le comélage est de meilleure qualité.

Enfin, la dernière étape de fabrication qui consiste à réaliser des **plaques composites** par **enroulement filamentaire** puis **thermocpression** a été mise en place dans le cadre du projet. Les matériaux réalisés avec le système carbone / PPS ne sont pas de bonne qualité et l'hypothèse d'une mauvaise imprégnation liée à la taille des mèches de renfort est possible. Étant donné qu'il s'agit de mèches retordues, il n'y a pas de mélange intime des fibres et ainsi la distance à parcourir est importante pour la matrice lors de l'imprégnation. Ces composites n'ont pas permis de tirer des conclusions sur l'utilisation de fibres ensimées ou non ensimées époxy avec la matrice PPS. Concernant le système basalte / PPS, nous avons pu tirer davantage d'informations. Tout d'abord, il est mis en avant que la **morphologie des composites** dépende majoritairement de la distribution observée sur les mèches comélées. Ceci indique qu'il est nécessaire de réaliser des comélages de qualité *i.e. mélange intime entre les fibres de renfort et les fibres de polymère* pour obtenir des composites aux propriétés mécaniques homogènes. Les propriétés mécaniques des composites mesurées par flexion trois points dépendent finalement de **très nombreux paramètres qui sont interdépendants**

- Si l'on considère la **matrice polymère**, sa contribution aux propriétés mécaniques intervient par l'intermédiaire de sa masse molaire et de sa cristallinité (taux et morphologie). Ces deux propriétés sont induites par le choix des matériaux, leur passé thermomécanique et le **cycle de transformation utilisé** (températures, temps, vitesses, pression).
- La contribution à la résistance mécanique des **fibres de renfort** dépend majoritairement du taux de renfort utilisé et de leurs propriétés mécaniques après comélage. Le taux de renfort dépend de l'architecture des mèches tandis que les propriétés mécaniques après comélage dépendent du type d'**ensimage** et des paramètres du procédé (non étudié dans ces travaux).
- Le **procédé de comélage** intervient également sur l'homogénéité de la distribution des fibres de renfort dans le composite et le taux de porosité avec un mélange plus ou moins intime de la matrice au sein des fibres de renfort.
- L'**interphase**, zone tridimensionnelle dont les propriétés sont différentes des deux matériaux qui composent le composite, conditionne le transfert de charge entre les deux composants. Elle est susceptible de dépendre à la fois des matériaux utilisés (nature, réactivité, topographie) et de leur mise en forme via le cycle de transformation. Il s'agit de la zone faible des matériaux composites et ainsi celle qui conditionne en grande partie leur durabilité.

Pour ces raisons, le chapitre 3 abordera la caractérisation spécifique de l'adhérence obtenue dans les systèmes PPS / carbone et PPS / basalte. La qualité de l'**adhérence fibre / matrice** sera évaluée à l'**échelle micromécanique** à l'aide des tests de pull-out et microgoutte. La matrice des mèches comélées sous forme de fibre sera approximée par les matériaux extrudés

sous forme de joncs et de films pour la réalisation des microcomposites. Des essais d'adhérence à l'échelle **macromécanique** seront mis en place pour tenter de corréler les observations à l'échelle des microcomposites. La durabilité des composites face au **vieillessement** sera également abordée afin de mettre en avant les solutions les plus performantes.



VII Références

- [1] Mitsubishi chemical carbon fiber and composites, "Selector guide PAN Fiber," 2019. [Online]. Available: <http://mccfc.com/pan-fiber/>.
- [2] HEXCEL, "HexTow® AS4," 2019. [Online]. Available: https://www.hexcel.com/user_area/content_media/raw/AS4_HexTow_DataSheet.pdf.
- [3] ISOMATEX S.A., "Product information and technical data sheet - FILAVA," 2019.
- [4] W. Weibull, "A statistical theory of the strength of materials," *Royal swedish institute for engineering research*, vol. 151. pp. 1–45, 1939.
- [5] E. Asloun, J. Donnet, G. Guilpain, M. Nardin, and J. Schultz, "On the estimation of the tensile strength of carbon fibres at short lengths," *J. Mater. Sci.*, vol. 24, pp. 3504–3510, 1989.
- [6] S Zinck, "De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxyde-fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel. Relations entre les échelles micro et macro," INSA de Lyon, 2001.
- [7] C. P. Beetz, "The analysis of carbon fibre strength distributions exhibiting multiple modes of failure," *Fibre Sci. Technol.*, vol. 16, no. 1, pp. 45–59, 1982.
- [8] P. Zinck, M. F. Pays, R. Rezakhanlou, and J. F. Gerard, "Mechanical characterisation of glass fibres as an indirect analysis of the effect of surface treatment," *J. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 9, pp. 2121–2133, 1999.
- [9] J. Park *et al.*, "Accurate measurement of specific tensile strength of carbon nanotube fibers with hierarchical structures by vibroscopic method," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 14, pp. 8575–8580, 2017.
- [10] P. Zinck, M. F. Pays, R. Rezakhanlou, and J. F. Gerard, "Extrapolation techniques at short gauge lengths based on the weakest link concept for fibres exhibiting multiple failure modes," *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 79, no. 9, pp. 2103–2122, 1999.
- [11] P. Zinck, "Sample size dependence of flaw distributions for the prediction of brittle solids strength using additive Weibull bimodal distributions," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 78, no. 6, pp. 1323–1327, 2011.
- [12] S. I. Gutnikov, E. S. Zhukovskaya, S. S. Popov, and B. I. Lazoryak, "Correlation of the chemical composition, structure and mechanical properties of basalt continuous fibers," *AIMS Mater. Sci.*, vol. 6, no. 5, pp. 806–832, 2019.
- [13] X. Chen, Y. Zhang, D. Hui, M. Chen, and Z. Wu, "Study of melting properties of basalt based on their mineral components," *Compos. Part B Eng.*, vol. 116, pp. 53–60, 2017.
- [14] X. Chen, Y. Zhang, H. Huo, and Z. Wu, "Study of high tensile strength of natural continuous basalt fibers," *J. Nat. Fibers*, vol. 00, no. 00, pp. 1–9, 2018.
- [15] G. Krekel, K. J. Hüttinger, W. P. Hoffman, and D. S. Silver, "The relevance of the surface structure and surface chemistry of carbon fibres in their adhesion to high-temperature thermoplastics- Part I Surface structure and morphology," *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 11, pp. 2968–2980, 1994.
- [16] E. Fitzer, W. Frohs, and M. Heine, "Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres," *Carbon N. Y.*, vol. 24, no. 4, pp. 387–395, 1986.
- [17] L. Xu, T. Mase, and L. Drzal, "Improving Adhesion between Carbon Fibers and Vinyl Ester Resins," *Speautomotive.Com*, no. January, pp. 1–11, 2003.
- [18] T. Benethuiliere, "Phénomènes Physico-Chimiques Aux Interfaces Fibre/Matrice Dans Des Composites Smc Structuraux : Du Mouillage à L'Adhésion," Université de Lyon, 2016.
- [19] M. G. González, J. C. Cabanelas, and J. Baselga, "Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake," in *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, vol. 2, InTech, 2012, pp. 261–

284.

- [20] “Bases de données spectrales IR,” *Bio-Rad*, 2019. [Online]. Available: <http://www.bio-rad.com/fr-fr/product/ir-spectral-databases?ID=N0ZXNZE8Z>. [Accessed: 29-Jan-2019].
- [21] G. Wachinger, “The Influence of CFRP-Sizings on Processability and Interphase Properties,” in *Controlled Interphases in Composite Materials*, 2012, pp. 457–467.
- [22] Brenntag, “MSDS Epikote Resin 255,” pp. 1–8, 2015.
- [23] Crealins, “Nos équipements - ICP-AES,” 2019. .
- [24] H. F. Austin and R. V. Subramanian, “Method of forming basalt fibers with improved tensile strength,” 1979.
- [25] Bruker, “Periodic Table of the Elements and X-ray Energies,” p. 2.
- [26] J. L. Thomason and D. W. Dwight, “Use of XPS for characterization of glass fibre coatings,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, no. 12, pp. 1401–1413, 1999.
- [27] H. N. Petersen and D.- Roskilde, “Analysis of Glass Fibre Sizing,” in *Proceedings of the 28th international conference on surface modification technologies*, 2014.
- [28] J. L. Thomason, U. Nagel, L. Yang, and D. Bryce, “A study of the thermal degradation of glass fibre sizings at composite processing temperatures,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 121, no. March, pp. 56–63, 2019.
- [29] J. L. Thomason and D. W. Dwight, “Xps analysis of the coverage and composition of coatings on glass fibres,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 5, pp. 745–764, 2000.
- [30] J. L. Thomason, “Glass fibre sizing: A review,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 127, no. September, 2019.
- [31] Y. Gabet, “Etude et optimisation des interfaces fibre-matrice polymère de composites structuraux à base thermoplastique,” 2018.
- [32] H. Peterson, “Investigation of sizing-from glass fibre surface to composite interface,” 2017.
- [33] N. Le Moigne, B. Otazaghine, S. Corn, H. Angellier-Coussy, and A. Bergeret, *Surfaces and Interfaces in Natural Fibre Reinforced Composites*. Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [34] L. Valérie, “Influence du type d'ensimage sur la nature des zones interfaciales dans les matériaux composites polyepoxy/fibres de verre,” INSA de Lyon, 1992.
- [35] R. H. Mills, W. T. Y. Tze, D. J. Gardner, and A. van Heiningen, “Inverse gas chromatography for the determination of the dispersive surface free energy and acid–base interactions of a sheet molding compound. I. Matrix material and glass,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 6, pp. 3519–3524, Sep. 2008.
- [36] E. Brendlé and E. Papirer, “A New Topological Index for Molecular Probes Used in Inverse Gas Chromatography,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 194, no. 1, pp. 217–224, 1997.
- [37] G. M. Dorris and D. G. Gray, “Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 77, no. 2, pp. 353–362, 1980.
- [38] J. Schultz and C. Martin, “The Role of the Interface in Carbon Fibre-Epoxy Composites,” *J. Adhes.*, vol. 23, no. 1, pp. 45–60, 1987.
- [39] M. Nardin and J. Schultz, “Relationship between fibre-matrix adhesion and the interfacial shear strength in polymer-based composites,” *Compos. Interfaces*, vol. 1, no. 2, pp. 177–192, 1993.
- [40] B. Shi, Y. Wang, and L. Jia, “Comparison of Dorris-Gray and Schultz methods for the calculation of surface dispersive free energy by inverse gas chromatography,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, no. 6, pp. 860–862, 2011.
- [41] Adscientis, “Dispersive component of the surface energy (γ_{ds}),” 2019. [Online]. Available: <https://www.adscientis.com/dispersive-component-of-the-surface-energy.html>. [Accessed: 09-Dec-2019].

- [42] V. Gutmann, "Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents," *Electrochim. Acta*, vol. 21, no. 9, pp. 661–670, 1976.
- [43] C. Saint Flour and E. Papirer, "Gas-solid chromatography: method of measuring surface free energy characteristics of short fibers. 2. Through retention volumes measured near zero surface coverage," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 21, no. 4, pp. 666–669, Dec. 1982.
- [44] P. Hoffmann, "Influence des propriétés de la surface des fibres sur les caractéristiques mécaniques de composites unidirectionnels carbone/epoxide," INSA de Lyon, 1985.
- [45] E. Mäder, K. Grundke, H. Jacobasch, and G. Wachinger, "Surface, interphase and composite property relations in Fibre-Reinforced Polymers," *Composites*, vol. 25, no. 7, pp. 739–744, 1994.
- [46] Z. Dai, F. Shi, B. Zhang, M. Li, and Z. Zhang, "Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 15, pp. 6980–6985, 2011.
- [47] A. Bismarck, M. E. Kumru, J. Springer, and J. Simitzis, "Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 143, no. 1, pp. 45–55, 1999.
- [48] P. E. Vickers, J. F. Watts, C. Perruchot, and M. M. Chehimi, "Surface chemistry and acid-base properties of a PAN-based carbon fibre," *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 5, pp. 675–689, 2000.
- [49] T. Förster, G. S. Sommer, E. Mäder, and C. Scheffler, "Surface, interphase and tensile properties of unsized, sized and heat treated basalt fibres," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 139, p. 012019, 2016.
- [50] M. F. Pucci, M. C. Seghini, P.-J. Liotier, F. Sarasini, J. Tirilló, and S. Drapier, "Surface characterisation and wetting properties of single basalt fibres," *Compos. Part B Eng.*, vol. 109, pp. 72–81, Jan. 2017.
- [51] C. Ralph, P. Lemoine, A. Boyd, E. Archer, and A. McIlhagger, "The effect of fibre sizing on the modification of basalt fibre surface in preparation for bonding to polypropylene," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 475, pp. 435–445, 2019.
- [52] J. Liu, "Untersuchung von Verbundwerkstoffen mit Basalt-und PBO-Faser-Verstärkung," 2007.
- [53] H. N. Beck, "Solubility Characteristics of Poly (Etheretherketone) and Poly(Phenylene Sulfide)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 45, pp. 1361–1366, 1992.
- [54] S. S. Song, J. L. White, and M. Cakmak, "Structure Development in the Melt Spinning and Drawing of Poly p Phenylene Sulfide Fibers," *Int. Polym. Process.*, vol. 4, no. 2, pp. 96–102, May 1989.
- [55] D. G. Brady, "The crystallinity of poly(phenylene sulfide) and its effect on polymer properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 20, no. 9, pp. 2541–2551, Sep. 1976.
- [56] L. Caramaro, "Cristallisation du polysulfure de phénylène en présence de fibres de carbone - application à des composites unidirectionnels PPS/Carbone," Université Claude Bernard, 1990.
- [57] S. L. Gao and J. K. Kim, "Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part II: Interlaminar fracture toughness," *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 6, pp. 763–774, 2001.
- [58] R. T. Young and D. G. Baird, "The Influence of processing variables on injection molded in situ composites based on polyphenylene sulfide and a melt processable glass," *Compos. Part B Eng.*, vol. 31, no. 3, pp. 209–221, 2000.
- [59] L. Gonon, "Optimisation des propriétés mécaniques d'un composite PPS/ fibre de verre par modification des caractéristiques de la zone interfaciale. Relation structure/propriété," Université Claude Bernard Lyon 1, 1994.
- [60] A. M. Díez-Pascual and M. Naffakh, "Synthesis and characterization of nitrated and aminated poly(phenylene sulfide) derivatives for advanced applications," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 3, pp. 605–614, Jan. 2012.
- [61] G. Montaudo, C. Puglisi, and F. Samperi, "Primary thermal degradation processes occurring in poly(phenylenesulfide) investigated by direct pyrolysis–mass spectrometry," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 32, no. 10, pp. 1807–1815, Jul. 1994.

- [62] J. Piglowski, M. C. Coen, R. Schäfer, J. Kressler, and R. Mülhaupt, "Surface modification and bonding of poly(p-phenylene sulfide)," *Angew. Makromol. Chemie*, vol. 246, no. 1, pp. 97–107, Apr. 1997.
- [63] T. Ramanathan, A. Bismarck, E. Schulz, and K. Subramanian, "The use of a single-fibre pull-out test to investigate the influence of acidic and basic surface groups on carbon fibres on the adhesion to poly(phenylene sulfide) and matrix-morphology-dependent fracture behaviour," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 12, pp. 1703–1710, 2001.
- [64] Y. Wang and S. Rak, "Surface modification of polyphenylene sulfide plastics to improve their adhesion to a dielectric adhesive," *Adhes. Asp. Polym. Coatings*, vol. 2, pp. 121–136, 2003.
- [65] B. Wade, A. S. Abhiraman, S. Wharry, and D. Sutherlin, "High-temperature, high-resolution nuclear magnetic resonance of poly (p-phenylene sulfide)," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 28, no. 8, pp. 1233–1249, 1990.
- [66] B.-D. Choi, O. Diestel, and P. Offermann, "Commingled CF/PEEK Hybrid Yarns for Use in Textile Reinforced High Performance Rotors," *12th Int. Conf. Compos. Mater.*, pp. 796–806, 1999.
- [67] J.-E. Rocher, "Caractérisation expérimentale et modélisation à l'échelle mésoscopique du comportement de tissus 3D de mèches comélées," Université d'Orléans, 2014.
- [68] J. Patou, "Élaboration de pièces composites complexes par consolidation autoclave à partir de préformes textiles thermoplastiques renforcées fibres de carbone," Université de Toulouse, 2018.
- [69] N. Bernet, V. Michaud, P. E. Bourban, and J. A. E. Manson, "Impregnation model for the consolidation of thermoplastic composites made from commingled yarns," *J. Compos. Mater.*, vol. 33, no. 8, pp. 751–772, Apr. 1999.

Chapitre 3 – Étude multi-échelle des interfaces / interphases

I	<u>INTRODUCTION</u>	156
II	<u>MÉTHODES DE CARACTÉRISATION</u>	156
1	ANALYSES MICROMÉCANIQUES	158
	1.1 ESSAIS DE PULL-OUT	160
	1.1.1 Fabrication des échantillons de pull-out	162
	1.1.2 Déchaussement des échantillons	162
	1.1.3 Effet du cycle thermique sur la cristallisation	162
	1.2 ESSAIS DE MICROGOUTTE	162
	1.2.1 Fabrication des échantillons	164
	1.2.2 Déchaussement des microgouttes	164
	1.2.3 Effet du cycle thermique sur la cristallisation	165
2	ANALYSES THERMO-MÉCANIQUES ET MÉCANIQUES	165
	2.1 ANALYSE MÉCANIQUE DYNAMIQUE	165
	2.2 ESSAIS DE FLEXION 3 POINTS ENTRE APPUIS RAPPROCHÉS	166
	2.3 FRACTURE À FROID	168
3	VIEILLISSEMENT DES INTERFACES / INTERPHASES	172
III	<u>SYSTÈME COMPOSITE PPS / FIBRES DE CARBONE</u>	175
1	ÉVALUATION MULTI-ÉCHELLE DES INTERFACES / INTERPHASES	175
	1.1 ESSAIS MICROMÉCANIQUES	176
	1.1.1 Résultats des essais de pull-out	177
	1.1.2 Résultats des essais de microgouttes	177
	1.1.3 Conclusion des essais micromécaniques	177
	1.2 ESSAIS MÉCANIQUES	178
	1.2.1 Flexion 3 points entre appuis rapprochés	178
	1.2.2 Fracture à froid	178
	1.2.3 Conclusion des essais mécaniques	178
	1.3 CONCLUSION DE L'ÉTUDE MULTI-ÉCHELLE PPS / FIBRES DE CARBONE	179
2	INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS INTERFACIALES	180
	2.1 VIEILLISSEMENT À L'ÉCHELLE MICRO	181
	2.1.1 Résultats des tests de pull-out	182

2.1.2	Observation des faciès de rupture	182
2.2	VIELLISSEMENT À L'ÉCHELLE MACRO	182
2.2.1	Résultats des essais de flexion 3 points entre appuis rapprochés	183
2.2.2	Discussion des résultats	183
2.3	CONCLUSION DES TRAVAUX SUR LE VIELLISSEMENT	186
3	CONCLUSION DU SYSTÈME PPS / FIBRES DE CARBONE	189
<u>IV</u>	<u>SYSTÈME COMPOSITE PPS / FIBRES DE BASALTE</u>	<u>190</u>
1	ÉVALUATION MULTI-ÉCHELLE DES INTERFACES / INTERPHASES	190
1.1	ESSAIS MICROMÉCANIQUES	190
1.1.1	Résultats des essais de pull-out	191
1.1.2	Conclusion des essais micromécaniques	191
1.2	ESSAIS MÉCANIQUES	192
1.2.1	Analyse mécanique dynamique	192
1.2.2	Flexion 3 points entre appuis rapprochés	193
1.2.3	Fracture à froid	193
1.2.4	Conclusion des essais mécaniques	193
1.3	CONCLUSION DE L'ÉTUDE MULTI-ÉCHELLE PPS / FIBRES DE BASALTE	195
2	INFLUENCE DU VIELLISSEMENT HYGROTHERMIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS INTERFACIALES	196
2.1	VIELLISSEMENT À L'ÉCHELLE MICRO	197
2.1.1	Résultats des tests de pull-out	198
2.1.2	Observation des faciès de rupture	201
2.2	VIELLISSEMENT À L'ÉCHELLE MACRO	264
2.2.1	Résultats des essais de flexion 3 points entre appuis rapprochés	264
2.2.2	Discussion des résultats	265
2.3	CONCLUSION SUR LES TRAVAUX DE VIELLISSEMENT	265
3	CONCLUSION DU SYSTÈME COMPOSITE PPS / FIBRES DE BASALTE	266
<u>V</u>	<u>CONCLUSION DU CHAPITRE</u>	<u>267</u>
<u>VI</u>	<u>RÉFÉRENCES</u>	<u>270</u>

I Introduction

La caractérisation des matériaux composites issus des mèches coméleées et retordues a permis de souligner des comportements mécaniques différents selon les traitements de surface réalisés sur les fibres de renfort. Nous avons vu précédemment que ces différences pouvaient en partie être attribuées à l'altération des propriétés mécaniques des fibres via l'introduction de défauts lors du procédé de fabrication des composites.

Cependant, la contribution des interfaces / interphases n'a pas été mise en évidence sur ces propriétés. L'objectif de ce chapitre est donc de répondre aux problématiques suivantes :

- En quoi les zones interfaciales peuvent-elles impacter les propriétés mécaniques des composites ?
- L'application d'un ensimage a-t-elle une influence significative dans les systèmes PPS / fibres de basalte et PPS / fibres de carbone ?
- Quelles sont les solutions les plus pertinentes ?

Pour cela, les propriétés mécaniques des interfaces / interphases obtenues dans les composites PPS / fibres de carbone et PPS / fibres de basalte seront évaluées à une échelle micro puis macro-mécanique. L'intérêt étant de corréliser les observations obtenues à l'échelle de l'interface et les propriétés finales des composites. Les résultats permettront ainsi de déterminer les conditions optimales des deux systèmes. De plus, la durabilité des matériaux étant un enjeu majeur, des traitements de vieillissement accéléré seront mis en place aux deux échelles (micro et macro) pour évaluer la résistance des interfaces / interphases dans des conditions sévères.

II Méthodes de caractérisation

1 Analyses micromécaniques

1.1 Essais de Pull-out

Les essais micromécaniques de pull-out ont été réalisés sur les systèmes PPS / fibres de carbone et PPS / fibres de basalte. L'appareillage est composé d'une machine de traction (Textechno, FAVIMAT+) équipée d'une cellule de force de 210 cN ainsi que d'un appareil dédié à la fabrication des échantillons (Textechno, FIMATEST). Ces équipements sont représentés sur la **figure 3.1**.

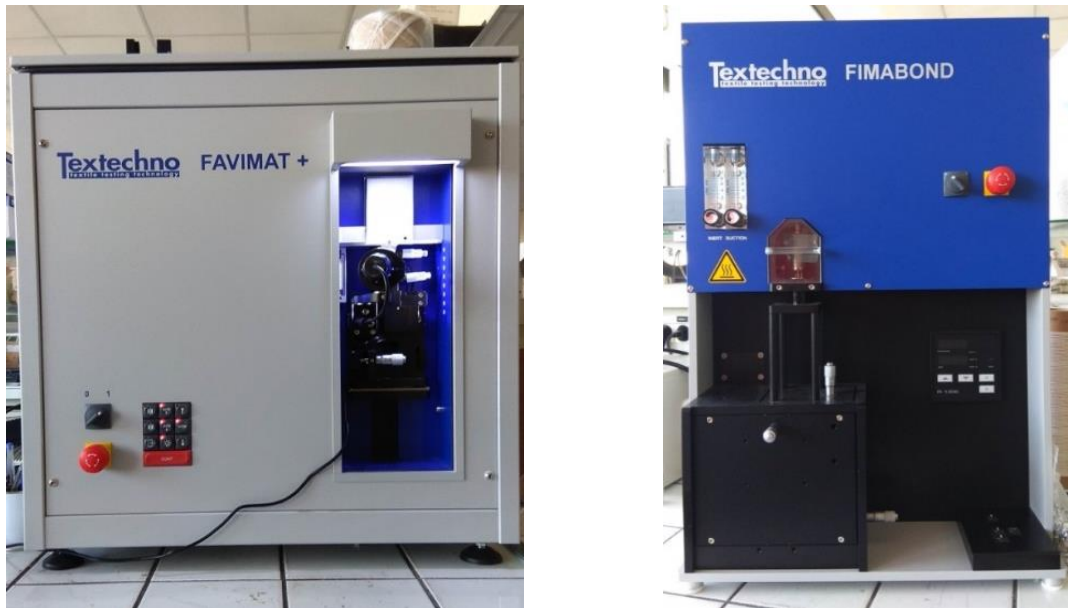


Figure 3.1 Equipement utilisé pour la réalisation des essais de pull-out : FAVIMAT+ (à gauche) et FIMABOND (à droite)

1.1.1 Fabrication des échantillons de pull-out

La fabrication des échantillons de pull-out peut-être réalisée à partir de polymère sous forme de poudre ou de granulés. La **figure 3.2** représente les différentes étapes de fabrication des échantillons de pull-out. Dans un premier temps, la matière est placée au sein d'un creuset en aluminium adapté (**étape 1**). La fibre, dont le diamètre est préalablement déterminé au moyen d'un module vibratoire (**cf. figure 2.2**) est insérée dans un capillaire de faible diamètre et maintenue à l'aide d'un système d'aspiration. L'échantillon est ensuite chauffé au-dessus de sa température de fusion pour former un « dôme » de matière fondue (**étape 2**). La fibre de renfort est amenée au contact de la surface du polymère puis l'appareil l'insère à vitesse et profondeur définies par l'utilisateur (**étape 3**). Le refroidissement de l'échantillon est effectué par un flux d'air à température ambiante situé sous le creuset d'aluminium. Sa régulation n'est pas possible sur l'appareil, il s'agit donc d'un refroidissement non linéaire (**étape 4**).

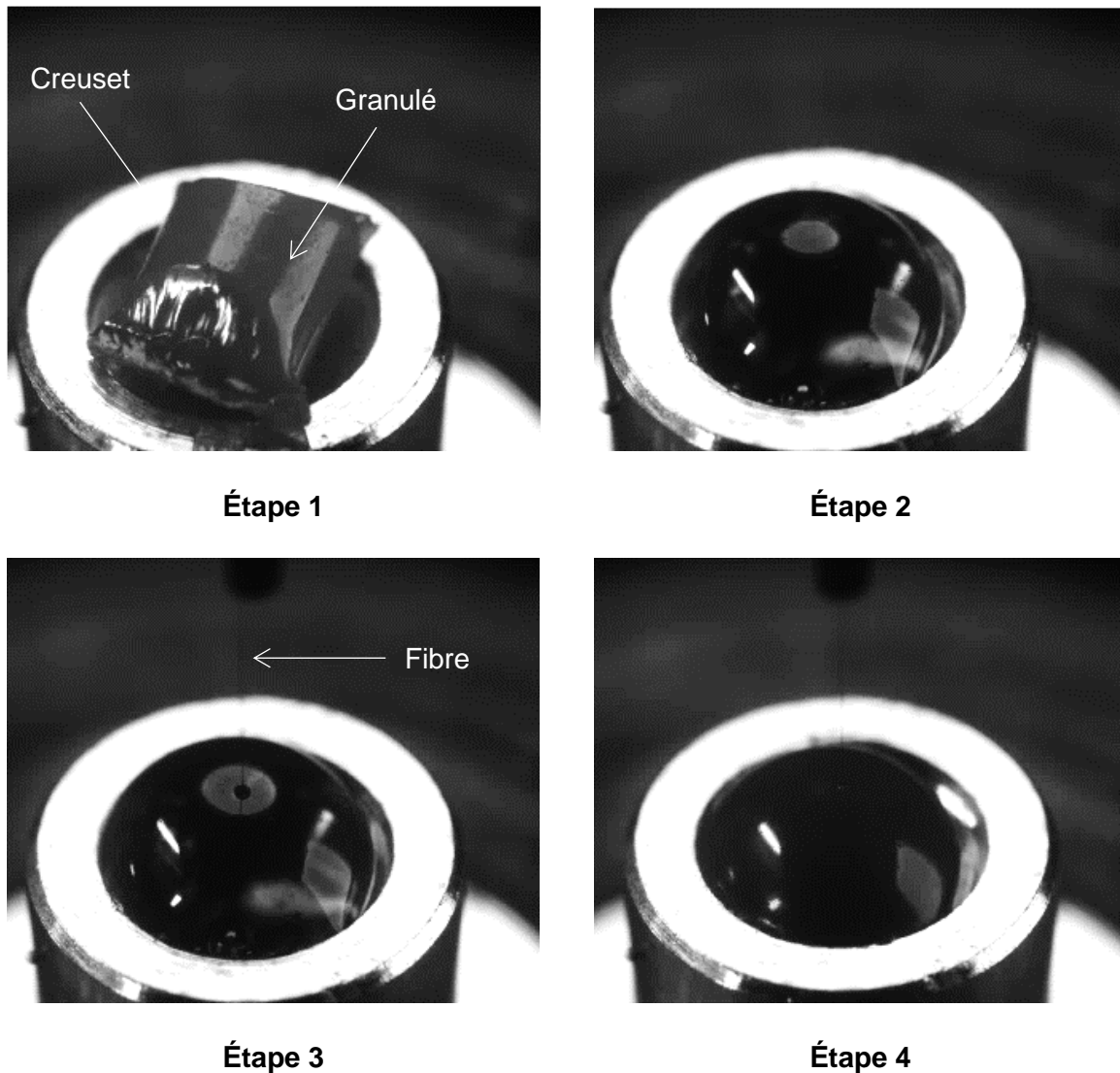


Figure 3.2 Etapes de fabrication des échantillons de Pull-out

La valeur de longueur enchâssée de fibre dans la matrice est définie par l'utilisateur. Ce choix est important pour plusieurs raisons :

- Plus la longueur enchâssée est importante et plus la force à apporter pour rompre l'interface / interphase est élevée. De ce fait, le choix de la longueur enchâssée est un paramètre clé afin d'éviter la rupture de la fibre de renfort en traction.
- Dans le cas de matrices avec de forts taux de cristallinité, les contraintes de cisaillement mesurées dépendent de la longueur enchâssée [1]. Plus celle-ci est faible et plus les IFSS sont élevés. Ce phénomène n'est pas observé avec les matrices amorphes. Pour cette raison, il est important de comparer les contraintes de cisaillement obtenues pour différents systèmes de fibres et de matrices sur des plages de surfaces enchâssées larges et qui se recouvrent.

1.1.2 Déchaussement des échantillons

L'appareil FAVIMAT+ est équipé d'un module de déchaussement des échantillons de pull-out. Il est composé d'un système de mors pneumatiques permettant le bon maintien des échantillons ainsi que d'une caméra ayant pour rôle l'alignement de la fibre enchâssée avec les mors de traction. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 0.1 mm.min⁻¹ pour l'ensemble des essais. Environ 25 échantillons ont été réalisés pour chaque système étudié.

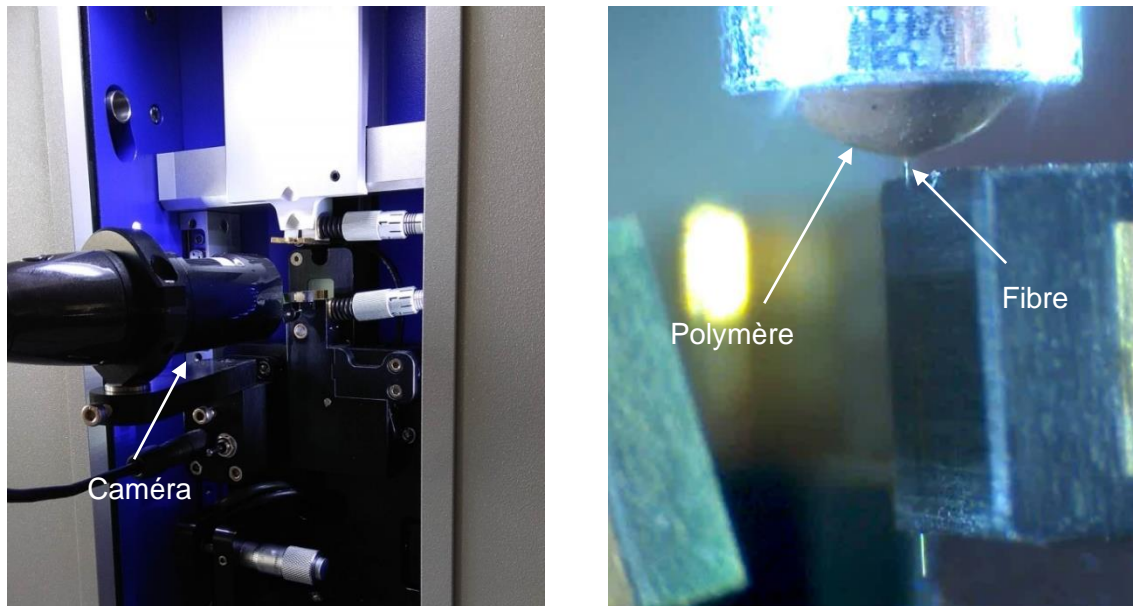


Figure 3.3 Système de déchaussement des échantillons et vue avant essais depuis la caméra

La courbe force-déplacement caractéristique des essais de pull-out est présentée sur la **figure 1.61**. De nombreux modèles d'interprétation de ces données existent dans la littérature. La plupart des modèles proposés sont basés sur des comportements parfaitement élastiques qui ne sont généralement pas observés sur les matrices thermoplastiques [2]. Une partie de ces modèles est présentée dans les annexes (**cf. modèles d'interprétation**). Dans le cadre de cette étude, seule la contrainte de cisaillement a été déterminée selon la **relation (3.1)** :

$$IFSS = \frac{F_{max}}{\pi \times d \times l_e} \quad (3.1)$$

Bien que de nombreux travaux aient mis en évidence que ce mode d'interprétation des résultats n'était pas idéal, l'utilisation de ce modèle permet de disposer d'une base de données conséquente pouvant être analysée pour l'interprétation des tendances. De plus, les valeurs absolues n'ont pas ici une importance significative puisque c'est leur comparaison qui permettra d'évaluer les différences de propriétés interfaciales des composites modèles.

1.1.3 Effet du cycle thermique sur la cristallisation

D'après les études micromécaniques rapportées dans la littérature pour les systèmes PPS / fibres de renfort (**cf. tableau 1.11 et tableau 1.12**), les phénomènes de cristallisation jouent un rôle tout particulier sur les valeurs de contraintes de cisaillement interfaciales. Comme présenté dans l'étude bibliographique, les refroidissements rapides donnent lieu à des IFSS moins élevés que les refroidissements lents. L'utilisation de recuits thermiques sur les matrices trempées permet d'augmenter le taux de cristallinité final et également l'IFSS. De ce fait, l'étude de l'adhérence fibre / matrice obtenue dans les composites réalisés à partir des mèches comélées et retordues doit tenir compte du comportement thermique des fibres de PPS utilisées (références TFF300 et TFF1100). Puisqu'il n'est pas possible d'utiliser ces fibres directement pour la fabrication des échantillons, une référence de substitution doit être mise en œuvre. L'étude des propriétés thermiques des références PPS présentées dans le chapitre 2 a souligné l'importance du passé thermomécanique sur l'aptitude du polymère à cristalliser. Les caractérisations DSC ont ainsi montré que les références extrudées G0320J et G0320F et les fibres de PPS industrielles TFF330 et TFF1100 cristallisent très rapidement, ce qui n'est pas le cas de la référence vierge de toute transformation (G0320). Afin de rester fidèle aux systèmes comélés / retordus, la référence représentative des fibres PPS pour la fabrication des échantillons de pull-out est la référence G0320J.

1.1.3.1 Le modèle de Nakamura

L'influence du cycle thermique appliqué lors de la fabrication des échantillons de pull-out sur la cristallisation du PPS peut être estimée par le modèle de Nakamura. Ce modèle [3] est une théorie globale, dérivée des modèles d'Avrami et d'Ozawa, qui permet de modéliser des refroidissements non linéaires. La fonction $\kappa(T)$ de Nakamura est reliée à la fonction $k(T)$ obtenue pour le modèle d'Ozawa par la **relation (3.2)**.

$$\kappa(T) = -\frac{d(k^{1/n}(T))}{dT} \quad (3.2)$$

Le taux de transformation en fonction du temps est alors donné par la **relation (3.3)** :

$$\alpha(t, T) = 1 - \exp\left(-\left(\int_0^t \kappa(T) dt\right)^n\right) \quad (3.3)$$

Ceci signifie qu'il est possible d'estimer le taux d'avancement de la transformation cristalline en fonction du temps, pour des refroidissements non linéaires en utilisant la fonction $k(T)$ déterminée dans le modèle d'Ozawa. La fonction utilisée dans le chapitre 2 présente l'avantage d'être dérivable littéralement, il est ainsi possible de calculer la fonction littérale $\kappa(T)$ ne dépendant que des paramètres A, B et C donnés dans le **tableau 2.41**.

1.1.3.2 Paramètres utilisés pour la modélisation

Afin de pouvoir appliquer les paramètres correspondants aux modélisations d'Ozawa dans le modèle de Nakamura, il convient de se placer dans des conditions identiques. Le cycle thermique appliqué lors de la fabrication des échantillons doit donc permettre d'effacer l'histoire thermique du polymère (**cf. tableau 2.40**). Le cycle thermique imposé inclut donc un palier de 6 min à 345 °C qui permet de supprimer les germes cristallins qui préexistent à l'état fondu. Cependant, lors de la fabrication des échantillons de pull-out, des mesures de température réalisées dans le polymère fondu à l'aide d'un thermocouple immergé ont signalé une température réelle des échantillons différente de celle de la consigne avec un écart d'environ 30 °C. En appliquant une température consigne de 345 °C lors de la fabrication, une température de seulement 315 °C est mesurée lors du maintien. Le cycle thermique obtenu par un thermocouple immergé au cœur de la matière est présenté sur la **figure 3.4**.

En tenant compte de l'évolution de la température de cristallisation en fonction de la température de maintien présentée sur la **figure 3.5**, il est évident que l'histoire thermique n'est pas effacée pour la référence G0320J après un maintien de 6 minutes à 315 °C. Cela implique que la cinétique modélisée à partir des paramètres du **tableau 2.41** ne s'applique pas.

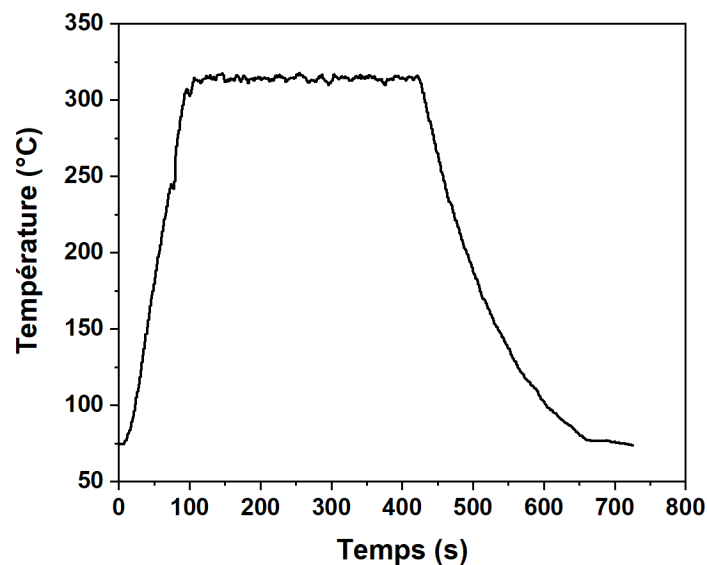


Figure 3.4 Température mesurée à l'aide d'un thermocouple immergé dans le polymère lors du cycle de fabrication d'un échantillon de pull-out

Deux possibilités en ressortent : i) effectuer les essais de pull-out à plus haute température pour se trouver dans les conditions les plus proches des modélisations et ii) modéliser une nouvelle cinétique de cristallisation avec une température de maintien de 315 °C. Cette dernière option a été choisie car la fabrication des échantillons est effectuée sous air. Il est

donc préférable de ne pas augmenter davantage la température du fondu pour limiter au maximum la dégradation de la matrice en milieu fondu sous air (cf. **figure 2.40**).

Une nouvelle cinétique de cristallisation a donc été approximée à l'aide du modèle d'Ozawa pour la référence G0320J avec une température de maintien de 315 °C durant 6 min. Le jeu de paramètres A, B et C de la fonction $k(T)$ correspondante est indiqué dans le **tableau 3.1**.

Référence	Température de maintien	Paramètres ajustés			
		A	B	C	N
G0320J	315 °C	3,4892E+07	7,2008E-07	3,3431E+00	3
	345 °C	1,4172E+06	5,5900E-05	2,5353E+00	3
G0320	330 °C	1,6434E+05	2,4850E-04	2,2174E+00	3

Tableau 3.1 Paramètres A, B et C de la fonction $k(T)$ du modèle d'Ozawa des références G0320 et G0320J pour différentes températures de maintien à l'état fondu

La cinétique de cristallisation de la référence G0320 a également été modélisée à l'aide du modèle de Nakamura. Pour cette référence, les paramètres de la fonction $k(T)$ déterminés à l'aide du modèle d'Ozawa ont été conservés. Il a été considéré que la cinétique de cristallisation obtenue dans le chapitre 2 était applicable directement pour les conditions utilisées lors de la fabrication des échantillons de pull-out. En effet, d'après la **figure 3.5**, l'histoire thermique de cette référence est effacée pour des températures de maintien plus faibles situées entre 310 °C et 350 °C.

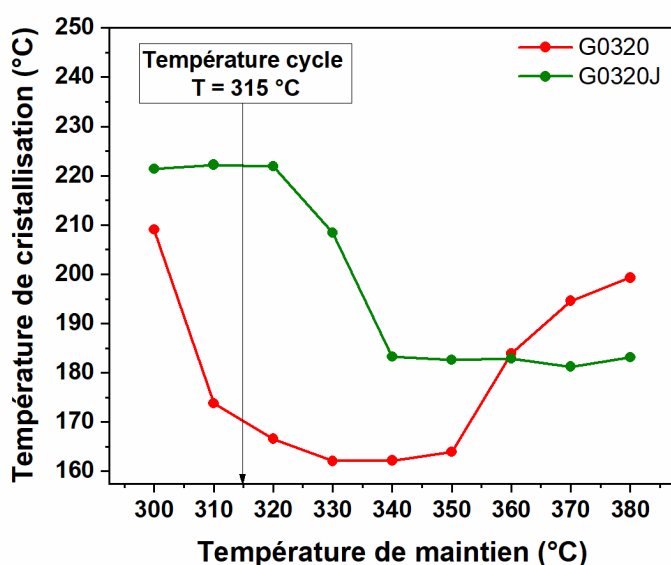


Figure 3.5 Évolution de la température de cristallisation en fonction de la température de maintien des échantillons G0320 et G0320J ($t= 6$ min)

1.1.3.3 Modélisation de la cristallisation lors du refroidissement

La modélisation des cinétiques de cristallisation à l'aide du modèle de Nakamura est présentée sur la **figure 3.6**. Elle indique que la transformation cristalline n'est pas achevée dans le cas du granulé vierge G0320 et qu'elle est complète pour la référence extrudée G0320J. À partir de ces cinétiques de cristallisation, il est possible de suggérer des états cristallins différents entre ces deux références. La présence de germes cristallins au sein du fondu pour la référence G0320J engendre une nucléation plus importante qu'en cas d'histoire thermique effacée. Il est donc possible d'envisager une morphologie cristalline composée de sphérolites de faible taille. Le cas contraire peut être considéré pour la référence G0320. En effet, la nucléation des germes cristallins est beaucoup plus lente sur cet échantillon du fait de l'effacement de l'histoire thermique. Le modèle de Nakamura prédit par ailleurs une cristallisation incomplète. Il est donc probable de rencontrer une morphologie cristalline composée de sphérolites de taille plus importante entourées de zones complètement amorphes.

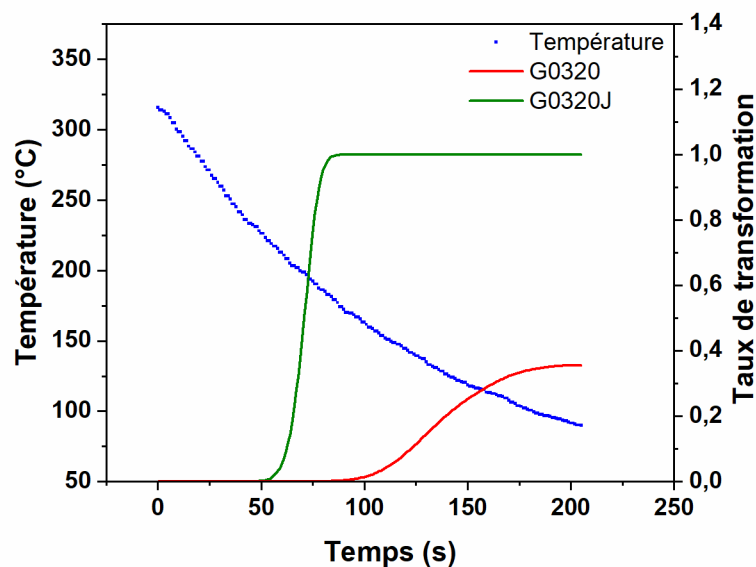


Figure 3.6 Courbes de transformation cristalline théoriques pour les références G0320 et G0320J lors de la fabrication des échantillons de Pull-out

1.1.3.4 Validation expérimentale du modèle

a Analyse calorimétrique différentielle

Des mesures par calorimétrie différentielle à balayage ont été réalisées sur les deux matériaux ayant subi le cycle thermique utilisé lors de la fabrication des échantillons (**cf. figure 3.4**). Ces analyses ont permis de confronter les modélisations théoriques aux données expérimentales. La **figure 3.7** représente les thermogrammes obtenus pour les références G0320 et G0320J.

Le thermogramme qui correspond au granulé vierge comporte un pic de cristallisation froide à 145 °C qui signifie que le refroidissement rapide n'a pas permis au polymère d'achever sa cristallisation. Ceci est conforme à la modélisation du taux de transformation présenté sur la **figure 3.6** pour cet échantillon. Dans le cas de la référence extrudée G0320J, la cristallisation est complètement achevée lors de la fabrication des échantillons. Un dernier thermogramme est représenté, il s'agit d'un échantillon réalisé à partir de la référence G0320 qui a été trempé à l'air depuis 315 °C. L'objectif de ce dernier échantillon est d'obtenir le matériau le plus amorphe possible.

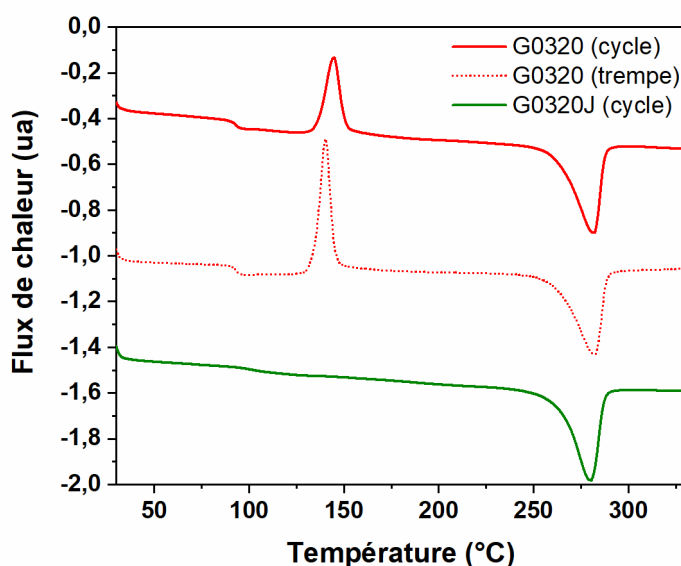


Figure 3.7 Thermogrammes DSC des échantillons de pull-out (10 °C.min⁻¹, N₂)

Les taux de transformation initiaux, α_i sont évalués à partir de la **relation (3.4)** :

$$\alpha_i = \frac{\Delta H_f + \Delta H_{c,chauffe}}{\Delta H_f} \quad (3.4)$$

Référence	Traitement thermique	$\Delta H_{c,chauffe}$ (J.g ⁻¹)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	Taux de transformation α_i	Taux de cristallinité X_c
G0320_T	Trempe	29.5	38.9	24 %	12 %
G0320_C	Cycle	20.1	38.2	47 %	23 %
G0320J_C	Cycle	-	39.4	100 %	49 %

Tableau 3.2 Propriétés thermiques des échantillons de pull-out mesurées par DSC (10°C.min⁻¹, N₂)

D'après le **tableau 3.2**, les trois échantillons présentent des taux de cristallinité différents. L'échantillon trempé (G0320_T) possède un taux de transformation de 24 %, qui correspond à un taux de cristallinité de 12 %. Le même granulé ayant subi le cycle de refroidissement

imposé par l'appareil FIMATEST (G0320_C) présente un taux de transformation de 47 % qui correspond à un taux de cristallinité de 23 %. Dans le cas de la référence extrudée (G0320J_C), le taux de transformation après le cycle thermique est de 100 % et le taux de cristallinité est de 49 %. Ces résultats valident l'utilisation du modèle de Nakamura, qui évalue le taux de transformation du granulé G0320 à 36 % et celui de la référence G0320J à 100 % après le cycle de refroidissement de l'appareil. L'écart entre la valeur expérimentale et théorique de la référence G0320 est faible et peut s'expliquer par le fait que de nombreux paramètres viennent altérer la précision du modèle. Il est possible de citer plusieurs explications.

- La modélisation est basée sur une température de maintien de 330 °C alors que la température réelle est de 315 °C.
- Les paramètres de la cinétique de Nakamura découlent des expériences réalisées pour le modèle d'Ozawa. La qualité des ajustements obtenus pour les vitesses supérieures à 20 °C.min⁻¹ n'est pas optimale (**cf. figure 2.36**).
- La vitesse maximale modélisée pour établir ce modèle est de 50 °C.min⁻¹, ce qui limite son extrapolation vers des vitesses de refroidissement supérieures, pourtant atteinte lors du refroidissement imposé par l'appareil.
- La modélisation de la cinétique est réalisée sous azote alors que les échantillons sont fabriqués sous air.

Ces observations soulignent d'une part l'importance d'approximer le comportement des fibres polymères TFF330 et TFF1100 par la référence G0320J dans les essais de pull-out. D'autre part, elles montrent qu'il est possible de réaliser avec cet appareillage des échantillons comportant différents taux de cristallinité et une morphologie probablement différente.

b Observations par microscopie électronique à transmission

Afin de visualiser les morphologies cristallines associées aux trois types d'échantillons qu'il est possible de réaliser (**cf. tableau 3.2**), des observations par microscopie électronique en transmission (**MET**) ont été réalisées. Les échantillons G0320_T, G0320_C et G0320J_C ont été réalisés sans procéder à l'étape d'insertion de fibre de renfort dans la matrice. Compte tenu de leur comportement fragile, les fibres de basalte ou de carbone auraient rendu très difficile la découpe des échantillons pour les observations TEM. Ces matériaux sont facilement reconnaissables du fait de la variation d'opacité associée à leur taux de cristallinité : l'échantillon le plus cristallin étant le plus opaque (**cf. figure 3.8**). Les coupes ont été réalisées à l'aide d'un ultra microtome au centre technologique des microstructures (CT μ , Lyon). Les observations TEM ont été effectuées sur un appareil Phillips CM 120 opérant à 80 kV.

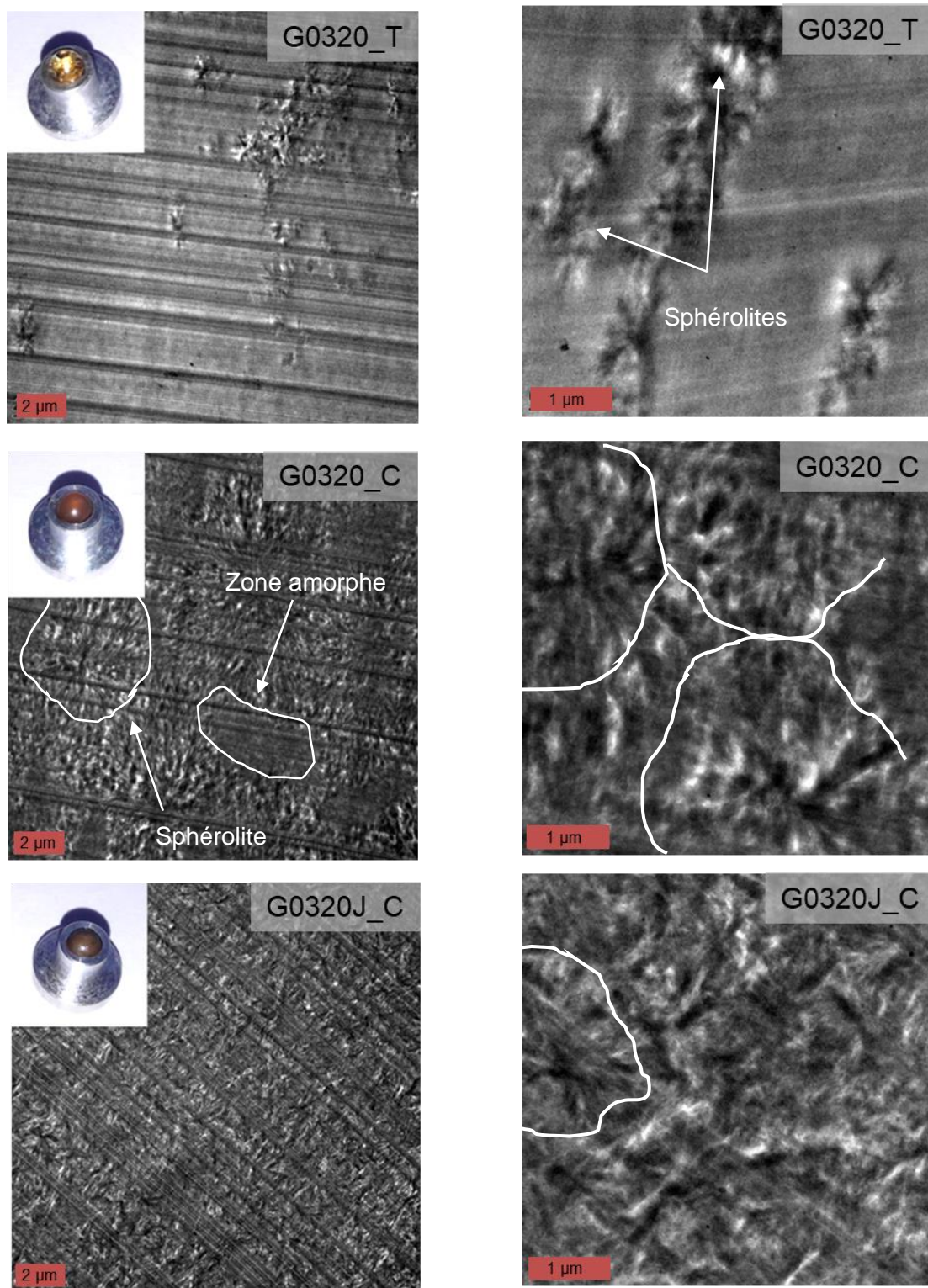


Figure 3.8 Morphologies cristallines obtenues à l'aide des différents types de refroidissement pour les échantillons G0320 et G0320J

Les clichés réalisés par MET sont représentés sur la **figure 3.8**. Les observations valident les analyses réalisées par DSC. La référence G0320_T est majoritairement amorphe avec la présence de sphérolites naissants. Ce même matériau ayant subi le cycle de refroidissement de l'appareil présente une morphologie différente avec la présence de larges sphérolites ($\approx 4 \mu\text{m}$ de diamètre) et de zones amorphes. Le dernier échantillon réalisé à partir de la référence G0320J présente une morphologie entièrement cristalline avec des sphérolites de plus faible taille ($\approx 2 \mu\text{m}$ de diamètre).

Il est donc possible de générer **plusieurs morphologies cristallines** à partir des matériaux polymères à disposition. Ceci a été modélisé par une cinétique de cristallisation et validé par des analyses DSC et observations MET. Ces résultats soulignent l'importance du **passé thermomécanique** et des **conditions de refroidissement** sur la cristallinité des matériaux obtenus. Dans les parties consacrées à l'étude des interfaces / interphases à l'échelle micromécanique, les **mesures d'adhérence** seront réalisées avec les trois échantillons G0320_T, G0320_C et G0320J_C. Ces résultats permettront de dégager les **relations structure / propriété** en lien avec ces morphologies cristallines.

1.2 Essais de microgoutte

Les essais micromécaniques de déchaussement de microgouttes ont uniquement été réalisés sur les systèmes PPS / fibres de carbone. L'appareillage est composé d'une machine de traction (MTS, 2/M) équipée d'une cellule de force de 10 N.

1.2.1 Fabrication des échantillons

La fabrication des microgouttes utilisées dans l'essai de déchaussement est réalisée en plusieurs étapes qui sont présentées sur la **figure 3.9**. Après avoir déterminé les diamètres de plusieurs fibres de renfort à l'aide du module vibratoire de l'appareil FAVIMAT+, elles sont fixées sur un support métallique à l'aide d'une colle époxy. Les films polymères prédécoupés sont suspendus en équilibre à la surface des fibres tendues (**étape 1**). Les supports sont ensuite placés dans un four à 330°C ; l'ensemble est laissé durant environ 3 min pour permettre à la matrice de fondre et de laisser à la surface des fibres des microgouttes (**étape 2**). Le refroidissement s'apparente à une trempe car les supports sont sortis du four à haute température et le contact du polymère fondu avec l'air de la pièce ne permet pas à la matrice de cristalliser. Les fibres de support sont découpées puis collées sur des talons en carton permettant la préhension des échantillons dans les mors de traction. La longueur des microgouttes présentes sur les fibres est mesurée à l'aide d'un microscope optique et les échantillons sont répertoriés pour le test de déchaussement (**étape 3**). Selon les essais, un recuit est effectué pour faire cristalliser la matrice.

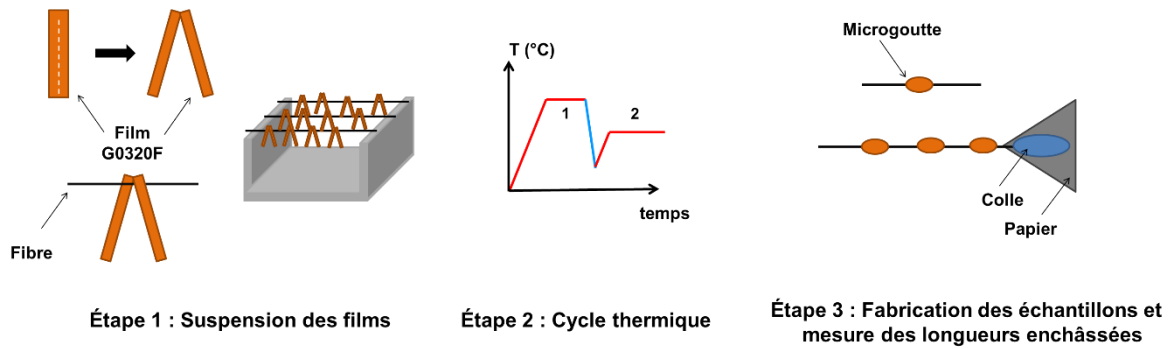


Figure 3.9 Schématisation de la préparation des échantillons pour le test de déchaussement de microgouttes

Afin de se placer dans les meilleures conditions pour approximer le comportement des fibres de PPS, la référence G0320F a été utilisée pour la fabrication des microgouttes. Elle présente des propriétés thermiques assez similaires aux fibres de polymère TFF330 et TFF1100.

1.2.2 Déchaussement des microgouttes

Le déchaussement des microgouttes est effectué à l'aide d'un système de préhension développé au laboratoire : deux lames de rasoir placées sur des vis micrométriques permettent le maintien des microgouttes. L'ajustement de la position des lames est assisté par un système optique composé d'une caméra et d'un zoom optique. Une fois que la fibre est en contact avec les lames, l'essai peut débuter. La vitesse de traction utilisée dans les essais était similaire à celle des essais de pull-out : $0.1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Le montage utilisé est représenté sur la **figure 3.10**. Une cinquantaine d'échantillons a été pris en compte pour déterminer la contrainte de cisaillement interlaminaire (IFSS) de chaque système.

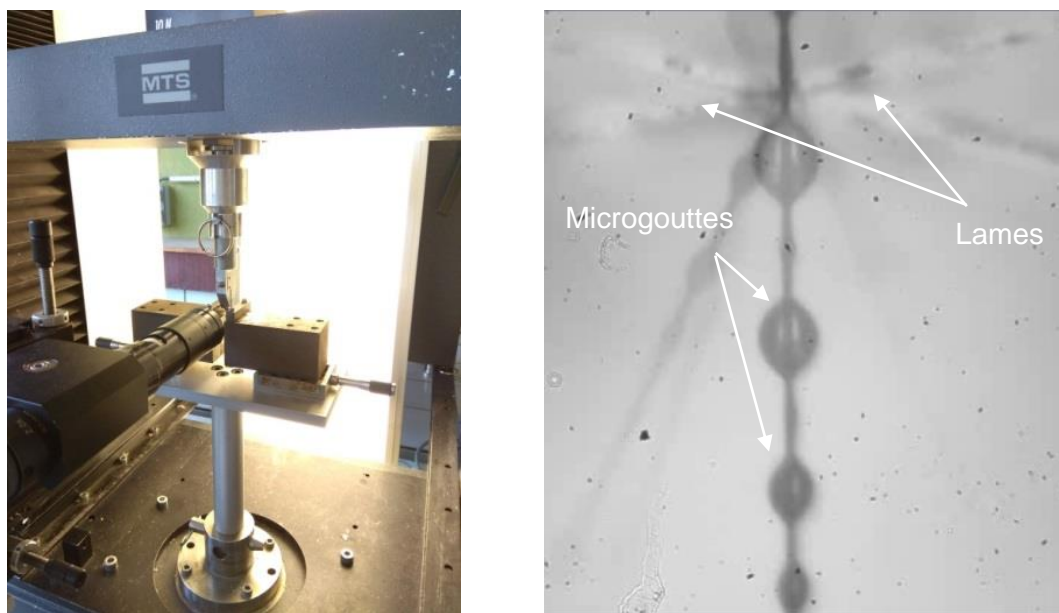


Figure 3.10 Montage expérimental (à gauche) – Acquisition vidéo (à droite)

1.2.3 Effet du cycle thermique sur la cristallisation

De manière analogue à l'essai de pull-out, il est possible de générer différentes morphologies cristallines à partir du cycle thermique utilisé. Lors de la fabrication des microgouttes, les cadres supportant les films polymères sont introduits dans un four non inerté à 330 °C. La chauffe est instantanée et le temps de maintien est fixé à environ 3 min. Pour limiter la dégradation du polymère dans cet environnement, le refroidissement n'est pas réalisé au sein du four. Les microgouttes à l'état fondu sont directement sorties depuis le four vers l'extérieur à température ambiante. Ceci génère une trempe du polymère qui a été visualisée à l'aide d'un microscope optique. Lorsque les microgouttes sont refroidies à la sortie du four, elles ne diffusent pas la lumière sous le microscope. Sur la **figure 3.11**, elles sont translucides ce qui est caractéristique des matrices amorphes **(1)**. Après avoir appliqué un recuit de cristallisation d'une heure à 160 °C, leur morphologie devient opaque signifiant que les microgouttes ont cristallisé **(2)**. Ces résultats ont été confirmés en observant par microscopie optique une microgoutte trempée à la surface d'une lame de verre lors d'une montée en température. Le mécanisme de cristallisation généré lors de l'apport d'énergie thermique amène bien à la morphologie observée après recuit.

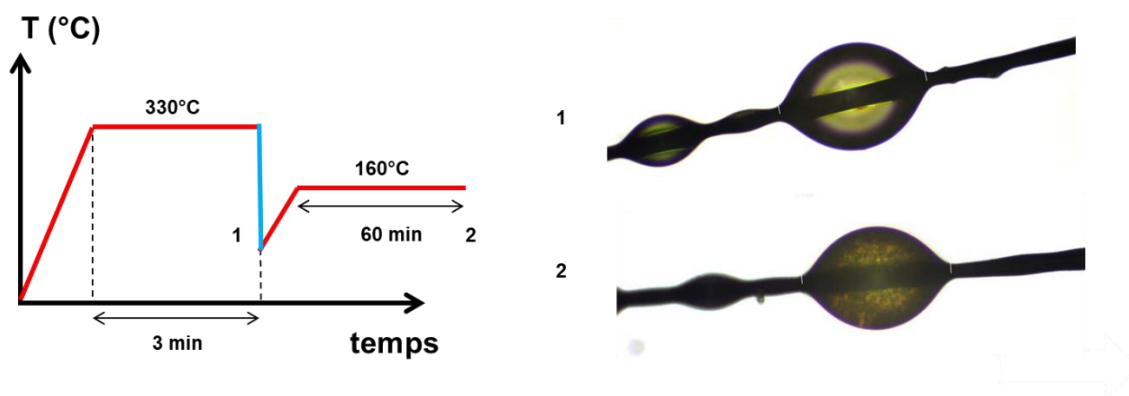


Figure 3.11 Influence du cycle thermique sur la morphologie cristalline – (1) matrice amorphe (2) matrice cristalline

Les essais de déchaussement de microgouttes peuvent donc être également réalisés sur des **systèmes amorphes et cristallisés**. La qualité de l'adhérence sera étudiée sur les deux types de morphologies. L'ensemble des résultats sera analysé par le test de déchaussement de microgouttes pour affiner les interprétations et **valider la concordance des deux tests micromécaniques**. Au-delà de l'influence des cycles thermiques sur les valeurs d'adhérence mesurées, ces essais seront également discriminants pour l'analyse des **chimies de surface** les plus performantes pour les systèmes étudiés.

2 Analyses thermo-mécaniques et mécaniques

2.1 Analyse mécanique dynamique

L'analyse des propriétés viscoélastiques peut donner des informations sur les interfaces / interphases. Comme l'ont montré Gérard *et al* [4] avec l'étude de composites époxy / fibres de carbone, il est possible de mettre en évidence la mobilité des chaînes polymère dans les composites et ainsi discuter des interactions formées avec les différentes surfaces de fibres de renfort. Ce type d'étude a également été réalisé par Giraud *et al* [5] dans ses travaux de thèse sur l'élaboration d'ensimages thermostables pour composites PEEK / fibres de carbone.

Dans cette étude, les analyses mécaniques dynamiques (**DMA**) en torsion ont été effectuées sur un rhéomètre (TA Instruments, Ares G2) avec une fréquence angulaire de 6 rad.s^{-1} pour une plage de température allant de 30 à 250 °C (vitesse de chauffe = 3 °C.min^{-1}). Les échantillons étudiés proviennent des plaques composites unidirectionnelles décrites dans le chapitre 2. Les barreaux réalisés pour l'analyse des propriétés viscoélastiques ont des dimensions de 35 mm x 10 mm x 2 mm.

2.2 Essais de flexion 3 points entre appuis rapprochés

Les essais de flexion 3 points entre appuis rapprochés ont été réalisés sur une machine de traction (MTS, 2/M) équipée d'une cellule de force de 5 kN. Les conditions utilisées correspondent à la norme ISO 14130 [6]. Les dimensions des éprouvettes sont de 10 mm x 20 mm x 2 mm. Elles sont obtenues à partir des plaques composites unidirectionnelles utilisées lors des essais de flexion (cf. chapitre 2). La découpe des échantillons est réalisée à partir d'un Charly robot équipée d'une fraise diamant. Le montage expérimental est représenté sur la **figure 3.12**.

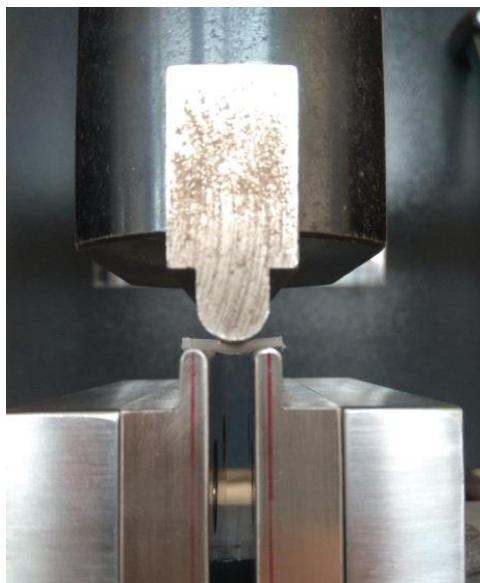


Figure 3.12 Essais de flexion 3 points entre appuis rapprochés

2.3 Fracture à froid

Les fractures à froid ont été réalisées sur des échantillons de plaques composites. Après immersion des échantillons dans l'azote liquide durant 5 min, les éprouvettes sont brisées à l'aide d'un marteau. Les zones fracturées sont ensuite métallisées au carbone puis observées par microscopie électronique à balayage.

Les essais réalisés sur composites ont pour objectif de **compléter les analyses des interfaces / interphase réalisées à l'aide des essais micromécaniques**. L'**analyse mécanique dynamique** des échantillons en torsion peut apporter des informations à la fois sur la rigidité des échantillons mais également sur la **mobilité des chaînes polymère** au sein des composite via le tracé du $\tan(\delta)$ en fonction de la température. Les essais mécaniques de **flexion 3 points entre appuis rapprochés** sont sensibles aux propriétés interfaciales des composites si bien qu'il est envisageable de pouvoir les comparer aux IFSS déterminés à l'échelle micromécanique. Enfin, les **fractures à froid** des échantillons pourront éventuellement permettre de visualiser des mécanismes de rupture associés à des comportements fragiles ou ductiles.

En tenant compte de l'ensemble de ces essais à l'échelle macroscopique il sera ainsi possible de discuter de la **qualité des interfaces / interphases** obtenues dans les composites réalisés à partir de mèches coméleées et retordues. Les deux ensimages IS59 et IS74 seront évalués pour les systèmes PPS / fibres de basalte tandis que les versions ensimées époxy CFE, et non ensimées CFnE des fibres de carbone seront analysées lors de ces essais mécaniques.

Contrairement aux essais réalisés à l'échelle micromécanique, il ne sera pas possible dans ces essais d'évaluer **l'influence de la cristallinité** (taux et morphologie) sur les propriétés d'adhérence car l'ensemble des références composites est réalisé avec le même cycle de transformation.

3 Vieillissement des interfaces / interphases

Le vieillissement hydrothermique des composites a été réalisé à deux échelles : i) échelle micro par l'intermédiaire d'échantillons de pull-out et ii) à l'échelle macro avec des éprouvettes de flexion 3 points entre appuis rapprochés.

La méthodologie pour le vieillissement humide des microcomposites consiste à placer les échantillons dans un dessiccateur dont l'humidité relative (**HR**) est portée à 98 % (**cf. figure 3.13**). Pour cela, une solution aqueuse saturée de sulfate de potassium est logée au fond du dessiccateur. La température appliquée est de 70 °C et la durée du vieillissement hydrothermique est fixée à 7 jours (cycle H7). Une fois vieillie, une partie des échantillons est séchée à 100 °C durant 24 h dans une étuve (cycle H7 désorbé).

Les conditions de vieillissement humide utilisées pour les composites unidirectionnels sont similaires aux échantillons de pull-out. Les éprouvettes composites sont placées au sein de cataplasmes humides composées de coton hydrophile et stockées hermétiquement dans un sachet contenant de l'eau déionisée pour atteindre un taux d'humidité proche de 98 %. Le sachet hermétique est alors placé dans une étuve à 70 °C pendant 7 jours (cycle H7). Les mesures de la masse des échantillons effectuées avant et après le cycle de vieillissement permettent d'évaluer la reprise en eau.

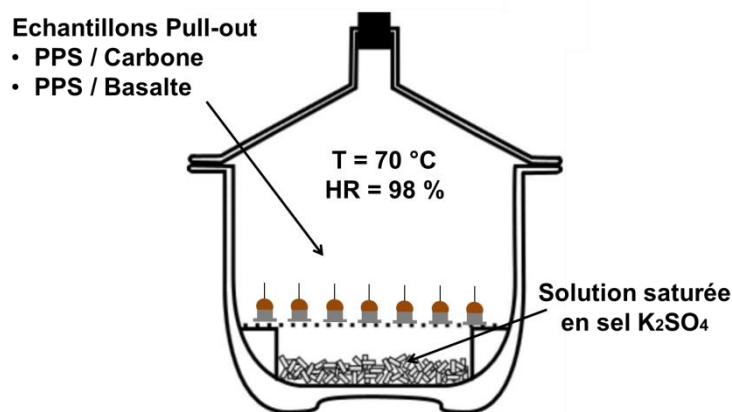


Figure 3.13 Montage réalisé pour le vieillissement des échantillons de pull-out

La **durabilité des matériaux** est un aspect incontournable pour la fabrication de composites. Elle dépend en grande partie de la qualité des interfaces / interphases obtenues lors de la fabrication. Pour ces raisons, des essais micromécaniques et mécaniques sont menées après **vieillissement hydrothermique**. L'objectif est de discriminer les interfaces / interphases vieillies dans des **conditions sévères** pour déterminer les ensimages les plus performants.

III Système composite PPS / fibres de carbone

1 Évaluation multi-échelle des interfaces / interphases

1.1 Essais micromécaniques

La littérature peut être critique sur l'utilisation des essais micromécaniques et leur fiabilité pour l'analyse des interfaces / interphases. Les travaux de Pitkethly *et al* [7] rapportent les résultats d'essais micromécaniques réalisés par douze laboratoires sur les mêmes fibres de carbone. Les résultats obtenus et traités de manière indépendante par ces laboratoires ont mis en avant d'importantes disparités sur les valeurs d'IFSS déterminées. Ainsi, les essais micromécaniques ont un potentiel incontournable mais nécessitent une normalisation afin d'accéder à des résultats comparables, autant sur l'obtention des données expérimentales par les essais que sur le traitement des résultats. Pour ces raisons, le système PPS / fibre de carbone a été évalué par deux essais micromécaniques à disposition au laboratoire : le test de pull-out et le déchaussement de microgoutte. L'ensemble des mesures permettra de faciliter (ou non) l'interprétation des résultats obtenus. Les essais d'adhérence ont été réalisés sur les trois fibres de renforts CFE, CFnE et CF associées à la matrice PPS.

1.1.1 Résultats des essais de pull-out

Les résultats obtenus pour l'ensemble des systèmes PPS / CF sont rapportés dans le **tableau 3.3** et présentés sur la **figure 3.14**. Il est important de préciser que les essais de pull-out donnent lieu à des écarts types importants inhérents à la technique qui entraînent des difficultés lors de l'interprétation des résultats. Pour limiter ce problème, le nombre d'échantillons testés pour chaque système est supérieur à 20.

Fibre	Référence Matrice	Traitement thermique	IFSS (MPa)	Écart-type (MPa)	#N
CFE	G0320_T	Trempe	54.5	5.8	25
	G0320_C	Cycle	68.8	13.8	22
	G0320J_C	Cycle	61.9	8.8	33
CFnE	G0320_T	Trempe	51.2	5.9	25
	G0320_C	Cycle	70.5	13.6	22
	G0320J_C	Cycle	65.4	13.2	35
CF	G0320_T	Trempe	46.6	3.9	24
	G0320_C	Cycle	50.2	8.0	23
	G0320J-C	Cycle	45.7	7.8	31

Tableau 3.3 Évolution de la contrainte de cisaillement interfaciale mesurée par pull-out sur les systèmes PPS / fibres de carbone en fonction des traitements de surface et du cycle thermique appliqué

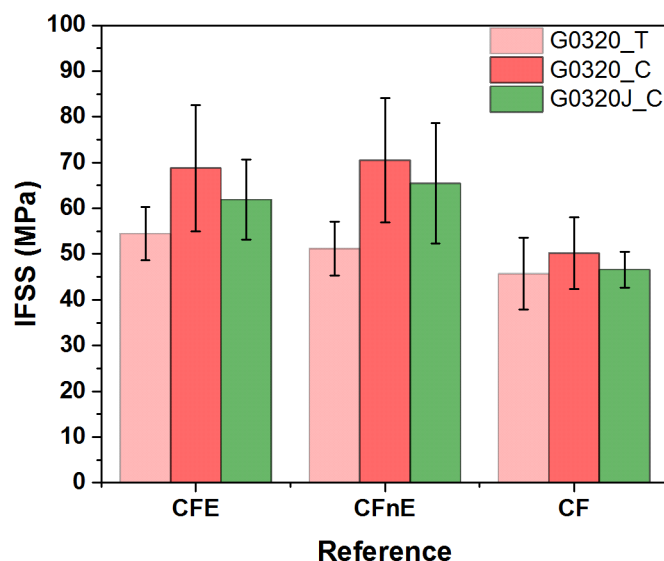


Figure 3.14 Influence des traitements de surface et du cycle thermique sur les mesures d'IFSS déterminées par pull-out pour les systèmes PPS / fibres de carbone

1.1.1.1 Influence des traitements de surface

On peut constater que les valeurs d'IFSS sont dépendantes des traitements de surface des fibres utilisées et ainsi de la chimie présente à leurs surfaces. Les analyses physico-chimiques réalisées sur les différentes fibres de carbone ont mis en évidence le caractère inerte de la référence CF. Il s'agit dans ces essais de la fibre pour laquelle les valeurs d'IFSS mesurées sont les plus faibles indépendamment du traitement thermique appliqué. La fibre de carbone la plus polaire est la référence CFnE ; il s'agit de la fibre pour laquelle les contraintes de cisaillement interfaciales sont les plus élevées. Enfin, la fibre de carbone CFE qui possède un ensimage de type DGEBA en surface présente des résultats assez similaires à ceux observés pour les fibres de carbone CFnE.

Il est possible d'interpréter ces résultats en raisonnant sur les énergies de surface. D'après les travaux de Nardin *et al* [11] [12], une corrélation existe entre l'IFSS et le travail d'adhésion thermodynamique développé dans les différents systèmes. Cette valeur déterminée à partir des composantes dispersives et non dispersives des énergies de surface des deux matériaux (**cf. équation (1.16)**) considère que les interactions entre la fibre et la matrice sont uniquement de type physique (acide-base, liaisons hydrogène, Van der Waals, London...). Elle peut donc être calculée dans le cas des fibres de carbone où les liaisons covalentes sont souvent négligeables. Le travail d'adhésion thermodynamique calculé pour illustrer l'influence de la polarité des fibres sur l'adhérence mesurée avec le PPS par pull-out se base sur des valeurs d'énergies de surface déterminées à température ambiante. Il s'agit donc d'une approximation permettant de comparer les différents systèmes.

Système	Energie de surface des fibres		Energie de surface de la matrice PPS		Travail d'adhésion W_{si} (mN.m ⁻¹)
	γ_d (mN.m ⁻¹)	γ_{nd} (mN.m ⁻¹)	γ_d (mN.m ⁻¹)	γ_{nd} (mN.m ⁻¹)	
G0320J / CFE	34.0	8.2			87.2
G0320J / CFnE	30.9	22.1	43.7	3.1	90.0
G0320J / CF	35.4	4.2			85.9

Tableau 3.4 Travail d'adhésion déterminé pour les systèmes PPS / fibres de carbone

Les résultats indiqués dans le **tableau 3.4** et représentés sur la **figure 3.15** soulignent une tendance entre le travail d'adhésion et les IFSS obtenus. Le système présentant le travail d'adhésion le plus élevé permet d'obtenir l'IFSS le plus important (G0320J / CFnE). Un constat similaire a déjà été effectué dans les travaux d'Ogata *et al* [10] qui mettent en jeu des systèmes PPS / fibres de carbone traitées avec différents degrés d'oxydation (sans ensimage). Les auteurs ont souligné que les longueurs de fragments obtenus dans les éprouvettes de traction monofilamentaire diminuent avec le rapport O / C des fibres de carbone déterminé par XPS. Ce résultat signifie que la polarité des fibres intervient sur les mécanismes d'adhérence avec le PPS. Si l'on considère les rapports O / C obtenus par XPS pour les fibres de cette étude, la fibre de carbone CF possède un rapport de 0.035 et la fibre de carbone CFnE un rapport de 0.112 pour des IFSS respectifs de 45.7 et 65.4 MPa mesurés avec la référence G0320J.

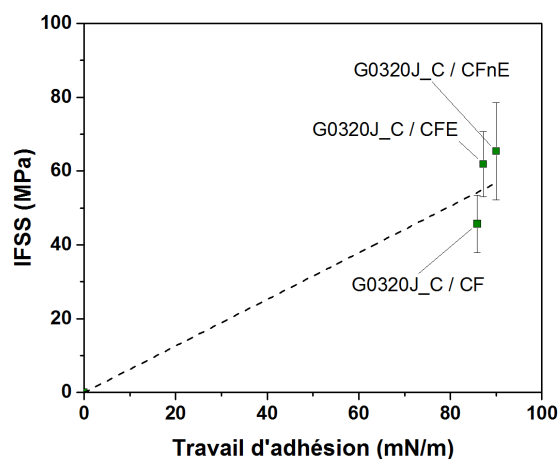


Figure 3.15 Représentation de l'IFSS en fonction du travail d'adhésion pour les systèmes PPS / fibres de carbone

Bien que les liaisons covalentes établies avec les fibres de carbone soient souvent négligeables, il est tout de même envisageable qu'elles puissent participer au renforcement des interfaces / interphases. De plus, plusieurs études ont indiqué la présence de groupements réactifs aux terminaisons des chaînes polymère PPS : Wade *et al* [8] ont montré par RMN C¹³ que des fonctions amines pouvaient représenter jusqu'à 20 % des bouts de chaînes de PPS linéaires à faible masse molaire. Gies *et al* [9] ont également indiqué la présence de fonctions hydroxyle en bouts de chaînes, générées lors de la synthèse du PPS

avec le solvant NMP. Il est donc fortement probable que ces fonctions réactives permettent d'établir des liaisons covalentes avec les fonctions époxy de l'ensimage des fibres CFE ou les fonctions réactives issues du traitement d'oxydation à la surface des fibres CFE et CFnE.

Enfin, il est important de souligner que l'adhérence relevée entre les fibres de carbone CF et le PPS n'est pas négligeable bien que ces fibres soient relativement inertes chimiquement. Il est possible qu'un dernier mécanisme soit avancé pour expliquer ce constat : les chaînes polymères PPS et la surface des trois fibres de carbone CFE, CFnE et CF présentent des cycles aromatiques qui peuvent générer des interactions π / π améliorant la résistance interfaciale. La présence de ce mécanisme entre un nanotube de carbone et les chaînes polymère PPS a été évaluée dans les travaux de Yu *et al* [13]. Ces auteurs ont montré par modélisation moléculaire que la disposition des chaînes polymère PPS était affectée par les interactions π / π établies avec le nanotube de carbone : les chaînes s'alignent parallèlement à la surface des nanotubes. Ces interactions sont donc à prendre en compte pour la compréhension de la résistance interfaciale des systèmes PPS / fibres de carbone.

L'influence de la **chimie de surface** des fibres sur les contraintes de cisaillement interfaciales est donc bien établie. Les fibres de carbone ayant subi des **modifications de surface** (CFE et CFnE) présentent des IFSS bien supérieurs à ceux obtenus pour les fibres de carbone non traitées (CF). Ce résultat peut en partie être expliqué par l'augmentation du **travail d'adhésion** calculé pour ces systèmes, mais également par les **réactions de couplages** pouvant s'établir entre les fonctions réactives présentes à la surface des fibres CFE et CFnE et celles présentes aux terminaisons des chaînes PPS. Enfin, un dernier mécanisme responsable de l'adhérence mesurée pour les trois fibres de carbone peut être lié à l'établissement d'interactions π / π entre les surfaces des fibres de carbone et les chaînes polymère.

1.1.1.2 Influence de la cristallinité

La seconde influence dont il est possible de discuter est le phénomène de cristallisation et de son impact sur la structuration des interfaces / interphases. Pour rappel, l'utilisation de deux matrices PPS, vierge (G0320) et extrudée (G0320J) et de deux cycles thermiques, la trempe et le cycle de refroidissement de l'appareil a permis d'obtenir trois morphologies cristallines spécifiques au sein des échantillons de pull-out (**cf. figure 3.8**). Pour une même référence de fibre, les trois morphologies permettent d'accéder à différentes valeurs de contraintes de cisaillement. De nombreux paramètres peuvent être pris en compte pour justifier l'influence de la cristallisation du polymère sur les mesures d'adhérence. Quelques propositions sont discutées avec le support de la littérature dans les paragraphes ci-dessous.

Quelle peut être l'influence du taux de cristallinité sur les propriétés d'adhérence ?

Gonon *et al* [2] ont discuté de l'influence des cycles thermiques sur les mesures d'adhérence. Les auteurs indiquent que la modification du taux de cristallinité via le procédé de fabrication

de leurs échantillons peut générer des forces de frottement de la matrice sur la fibre plus ou moins importantes. Celles-ci dépendent à la fois des coefficients de dilatation des deux matériaux mais également du retrait lié à la cristallisation. Ce frottement serait responsable des différences relevées pour des systèmes identiques (fibre et matrice) mais mis en œuvre selon des cycles thermiques différents.

Les contraintes de cisaillement en fonction du taux de cristallinité de la matrice sont représentées sur la **figure 3.16**. La référence G0320_T qui présente le taux de cristallinité le plus faible (12 %) génère les microcomposites où l'adhérence mesurée est la plus faible. Les trois échantillons réalisés à partir de cette matrice présentent des valeurs d'IFSS proche de 50 MPa avec les trois références de fibre de carbone. L'augmentation du taux de cristallinité de la matrice de 12 % à 23 % pour la matrice G0320_C améliore de manière significative les contraintes de cisaillement interfaciales puisque des augmentations de 26 % et 38 % sont relevées avec les fibres CFE, CFnE. Cette augmentation est plus modérée dans le cas de la référence CF puisqu'elle n'atteint que 8 %. L'échantillon le plus cristallin est réalisé avec la matrice G0320J_C. Bien que cette référence possède un taux de cristallinité encore supérieur, évalué à 49 %, les IFSS obtenus sont inférieurs à ceux obtenus avec la matrice G0320_C.

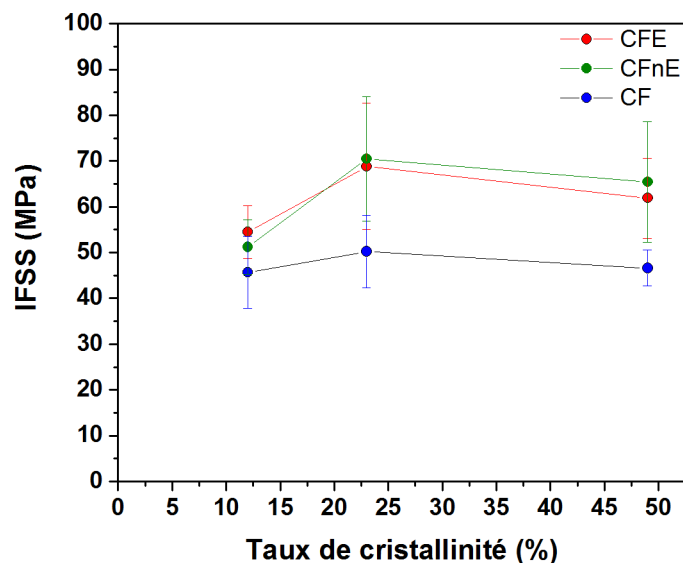


Figure 3.16 Influence du taux de cristallinité sur les mesures d'IFSS par pull-out pour les systèmes PPS / CF

D'après ces résultats, il est clair que les contraintes radiales générées lors du refroidissement entre le polymère et les fibres ne sont pas responsables des différences d'adhérences observées pour chacun des systèmes. Si tel était le cas, les échantillons aux plus forts taux de cristallinité permettraient d'atteindre les contraintes de cisaillement interfaciales les plus importantes quelles que soient les fibres de renfort utilisées. Par ailleurs, les échantillons réalisés avec la fibre de carbone CF n'indiquent pas d'amélioration de l'IFSS en fonction des

taux de cristallinité de la matrice. Les forces de freinage ne sont donc pas responsables et le taux de cristallinité n'est pas un paramètre influant sur l'IFSS.

Une différence de microstructure peut-elle générer une amélioration de l'adhérence ?

Quelques études ont discuté de l'influence de la taille des sphérolites sur l'adhérence : Ye *et al* [14] ont réalisé des essais de déchaussement en faisant cristalliser la matrice PPS à différentes vitesses de refroidissement, ce qui a généré des tailles de sphérolites variables. Leurs résultats indiquent qu'une augmentation de la vitesse de refroidissement génère des IFSS légèrement plus faibles que ceux obtenus à plus faible vitesse. Trudel-Boucher *et al* [15] ont également évalué l'impact de la morphologie cristalline et plus particulièrement celui de la taille des sphérolites sur l'IFSS mesuré sur des éprouvettes composites PPS / fibres de carbone. Leurs résultats soulignent l'effet inverse puisque dans le cas des systèmes PPS / CF, les morphologies les plus fines donnent lieu aux contraintes de cisaillement interlaminaire les plus importantes malgré un taux de cristallinité équivalent entre leurs échantillons.

Il est donc difficile de se baser sur la littérature pour répondre à cette question car des observations antagonistes sont proposées. Dans nos travaux, la morphologie partiellement cristalline avec les sphérolites les plus larges donne lieu aux IFSS les plus importants. Lorsque la microstructure est plus fine, les IFSS diminuent légèrement. Pourtant ce constat n'est pas valable pour les fibres de carbone CF où la modification de la microstructure influence peu les contraintes de cisaillement interfaciales obtenues. Il n'y a donc pas de lien réel établi dans nos travaux et la taille des sphérolites n'est pas le paramètre prédominant.

La présence d'une zone transcristalline peut-elle améliorer l'adhérence ?

Une hypothèse qui pourrait concilier les deux études précédentes concernerait non pas le diamètre des sphérolites, mais davantage la morphologie cristalline développée au contact des fibres. En effet, les travaux de Trudel-Boucher *et al* [15] mettent en évidence dans le cas des systèmes PPS / fibres de carbone la présence d'une zone transcristalline. De la même manière, Ye *et al* [14] obtiennent une faible augmentation de l'IFSS avec l'apport d'une phase transcristalline.

Pour répondre à cette question, il convient de réaliser des analyses complémentaires de cristallisation du polymère en présence des différentes fibres de carbone. Pour cela, des observations de la cristallisation du PPS au contact des trois références de fibre de carbone ont été mises en place à l'aide d'une platine chauffante et d'un microscope optique à lumière polarisée. Cette technique permet l'observation de la transformation cristalline du polymère lors du refroidissement et peut mettre en évidence la présence de zones transcristallines (**ZT**) au contact des fibres. Pour cette analyse, le cycle thermique appliqué permet de supprimer l'histoire thermique de la référence G0320F ($T = 345\text{ °C}$ $t = 6\text{ min}$ puis refroidissement à 20 °C.min^{-1}). Les clichés obtenus pour les trois systèmes sont représentés sur la **figure 3.17**.

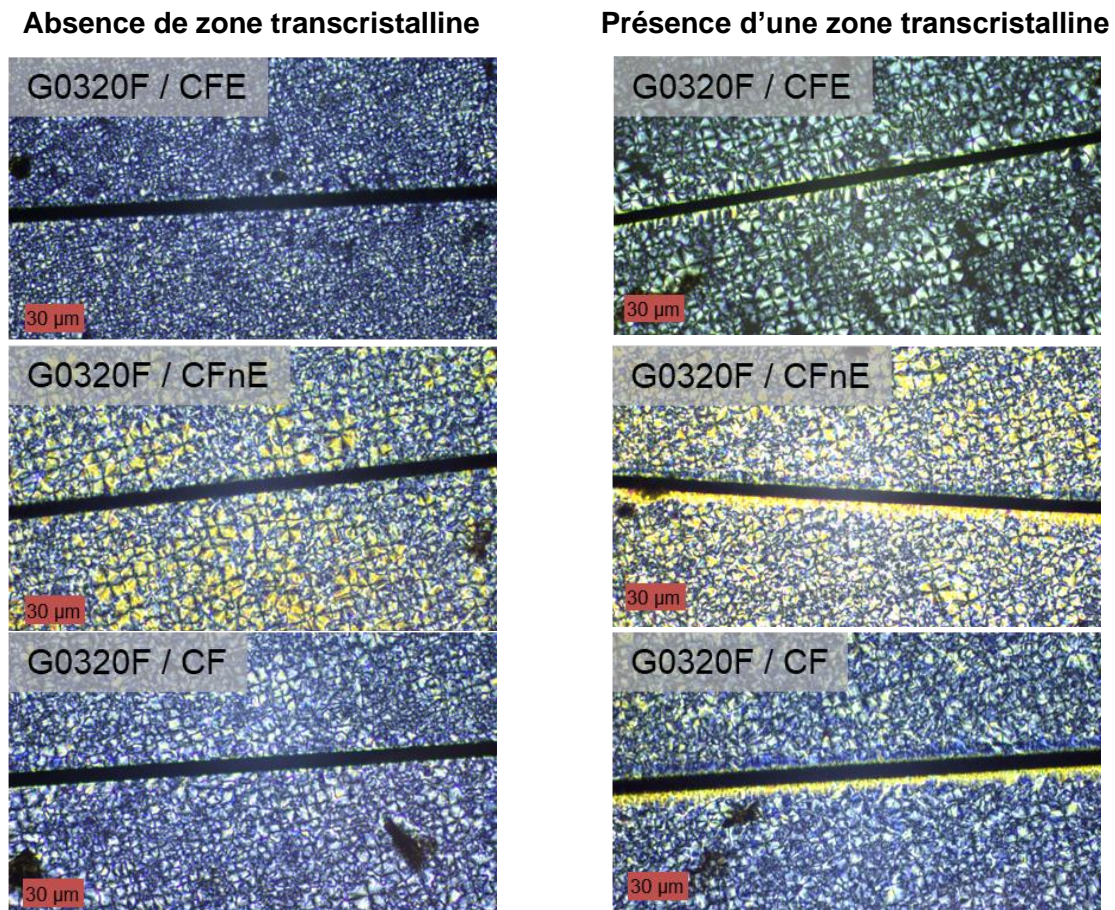


Figure 3.17 Cristallisation de films de PPS (G0320F) en présence des fibres de carbone CFE, CFnE et CF
($T = 345^{\circ}\text{C}$, $t = 6\text{min}$ puis vitesse de refroidissement de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Il est intéressant d'observer que pour un même traitement thermique et une même fibre, plusieurs morphologies sont visibles. Sur certaines portions, le contact avec le polymère fondu donne lieu à des zones transcristallines alors que sur le reste de la fibre ce phénomène n'est pas observé. L'inhomogénéité de la surface des fibres et la présence d'impuretés dans le film polymère peuvent être en partie responsables de cette variabilité. Toutefois, ces résultats ont confirmé que le phénomène de transcrystallisation est possible avec les trois fibres de carbone et qu'une phase transcristalline peut être générée au sein des échantillons de pull-out.

Cette idée est renforcée par le fait que contrairement au granulé vierge (G0320), la référence étudiée ici est la matrice extrudée sous forme de film (G0320F) qui présente comme les joncs extrudés (G0320J) une cristallisation rapide. Pour cette raison, il est envisageable que l'apparition d'une zone transcristalline soit plus favorable avec les fibres de renfort et la matrice G0320 qui cristallise plus lentement car leur effet nucléant serait plus efficace. Cette possibilité a déjà été évoquée par Lee et Porter [16] dans leurs travaux sur des composites PEEK / fibres de carbone. Après avoir augmenté le temps de maintien du polymère à l'état fondu lors du cycle de fabrication des composites (30 à 100 min), les auteurs ont relevé une augmentation importante de la contrainte à rupture transverse de leurs composites en traction. Cette valeur passait de 60 à 110 MPa. Ils ont attribué cette augmentation à la diminution du nombre de

germes cristallins dans le fondu conduisant à une cristallisation préférentielle du polymère au contact des fibres. Dans la littérature, l'apport d'une phase transcristalline sur les mesures d'adhérence des systèmes PPS / fibres de carbone est souvent négligeable. Il est possible de mentionner les travaux de Shulz *et al* [17], Ye *et al* [18] et Ramanathan *et al* [19]. Ces auteurs ont indiqué que les phases transcristallines ne génèrent pas d'amélioration notable de l'adhérence dans leurs systèmes PPS / fibres de carbone respectifs. Des interprétations opposées peuvent être également rapportées sur ces systèmes à l'échelle des composites avec les travaux de Batista *et al* [20] et Blond *et al* [21] qui attribuent les hausses de propriétés mesurées dans leurs systèmes à la présence d'une phase transcristalline améliorant le transfert de contraintes. D'après nos résultats, il est donc envisageable qu'une phase transcristalline se forme à l'interface / interphase entre le PPS et les fibres de carbone mais sa présence est difficilement quantifiable dans les essais.

En l'absence de transcristallinité, comment seraient organisées les chaînes polymère à l'interface ?

Gao *et al* [22] ont étudié l'influence du taux de cristallinité pour les systèmes PEEK / CF. Cette étude présente les résultats d'essais micromécaniques d'adhérence réalisés avec différents taux de cristallinité de la matrice PEEK. Leurs résultats indiquent une corrélation directe entre l'IFSS et le taux de cristallinité. Plus le taux de cristallinité est important et plus les contraintes de cisaillement sont élevées. Les auteurs n'ont pas attribué cette augmentation de l'adhérence aux contraintes résiduelles liées aux différents refroidissements mais à la conformation favorable des chaînes développée lors de la cristallisation (**cf. figure 3.18**). Les refroidissements lents engendreraient un phénomène d'adsorption des chaînes polymère en surface, qui ont le temps et l'énergie suffisante pour s'organiser. Cette adsorption serait moins évidente lors des refroidissements rapides qui figent les systèmes.

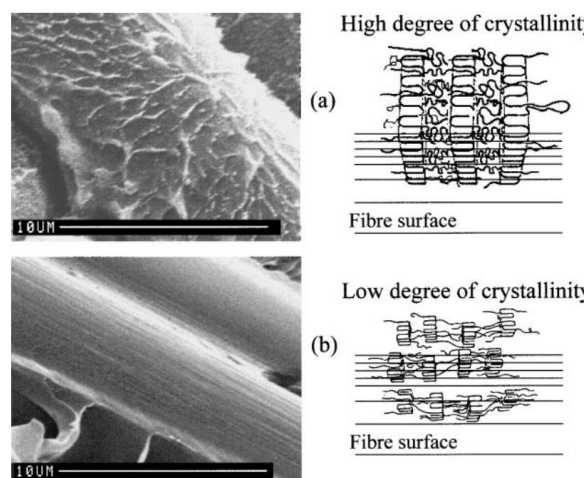


Figure 3.18 Clichés MEB des surfaces fracturées (à gauche) et schéma des interactions fibre-matrice dans les composites PEEK / fibres de carbone refroidis à : (a) $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et (b) $1800\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Si le taux de cristallinité n'est pas le paramètre permettant de justifier l'augmentation de l'IFSS obtenue avec les échantillons G0320_C par rapport aux échantillons G0320J_C, il est très fortement envisageable que les différences mesurées soient liées aux mécanismes d'adsorption des chaînes polymère à la surface des fibres. Cette hypothèse pourrait d'ailleurs expliquer l'inefficacité du mécanisme de cristallisation à la surface des fibres de carbone CF qui ne proposent que très peu d'interactions possibles.

Gao *et al* [22] proposent dans leurs travaux une interface / interphase cristalline, cependant d'autres auteurs ont évoqué la possibilité que la matrice polymère soit amorphe à la surface des fibres : Meretz *et al* [1] ont réalisé des essais de pull-out entre des fibres de carbone haute résistance et une matrice PPS. En observant l'évolution des IFSS en fonction des longueurs enchâssées, les auteurs ont attribué des comportements à la rupture ductile et fragile à leurs différents systèmes. Lorsque les IFSS diminuent avec la longueur enchâssée, la rupture est fragile tandis qu'une valeur constante correspond à une rupture ductile [23]. Ces résultats ont été validés par l'observation des faciès de rupture par microscopie électronique à balayage. Dans le cas du système PPS / fibres de carbone haute résistance, les auteurs ont indiqué que le type de rupture était systématiquement ductile. Ils ont indiqué que le polymère présent en surface serait amorphe du fait de la cristallisation très rapide au cœur de la matrice : le mouvement des chaînes polymère à l'extrême surface des fibres de carbone serait bloqué par le phénomène de cristallisation générant ainsi une faible couche amorphe à la surface des fibres.

Afin de déterminer le type de rupture associé aux essais de déchaussement réalisés sur les différents systèmes, nous avons représenté sur la **figure 3.19** les IFSS en fonction des surfaces enchâssées. À partir de ces résultats, il n'est pas possible de dégager de réelle tendance du fait de la dispersion importante des valeurs d'IFSS.

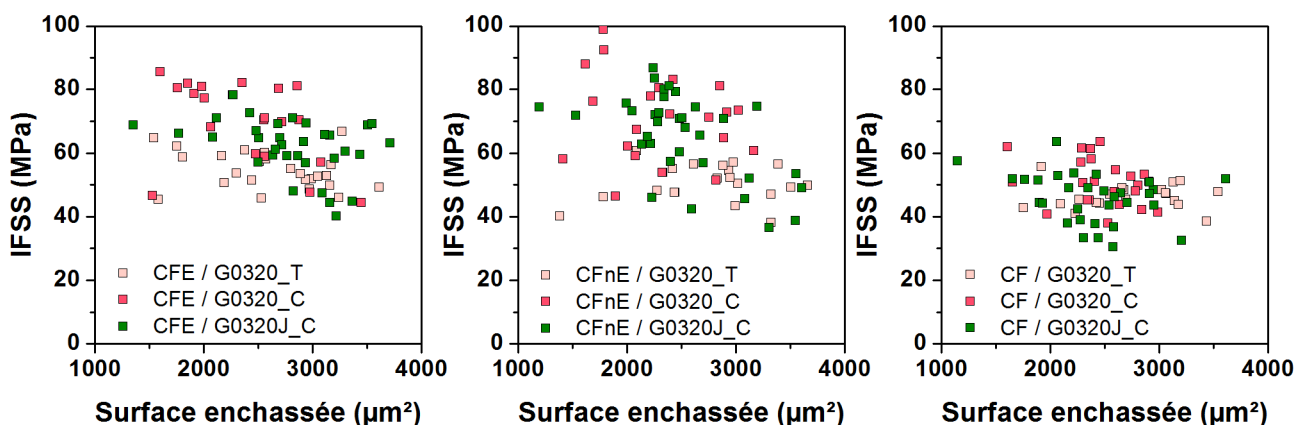


Figure 3.19 IFSS en fonction de la surface enchâssée pour l'ensemble des systèmes PPS / fibre de carbone

Les faciès de rupture des échantillons de pull-out ont été observés par microscopie électronique à balayage pour compléter ces analyses. En moyenne trois fibres extraites par déchaussement ont été analysées pour chaque système. Les interprétations à partir des clichés sont délicates car pour un même système, plusieurs comportements peuvent être observés. Pour ces raisons, les faciès de rupture les plus représentatifs des échantillons sont représentés sur la **figure 3.20**.

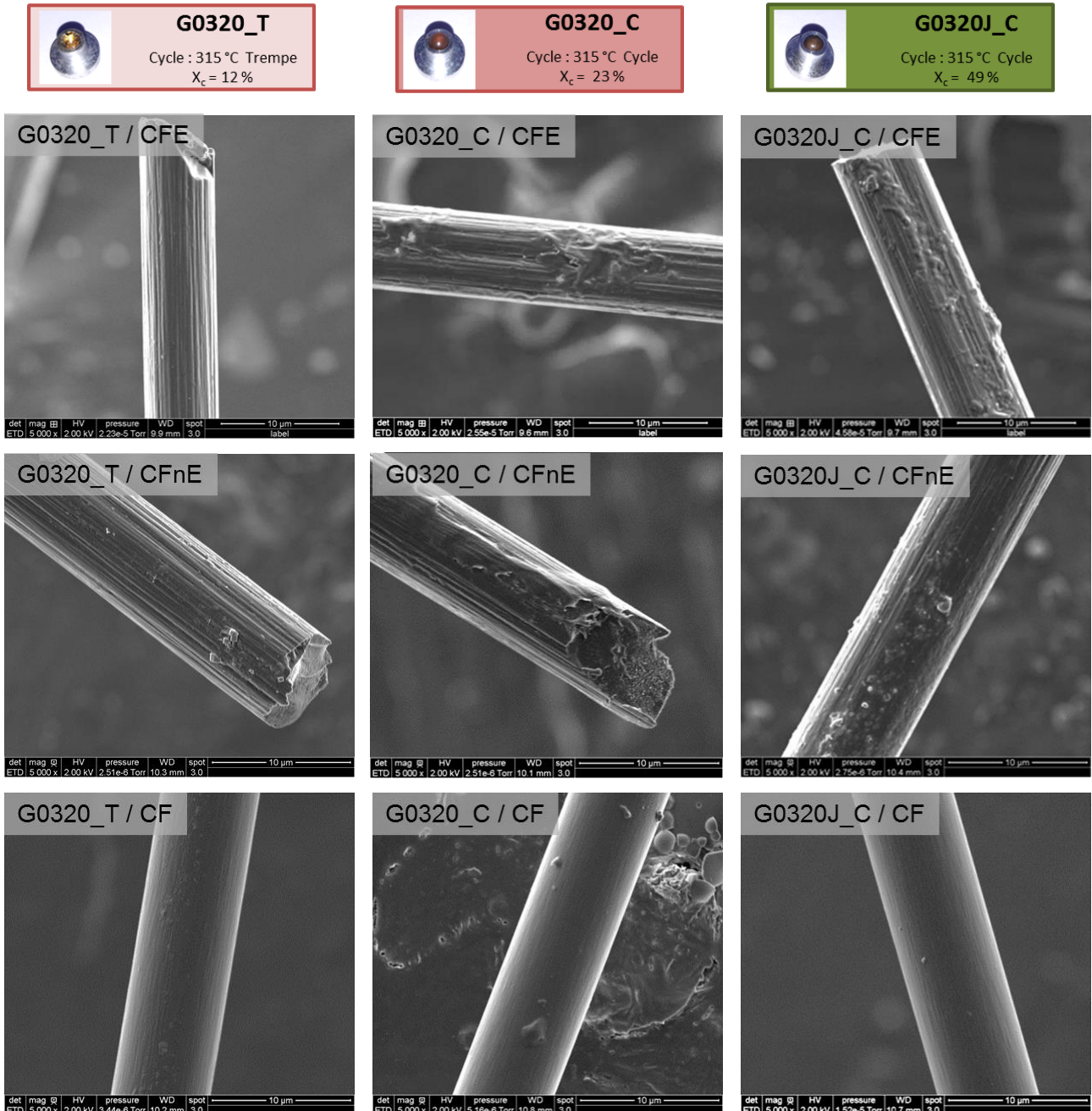


Figure 3.20 Faciès de rupture observés par MEB des zones déchaussées par pull-out des systèmes PPS / fibres de carbone

D'après nos résultats, **l'influence du mécanisme de cristallisation** du polymère sur les mesures d'adhérence n'est **pas liée au taux de cristallinité** ni à la **taille des sphérolites** comme suggéré par plusieurs auteurs. Il semble donc que le phénomène de cristallisation intervienne davantage sur la capacité du polymère à générer des interactions favorables avec la surface des fibres de carbone lors du refroidissement. Une autre possibilité peut être envisagée avec la présence d'une **phase transcristalline**. Pour illustrer ces différents cas de figure, nous avons proposé des **mécanismes de rupture** des interfaces / interphases de nos différents systèmes qui s'appuient sur des interprétations proposées dans la littérature

1.1.1.3 Proposition de mécanismes de rupture

a Matrice trempée (G0320_T)

Lorsque la matrice subit une trempe depuis la température de fusion, le système est figé. Les chaînes polymère perdent très rapidement en mobilité et la grande majorité d'entre elles n'adoptent pas les conformations qui leur permettent d'interagir favorablement avec la surface des fibres. Dans le cas de la fibre de carbone non traitée (CF), nous avons proposé sur la **figure 3.21 (d)** une rupture nette à l'interface. En effet, les échantillons observés par MEB mettent en évidence un déchaussement adhésif de la matrice à la surface des fibres. Par ailleurs, les IFSS relevés avec cette fibre sont inférieurs et soulignent sa plus faible capacité d'interaction avec la matrice polymère. Les valeurs d'IFSS légèrement supérieures obtenues avec les fibres CFE et CFnE suggèrent que contrairement à la fibre CF, davantage de liaisons secondaires et covalentes sont établies à l'interface / interphase. Ceci est schématisé sur la **figure 3.21 (a)**.

b Matrice partiellement cristalline (G0320_C)

Nous avons discuté de l'effet nucléant des fibres sur la cristallisation du granulé vierge : ce polymère qui cristallise lentement peut générer plus facilement des zones transcristallines. Par ailleurs, les observations réalisées au microscope optique ont montré que cette morphologie spécifique pouvait se développer avec les systèmes de cette étude mais qu'elle n'est pas nécessaire et peut être présente de manière non continue. De ce fait, plusieurs schémas sont proposés pour expliquer le mécanisme d'adhérence en lien avec cette morphologie cristalline. Le premier mécanisme est représenté sur la **figure 3.21 (b)**. Il suggère la présence d'une zone transcristalline à la surface des fibres de carbone. La rupture interviendrait entre la zone transcristalline et les sphérolites environnants. Ce type de rupture est rapporté par Ye *et al* [14], qui indiquent que les zones transcristallines induisent en majorité des déchaussements cohésifs. La seconde possibilité suggère le cas opposé où les fibres de carbone ne contribuent pas au mécanisme de cristallisation. Il se forme donc à l'interface une couche amorphe avec une conformation des chaînes PPS favorable avec la surface des fibres CFE et CFnE. Lors

du refroidissement, les chaînes polymère ont le temps et la mobilité nécessaire pour développer des interactions à la surface des fibres [19]. Cette hypothèse est représentée sur la **figure 3.21 (e)**. Le dernier cas possible est représenté sur la **figure 3.21 (g)**, il s'agit d'une rupture adhésive à l'interface / interphase avec la fibre CF qui présente moins d'affinité avec la matrice PPS.

c Matrice cristalline (G0320_J)

La dernière morphologie obtenue, avec la matrice G0320J met en évidence des sphérolites de taille inférieure avec un diamètre évalué à environ 2 μm . Pour cette référence, la possibilité d'une phase transcristalline a été exclue car la matrice cristallise très rapidement. Les clichés obtenus par MEB ont souligné la rupture cohésive avec les fibres CFE et CFnE qui peut s'établir de deux manières : le mécanisme proposé par Meretz *et al* [1] avec une rupture de l'interface / interphase entre les zones amorphes et cristallines (**cf. figure 3.21 (c)**), ou une rupture cohésive qui interviendrait au sein de l'interphase cristalline (**cf. figure 3.21 (f)**). Enfin, le déchaussement des fibres CF qui présentent peu d'interactions avec la matrice peut s'établir comme présenté sur la **figure 3.21 (h)** avec une rupture nette de l'interface.

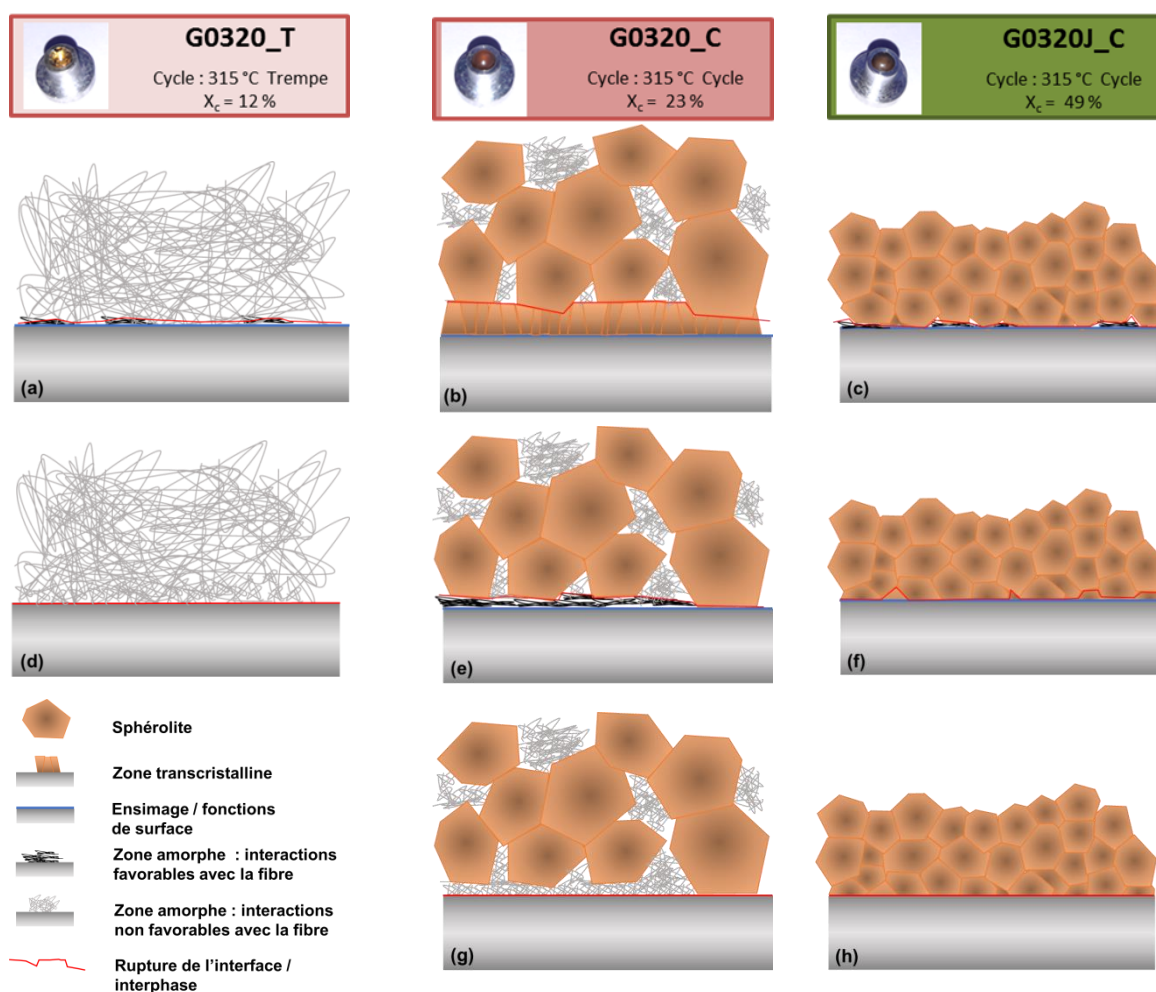


Figure 3.21 Proposition de mécanismes de rupture des interfaces / interphases en lien avec la microstructure du polymère et la réactivité des fibres

Ce qu'il faut retenir des essais d'adhérence par pull-out concerne tout d'abord l'**influence de la chimie de surface** des fibres sur les contraintes de cisaillement obtenues. Celle-ci joue un rôle important avec le PPS de cette étude puisqu' une corrélation entre le travail d'adhésion et les IFSS déterminés a pu être établie. La présence de liaisons covalentes entre le PPS et les fibres de carbone CFE et CFnE est aussi envisagée du fait de la présence possible de fonctions réactives présentes sur une partie des terminaisons de chaînes du PPS.

Les **cycles thermiques** appliqués ont également une influence non négligeable sur l'adhérence obtenue avec les différents systèmes. Les cycles de transformation conditionnent l'état de la matrice et son aptitude à créer des interfaces / interphases de qualité en favorisant les interactions fibre / matrice.

Quelques **hypothèses en lien avec la littérature** ont été proposées. Elles permettent d'envisager différents comportements qui justifient les évolutions mesurées aux interfaces / interphases. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que les phénomènes observés dépendent d'un grand nombre de paramètres et que la littérature est partagée sur leur influence respective, démontrant la **complexité du sujet**.

1.1.2 Résultats des essais de microgouttes

De manière analogue au test de pull-out, les essais d'adhérence par déchaussement de microgoutte ont été réalisés sur les systèmes PPS / fibres de carbone. Les résultats et histogrammes obtenus sont indiqués dans le **tableau 3.5** et sur la **figure 3.22**.

Fibre	Référence Matrice	Traitement thermique	IFSS (MPa)	Écart-type (MPa)	#N
CFE	G0320F(T)	Trempe	41.9	8.1	42
	G0320F(R)	Recuit	56.8	9.9	52
CFnE	G0320F(T)	Trempe	45.1	6.6	55
	G0320F(R)	Recuit	55.4	11.9	48
CF	G0320F(T)	Trempe	45.1	5.2	28
	G0320F(R)	Recuit	49.8	7.3	49

Tableau 3.5 Évolution de la contrainte de cisaillement interfaciale mesurée par déchaussement de microgouttes sur les systèmes PPS / fibres de carbone en fonction des traitements de surface et du cycle thermique appliqué

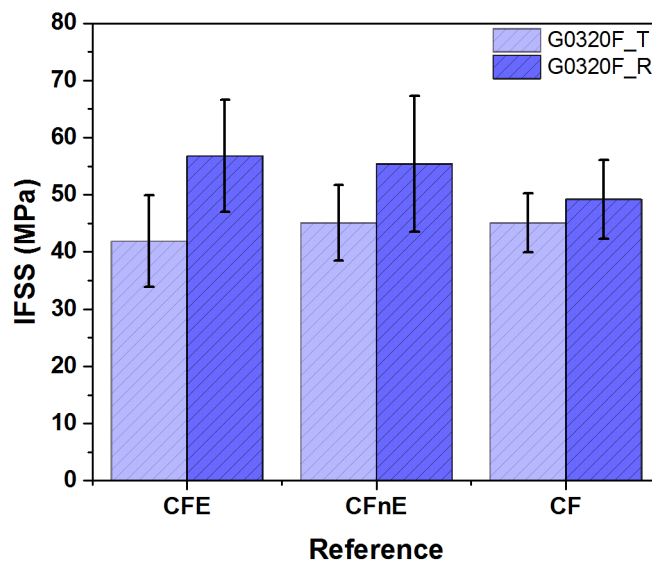


Figure 3.22 Influence des traitements de surface et du cycle thermique sur les mesures d'IFSS déterminées par microgouttes pour les systèmes PPS / fibres de carbone

1.1.2.1 Influence des traitements de surface

De la même manière, il est possible d'évaluer l'influence des chimies de surface des fibres de carbone sur les mesures d'IFSS déterminées par déchaussement de microgouttes. Les tendances sont équivalentes à celles observées par le test de pull-out. En effet, les contraintes de cisaillement interfaciales les plus élevées sont obtenues sur les systèmes PPS / CFE et

PPS / CFnE. Ces fibres sont celles présentant le plus de sites d'interactions disponibles en surface. Le système donnant lieu à l'IFSS le moins élevé étant le système PPS / CF pour lequel la fibre de carbone présente très peu de groupements réactifs. Bien que les valeurs d'IFSS soient différentes à celles déterminées par pull-out, ce test valide bien les tendances observées.

1.1.2.2 Influence de la cristallinité

Les microgouttes obtenues à l'issue du cycle thermique sont majoritairement amorphes du fait du refroidissement extrêmement rapide qu'elles subissent. Les microgouttes déchaussées dans ces conditions présentent des IFSS de l'ordre de 45 MPa. Après avoir appliqué un recuit thermique (160 °C, 1 heure), les contraintes de cisaillement interfaciales augmentent et atteignent environ 55 MPa, seule la référence réalisée avec les fibres de carbone CF présente une augmentation moins marquée pour atteindre 50 MPa. Ces résultats sont donc en accord avec les essais réalisés par pull-out puisque les matrices cristallines donnent lieu aux contraintes de cisaillement les plus importantes. Les traitements thermiques appliqués pour la réalisation des échantillons sont équivalents à ceux de Meretz *et al* [1] puisque la matrice trempée subit un recuit de cristallisation. L'hypothèse d'une couche amorphe présente en surface peut être envisagée.

Quelques faciès de rupture ont pu être observés pour les systèmes CFnE / G0320F et CF / G0320F (cf. **figure 3.23**). Ils semblent correspondre aux investigations réalisées sur les échantillons de pull-out, puisqu'une couche de polymère est observée en surface. Cependant la manipulation des fibres n'étant pas facile malgré les précautions prises, plusieurs contaminations de la surface peuvent être possibles limitant les interprétations.

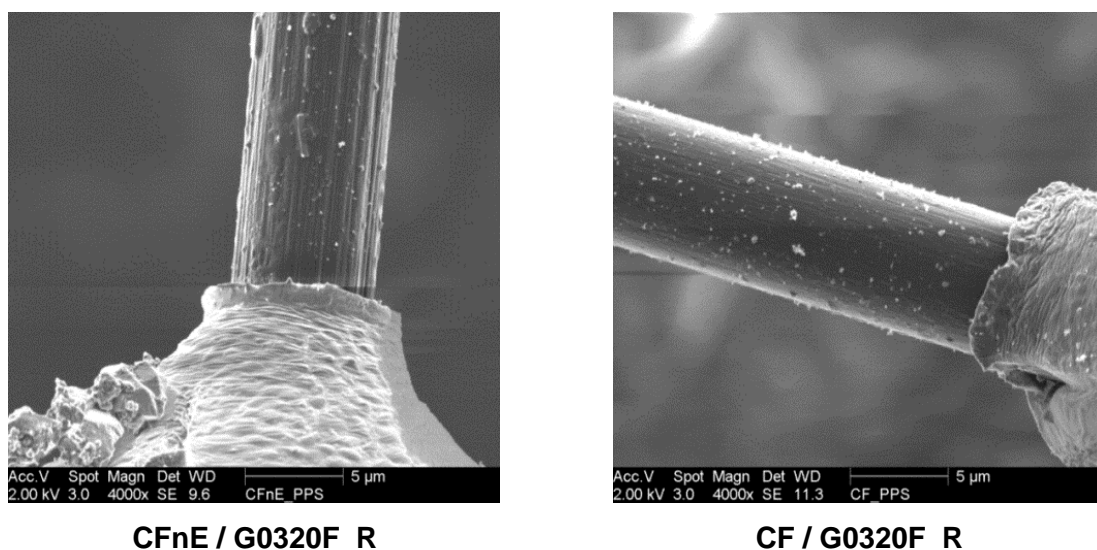


Figure 3.23 Faciès de rupture observés par MEB des zones déchaussées des systèmes PPS / CF

1.1.3 Conclusion des essais micromécaniques

Les mesures d'adhérence sur les systèmes **PPS / fibres de carbone** ont été réalisées à l'aide de deux essais micromécaniques, le test de **pull-out** et le **déchaussement de microgouttes**. Ces deux tests donnent des **tendances équivalentes** sur l'ensemble des systèmes évalués.

Les fibres de carbone mises en œuvre dans ces essais sont composées d'une référence avec un ensimage époxy en surface (CFE), d'une fibre de carbone oxydée et non ensimée (CFnE) ainsi que d'une référence non traitée (CF). Les essais micromécaniques réalisés avec ces fibres mettent en évidence que le PPS est **sensible à la nature chimique** de leurs surfaces. Les fibres présentant des **fonctions de surface polaires** sont celles qui donnent lieu aux IFSS les plus importants. Il est à souligner que l'application d'un ensimage époxy à la surface des fibres n'améliore pas l'adhérence et n'est donc pas nécessaire pour ce paramètre. La fibre de carbone CF, qui est la référence la plus **inerte** donne les contraintes de cisaillement interfaciales les plus faibles. Plusieurs mécanismes responsables de ces résultats ont été proposés.

L'utilisation de plusieurs références polymère et de deux cycles thermiques (cycle FIMABOND et trempe) pour la réalisation des échantillons de pull-out a permis d'obtenir **plusieurs microstructures**. L'impact de ces morphologies sur l'adhérence est conséquent puisque les contraintes de cisaillement interfaciales peuvent être grandement modifiées avec une même fibre de carbone. En utilisant plusieurs techniques d'analyse et le support de la littérature, nous pouvons suggérer que la hausse des interactions fibre / matrice obtenue entre les références polymères G0320_Cet G0320J_C peut être attribuée à la présence d'une **couche amorphe** en surface des échantillons. Selon la vitesse de refroidissement imposée et la cinétique de cristallisation des chaînes polymère, cette couche amorphe serait capable d'**interagir favorablement** avec la surface des fibres de carbone qui présente des fonctions réactives en surface. Cette hypothèse pourrait justifier les contraintes de cisaillement interfaciales importantes mesurées avec la référence vierge (G0320) par rapport à la matrice extrudée (G0320J). Une autre hypothèse serait l'intervention d'une **phase transcristalline** qui améliore le transfert de contrainte entre les fibres et la matrice G0320. Cependant, le support de la littérature semble indiquer que ce mécanisme n'entraînerait pas nécessairement d'augmentation.

1.2 Essais mécaniques

Après avoir évalué l'adhérence à l'échelle micromécanique, les essais mécaniques réalisés ont pour vocation d'apporter des renseignements complémentaires à une nouvelle échelle. Les matériaux étudiés proviennent des plaques composites étudiées dans le chapitre 2.

1.2.1 Flexion 3 points entre appuis rapprochés

Les résultats de flexion 3 points entre appuis rapprochés sont rapportés sur le **tableau 3.6**. Il est important de souligner que le mode de rupture rencontré dans ces essais n'est pas accepté par la norme puisque les échantillons présentaient des ruptures de type inélastique [6]. De plus, il a été mis en avant que ces composites possèdent des taux de porosité importants qui limitent leur résistance mécanique. Malgré tout, l'ILSS de ces échantillons a été évalué en considérant que les taux de porosité étaient équivalents et que le test restait malgré le mode de rupture sensible aux interactions fibre-matrice.

Référence	ILSS (MPa)	Écart-type (MPa)	#N	% masse carbone théorique
CR-CFE	47.0	1.6	5	59
CR-CFnE	56.4	2.1		

Tableau 3.6 Contraintes de cisaillement interlaminaires obtenues pour les systèmes PPS / fibres de carbone

Les contraintes de cisaillement interlaminaire obtenues sur les éprouvettes réalisées à partir des fibres de carbone ensimées époxy donnent les résultats les plus faibles avec un ILSS de 47.0 MPa. Une augmentation de 20 % est observée avec l'utilisation des fibres de carbone non ensimées pour lesquelles l'ILSS mesuré est de 56.4 MPa. Ces résultats soulignent l'influence négative de la présence de l'ensimage époxy en surface des fibres de carbone. Ce constat a déjà été dressé dans les travaux de thèse de Carnevale [24]. À l'aide des essais de flexion interlaminaire (ILSS), l'auteur a observé un ILSS de 33.7 MPa sur des composites PPS / fibres de carbone avec un ensimage époxy. L'extraction par voie solvant de l'ensimage a permis d'augmenter cette valeur à 45.6 MPa.

1.2.2 Fracture à froid

Les cryofractures des composites PPS / CF sont présentées sur la **figure 3.24**. Les clichés MEB présentent des faciès de rupture différents pour les deux échantillons. Le faciès de rupture du composite CR-CFE montre que la surface des fibres de carbone est recouverte d'une couche de matrice. Pourtant, ce revêtement est peu déformé lors de la fracture, il semblerait donc que l'on ait à faire à une interphase de faible cohésion avec la matrice. Le faciès de rupture observé pour la référence CR-CFnE met également en évidence la présence d'une couche de matrice à la surface des fibres. Cependant, la fracture donne lieu à une déformation plastique du polymère beaucoup plus marquée avec une surface torturée. Ces

observations vont dans le sens d'une meilleure adhérence entre le polymère et les fibres de carbone CFnE.

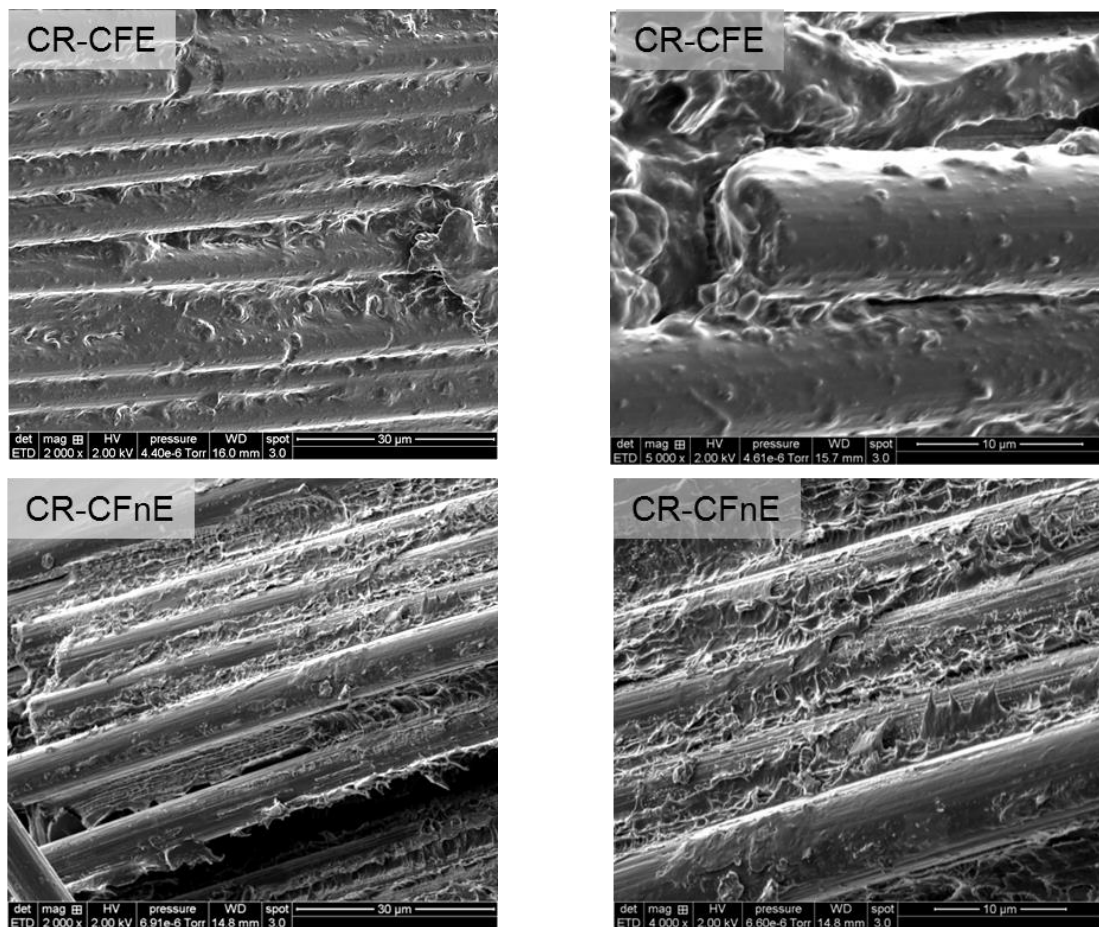


Figure 3.24 Images MEB des cryofractures des composites CR-CFE et CR-CFnE

1.2.3 Conclusion des essais mécaniques

Les essais réalisés à l'échelle des composites soulignent des différences de comportement entre les références CR-CFE et CR-CFnE. L'adhérence fibre / matrice déterminée à cette échelle est supérieure pour le système PPS / CFnE comme en témoignent les résultats des essais de flexion 3 points entre appuis rapprochés. Ce résultat est cohérent avec les travaux de la littérature qui indiquent que les **ensimages époxy ne sont pas favorables** à l'établissement d'une interface / interphase de qualité avec le PPS [23]. De la même manière, les **faciès de rupture à froid** des éprouvettes composites mettent en évidence des comportements à la rupture distincts selon le traitement de surface appliqué. Les surfaces fracturées sont différentes puisque qu'une quantité importante de matrice faiblement déformée est visible à la surface des fibres CFE tandis que la surface des fibres CFnE est recouverte d'une fine couche de matrice très déformée. Ce résultat suggère **un transfert de contrainte plus efficace** à l'interface / interphase pour cette référence.

1.3 Conclusion de l'étude multi-échelle PPS / fibres de carbone

L'étude **multi-échelle** réalisée sur les composites **PPS / fibres de carbone** a permis de déterminer le système le plus pertinent. Il s'agit des composites réalisés avec le PPS renforcé par les **fibres de carbone non ensimées et oxydées (CFnE)**.

Les résultats présentés dans ces travaux ont souligné aux deux échelles l'importance à accorder à **la chimie de surface des fibres** sur les mesures d'adhérence. Les fibres de carbone réalisées sans traitements de surface (CF) ont généré les IFSS les plus faibles. Les fibres de carbone oxydées (CFnE) ont permis d'accéder à des contraintes de cisaillement interfaciales très largement supérieures, signifiant de l'importance des sites d'interaction polaires créés à la surface. Ce résultat a été vérifié à l'échelle macro avec des valeurs de contraintes de cisaillement interlaminaire élevées. **L'apport d'un ensimage époxy à la surface des fibres (CFE) ne semble pas judicieux** : les résultats obtenus à l'échelle micro n'indiquent pas d'amélioration de l'IFSS et ceux obtenus à l'échelle macro soulignent une diminution de l'ILSS mesuré par rapport à la référence non ensimée.

L'influence de la **cinétique de cristallisation du polymère** et des **cycles thermiques appliqués** a également été mise en évidence par les essais d'adhérence réalisés à l'échelle micromécanique. À partir des résultats obtenus, il semblerait que **la mobilité et le temps disponible** aux chaînes polymère pour établir des interactions avec la surface des fibres de carbone soient en partie responsables des comportements obtenus. En effet, les contraintes de cisaillement les plus importantes ont été obtenues avec la référence G0320_C qui ne cristallise pas complètement lors du refroidissement. Pour cet échantillon, les chaînes polymère peuvent **s'arranger de manière plus efficace** à l'interface / interphase. Une autre hypothèse est basée sur la présence d'une phase transcristalline.

À la suite de ces travaux il est proposé de s'intéresser à l'évolution des propriétés interfaciales à l'issue de **traitements accélérés de vieillissement**. Ces résultats permettront d'évaluer si les propriétés interfaciales de la solution PPS / CFnE à l'état vieilli restent supérieures aux références obtenues avec les fibres CFE.

2 Influence du vieillissement hygrothermique sur les propriétés interfaciales

2.1 Vieillissement à l'échelle micro

2.1.1 Résultats des tests de pull-out

Les résultats des essais de pull-out après vieillissement sont présentés sur le **tableau 3.7**. Il s'agit des références ayant subi un traitement hydrothermique durant 7 jours (Cycle H7) et ceux ayant subi une étape de séchage supplémentaire (Cycle H7 désorbé). Sur la **figure 3.25**, les valeurs d'IFSS des références avant vieillissement sont rapportées pour comparaison avec les états vieillis.

Référence		Traitement thermique	État	IFSS (MPa)	Écart-type (MPa)	#N
Fibre	Matrice					
CFE	G0320J_C	Cycle	Non vieilli	61.9	8.8	33
			Cycle H7	52.6 (- 15 %)	8.8	10
			Cycle H7 désorbé	50.6 (- 18 %)	11.1	6
CFnE	G0320J_C	Cycle	Non vieilli	65.4	13.2	35
			Cycle H7	45.9 (- 29 %)	9.2	11
			Cycle H7 désorbé	52.3 (- 20 %)	6.1	6

Tableau 3.7 Résultats obtenus par pull-out avant et après vieillissement des systèmes PPS / fibres de carbone (T = 70 °C, HR = 98 %)

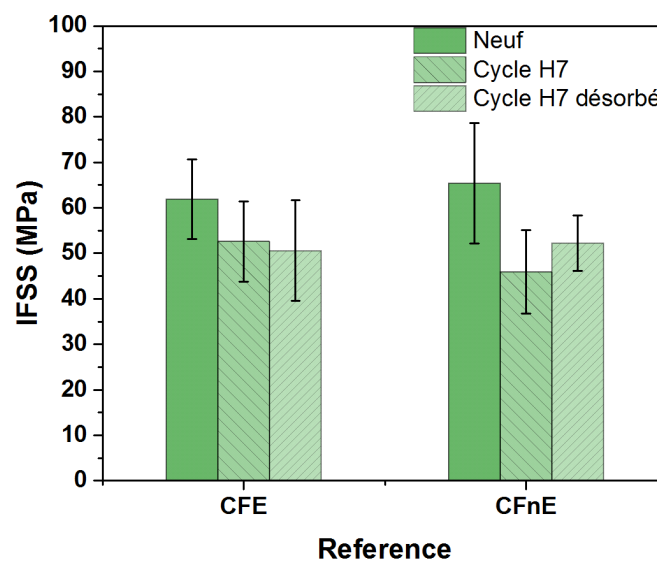


Figure 3.25 Influence du vieillissement sur les mesures d'IFSS pour les systèmes PPS / fibres de carbone déterminées par pull-out

Pour rappel, ces essais de vieillissement sont réalisés à l'aide de la référence G0320J qui est la matrice de substitution pour l'étude des fibres PPS présentes dans les mèches comelées et retordues (TFF330 et TFF1100). Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence marquée du vieillissement sur les contraintes de cisaillement interfaciales. On note une diminution respective de l'IFSS de 15 et 30 % pour les fibres de carbone CFE et CFnE après le cycle H7. Il semble donc que cette modification des propriétés interfaciales soit plus marquée dans le cas des fibres non ensimées. Du fait de la géométrie des échantillons de pull-out et de la différence de polarité mesurée entre les deux fibres (**cf. tableau 3.4**) liée à la présence de l'ensimage, il est possible de se poser la question d'une adsorption d'eau plus marquée dans le cas des systèmes PPS / CFnE. Le traitement successif par séchage des échantillons de pull-out n'indique pas de modification de l'IFSS pour les fibres de carbone ensimées : il s'agit d'une dégradation irréversible des propriétés. Dans le cas des fibres de carbone CFnE, le séchage des échantillons vieillis induit une augmentation de l'IFSS qui recouvre une valeur de 52.3 MPa. Compte tenu du fait que les résultats sont basés sur un nombre d'essais réduit, il s'agit d'une tendance à confirmer à l'aide d'essais supplémentaires. Par ailleurs, nous n'avons pas trouvé d'études dans la littérature permettant d'alimenter les discussions sur ces travaux.

2.1.2 Observation des faciès de rupture

Les faciès de rupture présentés sur la **figure 3.26** sont similaires entre les deux références. Une faible quantité de matrice peut être observée à la surface des fibres alors que les références non vieilles présentaient une couverture plus marquée (**cf. figure 3.20**). Il est clair que le vieillissement détériore de manière importante l'interaction fibre / matrice à l'interface puisque les faciès observés sont différents.

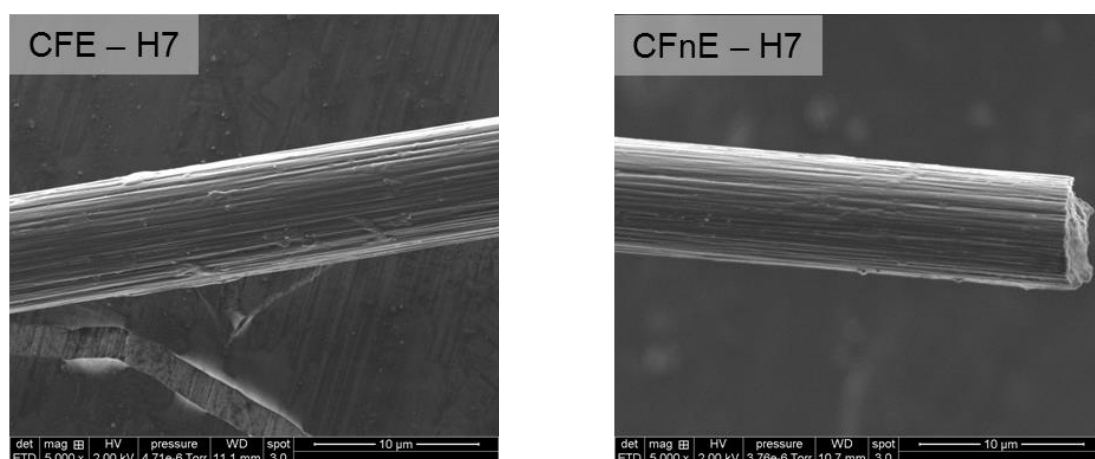


Figure 3.26 Faciès de rupture observés par MEB des zones déchaussées par pull-out des systèmes PPS / CF

La dégradation des interfaces / interphases à l'échelle micromécanique est marquée pour les deux types de fibres. Il semblerait qu'à cette échelle les **traitements hygrothermiques** dégradent de **manière similaire** les deux interfaces. En tenant compte des travaux réalisés

sur ces systèmes, ce comportement peut sembler logique puisque l'influence de l'ensimage époxy n'est pas significative à cette échelle.

2.2 Vieillessement à l'échelle macro

2.2.1 Résultats des essais de flexion 3 points entre appuis rapprochés

Les résultats des essais de flexion 3 points entre appuis rapprochés, avant puis après vieillissement sont rapportés sur le **tableau 3.8**. Les mesures de reprise en eau correspondantes sont également indiquées dans le tableau.

Référence	État	ILSS (MPa)	Écart-type (MPa)	Reprise en eau (% masse)	Écart-type (% masse)	#N	% masse carbone
CR-CFE	Non vieilli	47.0	1.6			5	59
	Cycle H7	37.5 (- 20 %)	4.5	4.1	0.5		
CR-CFnE	Non vieilli	56.4	2.1			5	59
	Cycle H7	48.9 (- 13 %)	2.3	3.2	1.5		

Tableau 3.8 Contraintes de cisaillement interlaminaires obtenues pour les systèmes PPS / fibres de carbone avant et après vieillissement (T = 70 °C, HR = 98 %)

Le premier point à aborder concerne le taux de porosité que nous avons relevé sur les échantillons polis (**cf. figure 2.51**). Les échantillons réalisés sont particulièrement poreux et mettent en évidence des torons des fibres de renfort peu imprégnés à cœur. Du fait de cette morphologie, le traitement hydrothermique appliqué est particulièrement agressif puisque l'eau peut migrer par capillarité au sein du réseau créé par les porosités. Cette adsorption d'eau se reflète dans les valeurs particulièrement élevées des taux de reprise en eau : 4.1 et 3.2 %_{masse} pour les composites CR-CFE et CF-CFnE. Si l'on compare ces résultats aux valeurs trouvées dans la littérature, les pourcentages de reprise en eau sont généralement situés entre 0.15 et 0.4 %_{masse} selon les vieillissements appliqués [24] [25]. Pourtant, les contraintes de cisaillement interlaminaire obtenues dans ces conditions demeurent satisfaisantes puisqu'elles diminuent respectivement de 20 % et 13 % pour les composites CR-CFE et CR-CFnE.

2.2.2 Discussion des résultats

Pour alimenter la discussion, nous pouvons faire référence aux travaux sur le vieillissement des composites PPS / fibres de carbone menés par Carnevale *et al* [24]. Dans ses travaux de thèse, l'auteur a réalisé des mesures de contraintes de cisaillement à l'aide d'essais de traction à +/- 45 °. Ces essais caractérisent la qualité des interfaces / interphases à l'échelle mécanique. Deux types de fibres ont été évaluées, l'une ensimée époxy, (dénommée AR) et l'autre traitée thermiquement (dénommée TT). Après immersion dans l'eau à 97 °C jusqu'au régime de saturation, les contraintes de cisaillement diminuent d'environ 12 % pour les deux

échantillons. Une fois l'eau désorbée, les échantillons recouvrent des valeurs légèrement supérieures avec une dégradation d'environ 9 %. Les contraintes normalisées obtenues dans ces travaux sont présentées sur la **figure 3.26**. Il faut souligner qu'une dégradation est observée quelle que soit la nature des matériaux mis en jeu. Les interfaces résistantes, obtenues avec les fibres TT tout comme les interfaces de moins bonne qualité obtenues avec les fibres AR sont impactées dans des proportions identiques.

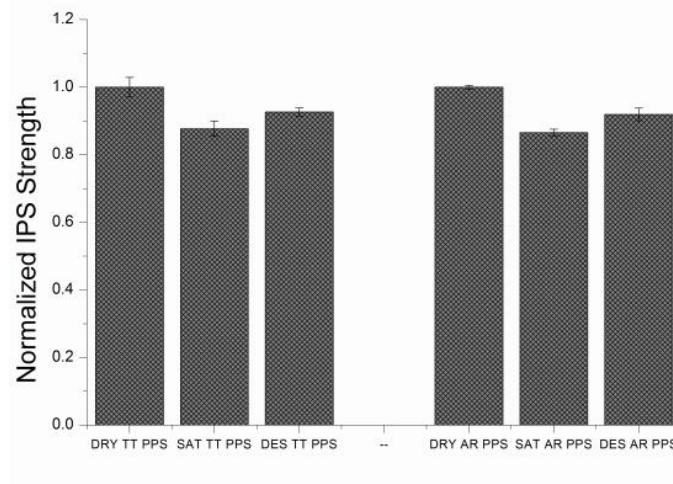


Figure 3.27 Résultats des essais de traction à +/- 45 °C pour les systèmes PPS / AR, PPS / TT à l'état neuf (DRY), état vieilli (SAT) et état vieilli puis désorbé (DES) [24]

2.3 Conclusion des travaux sur le vieillissement

Les résultats obtenus dans cette étude soulignent une **tendance équivalente** puisque la dégradation des interfaces / interphases est observée sur les deux types d'éprouvettes indifféremment de la qualité des interfaces / interphases. Contrairement aux essais de vieillissement à l'échelle micromécanique, les essais sur éprouvettes composites semblent indiquer une résistance légèrement supérieure pour les échantillons réalisés avec les **fibres non ensimées**. Compte tenu de la quantité de **porosités** présentes dans ces composites, il n'est pas possible d'en savoir davantage sur l'effet plus marqué de l'ensimage. La solution la plus pertinente identifiée reste donc le système PPS / CFnE pour la fabrication de composites.

3 Conclusion du système PPS / fibres de carbone

Dans cette partie, l'**adhérence fibre / matrice** obtenue dans les systèmes PPS / fibre de carbone a été évaluée à deux échelles : à l'**échelle micro** à l'aide des tests de pull-out et de microgoutte, ainsi qu'à l'**échelle macro** à l'aide des essais de flexion 3 points entre appuis rapprochés et de fractures à froid. L'ensemble de ces essais donnent des informations relativement similaires sur la qualité des interfaces / interphases obtenues et nous permettent de sélectionner le système le plus adéquat.

Celui semble être le renforcement de la matrice polymère PPS par des **fibres de carbone oxydées (CFnE)**, avec des valeurs d'IFSS et d'ILSS les plus élevées. De plus, les fractures à froid réalisées sur les échantillons composites soulignent une **déformation plastique** importante, évoquant une bonne accroche entre les fibres et la matrice. L'utilisation de fibres recouvertes d'un ensimage époxy pour le renforcement de la matrice engendre des valeurs d'IFSS proches de la référence CFnE, cependant le changement d'échelle a montré la **faiblesse de cet ensimage**. Les contraintes de cisaillement interlaminaire sont plus faibles et la fracture des échantillons ne met pas en évidence de déformation plastique en surface. Nous avons attribué cette différence de comportement aux deux échelles à l'influence plus marquée de l'ensimage dans les composites pour lesquels le taux de fibre est significatif. Quoi qu'il en soit, ce résultat souligne l'importance d'effectuer une **étude multi-échelle** pour caractériser l'adhérence fibre / matrice. Les essais de vieillissement réalisés sur ces deux systèmes témoignent de l'impact que peuvent avoir les **traitements hygrothermiques** sur les propriétés des interfaces / interphases développées dans les composites. Les résultats obtenus ont donné des tendances équivalentes à l'échelle micromécanique : les valeurs d'IFSS sont largement impactées pour les deux systèmes avec une meilleure résistance des fibres ensimées. A l'échelle macro, nous avons relevé des ILSS plus élevés pour la référence non ensimée avant et après vieillissement suggérant à nouveau l'influence du changement d'échelle.

Les valeurs d'IFSS rapportées sur le système PPS et les **fibres de carbone non traitées** mettent en relief l'importance des **interactions chimiques** que peuvent développer les matrices polymère thermoplastiques et la surface des fibres. Cette référence a volontairement été sélectionnée pour sa faible capacité à créer des liaisons de Van der Waals et covalentes avec le polymère. Il s'avère que les mesures réalisées avec cette **surface peu réactive** conduisent aux IFSS les plus faibles. Le polymère PPS est donc capable de développer des interactions polaires avec la surface des fibres. L'objectif du prochain chapitre sera donc d'optimiser la réactivité du polymère vis-à-vis de la surface des fibres afin d'améliorer l'adhérence fibre / matrice.

IV Système composite PPS / fibres de basalte

1 Évaluation multi-échelle des interfaces / interphases

1.1 Essais micromécaniques

Les essais d'adhérence à l'échelle micromécanique des composites PPS / fibres de basalte ont été effectués à l'aide du test de pull-out. Les déchaussements de microgouttes n'ont pas été réalisés sur ces systèmes faute de temps. De plus, les résultats obtenus dans les systèmes PPS / fibres de carbone ont souligné la bonne correspondance entre les deux méthodes utilisées. La démarche adoptée pour cette étude est similaire au système PPS / fibres de carbone. L'objectif de ces caractérisations est de mettre en évidence l'ensimage menant aux interfaces / interphases les plus résistantes mais également d'évaluer l'influence de la cristallinité de la matrice en appliquant différents cycles thermiques. Pour rappel, deux fibres de basalte BIS59 et BIS74 sont à l'étude. Nous étudierons également la fibre de basalte BIS74 pyrolysée. Un traitement thermique de 15 min à 500 °C sous air a permis de supprimer l'ensimage présent en surface. Une analyse thermogravimétrique de ces fibres a validé qu'il n'y avait plus de perte de masse associée à la présence d'un ensimage.

1.1.1 Résultats des essais de pull-out

Les résultats des essais de pull-out sont portés dans le **tableau 3.9**. Les histogrammes correspondants sont représentés sur la **figure 3.28**. Les systèmes PPS / fibres de basalte étudiés à l'aide de ce test d'adhérence à l'échelle micromécanique donnent lieu à des écarts-types significatifs rendant difficile l'interprétation des résultats malgré un nombre conséquent d'échantillons testés. Ainsi, les interprétations qui découlent de ces essais doivent également reposer sur des analyses complémentaires afin d'apporter des réponses pertinentes aux questions posées au début du chapitre.

Fibre	Référence		Traitement thermique	IFSS (MPa)	Écart-type (MPa)	#N
		Matrice				
BIS59		G0320_T	Trempe	39.9	7.7	23
		G0320_C	Cycle	53.7	12.8	27
		G0320J_C	Cycle	41.8	10.6	33
BIS74		G0320_T	Trempe	49.8	10.1	23
		G0320_C	Cycle	62.8	12.0	38
		G0320J_C	Cycle	54.7	8.5	29
BIS74-pyr		G0320J_C	Cycle	36.8	6.7	23

Tableau 3.9 Évolution de la contrainte de cisaillement interfaciale mesurée sur les systèmes PPS / fibres de basalte en fonction de la présence ou non d'un ensimage et du cycle thermique appliqué

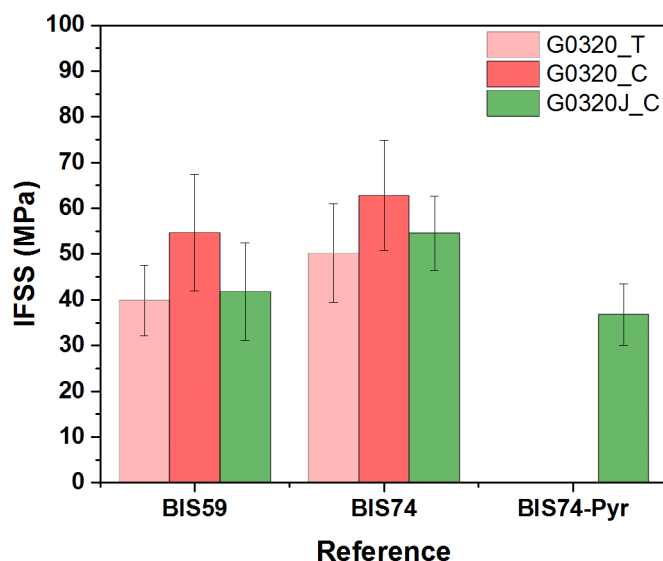


Figure 3.28 Influence des traitements de surface et du cycle thermique sur les mesures d'IFSS par pull-out pour les systèmes PPS / fibres de basalte

1.1.1.1 Influence des traitements de surface

La présence d'un ensimage en surface des fibres de basalte est nécessaire pour promouvoir l'adhérence des fibres de renforts avec la matrice PPS. Le retrait de l'ensimage IS74 par pyrolyse a une incidence très importante sur la résistance de l'interface / interphase avec le polymère puisqu'il donne lieu à l'IFSS le plus faible. Cette valeur est conforme aux études présentées dans la littérature sur les systèmes PPS / fibres de verre [26], [27], [28] qui indiquent des contraintes de cisaillement interlaminaire faibles lorsqu'aucun ensimage n'est présent à la surface (de 10 à 22 MPa).

L'application de l'ensimage IS59 en surface des fibres améliore la contrainte de cisaillement interfaciale avec le PPS puisqu'elle passe de 36.8 à 41.8 MPa. Cet ensimage caractérisé dans le chapitre 2 est spécifique aux matrices de type polyamide et nous avons vu qu'il comportait un agent filmogène qui semble être de type polyuréthane ou de type polyamide et des agents de pontage de type époxysilane éventuellement capables de créer des liaisons covalentes en surface (**cf. figure 2.26**). Les meilleurs résultats sont obtenus pour le système PPS / BIS74 avec un IFSS de 54.7 MPa. Il s'agit d'une augmentation importante de la résistance interfaciale par rapport à la référence non ensimée ($\approx 50\%$). La composition de cet ensimage est différente puisqu'elle est spécifique aux polymères thermodurcissables. Nous avons montré que cet ensimage était probablement constitué d'un agent filmogène de type polyester insaturé et d'un agent de couplage de type époxysilane (**cf. figure 2.26**). Il semble donc que cette chimie de surface soit plus avantageuse pour créer une interface / interphase résistante avec le PPS et ses fonctions réactives présentes en bouts de chaîne.

Les caractérisations physico-chimiques réalisées dans le chapitre 2 ont révélé des énergies de surface différentes pour les deux ensimages étudiés. Pour cette raison, nous avons déterminé les valeurs de travail d'adhésion établies dans les deux systèmes. Elles sont indiquées dans le **tableau 3.10**.

Système	Energie de surface des fibres		Energie de surface de la matrice PPS		Travail d'adhésion W_{sl} (mN.m ⁻¹)
	γ_d (mN.m ⁻¹)	γ_{nd} (mN.m ⁻¹)	γ_d (mN.m ⁻¹)	γ_{nd} (mN.m ⁻¹)	
G0320J / BIS59	28.8	9.8	43.7	3.2	82.0
G0320J / BIS74	26.8	12.9			81.1

Tableau 3.10 Travail d'adhésion déterminé pour les systèmes PPS / fibres de basalte

Le travail d'adhésion obtenu avec la matrice PPS est équivalent pour les fibres de basalte quel que soit l'ensimage utilisé. Cette approche ne permet pas d'établir un lien avec les contraintes de cisaillement interfaciales obtenues pour ces deux systèmes puisque le système obtenu avec les fibres BIS74 permet d'accéder à des IFSS bien supérieurs à ceux obtenus avec la fibre BIS59. Plusieurs explications peuvent être énoncées pour expliquer cette contradiction :

- Le travail d'adhésion thermodynamique ne prend pas en compte les liaisons covalentes qui peuvent s'établir à l'interface / interphase avec les agents de couplage.
- Le travail d'adhésion est calculé à partir des valeurs d'énergie de surface déterminées à température ambiante sur des systèmes non dégradés. Il s'agit donc d'une approximation.

D'après nos résultats, les essais de pull-out ont mis en évidence la possibilité d'améliorer l'adhérence des systèmes PPS / fibres de basalte de **manière significative** grâce aux **formulations d'ensimage**. Pour ces systèmes, nous n'avons pas pu établir de lien entre le **travail d'adhésion** développé et les **IFSS** correspondant.

Il est fortement probable que les chaînes polymère soient en mesure de réagir de manière covalente via leurs fonctions réactives présentes en bouts de chaîne. Parmi les systèmes étudiés, le plus pertinent est celui obtenu avec les **fibres BIS74** qui comporte un ensimage composé d'un agent filmogène de type polyester insaturé et d'agents de couplage époxy-silane. Cette chimie de surface est la plus appropriée avec la matrice PPS de cette étude.

1.1.1.2 Influence de la cristallinité

Pour étudier l'influence de la cristallinité de la matrice, les trois morphologies présentées sur la **figure 3.8** ont été évaluées en présence des fibres de basalte. L'influence des cycles thermiques et des morphologies cristallines sur les mesures d'adhérence peut être discutée en prenant en compte des études extraites de la littérature présentées pour les systèmes PPS / FV. Une démarche équivalente est adoptée pour décrire les résultats de ce système.

Quelle peut être l'influence du taux de cristallinité sur les propriétés d'adhérence ?

Gonon *et al* [2] ont discuté de l'influence des cycles thermiques sur les mesures d'adhérence. Les auteurs indiquent que la modification de l'état cristallin via le procédé de fabrication de leurs échantillons peut générer des forces de frottement de la matrice sur la fibre plus ou moins importantes. Celles-ci dépendent à la fois des coefficients de dilatation des deux matériaux mais également du retrait lié à la cristallisation. Ce frottement serait responsable des différences relevées pour des systèmes identiques (fibre et matrice) transformés via des cycles thermiques différents.

Les résultats obtenus reflètent que l'influence des forces de frottement discutée par Gonon *et al* [2] ne peut justifier l'augmentation de l'IFSS mesurée avec la matrice G0320_C. En effet, nous relevons des contraintes de cisaillement interfaciales équivalentes entre la matrice complètement cristallisée (G0320J_C) et celle principalement amorphe (G0320_T) pour les deux fibres de basalte. Ces deux morphologies devraient générer des forces de frottement différentes suite aux traitements thermiques imposés. Pourtant les IFSS restent équivalents (**cf. tableau 3.9**). Comme pour les fibres de carbone, le taux de cristallinité n'est pas un paramètre influant sur les valeurs d'adhérence.

Une différence de microstructure peut-elle générer une amélioration de l'adhérence ?

À notre connaissance, aucuns travaux pouvant répondre à cette question n'ont été réalisés sur les systèmes PPS / BF. En revanche, Trudel-Boucher *et al* [15] ont évalué l'impact de la morphologie cristalline sur l'ILSS mesuré pour des systèmes PPS / FV. Leurs résultats indiquent qu'il n'y a pas d'évolution de l'ILSS en fonction de la taille des sphérolites à l'échelle des composites.

Dans le cas des systèmes PPS / fibres de basalte, le passage d'une matrice amorphe (G0320_T) à une matrice complètement cristalline (G0320J_C) ne modifie que très peu les contraintes de cisaillement interfaciales obtenues. On relève une augmentation des IFSS de respectivement 5 % et 10 % pour les références BIS59 et BIS74. Compte tenu des écarts-types, il s'agit d'une augmentation peu significative. En revanche, la cristallisation partielle du polymère obtenue pour la référence G0320_C renforce de manière plus efficace les interfaces / interphases puisque des augmentations d'IFSS de respectivement 35 % et 26 %

sont relevées pour les fibres BIS59 et BIS74. D'après ces résultats, le lien entre la taille des sphérolites et l'adhérence mesurée dans ces systèmes n'est donc pas établie. Si tel était le cas, les échantillons amorphes et cristallins ne devraient pas développer la même adhérence.

La présence d'une zone transcristalline peut-elle améliorer l'adhérence ?

À notre connaissance, il n'y a pas d'études discutant du phénomène de transcristallisation du PPS à la surface de fibres de basalte. C'est pourquoi, nous avons rapporté quelques études à propos de cette morphologie cristalline dans les systèmes PPS / fibres de verre. Les travaux de Desio *et al* [29] et ceux de Auer *et al* [30] renseignent sur la faible nucléation du polymère à la surface des fibres de verre : pour ces auteurs, ces fibres n'engendrent pas de zones transcristallines. Des résultats différents sont proposés par Zhang *et al* [31] qui observent la formation d'une zone transcristalline entre le PPS et des fibres de verre.

Comme pour les fibres de carbone, nous avons essayé de mettre en évidence la présence éventuelle de zones transcristallines développées entre les fibres de basalte et la matrice polymère lors du refroidissement. Les clichés réalisés par microscopie optique en lumière polarisée dans des conditions identiques aux systèmes PPS / CF sont présentés sur la **figure 3.29**. De manière similaire aux fibres de carbone, la cristallisation préférentielle de la matrice à la surface des fibres peut être observée sur quelques portions d'une même fibre mais n'est pas systématique. Il est donc possible que cette morphologie spécifique se développe au sein des échantillons de pull-out. Elle est sans doute favorisée dans le cas de la référence G0320_C où le mécanisme de nucléation est lent. Cependant il est extrêmement difficile de valider sa présence au sein des échantillons de pull-out.

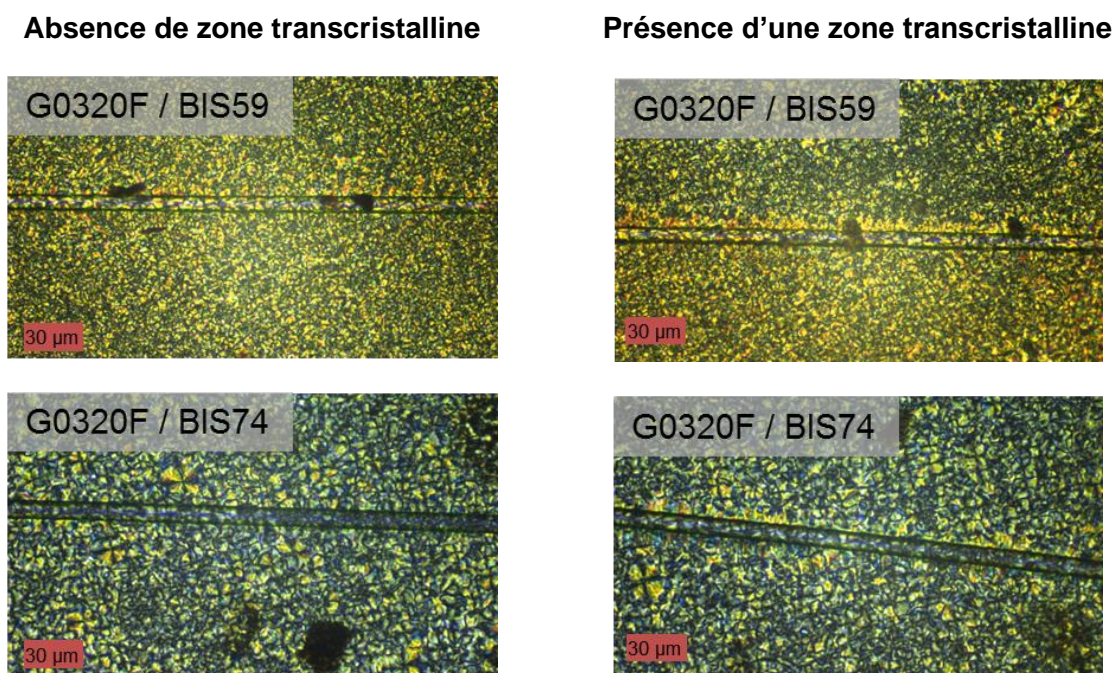


Figure 3.29 Cristallisation du PPS G0320F en présence des fibres de basalte BIS59 et BIS74

En l'absence de transcristallinité, comment seraient organisées les chaînes polymère à l'interface ?

Dans le cas où la surface des fibres de basalte ne génère pas de nucléation de la matrice polymère, il est possible d'envisager la présence d'une couche amorphe en surface. En effet, d'après les travaux de Meretz *et al* [1], la cristallisation rapide du polymère peut générer une zone non ordonnée en surface. Les auteurs se basent sur les faciès de rupture ductiles et l'allure de l'IFSS en fonction des longueurs enchâssées pour justifier cette hypothèse. Ces travaux sont discutés dans la **partie III1.1.1.2**

De manière analogue aux systèmes PPS / CF, le tracé des IFSS en fonction des surfaces enchâssées pour les deux types de fibre est représenté sur la **figure 3.30**. D'après ces résultats, il semblerait qu'il n'y ait pas de dépendance marquée pour les échantillons réalisés avec les matrices G0320_T et G0320J_C. Ce résultat suggère que le mode de rupture est ductile dans les échantillons. Il est plus difficile de dégager une tendance avec la référence G0320_C car les valeurs obtenues avec cette matrice sont plus dispersées.

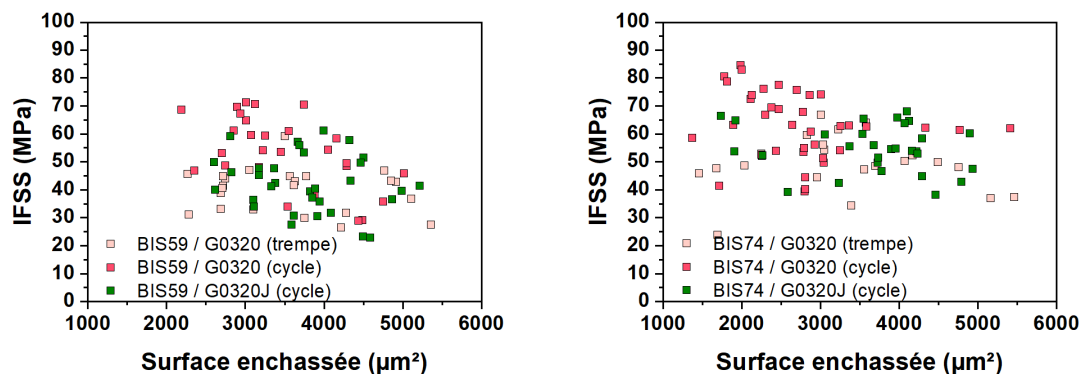


Figure 3.30 IFSS en fonction de la surface enchâssée pour l'ensemble des systèmes PPS / fibres de basalte

Les faciès de rupture des fibres de basalte déchaussées à l'aide du test de pull-out sont présentés sur la **figure 3.31**. Les clichés reportés ne permettent pas de différencier clairement les comportements mécaniques entre les différents systèmes. L'ensemble des déchaussements laissent apparaître des zones de fibre où la matrice polymère reste accrochée et des zones nues. Seule la référence BIS74 / G0320_C met en évidence une surface de fibre recouverte de manière plus importante.

À ce stade, des études complémentaires doivent être menées pour vérifier ces observations. Des analyses par EDS seraient intéressantes pour déterminer si une fine couche de PPS est présente en surface des différentes références.

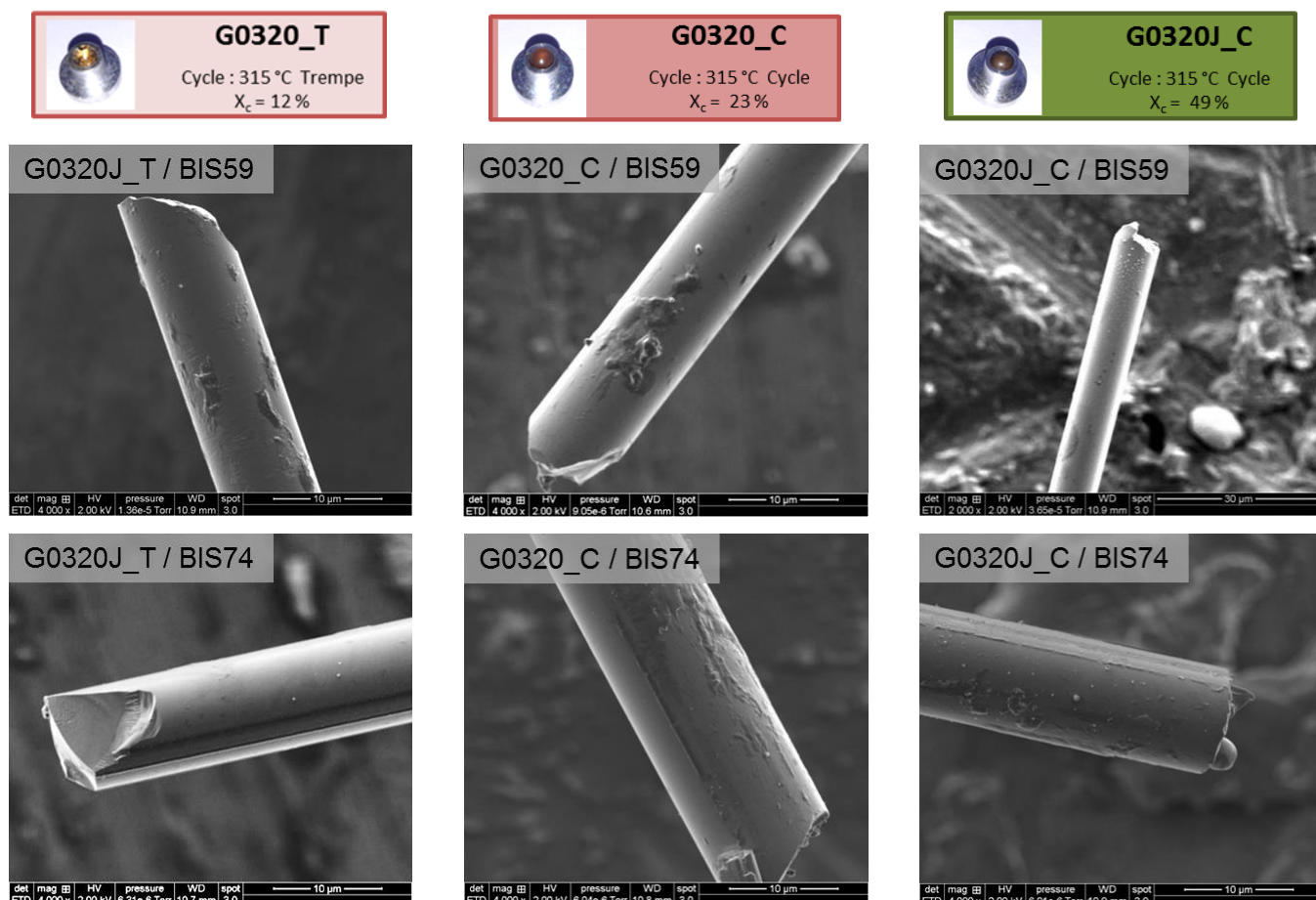


Figure 3.31 Faciès de rupture observés par MEB des zones déchaussées par pull-out des systèmes PPS / fibres de carbone

D'après ces résultats, **l'influence du mécanisme de cristallisation** du polymère sur les mesures d'adhérence n'est pas aussi importante que celle observée pour les systèmes PPS / fibres de carbone. La cristallisation du PPS **n'améliore pas les contraintes de cisaillement interfaciales** obtenues à l'état trempé. En revanche, nous avons relevé des valeurs d'adhérence supérieures avec la matrice **G0320_C**. Cette amélioration pourrait être liée à la présence plus favorable d'une **phase transcristalline** dans ces échantillons. Ainsi, il est possible de proposer différents **mécanismes de rupture** des interfaces / interphases qui tiennent compte des analyses réalisées et qui s'appuient sur les interprétations proposées dans la littérature.

1.1.1.3 Proposition de mécanismes de rupture

a Matrice trempée (G0320_T)

La matrice polymère trempée G0320_T interagit différemment selon la chimie de surface des fibres de basalte. De plus, les valeurs d'IFSS obtenues à l'état trempé sont proches de celle obtenues avec la matrice cristalline (G0320J_C). Pour ces raisons, il semblerait que les chaînes polymère établissent des interactions favorables avec la surface ensimée des fibres de basalte. Le mécanisme de rupture est représenté sur la **figure 3.32 (a)**. Il intervient en mode mixte : adhésif et cohésif le long de la fibre.

b Matrice partiellement cristalline (G0320_C)

La matrice G0320_C est partiellement cristalline et contrairement au polymère complètement transformé (G0320J_C) ou principalement amorphe (G0320_T), les résultats obtenus indiquent une augmentation des contraintes de cisaillement interfaciales avec les deux références de fibres de basalte. Nous avons proposé pour cette référence, la présence d'une zone transcristalline qui améliore de manière conséquente le transfert de contrainte. Il s'agit d'une hypothèse pouvant expliquer l'augmentation de l'IFSS observée sur cette référence par rapport aux deux autres systèmes. Comme discuté précédemment, sa présence peut être favorisée pour cette matrice polymère qui présente une faible nucléation. Le schéma de ce mécanisme est présenté sur la **figure 3.32 (b)**. Nous avons représenté une rupture partiellement cohésive pour être en accord avec les déchaussements observés par MEB.

c Matrice cristalline (G0320J_C)

L'influence de la chimie de surface est relevée pour la matrice polymère complètement cristalline G0320J_C. Les chaînes polymère ont interagi favorablement avec les formulations d'ensimages présentes à la surface des fibres. Compte tenu du mécanisme de cristallisation rapide qui s'effectue avec cette référence, nous avons suggéré que la nucléation à la surface des fibres n'était pas présente. Dans ce cas de figure, la structuration du polymère à l'interface / interphase est limitée par le phénomène de cristallisation et génère une couche amorphe ductile. Le schéma représentant le mécanisme de rupture est présenté sur la **figure 3.32 (c)**.

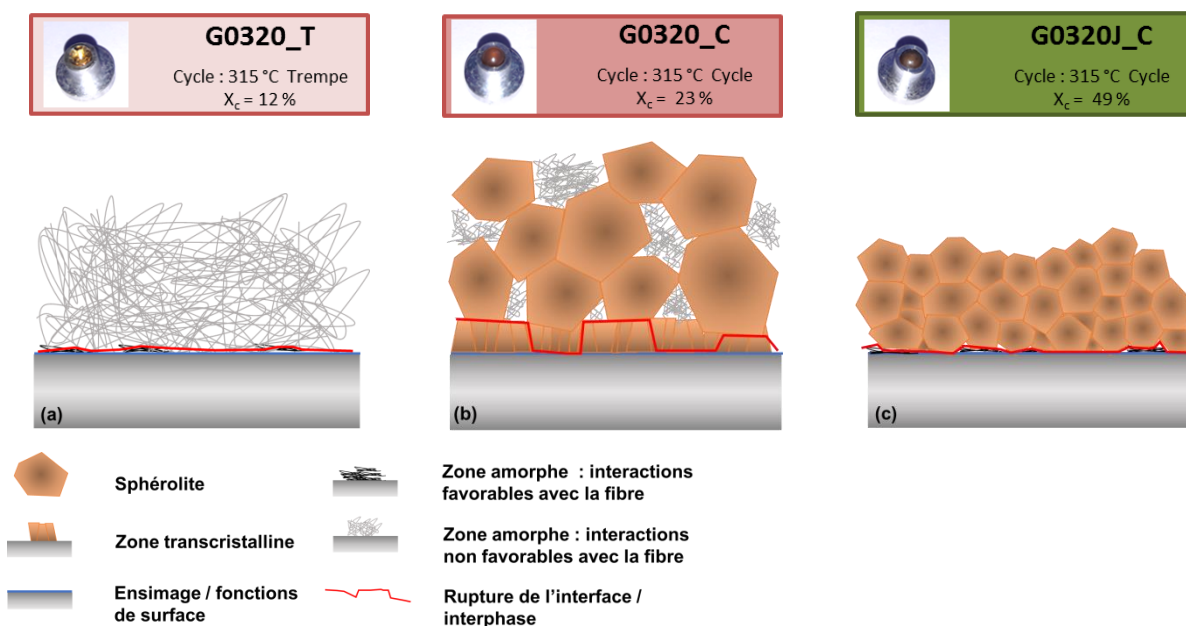


Figure 3.32 Proposition de mécanismes de rupture des interfaces / interphases en lien avec la microstructure du polymère et la réactivité des fibres de basalte

1.1.2 Conclusion des essais micromécaniques

Les essais de pull-out ont montré que l'**influence de la chimie de surface** des fibres sur les contraintes de cisaillement obtenues est prépondérante. La présence d'un **ensimage** est nécessaire pour développer une bonne adhérence fibre / matrice. Les essais réalisés avec l'échantillon sans ensimage soulignent la **mauvaise compatibilité** entre la surface des fibres de basalte et le polymère. Le dépôt des ensimages IS59 et IS74 permet de développer davantage d'interactions.

Le système le plus intéressant est composé des fibres de basalte BIS74 et de la matrice polymère G0320_C. La contrainte de cisaillement interfaciale obtenue atteint 63 MPa, ce qui correspond à une **augmentation de 70 %** par rapport à la référence sans ensimage. Nous avons supposé que cette différence de comportement pouvait être liée à la présence d'une **zone transcristalline**. Le développement de cette morphologie cristalline spécifique à la surface des fibres serait avantagé par les propriétés thermiques du granulé vierge G0320. Ce polymère cristallise plus lentement que les références extrudées, sa nucléation s'établirait donc de manière privilégiée à la surface des fibres de basalte.

L'effet des **cycles thermiques** est à nuancer pour les systèmes PPS / fibres de basalte puisque les matrices cristallines (G0320_J) et amorphes (G0320_T) permettent d'accéder à des IFSS équivalents. Les ensimages utilisés dans cette étude semblent interagir favorablement quelle que soit la vitesse de refroidissement imposée.

1.2 Essais mécaniques

1.2.1 Analyse mécanique dynamique

Les analyses par DMA ont été réalisées sur les matériaux composites C1-IS59, C2-IS59, C1-IS74, C2-IS74 et CR1-IS74 issus des mèches hybrides (cf. tableau 2.52). Les tracés des modules de conservation G' et des facteurs de perte $\tan(\delta)$ en fonction de la température sont représentés sur la **figure 3.33**.

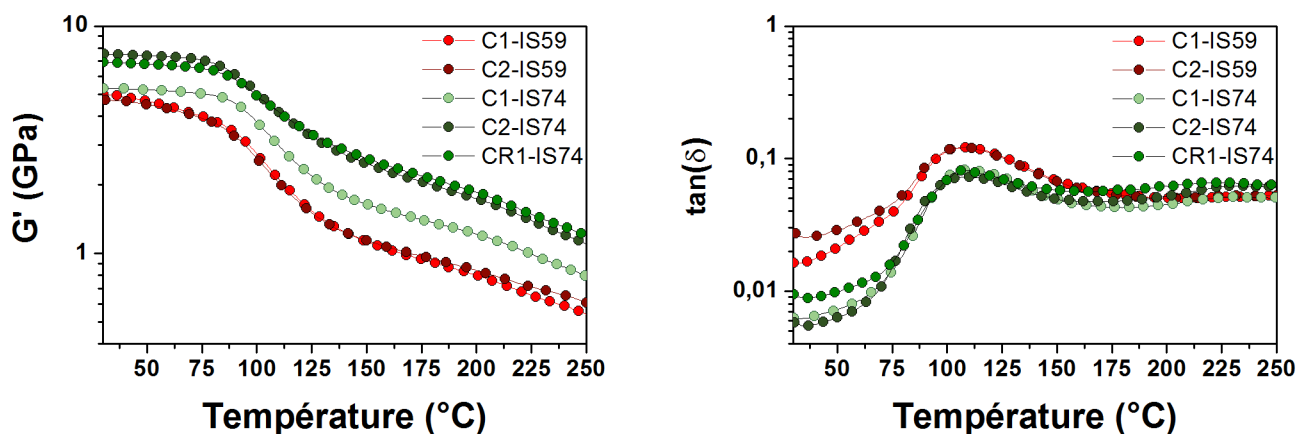


Figure 3.33 Modules de conservation G' et facteurs de perte $\tan(\delta)$ obtenus pour les différents systèmes PPS / fibres de basalte en fonction de la température

Si l'on s'intéresse à l'évolution du module de conservation en fonction de la température, il est possible de relever deux comportements bien distincts sur la **figure 3.33**. Les composites PPS / fibres de basalte réalisés avec l'ensimage IS59 indiquent une diminution graduelle de ce module, avant même d'atteindre la température de transition vitreuse. La modification de l'ensimage avec l'utilisation de la formulation IS74 conduit à une augmentation de la partie réelle du module de cisaillement et à la stabilisation du palier avant la T_g du polymère. En effet, si l'on compare les échantillons C1-IS59, C2-IS59 et C1-IS74 qui possèdent un taux de renfort équivalent, les modules G' mesurés à 30°C sont respectivement de 5.0, 4.7 et 5.3 GPa. L'analyse du facteur de perte $\tan(\delta)$ souligne également des comportements différents entre les composites réalisés avec l'ensimage IS59 et l'ensimage IS74. La valeur maximale du facteur de perte est sensiblement inférieure pour les références C1-IS74, C2-IS74 et CR1-IS74 comparée aux références C1-IS59 et C2-IS59. Elle est de 0.12 pour les composites réalisés avec les fibres IS59 contre environ 0.08 pour ceux obtenus avec l'ensimage IS74. Puisque seule la nature de l'interface PPS / fibre de basalte est modifiée et que les conditions d'analyse sont identiques pour tous les échantillons, il est possible que la diminution de l'amplitude du facteur de perte signifie une amélioration notable du transfert de contrainte à l'interface. Ce phénomène a déjà été rapporté par Chauchard *et al* [32] et Cinquin *et al* [33] sur différents systèmes composites unidirectionnels.

1.2.2 Flexion 3 points entre appuis rapprochés

Les résultats d'ILSS sont présentés sur le **tableau 3.11**. Les comportements à la rupture observés sur les systèmes PPS / fibres de basalte sont de type plastique, ce qui n'est pas accepté par les normes ASTM 2344 et ISO 14130 (**cf. figure 1.65**). Néanmoins, ce type d'essai mécanique reste sensible aux interactions fibre / matrice et peut être utilisé de manière comparative pour l'étude des matériaux réalisés à l'aide de mèches coméleées et retordues.

Référence	ILSS (MPa)	Écart-type (MPa)	#N	% _{masse} basalte	X _v (% vol)
C1-IS59	43.4	2.1		58	1.6
C2-IS59	51.3	1.1		58	2.0
C1-IS74	70.6	1.9	5	60	4.1
C2-IS74	78.8	1.1		69.4	1.6
CR1-IS74	55.9	2.4		69.4	0.2

Tableau 3.11 Contraintes de cisaillement interlaminaires obtenues pour les systèmes PPS / fibres de basalte

La tendance observée dans ces essais concerne l'influence de l'ensimage. Les ILSS obtenus avec la fibre BIS59 sont compris entre 43 et 51 MPa (références C1-IS59 et C2-IS59). L'utilisation de l'ensimage IS74 en surface des fibres de basalte permet d'atteindre une contrainte de cisaillement interlaminaire de 71 MPa pour la référence C1-IS74. Cette référence possède un taux de fibre et un cycle de fabrication identique aux deux références C1-IS59 et C2-IS59. L'influence de l'ensimage est donc conséquente et illustre à l'échelle des composites les meilleures propriétés rapportées à l'échelle micro.

Le composite C2-IS74 réalisé avec un taux de fibre supérieur présente un ILSS de 79 MPa. La hausse de l'ILSS mesuré sur cet échantillon par rapport à la référence C1-IS74 peut éventuellement être attribuée à l'augmentation du taux de fibres ou encore au taux de porosité plus faible relevé. En revanche, l'échantillon CR1-IS74 présente un ILSS de 56 MPa, qui est bien en deçà des valeurs obtenues pour les références réalisées à partir de mèches coméleées. De plus, si l'on se réfère au taux de porosité déterminé dans le chapitre 2 qui est de 0.2 %_{vol}, il ne serait pas responsable de cette diminution.

Deux hypothèses sont envisagées pour expliquer ce résultat : le taux de porosité déterminé par pesée hydrostatique n'est pas valable car les porosités sont débouchantes. Ceci peut être supporté par les observations par microscopie optique présentées où une porosité importante est clairement visible (**cf. figure 2.53**). La deuxième possibilité concernerait davantage la répartition très hétérogène des fibres de basalte dans le composite, qui limite la valeur d'ILSS mesurée pour cet échantillon. En effet, on observe très clairement la présence de torons de fibres espacés par des zones riches en matrice polymère.

1.2.3 Fracture à froid

Les cryofractures des composites PPS / FB sont présentées sur la **figure 3.34**. Les clichés MEB présentent des comportements singuliers pour les deux échantillons. Le faciès de rupture du composite CR1-IS59 souligne une surface partiellement recouverte de matrice. Les images mettent en évidence une décohésion de la matrice en surface. Le faciès de rupture observé pour la référence CR1-IS74 souligne une interface de bien meilleure qualité. Le mouillage de la fibre par la matrice est visible et les zones fracturées présentent une déformation plastique élevée de la matrice en surface des fibres. Ce type de morphologie a déjà été rapporté par Gao et Kim [34] pour des composites PEEK / fibres de carbone. Les auteurs ont indiqué que cette morphologie est observée pour les échantillons très cristallins en surface sollicités par des contraintes de cisaillement. Lors de la sollicitation, le mécanisme de rupture intervient au sein de la matrice par cisaillement. Ceci est synonyme d'une interphase résistante.

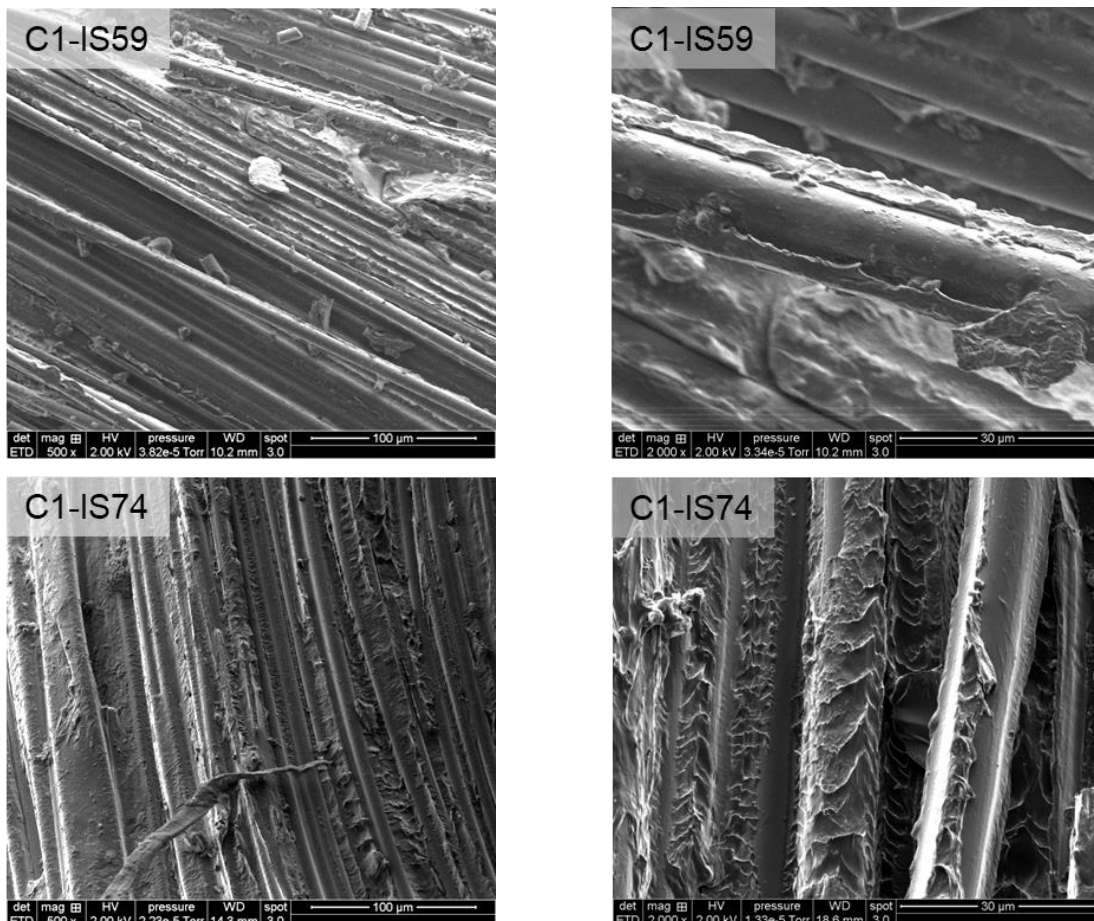


Figure 3.34 Images MEB des cryofractures des composites C1-IS59 et C1-IS74

1.2.4 Conclusion des essais mécaniques

Les essais réalisés à l'**échelle des composites** soulignent des différences de comportement selon les ensimages utilisés. Les mesures réalisées par DMA mettent en évidence une meilleure **stabilité des propriétés mécaniques** des composites réalisés avec l'ensimage IS74 avant la température de transition vitreuse. Le palier observé peut résulter d'une interface / interphase de meilleure qualité. Les résultats des essais mécaniques par flexion 3 points entre appuis rapprochés soulignent des résultats bien supérieurs avec l'utilisation de cette formulation d'ensimage. À taux de fibres et conditions de fabrication équivalentes, une **augmentation de l'ILSS** de 60 % est mesurée avec l'application de l'ensimage IS74 par rapport à l'ensimage IS59. En effet, la contrainte de cisaillement interlaminaire évolue de 43 MPa pour la référence C1-IS59 à 71 MPa pour la référence C1-IS74. Les **faciès de rupture** après fracture à froid de ces échantillons ont d'ailleurs permis de mettre en évidence un comportement différent pour les deux échantillons. Les fibres de basalte BIS74 sont recouvertes d'une large quantité de matrice et le mouillage des fibres par le polymère est très visible. Ce n'est pas le cas des fibres BIS59 où des décohésions fibre / matrice sont observées. L'ensemble des résultats obtenus à l'échelle macro **est cohérent** avec les essais d'adhérence à l'**échelle micromécanique**

1.3 Conclusion de l'étude multi-échelle PPS / fibres de basalte

Les résultats des essais d'adhérence réalisés aux échelle micro et macro pour les systèmes **PPS / fibres de basalte** sont cohérents et indiquent que le système le plus pertinent est obtenu avec les fibres BIS74.

Contrairement aux systèmes PPS / fibres de carbone, le **dépôt d'un ensimage est nécessaire** pour favoriser les interactions fibre-matrice. Les contraintes de cisaillement obtenues avec les fibres désensimées thermiquement sont très largement inférieures à celles obtenues en présence des ensimages. En effet, les IFSS obtenus avec les ensimages IS59 et IS74 sont respectivement 14 et 49 % supérieurs à la référence désensimée. La solution basée sur l'utilisation des **fibres ensimées BIS74** identifiée comme étant la plus pertinente à l'échelle micro est identique à celle identifiée à l'aide des essais de cisaillement interlaminaire sur pièces composites. Pour ces références, il est possible d'atteindre des ILSS de l'ordre de 70 MPa contre seulement 50 MPa avec les fibres de basalte BIS59. Cela confirme l'importance de la chimie de surface des fibres sur la qualité des interfaces / interphases obtenues.

De manière équivalente aux systèmes PPS / fibres de carbone, l'influence de la **cinétique de cristallisation du polymère** et des **cycles thermiques appliqués** a été mise en évidence par les essais d'adhérence réalisés à l'échelle micromécanique. Les conclusions sont différentes puisque les comportements sont relativement similaires pour la matrice amorphe (G0320_T) et cristallisée (G0320_J). Seule la référence partiellement cristallisée (G0320_C) présente des valeurs sensiblement supérieures à ces deux systèmes. Une hypothèse peut être établie en suggérant que la cinétique de cristallisation inhérente à cette matrice favorise l'apparition d'une phase transcristalline renforçant les interfaces / interphases créées. Ces hypothèses restent à confirmer.

À la suite de ces travaux il est proposé de s'intéresser à l'évolution des propriétés interfaciales à l'issue de **traitements accélérés de vieillissement**. Ces résultats permettront d'évaluer si les propriétés interfaciales de la solution PPS / BIS74 à l'état vieilli restent supérieures aux références obtenues avec les fibres BIS59.

2 Influence du vieillissement hygrothermique sur les propriétés interfaciales

2.1 Vieillissement à l'échelle micro

2.1.1 Résultats des tests de pull-out

Les résultats des essais de pull-out après vieillissement sont indiqués sur le **tableau 3.11**. Pour une meilleure comparaison, les valeurs d'IFSS de ces références ont également été rapportées avant vieillissement.

Référence		Traitement thermique	État	IFSS (MPa)	Écart-type (MPa)	#N
Fibre	Matrice					
BIS59	G0320J_C	Cycle	Non vieilli	41.8	10.6	33
			Cycle H7	27.5 (- 34 %)	5.7	12
			Cycle H7 désorbé	35.3 (- 16 %)	6.1	11
BIS74	G0320J_C	Cycle	Non vieilli	54.7	8.5	29
			Cycle H7	34.7 (- 37 %)	9.3	11
			Cycle H7 désorbé	42.4 (- 22 %)	7.6	13

Tableau 3.12 Résultats obtenus par pull-out avant et après vieillissement des systèmes PPS / fibres de basalte (T = 70 °C, HR = 98 %)

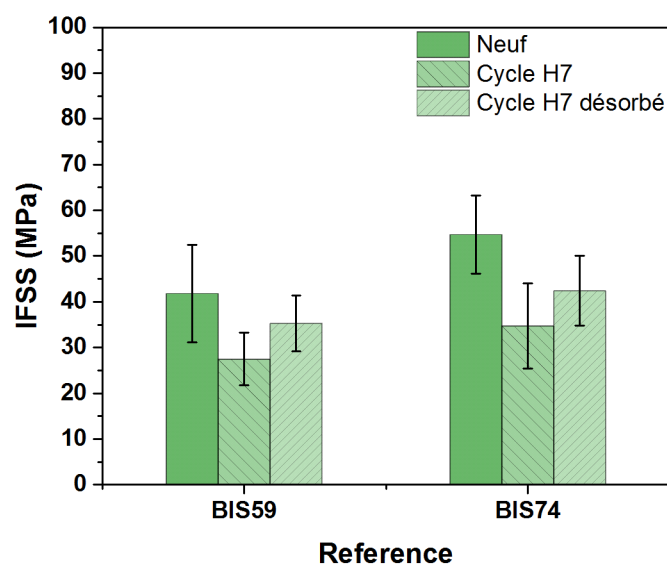


Figure 3.35 Influence du vieillissement sur les mesures d'IFSS par pull-out pour les systèmes PPS / fibres de basalte

Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence marquée du vieillissement sur les contraintes de cisaillement interfaciales. On note une diminution respective de l'IFSS de 34 et 37 % pour les fibres de basalte BIS59 et BIS74 après le cycle H7. Il semble donc que la modification des propriétés interfaciales soit similaire pour les deux fibres. Le traitement successif par séchage des échantillons de pull-out permet de recouvrir une partie de la résistance interfaciale dégradée : les échantillons réalisés avec la fibre BIS59 recouvrent une valeur de 35.3 MPa pour la fibre BIS59 et de 42.4 MPa pour la fibre BIS74.

Ces résultats mettent en évidence une dégradation équivalente et importante des propriétés interfaciales pour les fibres BIS59 et BIS74 après le traitement hygrothermique. Le traitement thermique permettant de sécher les échantillons permet de se rapprocher des contraintes de cisaillement obtenues aux états non vieillis. Il est probable que ce traitement thermique évacue l'eau absorbée dans les échantillons et favorise la mobilité des chaînes polymère en surface pour constituer une interface / interphase plus résistante. En effet, la température de vieillissement est proche de la température de transition vitreuse du polymère.

2.1.2 Observation des faciès de rupture

Les clichés des faciès de rupture sont présentés sur la **figure 3.36**. Les surfaces déchaussées des deux échantillons vieillis BIS59 / G0320J_C et BIS74 / G0320J_C sont identiques. Une très faible quantité de polymère est repérée sur les échantillons et la rupture est principalement adhésive. Comme pour les systèmes PPS / CF, il est clair que le vieillissement hygrothermique détériore de manière importante l'interaction fibre / matrice à l'interface. Cependant ces clichés ne permettent pas de distinguer un système plus résistant.

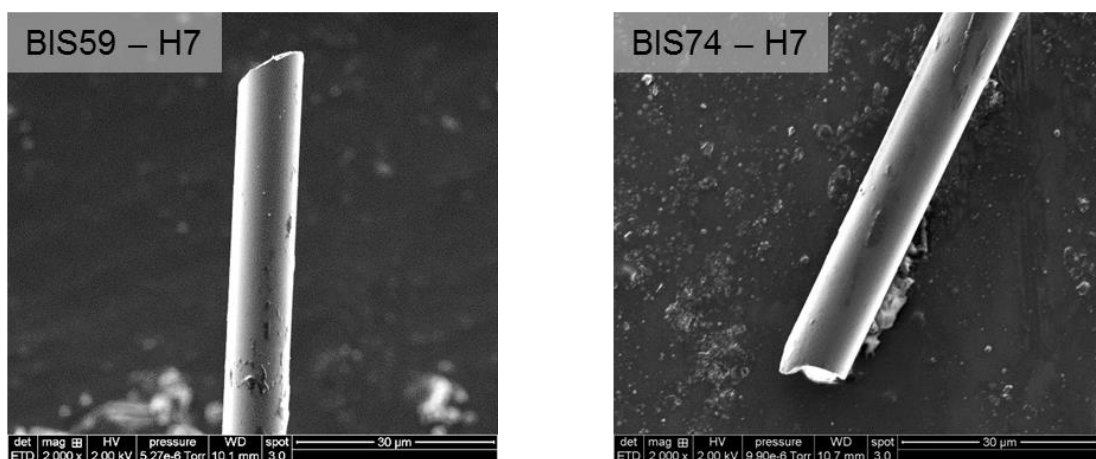


Figure 3.36 Faciès de rupture observés par MEB des zones déchaussées par pull-out des systèmes PPS / BF après vieillissement

2.2 Vieillessement à l'échelle macro

2.2.1 Résultats des essais de flexion 3 points entre appuis rapprochés

Les résultats des essais de flexion 3 points entre appuis rapprochés, avant puis après vieillissement sont reportés dans le **tableau 3.13**. Les mesures de reprise en eau correspondantes sont également rapportées.

Référence	État	ILSS (MPa)	Écart-type (MPa)	Reprise en eau (% masse)	Écart-type (% masse)	#N	% masse basalte
C1-IS59	Non vieilli	43.4	2.1				
	Cycle H7	32.3 (-25 %)	0.6	0.11	0.06		
C2-IS59	Non vieilli	51.3	1.1				59
	Cycle H7	41.8 (-19 %)	0.8	0.04	0.07		
C1-IS74	Non vieilli	70.6	1.9			5	60
	Cycle H7	52.5 (-25 %)	1.0	-	-		
C2-IS74	Non vieilli	78.8	1.1				69.4
	Cycle H7	55.8 (-29 %)	1.3	-	-		
CR1-IS74	Non vieilli	55.9	2.5				
	Cycle H7	31.5 (-43 %)	1.5	0.22	0.08		

Tableau 3.13 Contraintes de cisaillement interlaminaires obtenues pour les systèmes PPS / fibres de basalte avant et après vieillissement (T = 70 °C, HR = 98 %)

La reprise en eau des échantillons après vieillissement a été déterminée pour l'ensemble des références. Des valeurs négatives ont été relevées pour les échantillons C1-IS74 et C2-IS74. Ce résultat aberrant suggère que l'absorption d'eau est très faible pour ces références, mais il ne peut être exploité. Les taux de reprise en eau déterminés pour les trois autres échantillons sont proches des valeurs trouvées dans la littérature pour les systèmes PPS / fibres de verre : Cabrera *et al* [25] ont obtenu des taux de reprise en eau de 0.15 à 0.22 %_{masse} après un traitement hygrothermique prolongé. Costa *et al* [35] ont relevé un taux de reprise en eau plus important sur leurs échantillons avec une valeur de 0.7 %_{masse}. Il faut souligner que la valeur la plus importante d'absorption d'eau est obtenue avec la référence CR1-IS74 (**cf. tableau 3.13**). Cette valeur peut renforcer l'hypothèse selon laquelle le taux de porosité de cette référence est bien supérieur à celui déterminé dans le chapitre 2.

Les contraintes de cisaillement interlaminaire de l'ensemble des échantillons diminuent avec le cycle de vieillissement hygrothermique. La diminution observée des propriétés est située entre 19 et 29 % pour les références C1-IS59, C2-IS59, C1-IS74 et C2-IS74. Seule la référence CR1-IS74 présente une dégradation plus marquée avec une diminution de l'ILSS

établie à 43 %. Comme à l'échelle micromécanique, le système PPS / BIS74 présente des valeurs supérieures à celles des systèmes PPS / BIS59 mais la dégradation hygrothermique affecte de manière équivalente les deux interfaces / interphases créées.

2.2.2 Discussion des résultats

La diminution de l'adhérence liée aux vieillissements hygrothermiques a déjà été observée par Cabrera *et al* [25]. Ces auteurs ont mis en œuvre des composites PPS / FV par thermocompression puis étudié l'influence du vieillissement hygrothermique sur les propriétés mécaniques. Il est intéressant de noter que les conditions de vieillissement sont proches de celles utilisées dans cette étude puisqu'une température de 80 °C et un taux d'humidité relatif HR = 90 % ont été appliqués. Les mesures de contrainte de cisaillement par traction hors axes sur leurs composites PPS / FV ont souligné une diminution importante des propriétés d'adhérence. À l'état non vieilli, la contrainte de cisaillement évaluée à 50 MPa chute de 40 % pour atteindre 32 MPa après vieillissement. Il faut préciser dans notre cas que contrairement à cette étude, le taux d'absorption n'a pas nécessairement atteint de palier puisque nous avons arbitrairement fixé une durée de 7 jours pour dégrader les interfaces / interphases. Le traitement est donc moins sévère que celui proposé dans leurs travaux.

2.3 Conclusion sur les travaux de vieillissement

Aucune étude discutant de l'influence de la qualité des interfaces / interphases dans les systèmes PPS / FB ou PPS / FV n'a été trouvée dans la littérature. En revanche, en tenant compte des travaux menés sur les systèmes PPS / CF dans la partie précédente, il apparaît logique que la dégradation se déroule de manière équivalente entre les systèmes PPS / BIS59 et PPS / BIS74. Il pourrait être intéressant pour ce système de réaliser des mesures par DMA pour comparer la mobilité des chaînes polymère après vieillissement.

3 Conclusion du système composite PPS / fibres de basalte

Dans cette partie, l'**adhérence fibre / matrice** obtenue dans les systèmes PPS / fibre de basalte a été évaluée à deux échelles : à l'**échelle micro** à l'aide des tests de pull-out et à l'**échelle macro** à l'aide des essais de flexion 3 points entre appuis rapprochés, d'analyses mécaniques dynamiques et de fractures à froid. Ces essais sont concordants et permettent d'établir des conclusions appuyées.

Contrairement aux systèmes PPS / fibres de carbone, il apparaît que dans le cas des systèmes **PPS / fibres de basalte** l'utilisation d'un **ensimage** soit nécessaire pour obtenir une bonne adhérence avec le PPS. La surface des fibres désensimées thermiquement ne permet pas de créer des interactions suffisantes avec le polymère pour obtenir une adhérence convenable. En revanche, l'application de l'**ensimage IS74** permet d'améliorer cette **interaction fibre / matrice**. Les composites réalisés avec l'ensimage IS74 proposent à la fois les valeurs d'IFSS et d'ILSS les plus importantes, mais également des faciès de rupture caractéristiques d'une rupture plastique en cisaillement. À l'opposé, les systèmes obtenus avec l'ensimage IS59 permettent d'atteindre des valeurs intermédiaires d'IFSS et d'ILSS et les faciès de rupture à froid laissent entrevoir une décohésion entre les fibres et la matrice. Les mesures par **analyse mécanique dynamique** ont souligné des comportements mécaniques différents selon l'ensimage utilisé : le palier du module de conservation reste constant en fonction de la température pour l'IS74 alors que l'on note une diminution avec l'ensimage IS59. Par ailleurs, les valeurs de $\tan(\delta)$, caractéristique de la mobilité des chaînes sont sensiblement inférieures pour les composites réalisés avec les fibres BIS74. L'interphase créée est donc plus rigide. Il est possible de supposer que la plus forte réactivité de l'ensimage IS74 contribue à l'augmentation des interactions fibres / matrice.

Après avoir appliqué des cycles de vieillissement hygrothermique sur les deux systèmes d'ensimages, les mesures d'adhérences aux échelles micro et composites n'ont pas permis d'établir de mécanisme de dégradation différents. En effet, la diminution des IFSS et ILSS des deux systèmes semblent assez similaires et l'ensimage IS74 ne présente pas de résistance supérieure face aux conditions sévères appliquées. Toutefois, cet ensimage permet d'atteindre après vieillissement des propriétés interfaciales équivalentes à celles mesurées avant vieillissement pour l'ensimage IS59.

V Conclusion du chapitre

À la suite du chapitre 2, un certain nombre de questions restaient en suspens, à savoir quelle était la **contribution des interfaces / interphases** sur les différences de propriétés mécaniques mesurées sur les pièces composites. Est-il nécessaire d'appliquer un ensimage pour promouvoir l'adhérence des fibres avec le PPS ? Quels sont les systèmes les plus pertinents ?

Dans le cas des composites **PPS / fibres de carbone**, le système qui présentait les meilleures propriétés mécaniques dans le chapitre 2 était le système CR-CFnE. Les mesures réalisées par flexion 3 points attribuaient une contrainte à rupture supérieure ainsi qu'un module de flexion plus élevé à cette référence. Cependant, les **taux de porosité** importants relevés sur les deux références ne permettaient pas de conclure de façon significative sur l'influence de la **nature des fibres**.

Les **analyses d'adhérence** à l'échelle micromécanique réalisés sur trois types de fibres ont montré l'intérêt de créer des fonctions polaires en surface. La fibre de carbone non traitée présentait des valeurs de contrainte de cisaillement interfaciales très faibles, synonyme de faibles interactions fibre / matrice. L'apport du traitement d'oxydation est indéniable puisqu'il permet d'améliorer sensiblement les IFSS. D'après les mesures réalisées à cette échelle, la présence de **l'ensimage époxy** n'est pas particulièrement pertinente puisqu'il n'y a pas d'amélioration mesurée. D'ailleurs, à l'échelle des composites, il semblerait que sa présence soit pénalisante puisque les **faciès de rupture à froid** ne mettent pas évidence de déformation plastique et les contraintes de cisaillement interlaminaire sont plus faibles. Ceci est confirmé par la littérature et plus particulièrement les travaux de Carnevale *et al* [24]. Les essais de vieillissement accélérés via l'utilisation de cycle hygrothermique n'ont cependant pas souligné de dégradation contenue pour les fibres CFnE bien que l'interface / interphase créée soit plus résistante.

Par ailleurs, l'influence des **cycles thermiques** utilisés sur les propriétés d'adhérence a été mise en évidence à l'échelle micro. L'intervention du **mécanisme de cristallisation** sur les valeurs obtenues est évidente mais des travaux restent à mener pour en comprendre les effets. Quelques hypothèses sont tout de mêmes proposées en concert avec les études rapportées dans la littérature. Quoi qu'il en soit, ces résultats signifient qu'il est important de bien contrôler l'effet des cycles de transformation sur la **microstructure** générée dans le cœur du polymère et à la surface des fibres. Des études de fabrication de pièces composites en utilisant des vitesses de refroidissement différentes pourraient être précieuses pour en savoir plus.

Enfin, l'utilisation de **fibres de carbone non ensimées** est pertinente pour la fabrication de mèches retordues mais pourrait être problématique pour la réalisation de mèches comélées par air. En effet, il est connu que l'ensimage permet de protéger la fibre lors des étapes de mise en œuvre, une dégradation plus importante peut être envisagée lors du procédé de comélagage pour cette référence. Cependant, les travaux réalisés sur le système PPS / fibres de basalte ont montré qu'il est nécessaire de trouver une formulation d'ensimage ne limitant pas l'ouverture des mèches au sein de la buse de comélagage. Les ensimages développés pour les matrices hautes températures sont peu nombreuses et quelques développements ont été menés sur les fibres de carbone à l'aide de PEI. Des travaux supplémentaires ont été réalisés à l'aide de ce type d'ensimage mais ne sont pas rapportées dans ce manuscrit. Une autre possibilité concernerait la méthode de comélagage à plat, qui pourrait être mise en place pour la réalisation des mèches comélées PPS / CF.

Dans le cas des composites **PPS / fibres de basalte**, nous avons identifié à l'aide des essais de flexion 3 points les systèmes PPS / BIS74 comme systèmes les plus résistants dans le chapitre 2. Cependant, nous avons mis en évidence que le **procédé de comélagage** pouvait engendrer une dégradation mécanique des fibres de basalte au sein des mèches via l'introduction de défaut sévères. Cette **dégradation** moins marquée observée pour les fibres où l'ensimage IS74 est appliqué pouvait en partie justifier les différences de propriétés mécaniques avec les autres références. Une étude de l'adhérence fibre / matrice était donc nécessaire. Dans ce chapitre, nous avons validé la **meilleure adhérence** entre les fibres de basalte BIS74 et la matrice PPS. Les essais réalisés aux échelles micro et macro s'accordent avec des valeurs d'IFSS et d'ILSS plus importantes que celle obtenues avec les fibres BIS59. Les observations des faciès de rupture à froid renforcent ces conclusions.

Les mécanismes améliorant l'adhérence sont difficiles à établir car les formulations des ensimages utilisés dans ces travaux ne sont pas véritablement connues. Cependant, des analyses physico-chimiques ont été établies dans le chapitre 2 et ont mis en évidence des différences de composition entre les deux ensimages. La polarité de l'IS74 étant plus importante, il est possible que cet ensimage interagisse de manière préférentielle avec la matrice. De plus, cet ensimage est développé pour des matrices thermodurcissables, ce qui signifie qu'un nombre supérieur de fonctions réactives peut être présent et soit amené à réagir avec les groupements réactifs présents en bouts de chaînes du PPS. Les études réalisées dans le chapitre 2 ont par ailleurs mis en évidence que la **dégradation du polymère** en milieu fondu et aéré était conséquente. Ceci pourrait donc modifier la capacité du polymère à développer ce type d'interactions polaires du fait de son oxydation. L'évaluation des systèmes PPS / fibre de basalte après vieillissement n'a pas suggéré de mécanismes de dégradation différents avec les ensimages appliqués. Ce résultat est similaire aux systèmes réalisés avec

les fibres de carbone où la dégradation est équivalente quelle que soit la résistance interfaciale avant vieillissement car les abattements mesurés sont de même ampleur.

L'influence des **cycles thermiques** sur les propriétés d'adhérence a été mise en évidence à l'échelle micro. Elle semble différente de celle observée sur les systèmes PPS / CF puisque les contraintes de cisaillement mesurées avec les deux fibres de basalte sont équivalentes pour les matrices trempées (G0320_T) et cristallines (G0320J_C). Nous avons établi l'hypothèse que les interactions entre la surface des fibres de basalte et le polymère pouvaient s'établir plus rapidement. De ce fait, les refroidissements rapides utilisés lors de la trempe n'avaient que peu d'effet sur les IFSS mesurés. En revanche, la hausse des propriétés interfaciales mesurée pour la matrice G0320_C pourrait être attribuée à un mécanisme de nucléation préférentielle à la surface des fibres de renfort, générant ainsi une zone transcristalline. Comme dans le cas des composites PPS / CF, ces résultats signifient qu'il est important de bien contrôler l'effet des cycles de transformation sur la **microstructure** générée dans le cœur du polymère et à la surface des fibres.

À la suite de ces travaux, nous sommes donc en capacité d'établir des conclusions concernant le développement d'un ensimage spécifique aux mèches coméleées pour la fabrication de composites. Nous avons vu que l'ensimage intervient de deux manières sur les propriétés mécaniques des composites :

- Le procédé de comélage par air est en mesure de **dégrader les propriétés mécaniques** des fibres. Nous avons montré que ceci est en partie conditionné par la formulation d'ensimage appliquée en amont sur les fibres de renfort. La quantité d'ensimage utilisée ne doit pas être trop importante pour que les mèches puissent s'ouvrir convenablement au travers de la buse d'entremêlement. L'**homogénéité** de la répartition des fibres dans le composite final et une partie des propriétés mécaniques en dépendent.
- D'autre part, l'ensimage déposé est garant de **l'interaction fibre / matrice** dans les systèmes PPS / fibres de basalte. Ceci est clairement mis en évidence via les faibles valeurs de contraintes de cisaillement interfaciales obtenues lors de l'utilisation de fibres de basalte désensimées thermiquement. Il est donc indispensable de réaliser des essais d'adhérence pour évaluer les meilleurs traitements de surface.

Dans cette étude, l'ensimage IS74 semble être un bon candidat pour la réalisation de composites à partir de mèches coméleées. Nous avons vu au sein de ce chapitre que les propriétés physico-chimiques de la surface des fibres jouaient un rôle très important sur l'adhérence mesurée. Dans le prochain chapitre, nous essaierons d'optimiser les interfaces / interphases en modifiant la matrice PPS.

VI Références

- [1] S. Meretz, W. Auersch, C. Marotzke, and E. Schulz, "Investigation of morphology-dependent fracture behaviour with the single-fibre pull-out test," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 48, pp. 285–290, 1993.
- [2] L. Gonon, "Optimisation des propriétés mécaniques d'un composite PPS/ fibre de verre par modification des caractéristiques de la zone interfaciale. Relation structure/propriété," Université Claude Bernard Lyon 1, 1994.
- [3] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, and T. Amano, "Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, no. 5, pp. 1077–1091, May 1972.
- [4] J. F. Gérard, P. Perret, and B. Chabert, "Study of Carbon/Epoxy Interface (or Interphase): Effect of Surface Treatment of Carbon Fibers on the Dynamic Mechanical Behavior of Carbon/Epoxy Unidirectional Composites," in *Controlled Interphases in Composite Materials*, 1990, pp. 449–456.
- [5] I. Giraud, "Elaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables: Influence sur le comportement mécanique des composites PEEK / Fibres de carbone," Université Toulouse III, 2011.
- [6] CEN, "EN ISO 14130 : Fiber-reinforced plastic composites Determination of interlaminar shear strength," *Int. Stand.*, no. 1108, 1997.
- [7] M. J. Pitkethly *et al.*, "A round-robin programme on interfacial test methods," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 1–4, pp. 205–214, 1993.
- [8] B. Wade, A. S. Abhiraman, S. Wharry, and D. Sutherlin, "High-temperature, high-resolution nuclear magnetic resonance of poly (p-phenylene sulfide)," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 28, no. 8, pp. 1233–1249, 1990.
- [9] A. P. Gies, J. F. Geibel, and D. M. Hercules, "MALDI-TOF MS study of poly(p-phenylene sulfide)," *Macromolecules*, vol. 43, no. 2, pp. 943–951, 2010.
- [10] N. Ogata *et al.*, "Evaluation of interfacial properties between carbon fibres and semicrystalline thermoplastic matrices in single-fibre composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 18, pp. 5108–5112, 1992.
- [11] M. Nardin, E. M. Asloun, and J. Schultz, "Acid–base interactions at carbon fibre/PEEK interfaces," *Surf. Interface Anal.*, vol. 17, no. 7, pp. 485–488, 1991.
- [12] M. Nardin and J. Schultz, "Relationship between fibre-matrix adhesion and the interfacial shear strength in polymer-based composites," *Compos. Interfaces*, vol. 1, no. 2, pp. 177–192, 1993.
- [13] B. Yu, S. Fu, Z. Wu, H. Bai, N. Ning, and Q. Fu, "Molecular dynamics simulations of orientation induced interfacial enhancement between single walled carbon nanotube and aromatic polymers chains," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 73, pp. 155–165, 2015.
- [14] L. Ye, T. Scheuring, and K. Friedrich, "Matrix morphology and fibre pull-out strength of T700/PPS and T700/PET thermoplastic composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 4761–4769, 1995.
- [15] D. Trudel-Boucher, A. L. Esquirol, and M. N. Bureau, "Influence of cooling rates on microstructure and mechanical performance of continuous fiber reinforced PPS composites," *Int. SAMPE Tech. Conf.*, 2012.
- [16] Y. C. Lee and R. S. Porter, "Crystallization of Polyetheretherketone (PEEK) in Carbon Fiber Composites," 1985.
- [17] E. Schulz, G. Kalinka, and W. Auersch, "Effect of transcrystallization in carbon fiber reinforced poly(p-phenylene sulfide) composites on the interfacial shear strength investigated with the single fiber pull-out test," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 35, no. 3, pp. 527–546, 1996.
- [18] A. Beehag and L. Ye, "Fibre matrix adhesion in thermoplastic composites Is transcrystallinity a key ?," *Composites Processing and Microstructure*. pp. 723–730, 1997.

- [19] T. Ramanathan, “thesis,” Anna university, 2001.
- [20] N. L. Batista, P. Olivier, G. Bernhart, M. C. Rezende, and E. C. Botelho, “Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates,” *Mater. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 195–201, 2016.
- [21] D. Blond, B. Vieille, M. Gomina, and L. Taleb, “Correlation between physical properties, microstructure and thermo-mechanical behavior of PPS-based composites processed by stamping,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 33, no. 17, pp. 1656–1668, 2014.
- [22] S.-L. Gao and J.-K. Kim, “Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 31, pp. 517–530, 2000.
- [23] S. Meretz, H. Nowak, A. Hampe, G. Hinrichsen, K. Schumacher, and R. Sernow, “Investigations of interfacial shear strength between reinforcing fibres and polymer matrix with the single fibre pull-out test,” *Interfacial Phenom. Compos. Mater.*, p. pp 72, 1991.
- [24] P. Carnevale, “Fibre-matrix thermoplastic composites. A meso-level approach,” Technische Universiteit Delft, 2014.
- [25] E. S. Cabrera, “Hygrothermal Effects on Fiber Reinforced Polyphenylene Sulphide Composites,” TU Delft, 2011.
- [26] L. Gonon, A. Momtaz, D. Van Hoyweghen, B. Chabert, J. F. Gérard, and R. Gaertner, “Physico-Chemical and micromechanical analysis of the interface in a poly(phenylene sulfide)/glass fiber composite—a microbond study,” *Polym. Compos.*, vol. 17, no. 2, pp. 265–274, 1996.
- [27] L. Gonon, B. Chabert, A. Bernard, D. Van Hoyweghen, and J. F. Gerard, “New coupling agents as adhesion promoters at the poly(phenylene sulfide)/glass interface-studies with micro and macro composites,” *J. Adhes.*, vol. 61, no. 1–4, pp. 271–292, 1997.
- [28] E. Mäder and E. Pisanova, “Interfacial design in fiber reinforced polymers,” *Macromol. Symp.*, vol. 163, no. 1, pp. 189–212, Jan. 2001.
- [29] G. P. Desio and L. Rebenfeld, “Crystallization of fiber-reinforced poly(phenylene sulfide) composites. I. Experimental studies of crystallization rates and morphology,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 44, no. 11, pp. 1989–2001, 1992.
- [30] C. Auer, G. Kalinka, T. Krause, and G. Hinrichsen, “Crystallization kinetics of pure and fiber-reinforced poly(phenylene sulfide),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 51, no. 3, pp. 407–413, 1994.
- [31] R. Zhang *et al.*, “Isothermal crystallization of pure and glass fiber reinforced poly(phenylene sulfide) composites,” *Polym. Compos.*, vol. 30, no. 4, pp. 460–466, Apr. 2009.
- [32] J. Chauchard, B. Chabert, P. Jeanne, and G. Nemoz, “Interface solide-solide « mise en évidence par études viscoélastiques du rôle des agents interfaciaux dans un composite verre-epoxyde »,” *J. Chim. Phys.*, vol. 84, pp. 239–242, May 1987.
- [33] J. Cinquin, B. Chabert, J. Chauchard, E. Morel, and J. P. Trotignon, “Characterization of a thermoplastic (polyamide 66) reinforced with unidirectional glass fibres. Matrix additives and fibres surface treatment influence on the mechanical and viscoelastic properties,” *Composites*, vol. 21, no. 2, pp. 141–147, 1990.
- [34] S. Gao and J. Kim, “Crystallinity and Interphase Properties of Carbon Fibre/PEEK Matrix Composites,” *12th Int. Conf. Compos. Mater.*, 1999.
- [35] A. P. Costa, E. C. Botelho, and L. C. Pardini, “Influence of environmental conditioning on the shear behavior of poly(phenylene sulfide)/glass fiber composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 118, no. 1, pp. 180–187, Oct. 2010.

Chapitre 4 – Optimisation des interactions fibre-matrice

I	<u>INTRODUCTION</u>	<u>275</u>
II	<u>FONCTIONNALISATION DE LA MATRICE POLYMÈRE</u>	<u>276</u>
1	ÉTAT DE L'ART	276
2	UN AGENT DE COUPLAGE : LE PE-EMA-GMA	277
3	AMÉLIORATION DE L'INTERFACE / INTERPHASE PAR L'UTILISATION DE MÉLANGES POLYMÈRE	278
	3.1 MISE EN ŒUVRE DES MÉLANGES	278
	3.2 MORPHOLOGIE DES MÉLANGES POLYMÈRE	279
	3.3 ENERGIE DE SURFACE DES MÉLANGES PPS / PE-EMA-GMA	280
	3.4 PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES MÉLANGES POLYMÈRE	281
	3.4.1 Impact de l'agent de couplage sur la cristallinité du PPS.....	281
	3.4.2 Stabilité thermique des mélanges	283
	3.5 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES MÉLANGES POLYMÈRE.....	284
	3.6 CONCLUSION	286
4	MESURE DE L'ADHÉRENCE À L'ÉCHELLE MICROMÉCANIQUE.....	287
	4.1 SYSTÈMES PPS / FIBRES DE CARBONE	287
	4.1.1 Évaluation de l'IFSS par pull-out	287
	4.1.2 Conclusion	291
	4.2 SYSTÈMES PPS / FIBRES DE BASALTE	292
	4.2.1 Évaluation de l'IFSS par pull-out	292
	4.2.2 Conclusion	295
5	CONCLUSION SUR LES MÉLANGES PPS / PE-EMA-GMA	296
III	<u>INTRODUCTION D'UN AGENT DE COUPLAGE DE TYPE LIQUIDE IONIQUE ...</u>	<u>297</u>
1	REVUE DE LA LITTÉRATURE	297
	1.1 LES LIQUIDES IONIQUES	297
	1.2 INTÉRÊT DES LIQUIDES IONIQUES POUR LES MATÉRIAUX.....	297
	1.2.1 Propriétés mécaniques.....	298
	1.2.2 Stabilité thermique	298
	1.2.3 Conductivité ionique.....	298
	1.2.4 Agents de compatibilisation.....	299
2	RÉFÉRENCES DISPONIBLES	300

2.1	STABILITÉ THERMIQUE	301
3	MÉLANGES POLYMÈRE / SELS IMIDAZOLIUM	303
3.1	MISE EN ŒUVRE DES MÉLANGES PPS / IMIDAZOLIUM	303
3.2	MORPHOLOGIE DES ÉCHANTILLONS	303
3.3	ÉNERGIES DE SURFACE DES MÉLANGES PPS / IMIDAZOLIUM	305
3.4	PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES MÉLANGES	305
3.4.1	Analyse calorimétrique différentielle	305
3.4.2	Stabilité thermique des mélanges PPS / Imidazolium	307
3.5	PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES MATRICES PPS / IMIDAZOLIUM	307
3.6	CONCLUSION	308
4	MESURE DE L'ADHÉRENCE À L'ÉCHELLE MICROMÉCANIQUE	310
4.1	SYSTÈME PPS / FIBRES DE CARBONE	310
4.1.1	Évaluation de l'IFSS par pull-out	310
4.1.2	Résultats des essais de microgouttes	314
4.1.3	Conclusion	318
4.2	SYSTÈME PPS / FIBRES DE BASALTE	319
4.2.1	Résultats des essais de pull-out	319
4.2.2	Conclusion	322
5	CONCLUSION SUR LES MÉLANGES PPS / IMIDAZOLIUM	323
<u>IV</u>	<u>CONCLUSION DU CHAPITRE</u>	<u>324</u>
<u>V</u>	<u>RÉFÉRENCES</u>	<u>326</u>

I Introduction

Les systèmes PPS / fibres de basalte et PPS / fibres de carbone ont été étudiés dans les chapitres précédents. Les propriétés de ces systèmes ont été balayées depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle macroscopique. Les études réalisées ont permis de souligner l'influence particulière du procédé de comelage et des traitements de surface des fibres de renfort sur les propriétés mécaniques finales des matériaux composites. Les systèmes les plus favorables ont ainsi pu être sélectionnés pour le développement de pièces composites dans le cadre du projet NHYCCO.

Nous avons vu que les interfaces / interphases développées dans ces systèmes pouvaient être optimisées par la contribution des fibres et plus spécifiquement leurs chimies de surfaces mais également par les mécanismes de cristallisation du polymère favorisant ou non l'établissement des interactions fibre-matrice. Afin de promouvoir ces interactions, plusieurs voies peuvent être envisagées. L'optimisation des ensimages présents sur les fibres de carbone et les fibres de basalte peut rendre plus compatibles les fibres avec la matrice PPS. Cette stratégie n'a pas été explorée car le chapitre précédent montre que les interactions développées sur les meilleurs systèmes (fibre / matrice) ont une portée significative sur les propriétés interfaciales à la fois à l'échelle micrométrique et macroscopique. Ainsi, le traitement d'oxydation de surface des fibres de carbone et le dépôt de l'ensimage IS74 sont efficaces pour l'amélioration de la résistance interfaciale. De plus, l'obtention de fibres ensimées à façon pour la réalisation de mèches comelées n'était pas envisageable compte tenu des équipements à disposition.

Une solution alternative consiste à utiliser les fibres de renfort industrielles présentant les résultats les plus prometteurs pour les systèmes fibre / matrice étudiés et à modifier directement la matrice polymère pour lui apporter une réactivité supérieure à travers l'ajout de groupements réactifs afin de renforcer les interfaces / interphases. Ce type de travaux a déjà été rapporté dans la littérature par plusieurs auteurs [1], [2], [3], [4], [5]. Dans le cadre du projet NHYCCO et à travers la présence de l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH), nous avons la capacité de mettre en œuvre des fibres polymères formulées afin d'optimiser les interfaces / interphases des composites obtenus.

Ainsi, deux voies seront explorées dans ce chapitre pour améliorer les propriétés interfaciales au sein des composites PPS / fibres de carbone et PPS / fibres de basalte : *i)* la voie mélange de polymères et *ii)* l'ajout d'un additif ionique dans la matrice PPS.

II Fonctionnalisation de la matrice polymère

1 État de l'art

La littérature rapporte quelques études où l'adhésion fibre / matrice a pu être améliorée en fonctionnalisant la matrice par incorporation d'un second polymère qui joue le rôle d'agent de couplage dans la matrice. Ce polymère réactif est en capacité de développer davantage d'interactions chimiques avec la surface des fibres de renfort. Ceci est illustré dans les travaux de Rijdsdijk *et al* [4]. Les auteurs améliorent de manière significative les propriétés en flexion de composites polypropylène (PP) / fibres de verre en introduisant 10 %_{masse} de polypropylène greffé anhydride maléique (**PPgMAH**) au sein de leur matrice PP. La contrainte de flexion dans le sens longitudinal passe de 774 à 1037 MPa grâce à l'ajout de cet agent de couplage par rapport à la référence non compatibilisée. Larivière *et al* [5] ont aussi travaillé sur ce système. Dans leurs travaux, l'addition de 2 %_{masse} de PPgMAH dans la matrice PP permet d'augmenter de 7 % le module d'Young et de 16 % la résistance en traction transverse de composites PP / fibres de verre unidirectionnels par rapport à la matrice PP vierge. Dans ces essais, les fibres de verre possédaient un ensimage également composé de PPgMAH. Le schéma du renforcement de l'interface / interphase est représenté sur la **figure 4.1**

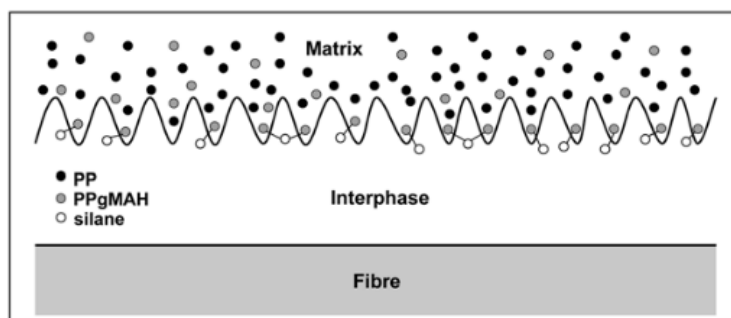


Figure 4.1 Renforcement de l'interphase par introduction d'un agent de couplage polymère PPgMAH [5]

Cette stratégie a également été abordée avec des fibres de renfort autre que les fibres de verre. Dans les travaux de Botev *et al* [6], l'addition de 5, 10 et 20 %_{masse} de polypropylène greffé anhydride maléique au sein de la matrice PP permet ainsi d'augmenter la contrainte à rupture en traction des composites PP / fibres de basalte de 10, 15 et 31 %, respectivement. Les travaux réalisés par Savas *et al* [7] sur les systèmes PE / fibres de carbone ont mis en évidence une amélioration très importante des propriétés mécaniques de ces composites par l'introduction de différents agents de couplage. Le système le plus intéressant décrit dans leurs travaux est constitué d'une matrice polyéthylène dans laquelle est introduite 3 %_{masse} de polyéthylène greffé anhydride maléique. Pour ce système, les auteurs relèvent une amélioration de 50 % et 60 % des contraintes à rupture en traction et en flexion de leurs composites. Les mélanges polymères semblent alors constituer un levier efficace pour améliorer l'adhésion fibre / matrice. Mais il est difficile d'appliquer cette stratégie au polysulfure

de phénylène. En effet, l'étude bibliographique réalisée sur les mélanges à base de PPS a mis en avant sa mauvaise compatibilité avec les autres polymères. Les mélanges obtenus sont hétérogènes et constitués de phases discontinues des polymères ajoutés en faibles quantités. Pour ces raisons, d'autres auteurs ont privilégié la fonctionnalisation du PPS par synthèse directe [1] [2] [3] ou post modification en voie solvant [8]. Bien que la voie synthèse soit très intéressante, elle n'est pas facilement transposable à l'échelle industrielle. Néanmoins, nous avons identifié dans la littérature plusieurs systèmes qui pourraient susciter un intérêt dans le cadre de ces travaux. En effet, Oyama *et al* [9] ont montré que des mélanges PPS / polyoléfines réactifs pouvaient être une voie prometteuse pour l'amélioration de l'adhésion fibre / matrice.

Dans leur étude, l'incorporation de poly(éthylène-co-méthylacrylate-co-glycidyl méthacrylate) (**PE-EMA-GMA**) ou de poly(éthylène-co-glycidyl méthacrylate) greffé poly(méthyl méthacrylate) (**PE-EGMA-g-PMMA**) dans la matrice PPS permet d'améliorer de manière significative la résistance aux chocs du PPS qui peut atteindre jusqu'à 300 kJ.m² pour le mélange 80 / 20 %_{masse} de PPS / PE-EMA-GMA contre 89 kJ.m² pour le PPS seul. Les auteurs ont attribué cette amélioration au couplage réalisé entre les fins de chaînes PPS et les polyoléfines réactives. La création de copolymères à l'interface permet ainsi d'apporter un transfert de charge efficace lors des sollicitations mécaniques. Les auteurs apportent la preuve que ces réactions de couplage ont bien lieu car le mélange PPS / polyéthylène réalisé propose une résistance aux chocs très largement inférieure et un diamètre de phase discontinue important à comparer aux polyéthylènes fonctionnels (**cf. figure 1.16**). Pour ces raisons, il semble intéressant d'étudier plus en détail ce type de mélanges en vue d'améliorer les propriétés interfaciales des composites de cette étude. Pour ces différentes raisons, nous avons sélectionné le PE-EMA-GMA comme agent de couplage pour l'introduire dans le PPS car les mélanges obtenus avec ce polymère présentent de meilleures propriétés mécaniques combinées à une meilleure stabilité thermique selon les travaux de Oyama *et al* [9].

2 Un agent de couplage : Le PE-EMA-GMA

Le PE-EMA-GMA utilisé dans cette étude et acheté chez Sigma présente les caractéristiques suivantes (**cf. tableau 4.1**).

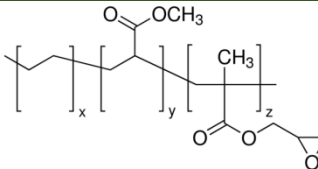
Référence	Fournisseur	% masse GMA	% masse EMA	Molécule
PE-EMA-GMA	Sigma Aldrich	22 – 28	7 – 9	

Tableau 4.1 Caractéristiques du poly(éthylène-co-méthylacrylate-co-glycidyl méthacrylate) d'après [10]

D'après les données obtenues par DSC (cf. **figure 4.2**), le PE-EMA-GMA possède une température de transition vitreuse située autour de -35 °C et présente deux températures de fusion à 53 et 71 °C ainsi qu'une température de cristallisation (T_c) de l'ordre de 46 °C .

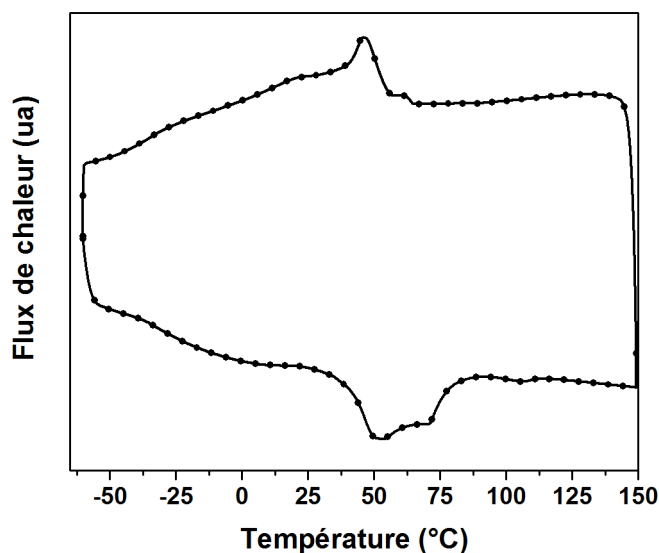


Figure 4.2 Mesure DSC réalisées sur le PE-EMA-GMA ($10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2)

3 Amélioration de l'interface / interphase par l'utilisation de mélanges polymère

3.1 Mise en œuvre des mélanges

Les mélanges polymères PPS / PE-EMA-GMA ont été mis en œuvre à l'aide d'une micro-extrudeuse DSM au laboratoire (2 min, 310 °C , N_2 , $100\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$). Des quantités comprises entre 5 et 20 %_{masse} de cet agent de couplage (AC), c'est-à-dire le PE-EMA-GMA ont été incorporées dans la matrice PPS. Les références obtenues ont été mises en œuvre sous deux formes : des joncs d'extrusion et des éprouvettes de traction. La nomenclature utilisée est indiquée dans le **tableau 4.2**.

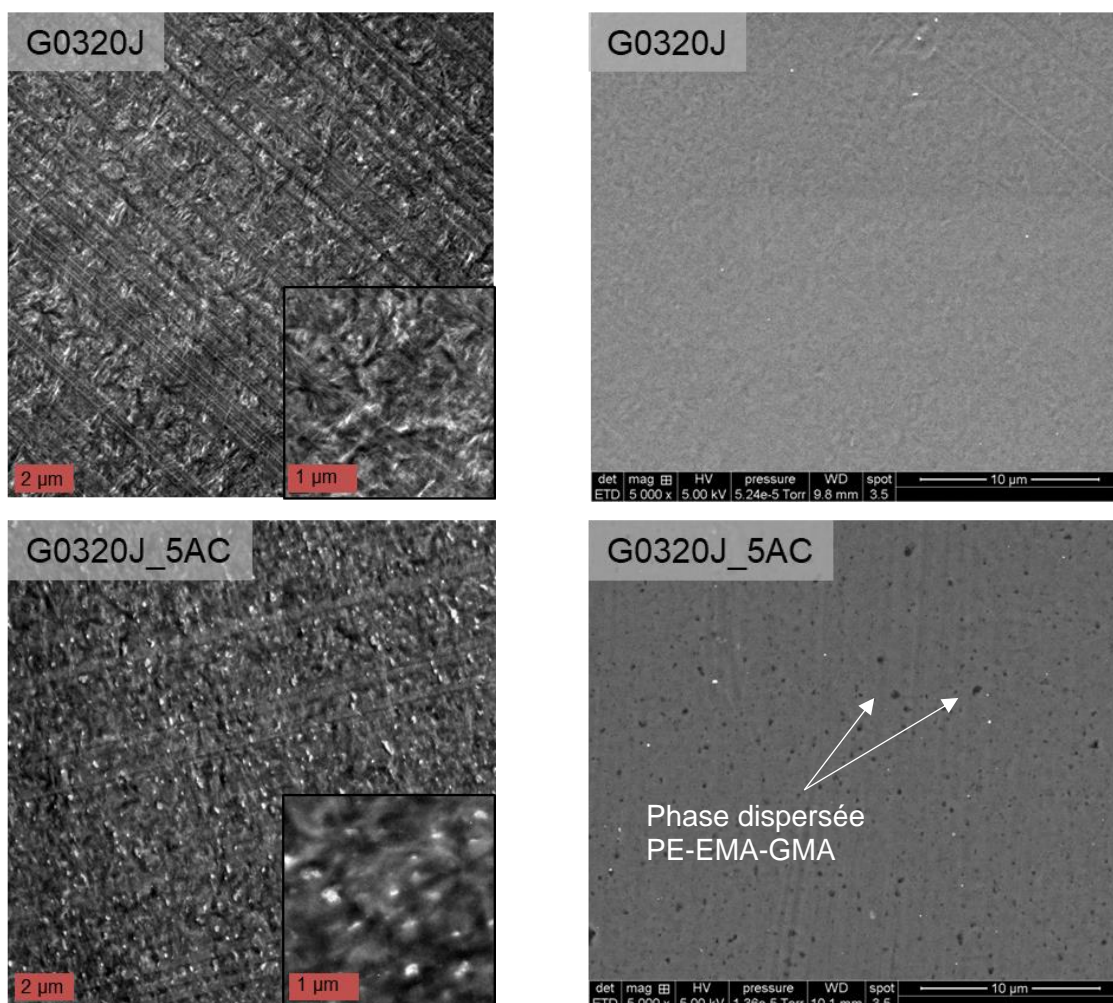
Référence	PPS (% _{masse})	Agent de couplage (% _{masse})
G0320J	100	0
G0320J_5AC	95	5
G0320J_10AC	90	10
G0320J_20AC	80	20

Tableau 4.2 Nomenclature des mélanges PPS / PE-EMA-GMA réalisés

3.2 Morphologie des mélanges polymère

La morphologie des mélanges réalisés a été observée par microscopie électronique en transmission et microscopie électronique à balayage. Il est important de préciser que seuls les mélanges polymères évalués pour les mesures d'adhérence de la partie 4 sont présentés car les observations sont réalisées à partir d'échantillons de pull-out. Le mélange G0320J_20AC n'est donc pas présenté ici.

Les clichés MET et MEB présentés sur la **figure 4.3** donnent des informations claires des morphologies obtenues. L'introduction de l'agent de couplage dans la matrice PPS génère des systèmes hétérogènes avec une phase continue de PPS et une phase discontinue minoritaire, le PE-EMA-GMA. La dispersion de cette phase est homogène et est constituée de nodules de faible taille. La taille moyenne des domaines de PE-EMA-GMA est inférieure au micron (des mesures précises n'ont pas pu être réalisées sur les images). Il s'agit d'un résultat comparable à celui observé par Oyama *et al* [9]. Cette excellente dispersion est encourageante pour l'amélioration des interactions fibre-matrice car elle devrait permettre de générer un contact intime entre les fibres de renfort et les fonctions réactives du PE-EMA-GMA réactif.



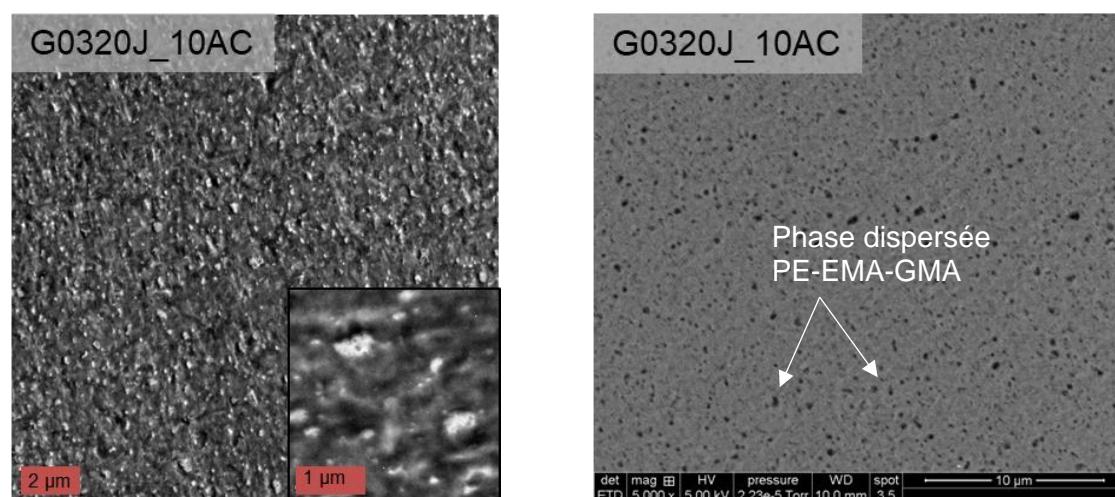


Figure 4.3 Clichés TEM (à gauche) et MEB (à droite) de la matrice PPS et des mélanges polymères réalisés

3.3 Energie de surface des mélanges PPS / PE-EMA-GMA

Des mesures d'énergies de surface ont été réalisées par la méthode de la goutte posée pour déterminer si l'incorporation de l'agent de couplage dans la matrice polymère pouvait modifier sensiblement sa mouillabilité. La détermination des angles de contact est réalisée au moyen d'un appareil OCA15 (Dataphysics). Les solvants utilisés sont l'eau et le diiodométhane, leurs tensions de surface respectives sont données dans le **tableau 2.26**. À partir des angles de contacts obtenus entre les surfaces polymère et les deux liquides sondes, il est possible de déterminer les énergies de surface à partir de la **relation (1.17)**, elles sont indiquées dans le **tableau 4.3**.

Les résultats obtenus indiquent une légère diminution de l'énergie de surface totale des mélanges liée à l'introduction de PE-EMA-GMA. L'énergie de surface des trois références compatibilisées est inférieure à 46.7 mN^{-1} , valeur obtenue pour le PPS seul et cette diminution se traduit majoritairement par la réduction de la composante dispersive des mélanges.

Référence	θ (°) Eau	θ (°) Diiodométhane	γ ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	γ_d ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	γ_{nd} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
G0320J	78.8 ± 4.3	31.5 ± 3.1	46.7 ± 0.4	43.6 ± 1.4	3.1 ± 1.4
G0320J_5AC	78.6 ± 5.0	34.2 ± 2.8	45.8 ± 0.8	42.4 ± 1.3	3.4 ± 1.6
G0320J_10AC	80.3 ± 5.4	40.1 ± 7.5	43.0 ± 1.0	39.6 ± 4.0	3.4 ± 2.0
G0320J_20AC	79.7 ± 3.5	35.2 ± 4.1	45.1 ± 0.4	41.9 ± 2.0	3.2 ± 1.3
PE-EMA-GMA*	77*	-	34.3	26	8.3

* d'après la référence [11]

Tableau 4.3 Angles de contacts et énergies de surfaces obtenues pour les différentes références polymères

Ces résultats sont cohérents car l'agent de couplage polyoléfine PE-EMA-GMA présente une plus faible énergie de surface [11]. Sa composante dispersive est très inférieure à celle du PPS avec 26 mN.m^{-1} contre 43.6 mN.m^{-1} . Il était possible de s'attendre à une augmentation de la composante polaire des mélanges du fait de la composante polaire du PE-EMA-GMA supérieure à celle du PPS : 8.3 mN.m^{-1} contre 3.1 mN.m^{-1} , cependant les résultats obtenus ne traduisent pas de modifications de la composante non dispersive.

Finalement, l'incorporation de l'agent de couplage dans le PPS ne modifie que très légèrement les propriétés de surface du polymère. Ces surfaces sont plus hydrophobes et leur énergie de surface est peu diminuée. Globalement les énergies de surface sont très similaires et il semblerait que l'introduction de 5 à 20 % du copolymère ne semble pas affecter les propriétés de surface du PPS

3.4 Propriétés thermiques des mélanges polymère

3.4.1 Impact de l'agent de couplage sur la cristallinité du PPS

Des analyses DSC ont été effectuées sur l'ensemble des mélanges. L'objectif est d'évaluer si l'introduction du PE-EMA-GMA peut modifier ou inhiber la cristallisation du PPS. De nombreuses études ont rapporté une modification de la capacité du polymère à s'organiser lorsque d'autres polymères sont introduits par mélange (**cf.** Mélanges polymères à base de PPS). Les flux de chaleurs obtenus lors de la rampe en température et du refroidissement sont représentés sur la **figure 4.4**. Le traitement des données est reporté dans le **tableau 4.4** et le **tableau 4.5**.

D'après les résultats obtenus, il est possible de souligner que l'introduction de PE-EMA-GMA dans des proportions allant de 5 à 20 %_{masse} ne modifie pas de manière significative le mécanisme de cristallisation de la matrice PPS. Les températures de fusion de la phase continue sont de l'ordre de 280 °C et les températures de cristallisation sont d'environ 220 °C quelles que soient les proportions massiques d'agent de couplage introduites.

Référence	T_f	$X_{c,initial}$	T_c	$X_{c,final}$
G0320J	282 °C	54 %	221 °C	60 %
G0320J_AC5	281 °C	52 %	224 °C	59 %
G0320J_AC10	280 °C	49 %	224 °C	60 %
G0320J_AC20	279 °C	50 %	223 °C	55 %

Tableau 4.4 Propriétés thermiques de la phase continue PPS mesurées par DSC dans les mélanges PPS / PE-EMA-GMA (10 °C.min^{-1} , N_2)

Les taux de cristallinité de la phase continue mesurés pour les différentes références sont du même ordre de grandeur puisque l'on obtient des valeurs de taux de cristallinité d'environ

50 % lors de la chauffe puis 60 % lors du refroidissement (**cf. tableau 4.4**). Une légère diminution de la température de fusion est observée en fonction de la quantité d'agent de couplage introduite, respectivement 1, 2 et 3 °C pour les mélanges allant de 5 à 20 %_{masse} de PE-EMA-GMA. Cette tendance a également été observée dans les travaux de Cetin *et al* [12] qui voient la température de fusion abaissée de 2 °C sur leurs mélanges PPS / PE-EMA-GMA. Il est possible que cette diminution de la température de fusion soit liée aux interactions qui s'opèrent à l'interface des deux phases polymères

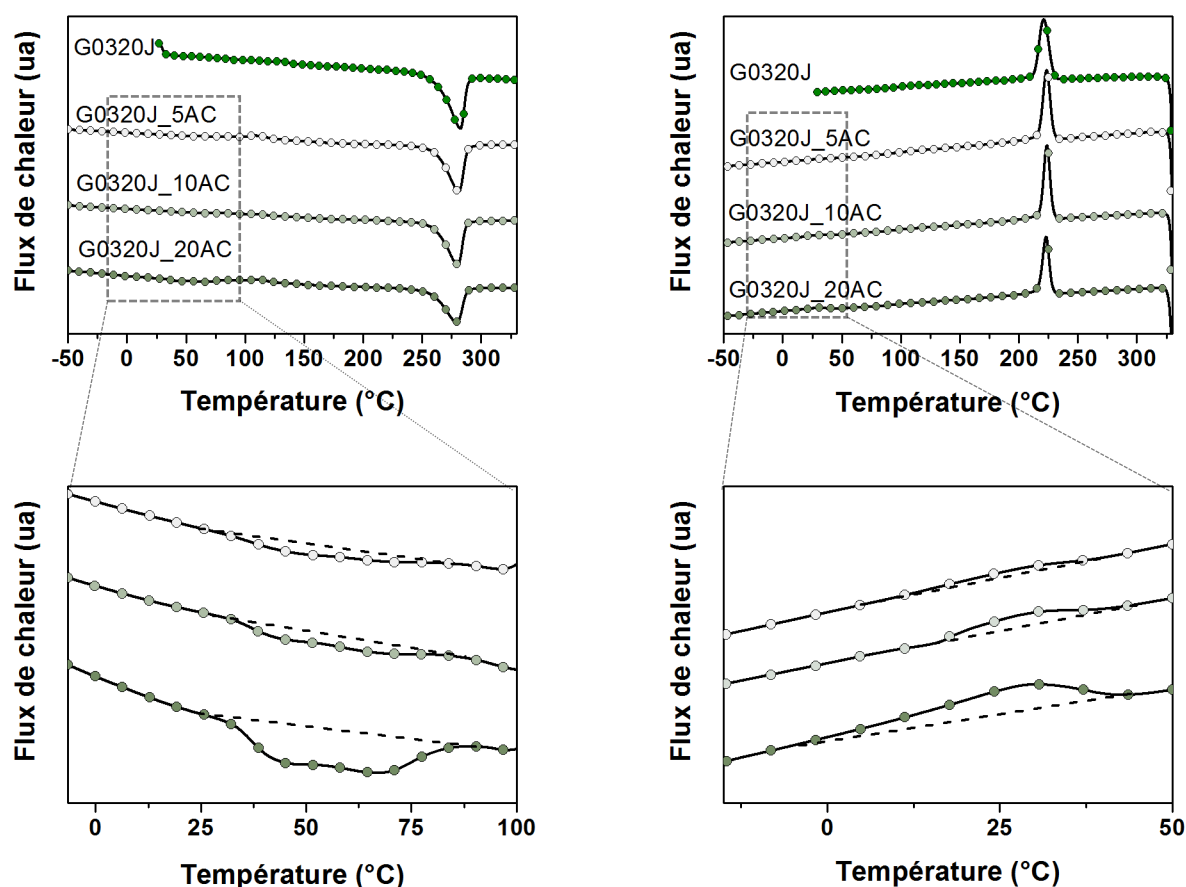


Figure 4.4 Mesures DSC réalisées sur les échantillons PPS et mélanges PPS/Agent de couplage (10 °C.min⁻¹, N₂)

Les zones d'intérêt permettant de vérifier la présence du PE-EMA-GMA dans les mélanges sont situées entre 25 et 100 °C, domaine de température dans lequel il est possible d'observer la fusion de la phase dispersée lors de la chauffe et le phénomène de cristallisation entre 50 °C et 0 °C lors du refroidissement. Ces deux signaux caractéristiques sont visibles sur la **figure 4.4**.

Les températures de fusion et de cristallisation de la phase dispersée sont inférieures à celles du PE-EMA-GMA vierge (**cf. tableau 4.5**). Cette diminution des températures caractéristiques de l'agent de couplage inséré dans les mélanges est nécessairement liée aux interactions qu'il développe avec la matrice PPS. Le mécanisme de couplage discuté par Oyama *et al* [9] peut en partie expliquer ce comportement. Les groupements réactifs présents sur les chaînes de

PE-EMA-GMA réagissent avec les groupements présents aux terminaisons des chaînes PPS [13] [14]. Ces réactions de couplage engendrent des copolymères limitant la mobilité des segments de PE-EMA-GMA et ainsi la cristallisation de l'agent de couplage.

Référence	T_{f1}	T_{f2}	$\Delta H_f (J.g^{-1})$	T_c	$\Delta H_c (J.g^{-1})$
G0320J_AC5	48 °C	69 °C	9	28 °C	12
G0320J_AC10	45 °C	66 °C	13	28 °C	9
G0320J_AC20	42 °C	64 °C	22	28 °C	13
PE-EMA-GMA	53 °C	71 °C	32	46 °C	25

Tableau 4.5 Propriétés thermiques de la phase discontinue PE-EMA-GMA mesurée par DSC dans les mélanges PPS / PE-EMA-GMA (10 °C.min⁻¹, N₂)

3.4.2 Stabilité thermique des mélanges

La stabilité thermique des mélanges a été évaluée par analyse thermogravimétrique sous air. Les courbes de perte de masse en fonction de la température sont représentées sur la **figure 4.5**. L'introduction de la polyoléfine fonctionnelle au sein de la matrice PPS modifie fortement sa stabilité thermique. Ceci est visible par la diminution graduelle de la température de dégradation à 5 % *masse*, qui passe de 558 °C pour le polymère vierge à 428 °C pour le mélange contenant 20 % *masse* de PE-EMA-GMA. Malgré une réduction significative de la stabilité thermique de la matrice, l'utilisation de ce type de mélange pour la réalisation de composites peut être tout de même envisagée.

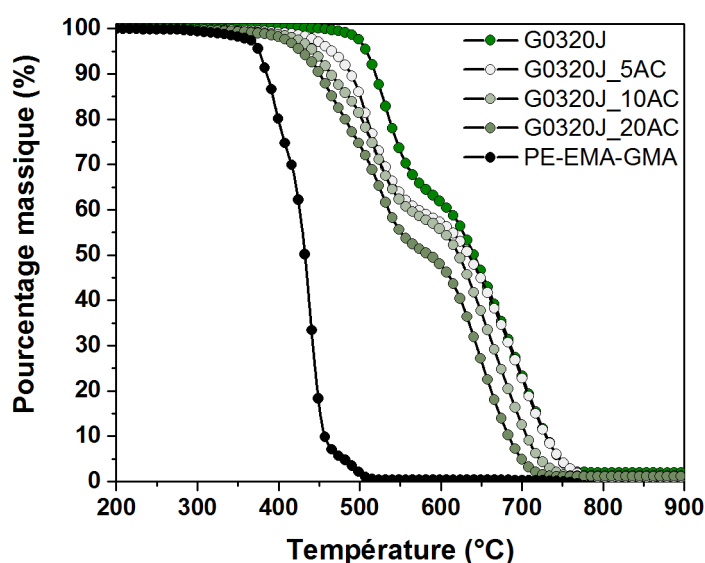


Figure 4.5 Stabilité thermique des mélanges PPS (10 °C.min⁻¹, Air)

Ces résultats sont en accord avec les travaux d'Oyama *et al* [9] puisque les auteurs ont également relevé des températures de début de dégradation des mélanges PPS / PE-EMA-GMA inférieure à celle de la matrice PPS (**cf. tableau 4.6**).

Référence	Température de dégradation à 5 % masse (°C) ^(a)	Température de dégradation à 5 % masse (°C) ^(b)
G0320J	508	463
G0320J_5AC	466	-
G0320J_10AC	444	428
G0320J_20AC	428	419
PE-EMA-GMA	376	271

Tableau 4.6 Stabilité thermique des mélanges PPS (a) Gaumont *et al*, (b) Oyama *et al* [9]

3.5 Propriétés mécaniques des mélanges polymère

Les propriétés mécaniques des mélanges polymère ont été évaluées à l'aide d'essais de traction. Les échantillons ont été réalisés par microextrusion puis injectés dans un moule permettant d'obtenir des éprouvettes haltères de dimension 5A selon la norme ISO 527-2. Les échantillons ont ensuite subi un recuit à 160 °C durant 1 h pour s'assurer d'une complète cristallisation. La machine de traction INSTRON utilisée pour cette étude est équipée d'une cellule de force de 10 kN. La vitesse de déplacement de la traverse est paramétrée à 2 mm.min⁻¹ et la mesure de déformation résultante est évaluée à l'aide d'un extensomètre vidéo. L'ensemble des résultats est présenté dans le **tableau 4.7** et les courbes de traction obtenues sont représentées sur la **figure 4.6**.

Référence	Module d'Young (GPa)	Contrainte seuil (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)	N
G0320J	3.66 ± 0.24	89.5 ± 0.9	68.3 ± 14.3	20.7 ± 10.5	9
G0320J_5AC	3.39 ± 0.19	77.1 ± 1.0	62.0 ± 4.4	20.2 ± 3.9	8
G0320J_10AC	2.92 ± 0.21	65.4 ± 4.1	57.7 ± 2.8	15.7 ± 8.6	7
G0320J_20AC	2.21 ± 0.24	52.7 ± 1.9	53.3 ± 13.4	53.4 ± 13.5	8

Tableau 4.7 Effet du taux massique de l'agent de couplage sur les propriétés mécaniques des mélanges PPS / PE-EMA-GMA réalisés

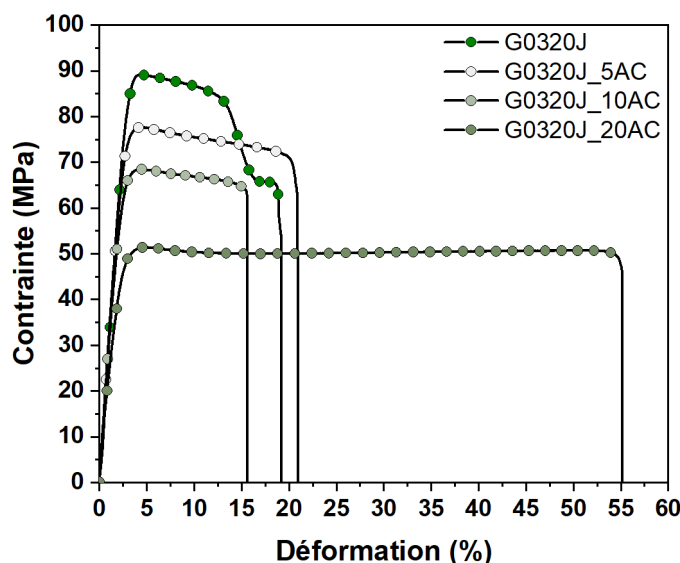


Figure 4.6 Essais de traction du PPS vierge et des mélanges

L'addition de l'agent de couplage dans le PPS entraîne globalement une diminution significative des propriétés mécaniques. Les modules d'Young diminuent de 3.7 à 2.2 GPa après l'introduction de 20 % massique de PE-EMA-GMA. De la même manière, la contrainte au seuil de plasticité diminue de 90 à 53 MPa. Seule la déformation à rupture est améliorée puisqu'elle passe de 21 à 53 %. Cette dernière propriété n'évolue pas de manière équivalente avec le taux massique d'agent de couplage introduit : elle n'évolue pas avec l'ajout de 5 %_{masse} et diminue même avec l'introduction de 10 %_{masse}.

Ces résultats sont conformes aux observations d'Oyama *et al* [9] puisqu'ils observent des tendances équivalentes. Seules les déformations à rupture obtenues dans leurs travaux indiquent des résultats différents puisque l'introduction du PE-EMA-GMA dans des proportions faibles (10%_{masse}) augmente de manière significative l'allongement à rupture. Les auteurs obtiennent une déformation de 188 % et 221 % après ajout de respectivement 10 et 20 %_{masse} dans le PPS. Il est possible que cette différence provienne des conditions d'extrusion utilisées. Nous n'avons pas suivi l'évolution de la viscosité au sein des mélanges pour être en mesure de dire si les réactions de couplage étaient complètes entre les bouts de chaînes PPS et les fonctions réactives du PE-EMA-GMA. Il est également possible que le grade de PPS utilisé dans ces travaux soit moins réactif que celui utilisé dans leur étude.

3.6 Conclusion

Un levier permettant d'améliorer le transfert de contrainte entre le PPS et les fibres de renfort peut être envisagé par l'introduction de **PE-EMA-GMA**, un polymère réactif possédant une stabilité thermique suffisante pour être **mis en œuvre par extrusion**.

La réalisation de mélanges PPS / PE-EMA-GMA contenant différentes proportions de cet agent de couplage a permis d'évaluer l'influence de ce polymère sur les **propriétés thermiques, mécaniques** et sur l'**énergie de surface** de la référence vierge. Il est observé que l'ajout de PE-EMA-GMA engendre une diminution notable de la stabilité thermique du PPS et une diminution de ces propriétés mécaniques *i.e* de la contrainte seuil et du module d'Young. Ceci signifie que le taux d'agent de couplage ne doit pas être trop important sous peine **d'impacter fortement les propriétés finales** des matériaux composites. En contrepartie, cette modification peut permettre d'obtenir une **résistance aux chocs** très largement supérieure à celle des systèmes non compatibilisés, comme indiqué dans les travaux d'Oyama *et al* [9] et un mode de **rupture ductile** des pièces composites lors des sollicitations extrêmes. La faible diminution de l'énergie de surface mesurée pour les mélanges peut favoriser la mouillabilité de la matrice au contact des fibres et la présence de fonctions réactives peut éventuellement générer une meilleure **adhésion fibre-matrice** permettant de limiter les phénomènes de délaminage tout en améliorant le transfert de contraintes. Dans la prochaine partie, la résistance des interfaces / interphases générées sera évaluée à l'échelle micromécanique pour vérifier ces hypothèses.

4 Mesure de l'adhérence à l'échelle micromécanique

Les mesures d'adhérence à l'échelle micromécanique ont été réalisées à l'aide du test de pull-out. Les deux systèmes PPS / fibres de carbone et PPS / fibres de basalte ont été testés avec l'addition de l'agent de couplage PE-EMA-GMA. Ces matrices contenant 5 et 10 %_{masse} de l'agent de couplage ont été évaluées en comparaison des résultats obtenus dans le chapitre 3 pour la référence G0320J. Pour rappel, cette référence correspond au polymère seul mis en œuvre par extrusion sous forme de joncs. Le cycle thermique appliqué pour la réalisation des échantillons est le cycle de l'appareil FIMABOND (cf. figure 3.4). Pour rappel, les échantillons sont amenés jusqu'à 315 °C durant 6 min puis un refroidissement non linéaire est imposé jusqu'à température ambiante. Il a été mis en avant dans le chapitre 3 que la cristallisation de la référence de PPS extrudé sans agent de couplage, G0320J était complète lors de ce refroidissement.

4.1 Systèmes PPS / fibres de carbone

4.1.1 Évaluation de l'IFSS par pull-out

Les résultats d'IFSS obtenus pour les systèmes PPS / fibres de carbone sont rapportés dans le **tableau 4.8** et présentés sur la **figure 4.7**.

Fibre	Référence Matrice	Traitement thermique	IFSS (MPa)	Écart-type (MPa)	#N
	G0320J		61.9	8.8	33
CFE	G0320J_5AC	Cycle	66.3	10.2	24
	G0320J_10AC		72.3	9.1	22
CFnE	G0320J	Cycle	65.4	13.2	35
	G0320J_5AC		77.8	8.1	21
	G0320J_10AC		81.3	8.8	23

Tableau 4.8 Résultats obtenus par pull-out sur les systèmes PPS / fibres de carbone

L'addition de PE-EMA-GMA dans le PPS permet d'améliorer sensiblement les contraintes de cisaillement interfaciales. Les mesures réalisées avec les fibres de carbone ensimées soulignent une amélioration de l'IFSS allant de 7 à 17 % avec l'introduction de 5 et 10 %_{masse} de l'agent de couplage. La représentation des IFSS obtenus en fonction de la surface enchâssée met cependant en évidence que les systèmes compatibilisés n'ont pas été évalués sur la même plage de valeurs (cf. figure 4.8).

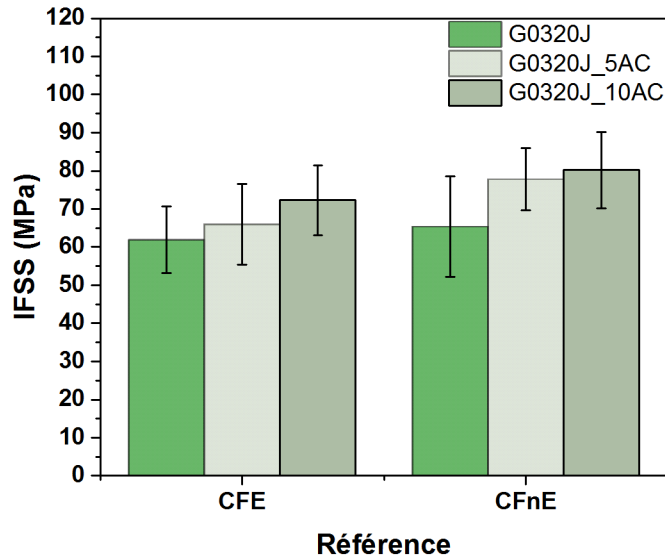


Figure 4.7 IFSS des systèmes PPS / fibres de carbone

Les surfaces enchâssées évaluées pour le système G0320J_10AC / CFE sont comprises entre 1000 et 2750 μm^2 , elles ne recouvrent pas la majorité des valeurs obtenues avec le système G0320J / CFE. Cependant, comme précisé dans le chapitre 3, les systèmes donnant lieu aux IFSS importants sont difficiles à analyser car les fibres enchâssées cassent plus fréquemment en traction. Pour ces systèmes, nous avons dû diminuer la longueur enchâssée dans les échantillons pour être en mesure de les étudier.

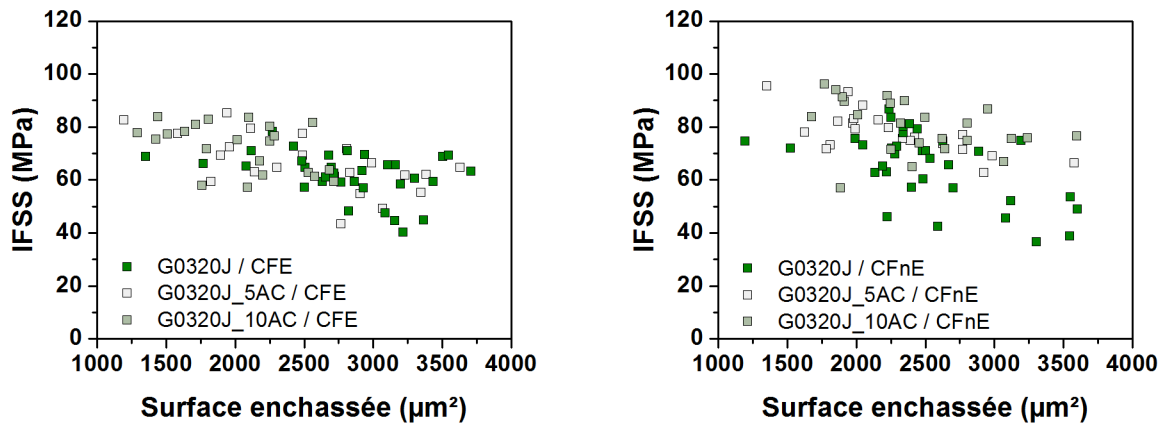


Figure 4.8 Évolution de l'IFSS en fonction de la surface enchâssée des systèmes PPS / fibres de carbone

Les mesures réalisées avec les fibres de carbone non ensimées démontrent également une amélioration notable de l'IFSS obtenus avec l'introduction de l'agent de couplage. Cette fois, les augmentations sont de l'ordre de 19 et 23 %, respectivement avec les matrices G0320J_5AC et G0320J_10AC. La plage de surface analysée pour ces systèmes permet de voir clairement l'impact de l'agent de couplage sur les contraintes de cisaillement interfaciales.

Elles sont en grande majorité supérieures au système de référence et apparaissent moins dispersées. Ceci est d'ailleurs validé par la diminution des écarts-types (**cf. tableau 4.8**).

Le calcul du travail d'adhésion thermodynamique développé dans les différents systèmes est rapporté dans le **tableau 4.9**. Cette approche ne permet pas d'établir un lien avec les valeurs d'IFSS car les systèmes compatibilisés engendrent des travaux d'adhésion inférieurs aux références non compatibilisées alors que les IFSS déterminés par pull-out sont supérieurs. Ce résultat peut traduire la présence de liaisons covalentes générées à la surface des fibres de carbone avec le PE-EMA-GMA qui ne sont pas considérées dans ce calcul.

Système	Energie de surface des fibres		Energie de surface de la matrice PPS		Travail d'adhésion W_{sl} (mN.m ⁻¹)
	γ_d (mN.m ⁻¹)	γ_{nd} (mN.m ⁻¹)	γ_d (mN.m ⁻¹)	γ_{nd} (mN.m ⁻¹)	
G0320J / CFE	34.0	8.2	43.7	3.1	87.2
G0320J / CFnE	30.9	22.1			90.0
G0320J_5AC / CFE	34.0	8.2	42.4	3.4	86.5
G0320J_5AC / CFnE	30.9	22.1			89.7
G0320J_10AC / CFE	34.0	8.2	39.6	3.4	83.9
G0320J_10AC / CFnE	30.9	22.1			87.3

Tableau 4.9 Travail d'adhésion déterminé à partir des énergies de surface

Les faciès de rupture des interfaces / interphases observés par MEB sont présentés sur la **figure 4.9**. Les observations des zones déchaussées permettent de faire le lien avec les IFSS mesurés. Les surfaces des fibres de carbone ensimées ayant été en présence de la matrice PPS seule sans agent interfacial montrent des protubérances qui témoignent d'une rupture partiellement cohésive.

Les faciès de rupture des zones déchaussées obtenus entre ces mêmes fibres et les matrices modifiées à l'aide de l'agent de couplage ne traduisent pas aussi clairement ce type de rupture. Toutefois, la rugosité légèrement masquée par une fine couche de polymère peut aller dans le sens de ce mécanisme. Une observation équivalente est faite à partir des clichés réalisés pour les zones déchaussées entre les fibres CFnE et les matrices compatibilisées. La rugosité des fibres est masquée par le mélange polymère. Il est d'ailleurs possible d'observer une déformation plastique de la matrice en bout de fibre sur l'échantillon G0320_5AC / CFnE présenté sur la **figure 4.9**. Il s'agit donc d'une rupture cohésive. Il est possible de s'interroger sur l'influence des propriétés mécaniques sur les faciès de rupture puisque les propriétés mécaniques des matrices compatibilisées sont différentes du PPS seul. Leur déformation maximale en traction est bien supérieure, si bien que lors de la sollicitation mécanique imposée lors déchaussement, la matrice en surface peut s'allonger davantage et mener à une couche plus fine en surface.

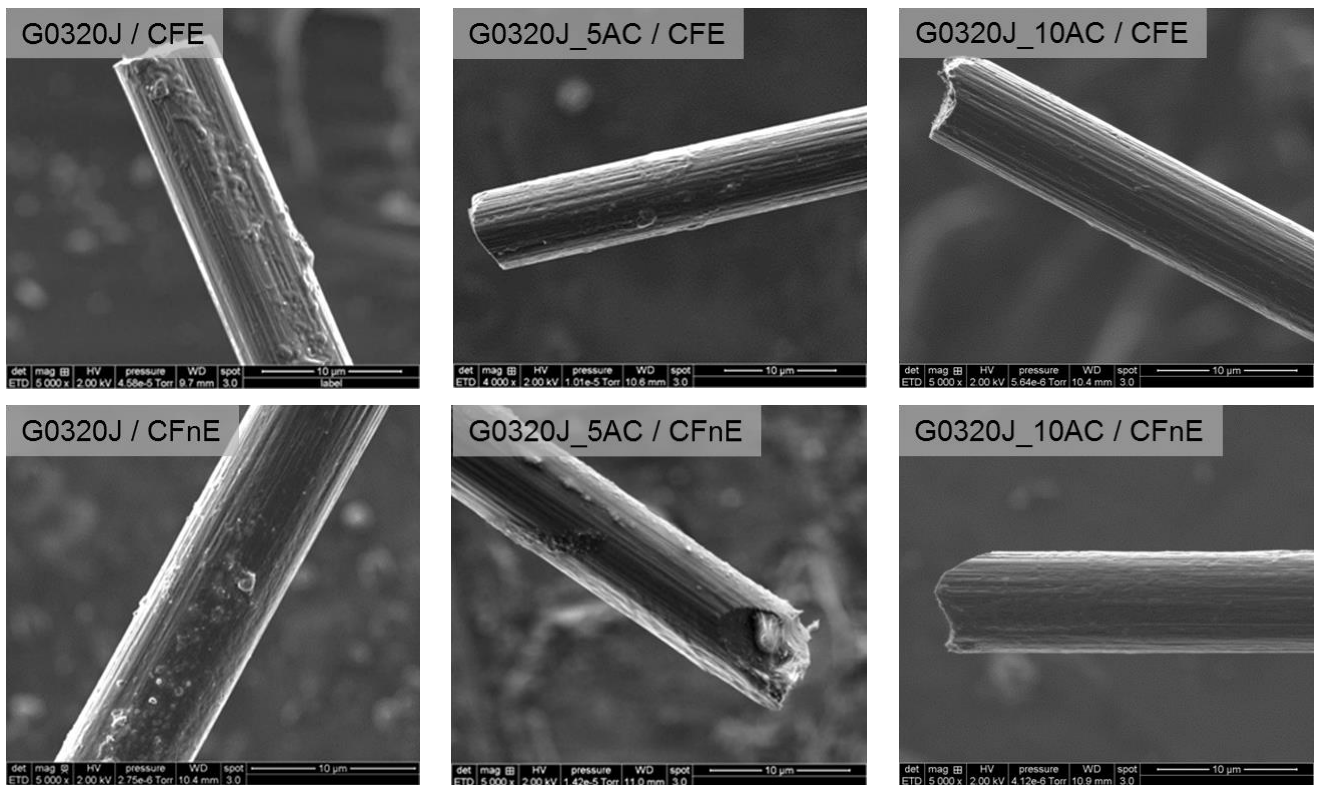


Figure 4.9 Faciès de rupture observés par MEB des zones déchaussées par pull-out des systèmes PPS / fibres de carbone

À partir des résultats obtenus et de la nature chimique des différentes surfaces des fibres de carbone étudiées, il est possible de proposer les mécanismes pouvant se dérouler au sein des interfaces / interphases : le PE-EMA-GMA possède de nombreux groupements réactifs qui peuvent établir des liaisons covalentes et secondaires avec la surface des fibres de renfort. Par exemple, des études de la littérature indiquent que les fonctions époxy de ce polymère peuvent réagir avec les groupements acide carboxylique ou hydroxyles présents au sein d'un polymère PLA [15] [16]. Un mécanisme équivalent peut donc s'établir avec ces mêmes fonctions présentes en surface des fibres de carbone. Le PE-EMA-GMA serait alors greffé de manière covalente aux fibres de carbone. Nous avons vu dans les études DSC que les propriétés thermiques du PE-EMA-GMA étaient fortement modifiées au sein de la matrice PPS, ce qui suggérerait qu'un couplage entre les groupements réactifs présents aux terminaisons de chaînes du PPS et les fonctions réactives du PE-EMA-GMA pouvait s'établir. De ce fait, il est tout à fait possible que les améliorations des contraintes de cisaillement interfaciales soient liées à ce rôle d'agent interfacial entre les fibres de carbone et les chaînes polymère. Cette hypothèse est renforcée par le fait que l'augmentation de la quantité de PE-EMA-GMA introduite dans les mélanges permet d'atteindre les IFSS les plus élevés : les surfaces de contact entre la phase dispersée et les fibres de carbone sont plus importantes. Ces hypothèses sont représentées sur la **figure 4.10**.

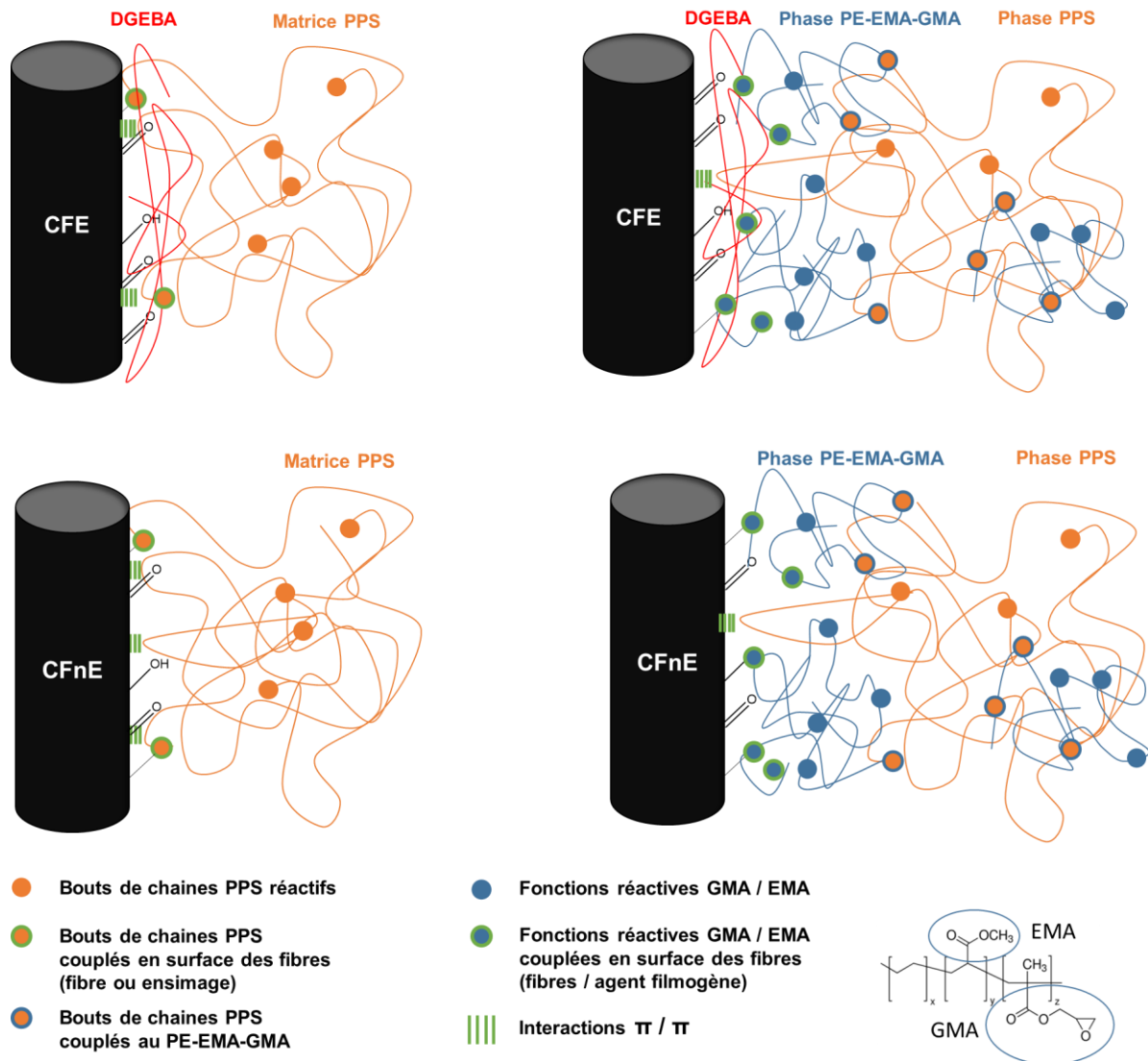


Figure 4.10 Proposition d'interactions développées à la surface des fibres de carbone pour les systèmes références et compatibilisés

4.1.2 Conclusion

Les résultats d'adhérence mesurés par pull-out montrent que l'addition de **PE-EMA-GMA** dans le PPS permet d'améliorer sensiblement la **résistance des interfaces / interphases** obtenues avec les fibres de carbone CFE et CFnE. L'ajout de 5 %_{masse} permet d'améliorer les IFSS moyens de 7 et 19 %, respectivement pour les fibres CFE et CFnE.

Les hypothèses permettant d'expliquer ces résultats reposent sur la réactivité de ce polymère. Le PE-EMA-GMA est capable d'établir des **réactions de couplages** avec les bouts de chaînes réactifs du PPS mais également avec la surface des fibres de carbone CFE et CFnE. La répartition homogène de cette phase polymère au sein des mélanges compatibilisés renforce la probabilité d'interaction avec les fibres de carbone et en ces zones, le PE-EMA-GMA joue le rôle d'agent interfacial.

4.2 Systèmes PPS / fibres de basalte

4.2.1 Évaluation de l'IFSS par pull-out

Les résultats d'adhérence des systèmes PPS / fibres de basalte sont rapportés dans le **tableau 4.10** et présentés sur la **figure 4.11**. Les deux types d'ensimages ont pu être évalués avec les matrices compatibilisées. Seuls les mélanges contenant 10 %_{masse} de PE-EMA-GMA sont présentés dans ces travaux.

Fibre	Référence Matrice	Traitement thermique	IFSS (MPa)	Ecart-type (MPa)	#N
BIS59	G0320J	Cycle	41.8	10.6	33
	G0320J_10AC		65.6	10.1	21
BIS74	G0320J	Cycle	54.7	8.5	29
	G0320J_10AC		67.0	7.9	22

Tableau 4.10 Résultats obtenus par pull-out sur les systèmes PPS / fibres de basalte

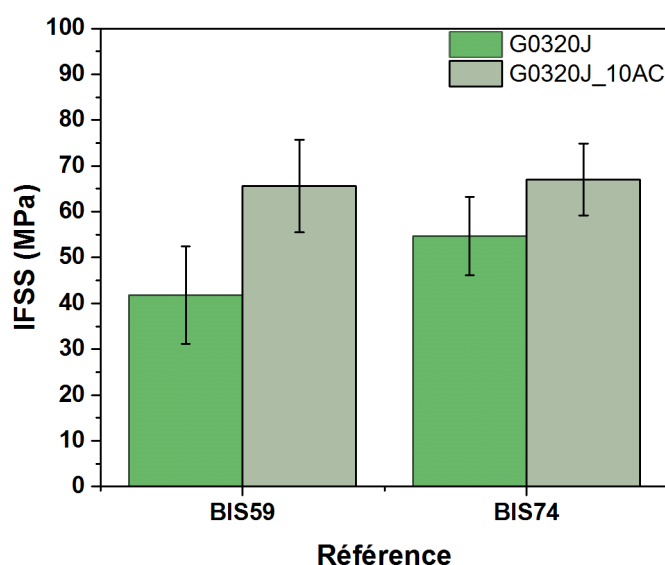


Figure 4.11 IFSS des systèmes PPS / fibres de basalte

Comme pour les systèmes PPS / fibres de carbone, l'ajout de PE-EMA-GMA dans la matrice PPS modifie fortement les contraintes de cisaillement interfaciales obtenues. Des augmentations des IFSS de 57 et 22 % sont respectivement mesurées avec les fibres BIS59 et BIS74. La représentation des contraintes de cisaillement en fonction des surfaces enchâssées sur la **figure 4.12** indique un domaine d'étude équivalent entre les systèmes références non compatibilisés et les mélanges polymères, qui confirme l'intérêt de cet agent de couplage.

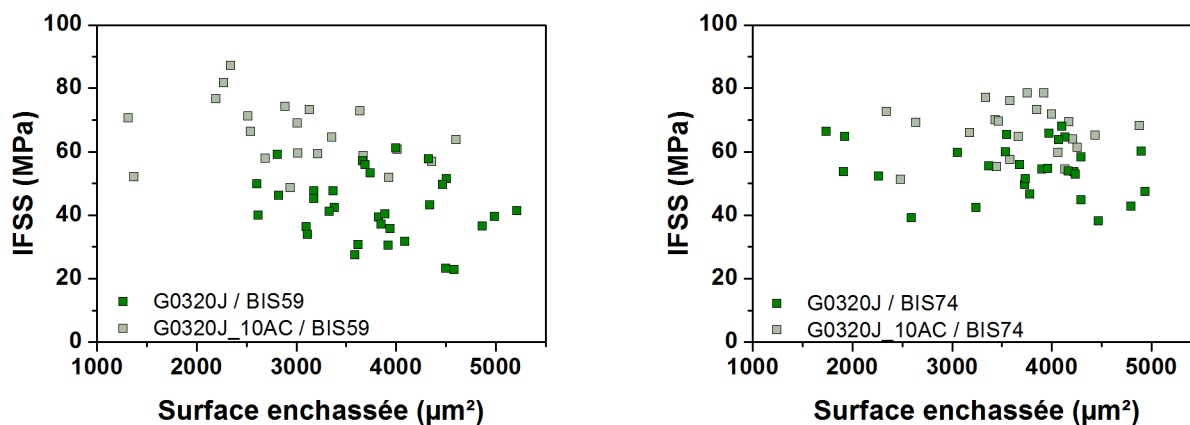
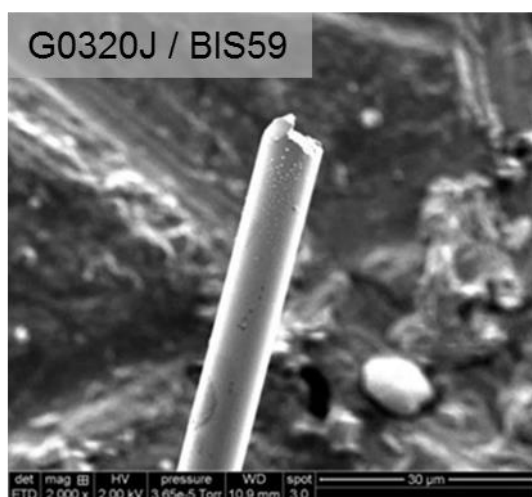


Figure 4.12 Évolution de l'IFSS en fonction de la surface enchassée des systèmes PPS / fibres de basalte

Il est à souligner les valeurs très élevées obtenues indépendamment des ensimages déposés à la surface des fibres de basalte. Les IFSS sont équivalents avec les deux formulations d'ensimage IS59 et IS74. Il est probable que les organosilanes introduits dans chacune des deux formulations soient en mesure de réagir avec le PE-EMA-GMA des mélanges polymère. Cette hypothèse pourrait expliquer le renforcement des interfaces / interphases obtenu avec les deux fibres de basalte.

Les faciès de rupture des interfaces / interphases observés par MEB sont présentés sur la **figure 4.13**. Pour rappel, nous avons vu dans le chapitre 3 que les clichés réalisés sur les systèmes références G0320J / BIS59 et G0320J / BIS74 ne permettaient pas de différencier les comportements mécaniques des interfaces / interphases.



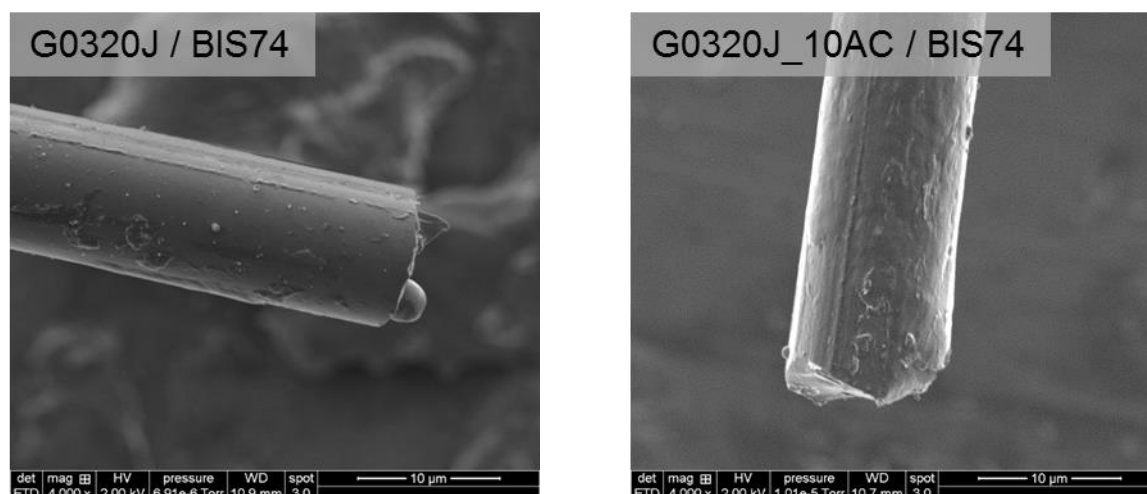


Figure 4.13 Faciès de rupture observés par MEB des zones déchaussées par pull-out des systèmes PPS / fibres de basalte

Les clichés de la surface déchaussée des fibres de basalte BIS59 avec le mélange polymère laissent apparaître de faibles quantités de matrice en surface. Ce résultat n'est pas suffisant pour refléter une amélioration de l'adhérence obtenue puisque des faciès équivalents sont observés avec le système de référence G0320J / BIS59. En revanche, il est observé à la surface des zones déchaussées des fibres de basalte BIS74 une couche polymère importante qui peut confirmer les hautes valeurs d'IFSS mesurées avec le mélange PPS / PE-EMA-GMA.

En tenant compte des résultats obtenus et de la nature des différentes surfaces des fibres de basalte étudiées, il est possible de proposer les mécanismes responsables du renforcement des interfaces / interphases.

Les fibres de basalte BIS59 possèdent un ensimage composé d'un agent filmogène polyamide ou polyuréthane et d'agents de couplage organosilanes fonctionnalisés époxy et / ou amine (**cf. figure 2.26**). Dans le cas de la matrice PPS seule, il est envisagé une réaction entre ces fonctions de surfaces et les fonctions réactives présentes en bouts de chaîne. Un mécanisme équivalent est proposé avec la fibre de basalte BIS74 qui possède un ensimage constitué d'un agent filmogène polyester et d'agents de couplage époxysilane. L'apport de l'agent de couplage PE-EMA-GMA dans la matrice est similaire à celui observé pour les fibres de carbone. Il est suggéré que cette phase dispersée réactive, réagisse de manière plus importante à l'interface / interphase avec les fibres de basalte, que ce soit avec l'agent filmogène ou les fonctions réactives des organosilanes. La continuité de transfert de contrainte est assurée par les copolymères formés lors de l'étape d'extrusion et présents à l'interphase PPS / PE-EMA-GMA. Ces hypothèses sont représentées sur la **figure 4.14**.

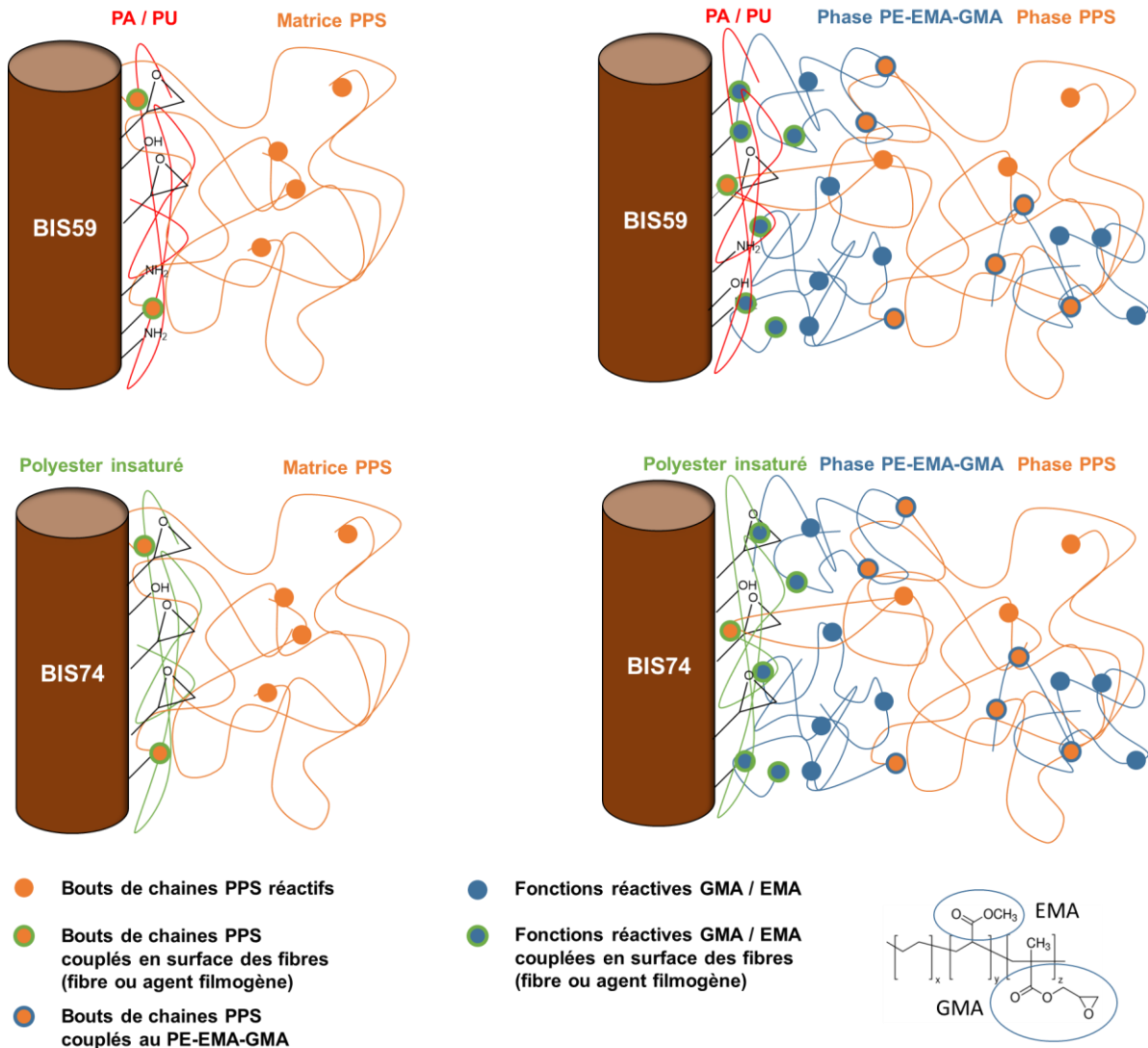


Figure 4.14 Proposition d'interactions développées à la surface des fibres de basalte pour les systèmes références et compatibles

4.2.2 Conclusion

L'introduction de l'agent de couplage PE-EMA-GMA dans le PPS permet d'obtenir des contraintes de **cisaillement interfaciales très élevées** par rapport aux références non compatibles. Une amélioration respective de 57 et 22 % est relevée avec les fibres de basalte BIS59 et BIS74, les IFSS obtenus avec les deux ensimages sont équivalents et de l'ordre de 66 MPa. À notre connaissance, il n'y a pas de valeurs rapportées dans la littérature qui pourraient constituer des points de comparaison pour les systèmes **PPS / fibres de basalte**. Cependant, les valeurs d'IFSS les plus importantes pour les systèmes PPS / fibres de verre sont rapportées par Gonon *et al*, et sont de l'ordre de 70 MPa [1]. Il semble donc que la fonctionnalisation de la matrice PPS est une stratégie intéressante qui peut susciter un intérêt pour améliorer l'adhérence des composites PPS / fibres de basalte de manière simple et efficace.

5 Conclusion sur les mélanges PPS / PE-EMA-GMA

En conclusion, l'introduction du **PE-EMA-GMA** dans la matrice PPS permet d'améliorer de manière significative la résistance des interfaces / interphase développées dans les composites PPS / fibre de carbone et PPS / fibres de basalte à **l'échelle micromécanique**.

Bien que les **faibles propriétés mécaniques** de cet agent de couplage réduisent les contraintes au seuil de plasticité, les modules d'Young en traction ou encore la stabilité thermique des mélanges, son introduction présente un certain intérêt. Les mélanges réalisés sont composés de deux phases avec une **phase dispersée de PE-EMA-GMA** dans une phase continue PPS. Leur **excellente dispersion** est responsable de l'amélioration des propriétés interfaciales. Les phases de PE-EMA-GMA sont en mesure d'établir des liaisons faibles ou covalentes avec les surfaces des fibres de renfort. Des propositions ont été développées pour justifier les améliorations mesurées à l'échelle micromécanique.

En considérant **l'amélioration des propriétés interfaciales à l'échelle de composites**, il est ainsi possible d'envisager un taux massique idéal d'agent de couplage à introduire permettant de trouver le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques de la matrice et la résistance des interfaces / interphases avec les fibres de renfort. Dans ces conditions, les composites obtenus pourraient voir leurs propriétés mécaniques améliorées par un **transfert de contrainte** amélioré avec les fibres mais également proposer un comportement à la rupture ductile amélioré du fait du fort allongement à rupture mesuré pour les matrices compatibilisées.

Dans cette optique, des **essais préliminaires de filage** de ces mélanges polymère ont été réalisés à l'IFTH mais nécessitent encore des essais supplémentaires pour résoudre les problèmes rencontrés sur la ligne de fabrication à l'échelle pilote et obtenir les multifilaments thermoplastiques pour la réalisation des comésés et composites.

III Introduction d'un agent de couplage de type liquide ionique

1 Revue de la littérature

1.1 Les liquides ioniques

Les liquides ioniques (**ILs**) sont des sels composés d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. De nombreuses combinaisons de cations et d'anions existent et permettent d'envisager une infinité de possibilités [17]. Différentes structures courantes sont présentées sur la **figure 4.15**. Les liquides ioniques font partie des sels fondus et selon la définition, les liquides ioniques sont des sels dont la température de fusion est inférieure à 100 °C. Néanmoins, de plus en plus de sels présentent une température de fusion supérieure à 100°C et sont considérés comme des liquides ioniques, comme par exemple les liquides ioniques fluorés.

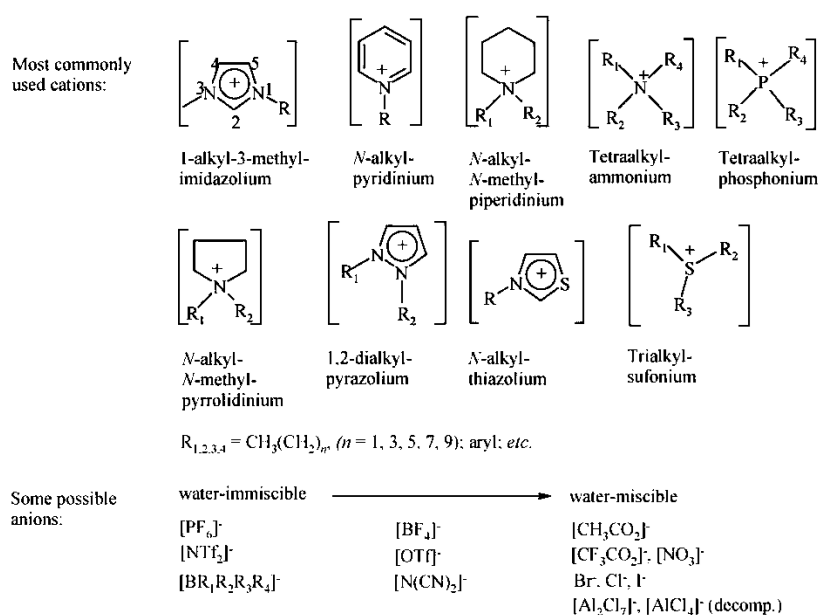


Figure 4.15 Structure des liquides ioniques généralement utilisés [17]

1.2 Intérêt des liquides ioniques pour les matériaux

De nombreuses études ont montré l'intérêt d'incorporer de faibles ou larges quantités de ILs au sein des matériaux polymère, ces additifs permettent d'améliorer leurs propriétés et ainsi de développer de nouveaux matériaux plus performants [18]. On relève notamment dans la littérature, des études faisant références à l'amélioration des propriétés mécaniques [19] [20] [21], thermiques [22] ou encore des conductivités ioniques [23] successives à leur introduction. On retrouve également l'utilisation de ces additifs en tant qu'agents de compatibilisation de mélanges polymère [24] ou d'agent interfacial de charges inorganiques [25] [26]. Quelques

études issues de la littérature sont présentées dans les paragraphes ci-dessous pour illustrer ces intérêts.

1.2.1 Propriétés mécaniques

Notre groupe de recherche a rapporté une hausse significative des propriétés mécaniques du polytétrafluoroéthylène (**PTFE**) après l'ajout de 1 %_{masse} de iodure d'octadecyltriphenylphosphonium [19]. Dans cette étude, le module d'Young en traction du polymère est amélioré de 260 % et son allongement à rupture de 290 %. Les travaux de Fedosse *et al* [20] ont également rapporté une modification intéressante de la matrice polyméthacrylate de méthyle (**PMMA**) via l'ajout de 2 %_{masse} de liquides ioniques ammonium ou imidazolium. Dans cette étude, le résultat le plus probant est obtenu avec le liquide ionique 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate pour lequel l'allongement à rupture du PMMA augmente de 24 % à 96 % sans affecter le module d'Young. Lins *et al* [21] ont pour leur part souligné l'influence de différents liquides ioniques sur les morphologies et phases cristallines obtenues avec le polyfluorure de vinylidène (**PVDF**). La structuration des chaînes s'établit de différentes manières selon la polarité des liquides ioniques insérés dans la matrice polymère et ceci s'accompagne par des propriétés mécaniques fortement modifiées. Il est ainsi possible d'augmenter l'allongement à rupture du polymère de 16 % à 304 %, la contrainte au seuil de plasticité de 31.1 MPa à 38.2 MPa tout en conservant un module d'Young assez proche : 28.0 MPa contre 32.5 MPa. Ces trois études soulignent l'importance que peut générer la présence d'une faible quantité de liquide ionique sur les propriétés mécaniques des polymères.

1.2.2 Stabilité thermique

Bien que la stabilité thermique des mélanges polymère / ILs soient généralement inférieure à celle de la matrice seule [27] [28] [29], les interactions générées entre ces additifs et les polymères peuvent également contribuer à des améliorations notables de ces propriétés. Dias *et al* [22] ont ainsi mis en évidence que l'incorporation de liquides ioniques au sein de films de polychlorure de vinyle (**PVC**) était en mesure d'améliorer de manière significative la stabilité thermique des mélanges. Ces auteurs ont montré qu'il est possible de décaler jusqu'à 50 °C la température de perte de masse initiale avec l'ajout de 5 %_{masse} de trihexyl(tetradecyl) phosphonium bis(trifluorométhylesulfonyl)imide dans le polychlorure de vinyle. Cependant, une diminution de la stabilité thermique des mélanges est plus généralement observée.

1.2.3 Conductivité ionique

Le caractère ionique des liquides ioniques permet également d'améliorer les conductivités ioniques des polymères dans lesquels ils sont insérés. Marwanta *et al* [23] ont inséré le liquide ionique N-ethylimidazolium bis(trifluorométhylesulfonyl)imide dans un copolymère butadiène-acrylonitrile (**NBR**). Ces auteurs ont observé une augmentation très importante de la

conductivité ionique de leurs mélanges en fonction de la quantité de liquide ionique insérée dans le polymère : avec 50 %_{masse} de liquide ionique dans la matrice, la conductivité est passée de $1.2 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ contre $1.0 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour la matrice seule à 30 °C. Ce résultat a pu être obtenu grâce à la bonne miscibilité du liquide ionique dans la matrice polymère.

1.2.4 Agents de compatibilisation

Des études ont montré que ces additifs pouvaient jouer le rôle d'agent interfacial et améliorer la compatibilité des mélanges polymères. Les travaux de Yousfi *et al* [24] ont mis en évidence que l'introduction de seulement 1 %_{masse} de compatibilisant trihexyltetradecylphosphonium bis 2,4,4-(triméthylpentyl) phosphinate (**IL-TMP**) dans des mélanges PP / PA6 suffisait pour accroître la déformation à rupture de 17 à 253 % et la contrainte au seuil de plasticité de 29 à 36 MPa sans affecter le module d'Young. Les auteurs ont attribué cette augmentation des propriétés mécaniques à la migration du liquide ionique aux interfaces / interphases générées entre la phase continue du PP et les nodules de PA6. D'autres travaux ont montré que les liquides ioniques pouvaient également jouer le rôle d'agent interfacial entre des polymères et des charges inorganiques. En effet, dans les travaux de Donato *et al* [25], l'addition du liquide ionique 1-decyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate à la surface de particules de silice a permis d'améliorer sensiblement la dispersion des charges minérales au sein de la matrice polymère PP. Les propriétés obtenues avec ces composites étaient supérieures à celles des matériaux réalisés avec la silice vierge.

Eyckens *et al* [26] ont appliqué un liquide ionique à la surface de fibres de carbone. L'objectif était de plastifier l'interface / interphase pour générer une dissipation d'énergie supérieure lors du cisaillement. L'utilisation du liquide ionique en complément d'un greffage de fonction amine à la surface des fibres de carbone a permis d'améliorer l'IFSS de 20 à 65 MPa avec un système thermodurcissable époxy-amine. L'ensimage liquide ionique déposé sur les fibres de carbone s'est également révélé efficace avec une matrice thermoplastique PPgMAH. Les contraintes de cisaillement interfaciales mesurées par pull-out ont été améliorées en passant de 15 à 25 MPa.

Suite aux modifications importantes des propriétés des polymères que peut générer l'introduction d'une faible quantité de liquide ionique, nous avons décidé de nous pencher sur l'incorporation **des liquides ioniques** dans les matrices polymère en tant qu'**agents de couplage** avec les fibres de renfort pour la fabrication de matériaux composites. L'objectif est d'utiliser ces sels pour améliorer les propriétés interfaciales. Il est également envisagé que leur ajout au sein du polymère puisse améliorer d'autres propriétés telles que les propriétés mécaniques ou encore les propriétés thermiques. C'est la raison pour laquelle un **travail exploratoire** a été réalisé sur nos systèmes en introduisant directement le IL dans la matrice PPS.

2 Références disponibles

Comme précisé auparavant, il existe une multitude de possibilités dans la famille des liquides ioniques. Néanmoins, le choix des ILs à incorporer dans la matrice polymère PPS est dicté par leur stabilité thermique sachant que le PPS est mis en forme par extrusion aux alentours de 300 °C. Un autre critère concerne la réactivité des liquides ioniques envisagés pour jouer le rôle d'agents de couplage. Elle doit être en mesure de générer des interactions avec la surface des fibres de renfort ou être capable de créer des liaisons covalentes avec la surface des fibres et d'en établir avec la matrice polymère.

Face à ce cahier des charges exigeant, la famille des Imidazolium constitue une possibilité intéressante. Cette famille de liquides ioniques est connue pour posséder une bonne stabilité thermique [30]. La nature de l'anion qui leur est associée joue un rôle tout particulier sur la stabilité thermique finale de ces liquides ioniques. Ceci est démontré dans les travaux de Cao *et al* [31]. Dans leurs travaux, le 1-Butyl-3-methylimidazolium (**BMIM**) a été associé à plusieurs anions et un classement des anions permettant d'atteindre les stabilités thermiques les plus importantes a été établi : Acétate < Cl < Br < I < NO₃ < ClO₄ < HSO₄ < TS < TFO < BF₄ < TFSI < PF₆. En associant le BMIM à des anions Bistriflimide (**TFSI**) ou Hexafluorophosphate (**PF₆**) il est ainsi possible d'atteindre des températures de dégradation relativement élevées.

Pour cette raison, nous avons sélectionné le 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**IL-TFSI**) et le 1-(Carboxyméthyl)-3-methylimidazolium bis(trifluorométhylesulfonylimide (**ILr-TFSI**) pour ces travaux. Le premier est un liquide ionique non réactif et le second possède une structure proche avec un groupement réactif, *i.e. l'acide carboxylique*. Ces deux liquides ioniques sont basés sur des anions TFSI qui confèrent une grande stabilité thermique. D'autres sels imidazolium basés sur des anions chlorure ont été sélectionnés. Bien que la nature de l'anion soit défavorable pour la stabilité thermique du sel, ils possèdent un cation Imidazolium substitué par des cycles aromatiques qui améliore grandement cette propriété. Il s'agit du 1,3-Bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium chloride (**IL-CI**) et du 1,3-Bis(4-carboxyphényl)imidazolium chloride (**ILr-CI**). Le premier étant un sel Imidazolium non réactif et le second étant capable de générer des interactions et/ou liaisons covalentes à l'aide de ses deux groupements acide carboxylique. Ces deux sels ne peuvent être considérées comme des liquides ioniques car leurs températures de fusion est supérieure à 300 °C. Cependant, et pour faciliter la lecture, nous les avons référencés IL-CI et ILr-CI dans le **tableau 4.11**.

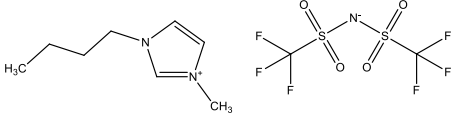
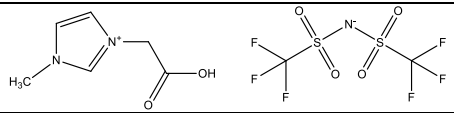
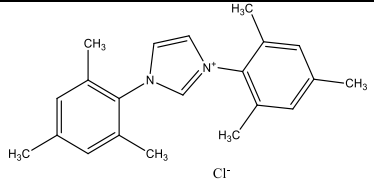
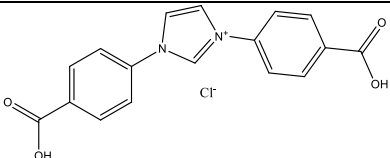
Référence	Nom	Fournisseur	T _f	Molécule
IL-TFSI	1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	Sigma Aldrich	- 4 °C	
ILr-TFSI	1-(Carboxyméthyl)-3-méthylimidazolium bis[(trifluorométhyle)sulfonyl]imide	Kumidas	40 °C	
IL-Cl	1,3-Bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium chlorure	Sigma Aldrich	> 300 °C	
ILr-Cl	1,3-Bis(4-carboxyphényl)imidazolium chlorure	Synthétisé	> 300 °C	

Tableau 4.11 Nomenclature des liquides ioniques et sels Imidazolium

2.1 Stabilité thermique

La stabilité thermique des liquides ioniques et des sels Imidazolium a tout d'abord été évaluée par ATG (cf. **figure 4.16**). Les résultats présentés montrent que les références étudiées ne perdent pas plus de 5 %_{masse} à 300°C lors d'une montée en température à 10 °C.min⁻¹ sous air. Le liquide ionique IL-TFSI se démarque avec une dégradation débutant aux alentours de 400 °C. Cette excellente stabilité thermique qui a déjà été soulignée dans les travaux de Cao *et al* [31] est due à la présence d'atome fluore sur l'anion. Le remplacement de la substitution alkyl par une substitution carboxyméthyl du cation imidazolium diminue fortement cette stabilité thermique. La température de début de dégradation est alors proche de 300 °C. Il est fortement probable que ce résultat traduise la dégradation thermique des groupes acide carboxylique à cette température.

Bien que les sels IL-Cl et ILr-Cl possèdent un anion chlorure, leur stabilité thermique reste élevée grâce à la présence des cycles aromatiques sur les cations Imidazolium. D'après la **figure 4.16**, il est possible d'observer une perte de masse aux alentours de 70 °C pour le sel IL-Cl. Le degré de pureté de ce produit n'a pas été évalué à sa réception et il est fortement probable que des impuretés résiduelles soient extraites à cette température. Sa température de début de dégradation est observée aux alentours de 350 °C. Le sel ILr-Cl qui possède deux groupements réactifs acide carboxylique possède une température de début de dégradation d'environ 326 °C.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces résultats. Tout d'abord, la nature de l'anion TFSI favorise les températures de début de dégradation élevée par rapport aux anions chlorures. La présence de fonctions acide carboxylique diminue la stabilité thermique des sels, ces fonctions réactives étant dégradées en priorité. Enfin, la présence de cycle aromatique favorise la stabilité thermique des sels.

Les résultats indiquent donc que le procédé d'extrusion est réalisable mais qu'il est possible de dégrader les fonctions réactives des liquides ioniques et sels incorporés. Il faut tout de même nuancer ces propos puisque l'extrusion est réalisée sous azote, ce qui permet de retarder les phénomènes de dégradation lors du procédé de mise en œuvre.

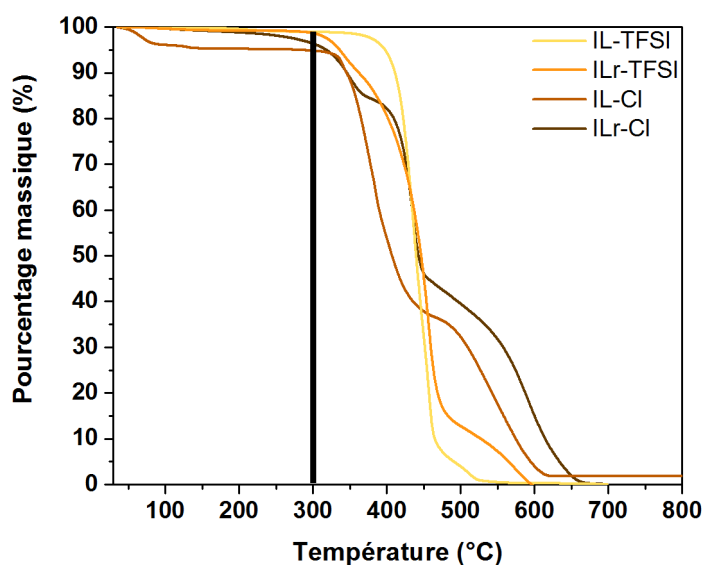


Figure 4.16 Stabilité thermique des liquides ioniques et sels Imidazolium déterminée par ATG (10 °C.min⁻¹, air)

3 Mélanges polymère / sels imidazolium

3.1 Mise en œuvre des mélanges PPS / Imidazolium

Les mélanges polymères PPS / Imidazolium ont été réalisés à l'aide d'une micro extrudeuse DSM au laboratoire (2 min, 310 °C, N₂, 100 tr.min⁻¹). Chaque mélange contient 5 %_{masse} des sels présentés précédemment dans le **tableau 4.11**.

Référence	PPS (% _{masse})	Composé Imidazolium (% _{masse})
G0320J	100	0
G0320J_IL-TFSI		
G0320J_ILr-TFSI		
G0320J_IL-CI	95	5
G0320J_ILr-CI		

Tableau 4.12 Nomenclature des mélanges PPS / Imidazolium réalisés

3.2 Morphologie des échantillons

Les clichés TEM et MEB ont pu être réalisés sur les mélanges G0320J_IL-TFSI et G0320J_ILr-CI étudiés dans la suite de ces travaux. Les coupes utilisées dans les analyses MET sont réalisées sur les échantillons de pull-out (**cf. figure 4.17**). L'ajout du sel Imidazolium (ILr-CI) au sein de la matrice polymère génère des agrégats de taille importante. Leur répartition n'est pas homogène dans les échantillons et il est possible d'observer une faible cohésion avec la matrice. Ces amas sont arrachés lors de la coupe et laissent des espaces vacants sur les films observés par MET. La microscopie électronique à balayage confirme ces observations. Ce résultat n'est pas encourageant car il laisse penser que dans le meilleur des cas, seule une dissolution partielle du sel Imidazolium est obtenue dans le polymère voire même que le sel ne se dissout pas dans le polymère à l'état fondu.

L'introduction du liquide ionique (IL-TFSI) dans la matrice PPS génère également une morphologie hétérogène. On observe sur les clichés MEB une phase continue PPS et une phase discontinue composée par le liquide ionique. La dispersion de cette phase est hétérogène et est constituée de nodules de taille importante : leur taille peut atteindre jusqu'à 10 µm de diamètre.

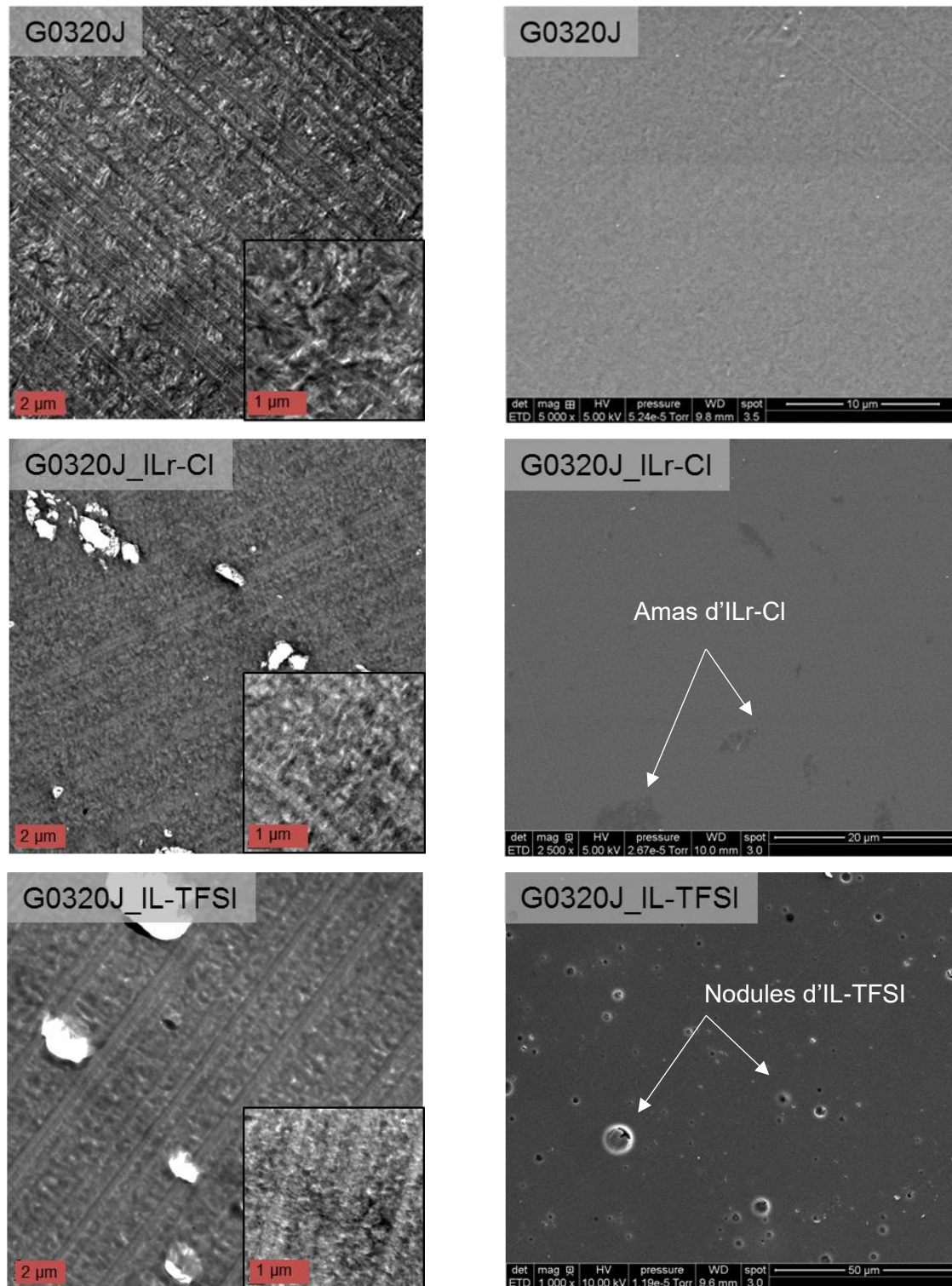


Figure 4.17 Clichés TEM (à gauche) et MEB (à droite) de la matrice PPS et des mélanges

3.3 Énergies de surface des mélanges PPS / Imidazolium

Les mesures d'énergies de surface ont été réalisées par la méthode de la goutte posée de manière équivalente aux mélanges PPS / PE-EMA-GMA. Les énergies de surface calculées sont indiquées dans le **tableau 4.3**. Seules les énergies de surface des matériaux utilisés pour les mesures d'adhérence à l'échelle micromécanique ont été évaluées.

Référence	θ (°) Eau	θ (°) Diiodométhane	γ (mN.m ⁻¹)	γ_d (mN.m ⁻¹)	γ_{nd} (mN.m ⁻¹)
G0320J	78.8 ± 4.3	31.5 ± 3.1	46.7 ± 0.4	43.6 ± 1.4	3.1 ± 1.4
G0320J_IL-TFSI	74.4 ± 4.6	24.2 ± 1.6	50.5 ± 1.3	46.4 ± 0.6	4.1 ± 1.5
G0320J_ILr-CI	63.8 ± 6.0	36.4 ± 2.5	51.2 ± 2.4	41.4 ± 1.2	9.9 ± 3.2

Tableau 4.13 Angles de contacts et énergies de surfaces obtenues pour les différentes références polymère

D'après ces résultats, l'ajout du sel Imidazolium augmente l'énergie de surface du PPS qui passe de 46.7 mN.m⁻¹ à 51.2 mN.m⁻¹ avec le liquide ionique réactif dû à la composante polaire supérieure qui passe de 3.1 mN.m⁻¹ à 9.9 mN.m⁻¹ confirmant la présence des groupements réactifs, polaires de type acide carboxylique. La présence du liquide ionique IL-TFSI dans le polymère induit pour sa part une augmentation de l'énergie de surface des mélanges par l'intermédiaire de la composante dispersive qui passe de 43.6 mN.m⁻¹ à 46.4 mN.m⁻¹ avec une composante polaire relativement inchangée. L'anion TFSI connu pour être hydrophobe a peu d'influence sur la composante non dispersive du PPS tout en développant davantage d'interactions de type London.

3.4 Propriétés thermiques des mélanges

3.4.1 Analyse calorimétrique différentielle

Des analyses DSC ont été réalisées sur les mélanges pour évaluer l'influence de ces additifs sur le mécanisme de cristallisation du PPS. Des études présentées dans la littérature ont déjà mentionné plusieurs effets que peuvent avoir ces molécules au sein du réseau de chaînes polymère [32] [21]. Les liquides ioniques peuvent inhiber les mécanismes de cristallisation en diminuant les vitesses de cristallisation et les taux de cristallinité finaux. Shalu *et al* [33] ont ainsi souligné que la cristallisation du PVDF pouvait être largement diminuée par l'ajout du liquide ionique 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (**BMIM BF₄**) qui plastifie le polymère et limite l'organisation des chaînes. D'autres auteurs ont rapporté un effet structurant des liquides ioniques sur le réseau cristallin des chaînes polymère. Lins *et al* [21] ont en effet mis en évidence la modification de structuration des chaînes polymère avec l'incorporation de différents liquides ioniques dans le PVDF. La nature des anions ayant une incidence toute particulière sur les formes cristallines développées par le polymère. Avec ce même polymère, Yang *et al* [34] ont montré que l'addition d'octadecyl-triphenylphosphonium iodide ou de

tributyl(méthyl)-phosphonium méthylsulfate dans le polymère pouvait modifier à la fois le taux de cristallinité, les températures de fusion et les températures de cristallisation des mélanges. Une étude approfondie des différents mélanges a permis de mettre en évidence la localisation des liquides ioniques au sein du réseau polymère. Ces additifs sont principalement localisés au sein de la phase rigide amorphe (RAF), zone amorphe située entre les lamelles cristallines. Cette localisation préférentielle serait responsable de la structuration du polymère.

Les résultats des analyses calorimétriques sont présentés sur la **figure 4.18** et détaillés dans le **tableau 4.14**. L'ajout de liquides ioniques et de sels Imidazolium dans le PPS ne limite pas la cristallisation des chaînes polymère puisque les taux de cristallinité déterminés pour les quatre références restent relativement élevés (de l'ordre de 53 à 58 %). Les températures de cristallisation mesurées sont équivalentes ou supérieures à la référence G0320J. L'introduction des liquides ioniques et sels Imidazolium joue d'ailleurs le rôle d'agent nucléant dans les mélanges G0320J_IL-TFSI, G0320J_ILr-TFSI et G0320J_ILr-Cl. Pour ces références, la température de cristallisation augmente respectivement de 12 à 21 °C. Seule la référence G0320J_IL-Cl ne semble pas voir sa T_c évoluer avec l'ajout du sel Imidazolium.

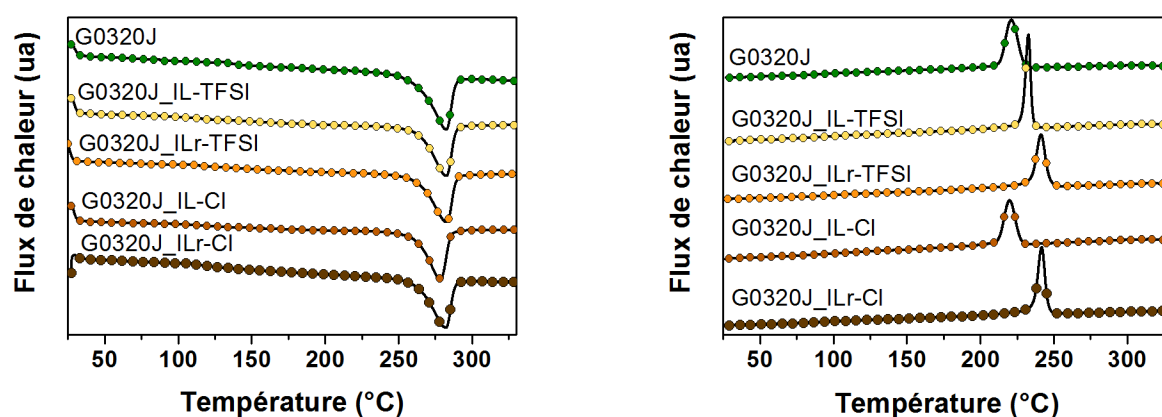


Figure 4.18 Mesures DSC réalisées sur les échantillons PPS et mélanges PPS / Imidazolium ($10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2)

Référence	T_f	$X_{c,initial}$	T_c	$X_{c,final}$
G0320J	282 °C	54 %	221 °C	60 %
G0320J_IL-TFSI	283 °C	49 %	233 °C	58 %
G0320J_ILr-TFSI	283 °C	49 %	241 °C	58 %
G0320J_IL-Cl	279 °C	48 %	220 °C	53 %
G0320J_ILr-Cl	282 °C	47 %	242 °C	57 %

Tableau 4.14 Propriétés thermiques de la phase continue PPS mesurées par DSC dans les mélanges PPS / Imidazolium ($10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2)

3.4.2 Stabilité thermique des mélanges PPS / Imidazolium

La stabilité thermique des mélanges obtenus a été évaluée par ATG. Les courbes de perte de masse en fonction de la température sont représentées sur la **figure 4.19**. Il n'y a pas de différences notables entre les différents mélanges. Ainsi l'incorporation de sels et liquides ioniques dans la matrice PPS n'a pas d'influence néfaste sur la stabilité thermique du PPS.

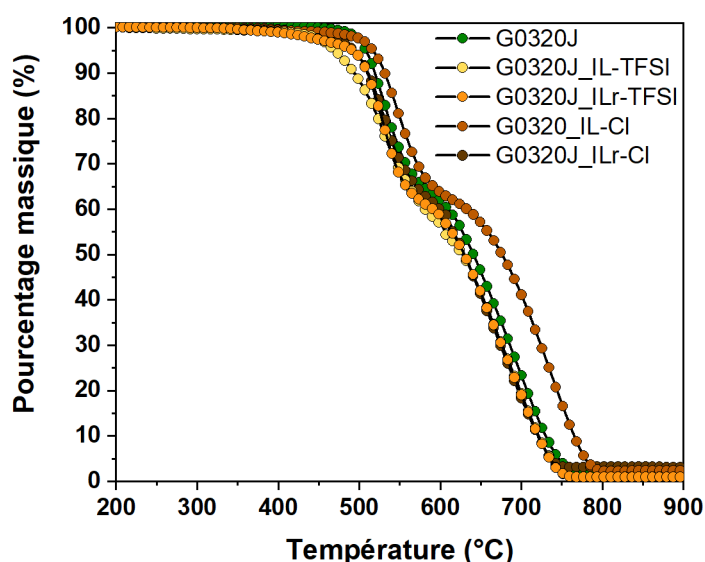


Figure 4.19 Stabilité thermique du PPS et mélanges PPS / Imidazolium déterminée par ATG (10 °C.min⁻¹, Air)

3.5 Propriétés mécaniques des matrices PPS / Imidazolium

Les propriétés mécaniques des mélanges PPS / Imidazolium ont été évaluées par tension uniaxiale. Les éprouvettes ont été réalisées puis testées de manière analogue à la partie précédente, *i.e.* 2 mm.min⁻¹. Les courbes de traction représentatives des différentes références sont représentées sur la **figure 4.20**. Les informations dégagées de ces essais sont indiquées dans le **tableau 4.15**.

Référence	Module d'Young (GPa)	Contrainte seuil (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)	N
G0320J	3.7 ± 0.2	89.5 ± 0.9	68.3 ± 14.3	20.7 ± 10.5	9
G0320J_IL-TFSI	3.7 ± 0.5	69.5 ± 8.4	69.5 ± 7.5	15.2 ± 7.5	8
G0320J_ILr-TFSI	3.7 ± 0.1	87.3 ± 1.5	69.7 ± 14.6	11.5 ± 2.8	5
G0320J_IL-CI	3.6 ± 0.2	77.8 ± 5.9	69.8 ± 10.1	6.3 ± 3.3	5
G0320J_ILr-CI	4.2 ± 0.5	-	74.8 ± 6.4	3.8 ± 2.0	8

Tableau 4.15 Résultats des essais de traction des mélanges PPS / Imidazolium

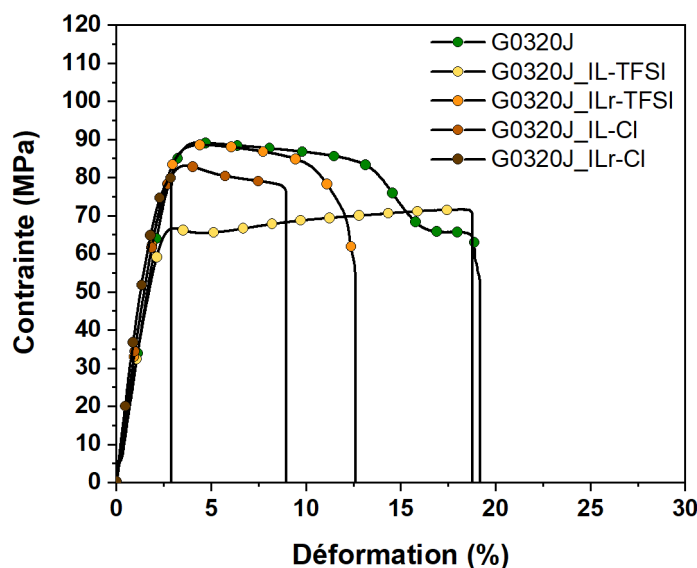


Figure 4.20 Essais de traction du PPS vierge et des mélanges PPS / Imidazolium

Les résultats obtenus soulignent que l'incorporation des liquides ioniques et sels Imidazolium dans la matrice PPS peut affecter ses propriétés mécaniques. Ceci est observé avec l'ajout du liquide ionique IL-TFSI qui entraîne une diminution significative de la contrainte au seuil de plasticité du PPS de 89,5 à 69,5 MPa. L'incorporation du sel Imidazolium réactif ILr-CI dans le PPS entraîne une amélioration du module d'Young qui évolue de 3,7 à 4,2 GPa. Les éprouvettes de tractions réalisées avec ce mélange présentent des ruptures prématurées en traction ne permettant pas d'atteindre le seuil de plasticité, le comportement observé est fragile. Ce phénomène peut être lié aux défauts présents dans les éprouvettes telles que des porosités. Les autres références compatibilisées ne présentent pas de modifications particulières des propriétés mécaniques mis à part des taux de déformation à rupture inférieurs à celui du PPS.

3.6 Conclusion

L'introduction de **liquides ioniques** et de **sels Imidazolium** dans la matrice PPS est réalisée avec pour objectif d'améliorer les propriétés interfaciales des composites PPS / fibres de carbone et PPS / fibres de basalte. Des molécules réactives et non réactives ont été sélectionnées en tenant compte de leur **stabilité thermique**.

Les propriétés thermiques et mécaniques des mélanges obtenus ont été caractérisées : les mélanges PPS présentent une stabilité thermique équivalente à celle du PPS non compatibilisé. La capacité des chaînes à cristalliser n'est pas inhibée par la présence des sels et liquides ioniques Imidazolium. Une hausse des **températures de cristallisation** est d'ailleurs relevée pour les références G0320J_IL-TFSI, G0320J_ILr-TFSI et G0320J_ILr-CI. Ceci traduit l'effet nucléant de ces molécules sur la cristallisation.

Les propriétés mécaniques des mélanges sont faiblement impactées par la présence des liquides ioniques introduits, mis à part pour le mélange G0320J_IL-TFSI pour lequel la **contrainte au seuil de plasticité** diminue de manière notable. Dans l'ensemble, les modules d'Young et les contraintes au seuil de plasticité n'évoluent pas ou peu.

Dans la suite de ces travaux, nous allons évaluer les propriétés interfaciales avec les fibres de renfort de deux références : les mélanges **G0320J_IL-TFSI** et **G0320J_ILr-Cl**. Tous les mélanges n'ont pas pu être étudiés dans cette seconde partie pour des contraintes de temps, nous avons donc sélectionnés les deux mélanges pour lesquels des modifications des propriétés mécaniques et thermiques ont été observées. Ces mélanges observés par MEB et MET sont hétérogènes et à ce stade, il est difficile de déterminer si la dissolution des sels est bien établie dans le PPS.

4 Mesure de l'adhérence à l'échelle micromécanique

Les mesures d'adhérence à l'échelle micromécanique ont été réalisées à l'aide du test de pull-out. La résistance en cisaillement des interfaces / interphases des systèmes PPS / fibres de carbone et PPS / fibres de basalte a été évaluée avec l'incorporation d'agents de couplages Imidazolium. Seules les matrices G0320J_ILr-CI et G0320_IL-TFSI ont été évaluées à l'aide des essais de pull-out en comparaison des résultats obtenus dans le chapitre 2 pour la référence G0320J.

4.1 Système PPS / fibres de carbone

4.1.1 Évaluation de l'IFSS par pull-out

Les résultats des essais de pull-out obtenus avec ces deux mélanges hétérogènes sont rapportés dans le **tableau 4.16** et présentés sur la **figure 4.21**.

Fibre	Référence Matrice	Traitement thermique	IFSS (MPa)	Ecart-type (MPa)	#N
	G0320J		61.9	8.8	33
CFE	G0320J_ILr-CI	Cycle	75.1	6.3	26
	G0320J_IL-TFSI		41.4	15.8	17
CFnE	G0320J		65.4	13.2	35
	G0320J_ILr-CI	Cycle	81.6	8.1	24
	G0320J_IL-TFSI		27.6	13.9	23

Tableau 4.16 Résultats obtenus par pull-out sur les systèmes PPS / fibres de carbone

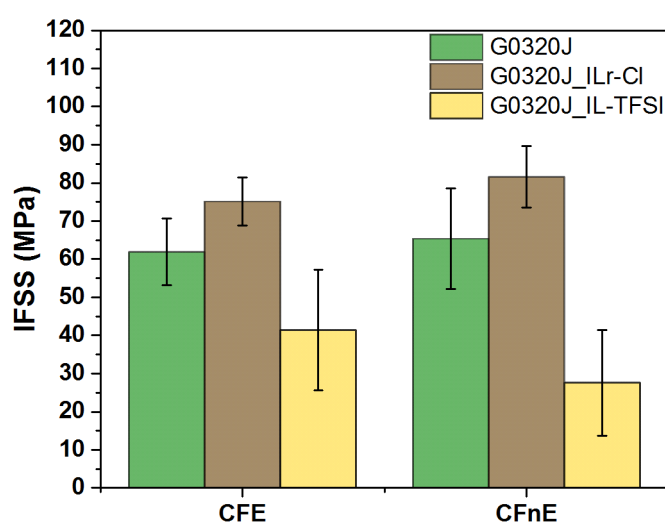


Figure 4.21 IFSS des systèmes PPS / fibres de carbone déterminés par pull-out

Les résultats obtenus sont prometteurs. L'addition du sel Imidazolium ILr-CI dans la matrice permet d'améliorer de manière significative les IFSS mesurés avec les fibres de carbone

ensimées et non ensimées : des augmentations respectives de 21 et 25 % sont évaluées. Les propriétés interfaciales obtenues après l'introduction du liquide ionique IL-TFSI sont tout à fait opposées puisque des diminutions de 33 et de 58 % des IFSS sont obtenues avec les fibres CFE et CFnE.

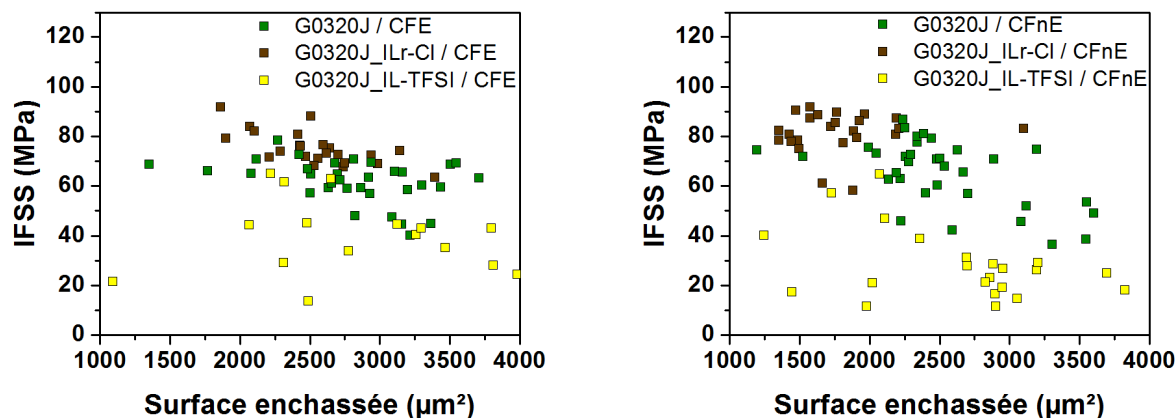


Figure 4.22 Évolution de l'IFSS en fonction de la surface enchâssée des systèmes PPS / fibres de carbone

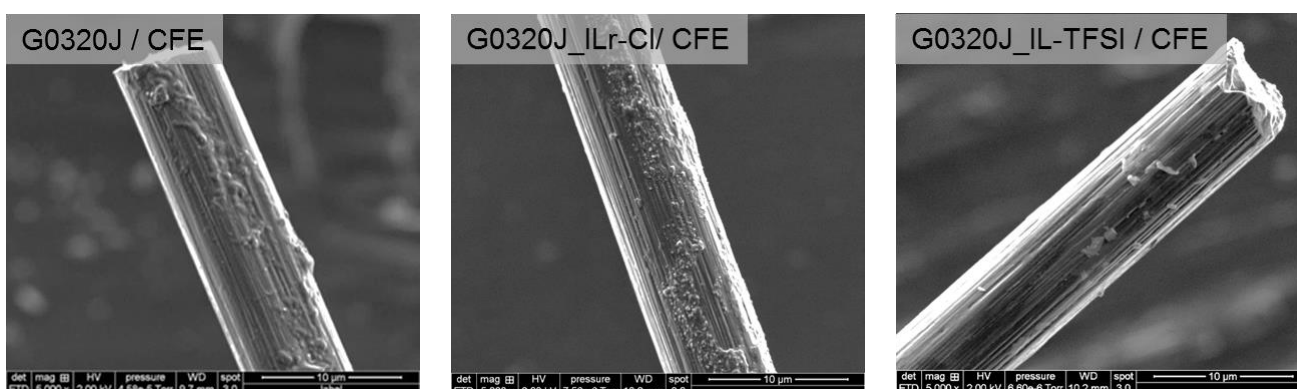
D'après la **figure 4.22**, les contraintes de cisaillement déterminées avec la matrice G0320J_IL-TFSI sont systématiquement inférieures à celles obtenues avec le polymère seul sur l'ensemble du domaine de surfaces enchâssées analysé. Ce résultat est cohérent dans la mesure où le liquide ionique inséré dans le polymère ne présente pas de fonctions réactives et que les coupes observées par TEM soulignent sa dispersion très hétérogène en termes de taille et de répartition dans le polymère. La représentation des IFSS en fonction de la surface enchâssée pour le système G0320J_ILr-Cl met en évidence des valeurs élevées et moins dispersées que celles obtenues avec le PPS seul. En revanche, le recouvrement des valeurs avec le système de référence G0320J / CFnE n'est pas idéal car seule une plage restreinte de surfaces enchâssées a pu être analysée avec les fibres de carbone non ensimées. Il est important de souligner que ce décalage entre les plages de mesures n'est pas lié à la longueur enchâssée paramétrée pour la fabrication des échantillons car celle-ci n'a pas été modifiée entre les différents systèmes. Nous verrons dans la suite de ces travaux d'où proviennent ces différences.

Le calcul du travail d'adhésion développé dans les différents systèmes est rapporté dans le **tableau 4.9**. Les travaux d'adhésion calculés pour les interfaces G0320J_IL-TFSI sont bien supérieurs aux IFSS mesurés. L'hétérogénéité de la matrice doit être une des causes qui conduit à la mauvaise adhérence mesurée. Les travaux d'adhésion mesurés pour les interfaces G0320J_ILr-Cl montrent que l'adhésion est améliorée par la présence du liquide ionique réactif ce qui est conforme aux valeurs d'IFSS mesurées même si celles-ci demeurent inférieures certainement dû à la rupture prématurée de la matrice également hétérogène.

Système	Energie de surface des fibres		Energie de surface de la matrice PPS		Travail d'adhésion W_{sl} (mN.m ⁻¹)
	γ_d (mN.m ⁻¹)	γ_{nd} (mN.m ⁻¹)	γ_d (mN.m ⁻¹)	γ_{nd} (mN.m ⁻¹)	
G0320J / CFE	34.0	8.2	43.7	3.1	87.2
G0320J / CFnE	30.9	22.1			90.0
G0320J_IL-TFSI / CFE	34.0	8.2	46.4	4.1	91.5
G0320J_IL-TFSI / CFnE	30.9	22.1			95.5
G0320J_ILr-Cl / CFE	34.0	8.2	41.4	9.9	93.1
G0320J_ILr-Cl / CFnE	30.9	22.1			101.1

Tableau 4.17 Travail d'adhésion déterminé à partir des énergies de surface

Les faciès de rupture observés par MEB sont présentés sur la **figure 4.23**. Les zones déchaussées des fibres de carbone ensimées laissent apparaître une surface recouverte de polymère avec les deux références modifiées par le sel et le liquide ionique Imidazolium. Sur ces images, la surface obtenue avec le mélange G0320J_ILr-Cl est recouverte par une quantité importante de matrice. Cette rupture cohésive de l'interface / interphase donne lieu aux contraintes de cisaillement les plus élevées. Des observations équivalentes sont obtenues pour le système G0320J_ILr-Cl / CFnE : les stries de la fibre de renfort sont partiellement comblées par la présence de la matrice. Les surfaces observées avec la référence G0320J_IL-TFSI soulignent également la présence aléatoire d'une fine couche de polymère en surface des fibres CFE et CFnE. Ces faciès de rupture témoignent pour les deux agents de couplage de ruptures cohésives liées à l'hétérogénéité des matrices conduisant à des ruptures prématurées.



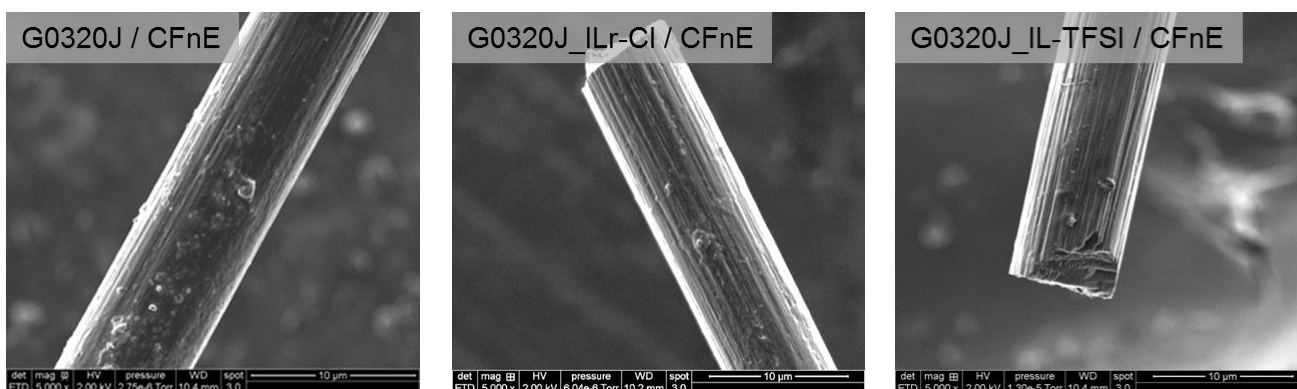


Figure 4.23 Faciès de rupture observés par MEB des zones déchaussées par pull-out des systèmes PPS / fibres de carbone

Un détail pouvant remettre en question les valeurs obtenues lors des essais a été mis en évidence. Nous avons remarqué que les longueurs enchâssées des échantillons réalisés avec la référence G0320J_ILr-Cl étaient assez éloignées de la consigne imposée à l'appareil FIMABOND lors de la fabrication des échantillons. En observant les ménisques obtenus sur les échantillons, nous avons également noté une longueur beaucoup plus importante des ménisques accrochés à la fibre après déchaussement pour cette référence (**cf. figure 4.24**).

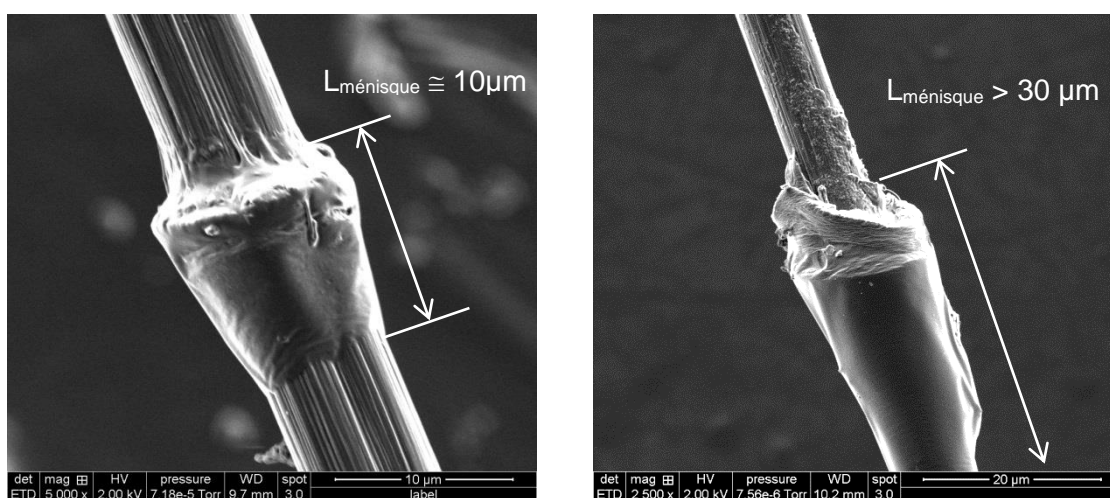


Figure 4.24 Ménisques présents à la surface des fibres de carbone ensimées : G0320J / CFE à gauche et G0320J_ILr-Cl à droite

L'influence que peut avoir la variation de la longueur du ménisque sur les contraintes de cisaillement, est schématisée sur la **figure 4.25**. L'appareil utilisé pour le déchaussement détermine la longueur enchâssée de fibre dans le polymère à partir de la courbe force / déplacement (**cf. figure 1.61**). Lorsque la force de friction mesurée est considérée nulle, le déplacement total de la traverse est attribué à la longueur enchâssée de fibre dans l'échantillon. Comme présenté sur la **figure 4.25**, la valeur déterminée par l'appareil, L_m ne correspond pas exactement à la longueur enchâssée notée L_e puisque la longueur du

ménisque, L n'est pas pris en compte lors de la mesure. Cette approximation n'a pas réellement de conséquence pour comparer des systèmes à longueur de ménisque équivalente, elle explique d'ailleurs les différences obtenues entre les IFSS déterminés par microgoutte et pull-out : les longueurs enchâssées déterminées lors de l'essai de pull-out sont sous évaluées. Ceci explique pourquoi les IFSS obtenus avec cette technique sont systématiquement supérieurs à ceux déterminés par microgoutte.

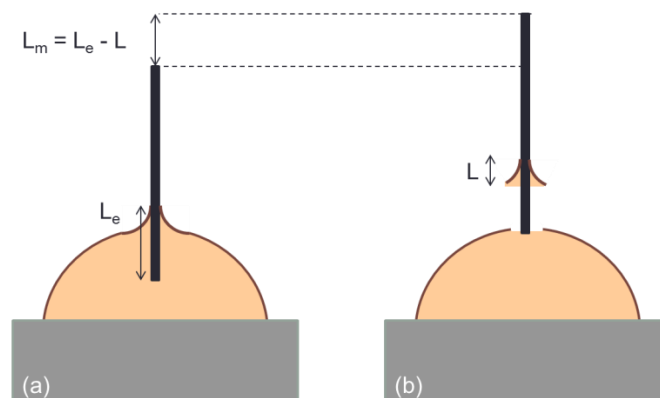


Figure 4.25 Longueur enchâssée déterminée par l'appareil de pull-out : (a) échantillon avant déchaussement, (b) échantillon après déchaussement

Il est donc difficile de comparer les valeurs d'IFSS obtenues avec des mélanges qui donnent lieu à des ménisques sensiblement différents en termes de longueur. Il est possible de s'interroger si l'amélioration déterminée dans les essais est liée à une résistance interfaciale accrue ou à la méthode de détermination de la longueur enchâssée par l'appareil. Pour répondre à cette question, nous avons complété les résultats de pull-out à l'aide du test de déchaussement de microgouttes.

4.1.2 Résultats des essais de microgouttes

Dans cet essai, la longueur enchâssée est déterminée préalablement aux déchaussements à l'aide d'un microscope optique. Cette technique permet donc de comparer plus fidèlement les contraintes de cisaillement interfaciales sans se soucier des difficultés présentées précédemment. Pour la réalisation des essais, des films de PPS compatibilisés ont été fabriqués par microextrusion dans des conditions identiques aux joncs extrudés (2 min, 310 °C, N₂, 100 tr.min⁻¹). Ces films, référencés G0320F_ILr-CI contiennent 5 %_{masse} du sel Imidazolium ILr-CI. Le cycle thermique appliqué est équivalent à celui utilisé dans le chapitre 3 (cf. **figure 3.11**). Les échantillons sont maintenus à 330 °C durant 3 min puis trempés à température ambiante. Un recuit de 160 °C durant 1 h est appliqué pour achever le phénomène de cristallisation. Les résultats obtenus à l'aide des essais de déchaussement de microgouttes sont rapportés dans le **tableau 4.16** et présentés sur la **figure 4.26**.

Fibre	Référence Matrice	Traitement thermique	IFSS (MPa)	Ecart-type (MPa)	#N
CFE	G0320F	Recuit	56.8	9.9	52
	G0320F_ILr-Cl		69.9	10.7	48
CFnE	G0320F	Recuit	55.4	11.9	48
	G0320F_ILr-Cl		74.4	7.3	45

Tableau 4.18 Résultats obtenus par déchaussement de microgouttes pour les systèmes PPS / fibres de carbone

De manière équivalente aux essais réalisés par pull-out, la compatibilisation du PPS avec le sel Imidazolium réactif ILr-Cl améliore fortement les IFSS obtenus avec les deux fibres : des augmentations respectives de 23 et 34 % sont mesurées avec les fibres CFE et CFnE.

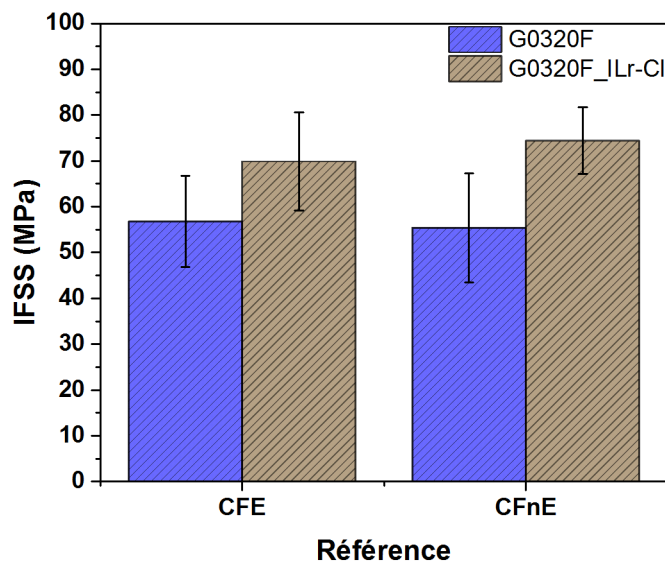


Figure 4.26 IFSS des systèmes PPS / fibres de carbone déterminés par déchaussement de microgoutte

La représentation des IFSS en fonction des surfaces enchâssées sur la **figure 4.27** met en évidence que les valeurs obtenues avec le mélange sont majoritairement plus élevées que celles de la référence G0320F sur l'ensemble de la plage d'analyse. Ces résultats confirment donc que la variation de la longueur des ménisques n'est pas responsable des différences obtenues par pull-out et que le sel Imidazolium joue un rôle important dans les mécanismes d'adhésion.

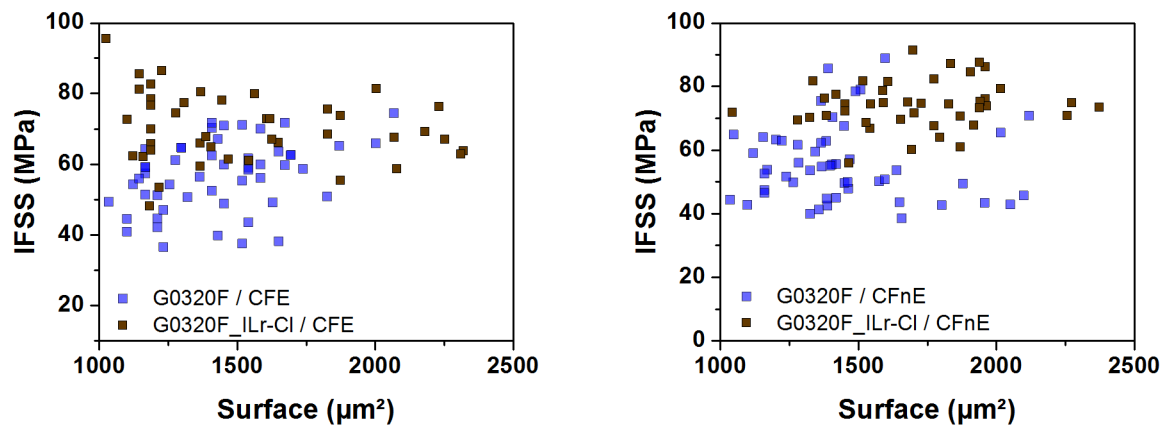


Figure 4.27 Évolution de l'IFSS en fonction de la surface enchâssée des systèmes PPS / fibres de carbone

À partir des résultats obtenus et de la nature des différentes surfaces des fibres de carbone étudiées, plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer comment le sel ILr-Cl joue un rôle d'agent interfacial et améliore les propriétés mécaniques des interfaces / interphases développées dans les composites PPS / fibres de carbone.

Le premier mécanisme envisagé concerne les interactions π / π qui peuvent se développer entre les fibres de carbone et le cation Imidazolium. Ce mécanisme est rapporté dans plusieurs études de la littérature au sein des interfaces entre les nanotubes de carbone et les liquides ioniques Imidazolium [35] [36] [37]. Par exemple, les travaux de Wang *et al* [35] ont démontré que les liquides ioniques Imidazolium étaient des solvant idéaux pour disperser les nanotubes de carbone du fait de ces interactions. Zhang *et al* [36] se sont appuyés sur ces mécanismes pour immobiliser des nanoparticules métalliques à la surface de nanotubes de carbone. La **figure 4.28** représente le rôle d'agent interfacial développé par les liquides ioniques Imidazolium dans ce système : cet IL dispose d'un groupement réactionnel capable d'interagir avec la surface des nanoparticules métalliques et d'un cation Imidazolium pouvant développer des interactions π / π avec les nanotubes de carbone. Il s'agit donc d'un mécanisme pouvant se dérouler de manière équivalente dans nos systèmes, les nanoparticules métalliques étant remplacées par les chaînes polymère PPS.

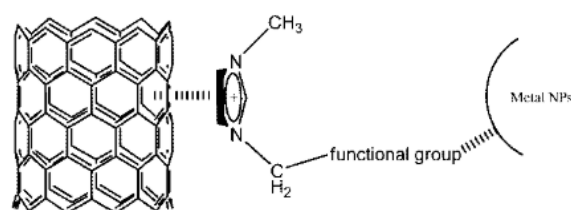


Figure 4.28 Interaction π / π développée entre un nanotube de carbone et le cation Imidazolium [36]

Compte tenu du fait que le sel Imidazolium utilisé dispose de deux groupements réactifs, il est également envisageable qu'un des deux groupements puisse immobiliser le sel ILr-Cl à la

surface des fibres de carbone par réaction avec les fonctions de surface. Ce mécanisme est d'autant plus probable avec les fibres de carbone CFE car elles disposent d'un prépolymère époxy. De nombreuses études ont rapporté dans la littérature la capacité des sels Imidazolium à initier l'ouverture des groupements époxy puis la réticulation des prépolymères par polymérisation anionique [38] [39] [40] [41].

Des liaisons faibles π / π peuvent être générées entre les cycles aromatiques du PPS ceux du sel ILr-Cl et des liaisons covalentes peuvent s'établir entre par réaction entre les fonctions acide carboxylique du sel et les terminaisons réactives du PPS. Les hypothèses de ces mécanismes à l'interface / interphase sont représentées sur la **figure 4.10**.

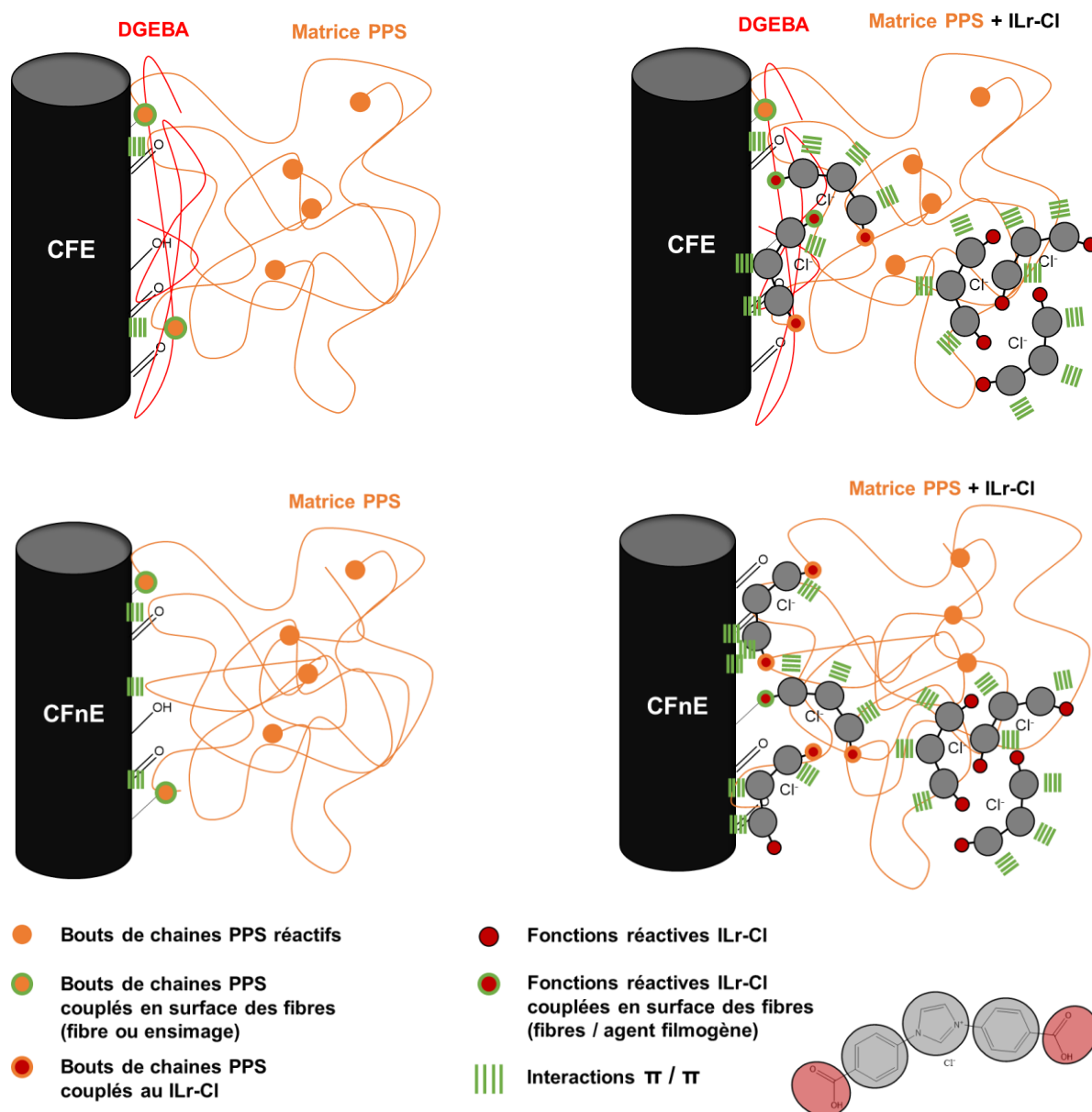


Figure 4.29 Proposition d'interactions développées à la surface des fibres de carbone pour les systèmes références et compatibilisés par le sel ILr-Cl

4.1.3 Conclusion

L'introduction du sel Imidazolium **ILr-Cl** et du liquide ionique **IL-TFSI** dans la matrice PPS est en mesure de modifier les propriétés interfaciales. Les **mécanismes** responsables de ces modifications reposent sur des **hypothèses** basées sur les résultats obtenus et les travaux issus de la littérature.

Bien que les clichés TEM aient souligné que la dissolution du sel ILr-Cl au sein du réseau polymère était faible, les résultats d'adhérence suggèrent qu'une fraction du **sel Imidazolium interagit efficacement** avec la surface des fibres puisque les IFSS augmentent considérablement en sa présence. Le mécanisme avancé pour expliquer ce résultat est que le sel Imidazolium ILr-Cl est immobilisé à la surface des fibres de carbone. Soit via des **interactions π / π** entre ses cycles aromatiques et / ou le cation Imidazolium et les cycles aromatiques en surface des fibres de carbone, soit via des réactions de couplage avec la surface des fibres CFE (ensimage) et CFnE (fonctions polaires). De la même manière, le sel ILr-Cl est capable d'interagir avec le PPS via des interactions π / π ou par l'établissement de **liaisons covalentes** avec les groupements réactifs des chaînes polymère. Ces mécanismes seraient responsables de l'amélioration très importante des contraintes de cisaillement interfaciales observée à la fois avec les fibres de carbone CFE et CFnE.

À l'opposé, l'ajout du liquide ionique IL-TFSI dans la matrice PPS ne permet pas d'améliorer la résistance interfaciale des deux systèmes et **les valeurs d'IFSS sont fortement dégradées**. Ce résultat semble cohérent car cet IL ne possède pas de groupements réactifs lui permettant de réagir avec les bouts de chaînes PPS et il diminue les propriétés mécaniques des mélanges obtenus.

4.2 Système PPS / fibres de basalte

4.2.1 Résultats des essais de pull-out

Les résultats des essais de pull-out réalisés avec les mélanges G0320J_ILr-Cl et G0320J_IL-TFSI sont rapportés dans le **tableau 4.16** et présentés sur la **figure 4.21**.

Fibre	Référence Matrice	Traitement thermique	IFSS (MPa)	Écart-type (MPa)	#N
	G0320J		41.8	10.6	33
BIS59	G0320J_ILr-Cl	Cycle	64.8	8.8	26
	G0320J_IL-TFSI		29.1	11.5	23
	G0320J		54.7	8.5	29
BIS74	G0320J_ILr-Cl	Cycle	75.7	5.2	25
	G0320J_IL-TFSI		32.8	15.4	28

Tableau 4.19 Résultats obtenus par pull-out sur les systèmes PPS / fibres de carbone

Un comportement identique à celui des fibres de carbone est observé avec les fibres de basalte. La modification de la matrice polymère avec l'introduction du sel Imidazolium améliore les contraintes de cisaillement interfaciales. Les effets sont remarquables puisque l'IFSS obtenu avec la fibre BIS59 augmente de 55 % et celui obtenu avec la fibre BIS74 de 38 %. L'ensimage polyamide semble favorable pour établir des interactions type liaisons hydrogène avec les groupes carboxyliques du sel imidazolium. L'ensimage époxy doit également permettre d'établir dans une moindre mesure des interactions favorables avec l'acide carboxylique du sel imidazolium. L'introduction du liquide ionique non réactif IL-TFSI dégrade les propriétés interfaciales des microcomposites puisque les IFSS sont de l'ordre de 30 MPa pour les deux fibres de basalte.

Contrairement aux systèmes réalisés avec les fibres de carbone, les plages de surface enchâssée analysées se recouvrent pour l'ensemble des références (**cf. figure 4.31**). Les IFSS obtenus avec le mélange G0320J_ILr-Cl et les deux fibres de basalte BIS59 et BIS74 sont clairement supérieurs au polymère non compatibilisé G0320J. À *contrario*, les valeurs rapportées pour le système G0320J_IL-TFSI sont relativement faibles sur l'ensemble des surfaces enchâssées évaluées. Ces résultats sont encourageants pour l'utilisation des sels Imidazolium en tant qu'agents de couplage en complément des ensimages pour l'amélioration des propriétés interfaciales. Les fonctions carboxyliques semblent nécessaires à l'établissement des mécanismes d'adhésion puisque le liquide ionique IL-TFSI n'apporte aucune amélioration au système et contribue à dégrader la compatibilité du polymère avec les fibres.

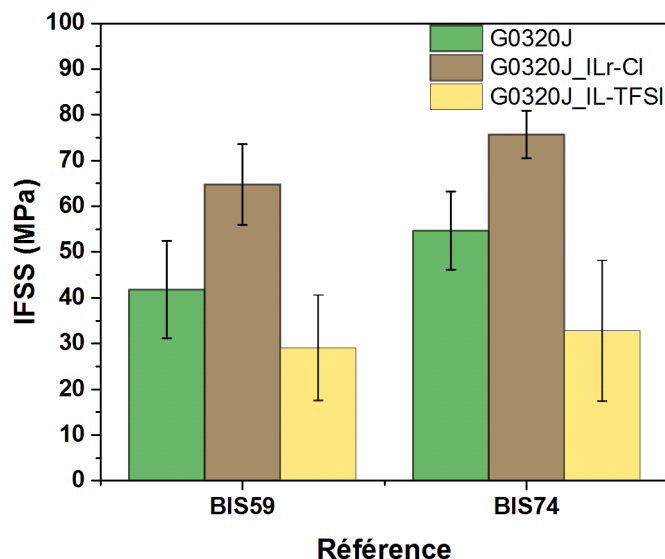


Figure 4.30 IFSS des systèmes PPS / fibres de basalte déterminés par pull-out

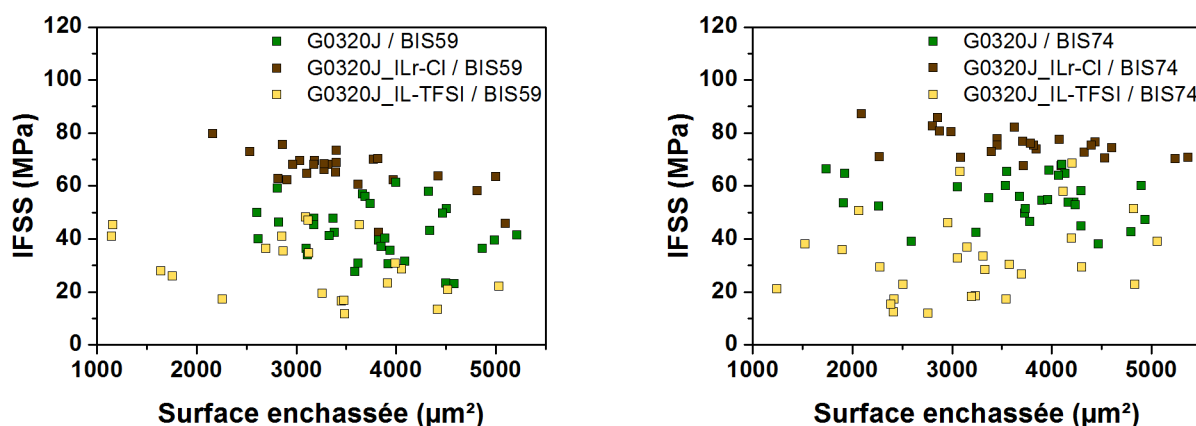


Figure 4.31 Évolution de l'IFSS en fonction de la surface enchassée des systèmes PPS / fibres de basalte

Pour compléter ces mesures d'adhérence, nous avons observé par MEB les fibres de basalte déchaussées avec les différents systèmes PPS (cf. figure 4.32). Plusieurs comportements sont distingués à partir des clichés. L'introduction du liquide ionique IL-TFSI donne lieu à des déchaussements principalement adhésifs comme présenté pour le système G0320J_IL-TFSI / BIS59. Cependant une faible quantité de polymère peut être observée à la surface des fibres comme pour le système G0320_IL-TFSI / BIS74 mais cette matrice reste très peu déformée et ne semble pas avoir été sollicitée mécaniquement, signe d'une mauvaise adhésion avec le reste de l'échantillon. Les déchaussements réalisés avec la matrice G0320J_ILr-CI et les fibres BIS59 et BIS74 mettent en évidence un comportement différent. Des zones aléatoirement recouvertes par de forte quantités de matrice polymère sont observées à la surface des deux fibres de basalte. Ce résultat indique que des interactions suffisamment importantes ont été développées à ces endroits car une rupture cohésive de la matrice à lieu lors du

déchaussement. Ce comportement n'était pas observé avant l'ajout du sel ILr-Cl dans le polymère. Ces observations combinées aux valeurs d'IFSS importantes supportent donc l'hypothèse d'un renforcement de l'interface / interphase avec la présence du sel ILr-Cl.

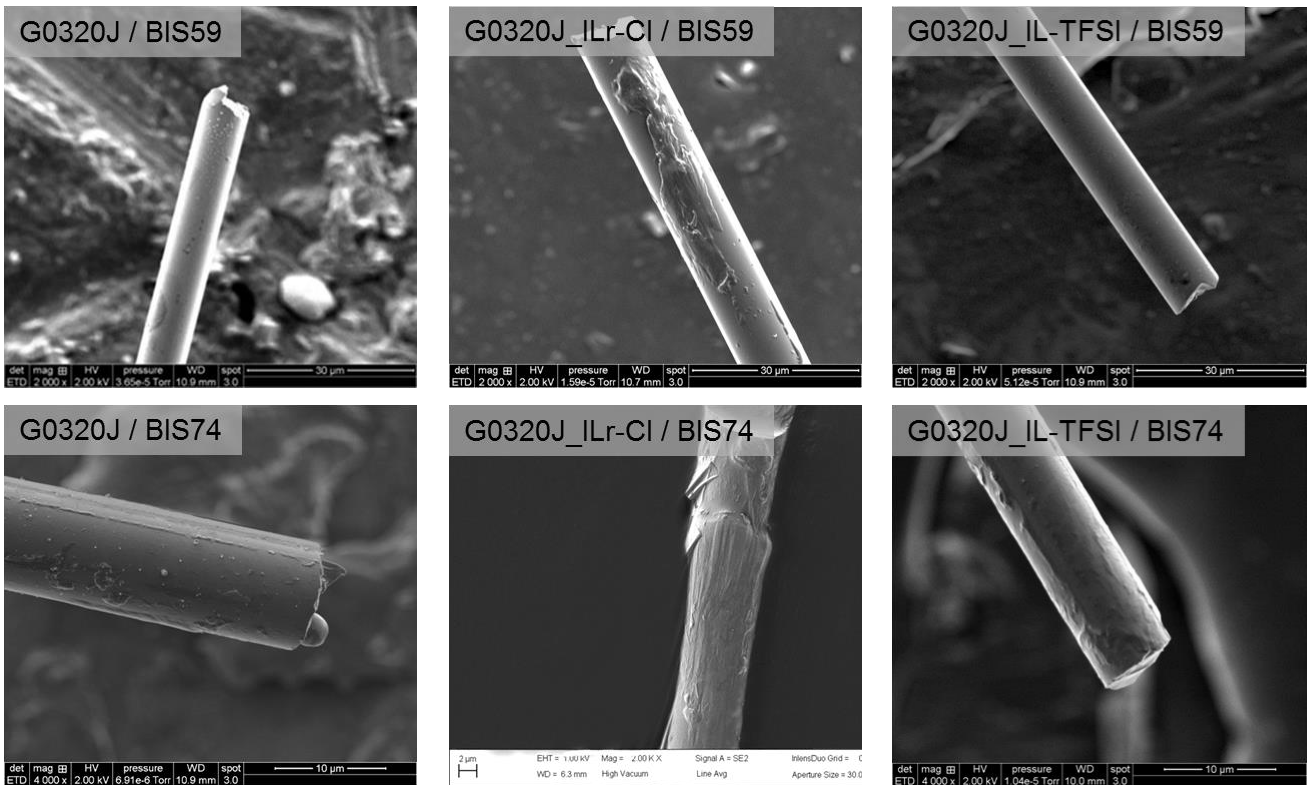


Figure 4.32 Faciès de rupture observés par MEB des zones déchaussées par pull-out des systèmes PPS / fibres de basalte

Les mécanismes proposés pour expliquer le renforcement des interfaces / interphases obtenues dans les systèmes G0320J_ILr-Cl / BIS59 et G0320J_ILr-Cl / BIS74 sont identiques.

De manière équivalente aux systèmes PPS / fibres de carbone, il est envisagé que le sel ILr-Cl réagisse de manière covalente avec la surface des fibres de basalte. Celles-ci possèdent de nombreux groupements réactifs provenant des agents de couplage présents dans les formulations d'ensimage. Pour rappel, nous avons identifié des groupements amine et / ou époxy pour l'ensimage IS59 et des groupements époxy pour l'ensimage IS74. Le sel peut également réagir avec les agents filmogènes de ces deux ensimages. Les sels immobilisés à la surface des fibres peuvent ensuite réagir avec les terminaisons réactives des chaînes polymère, des interactions π / π peuvent aussi s'établir au sein de la matrice compatibilisée entre les cycles aromatiques du sel ILr-Cl et ceux des chaînes polymère. L'ensemble de ces mécanismes confère au sel ILr-Cl son rôle d'agent interfacial. Ces hypothèses sont représentées sur la **figure 4.29**.

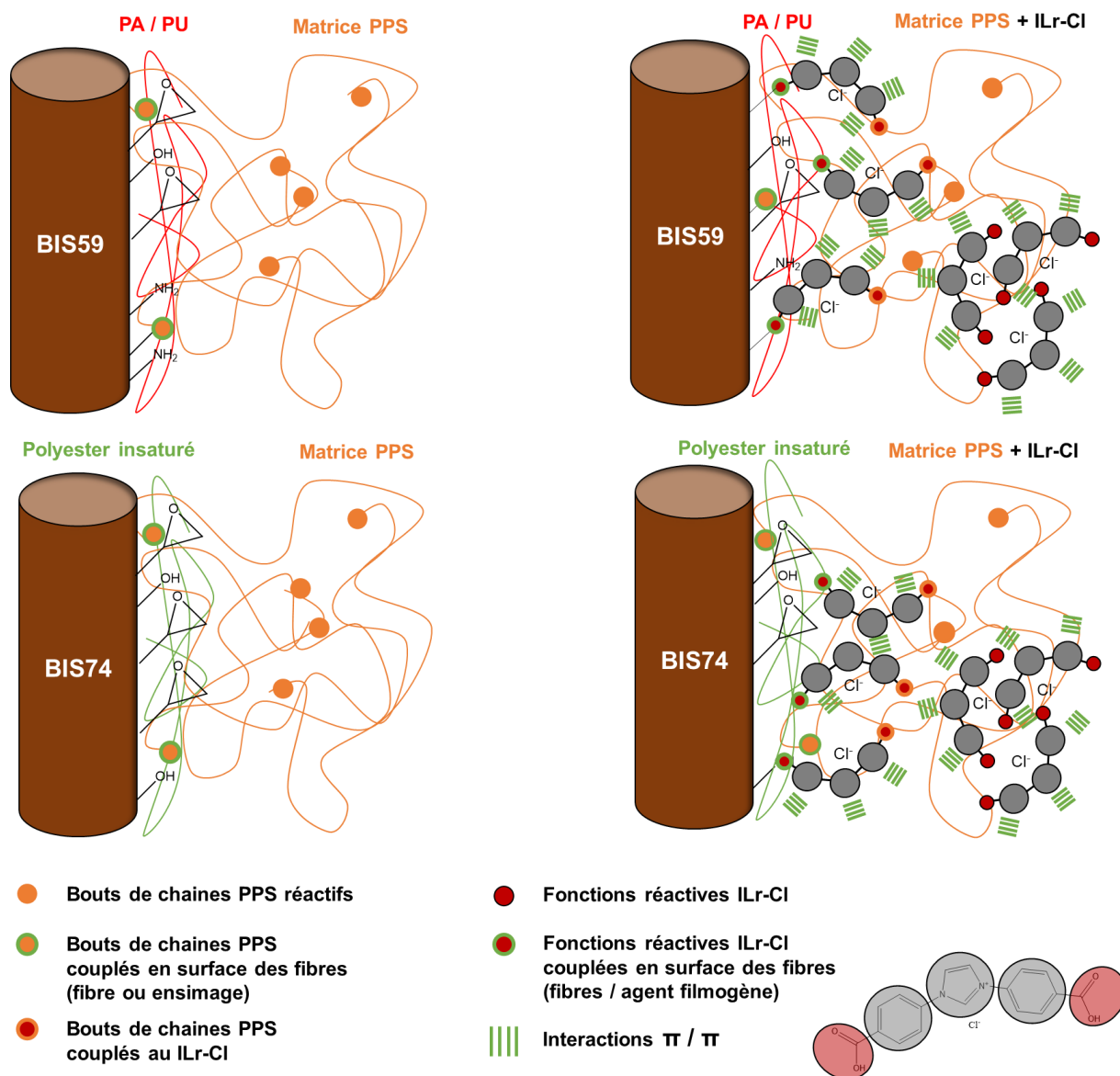


Figure 4.33 Proposition d’interactions développées à la surface des fibres de basalte pour les systèmes références et compatibilisés par le sel ILr-Cl

4.2.2 Conclusion

L’amélioration des contraintes de cisaillement interfaciales via l’introduction du **sel Imidazolium ILr-Cl** dans la matrice polymère est démontrée avec les deux fibres de basalte BIS59 et BIS74. Cet agent de couplage permet **d’augmenter respectivement les IFSS déterminés par pull-out de 55 % et 38 %** avec les ensimages IS59 et IS74. Ces résultats d’adhérence suggèrent qu’une fraction du sel Imidazolium interagit avec la surface des deux fibres puisque les IFSS augmentent considérablement en sa présence.

Les **agents de couplages** identifiés dans les deux formulations peuvent être à l’origine de l’établissement **de liaisons covalentes** avec le sel. Il est également suggéré que des réactions de couplage soient établies entre les chaînes polymère et ce sel Imidazolium réactif.

Ces mécanismes seraient à l'origine des renforcements des interfaces / interphases des obtenus avec les fibres de basalte BIS59 et BIS74.

À l'opposé, l'ajout du liquide ionique IL-TFSI ne présentant aucune fonction réactive ne permet pas d'améliorer la résistance interfaciale des deux systèmes. Ce résultat semble cohérent car aucun mécanisme d'interaction ne peut être établi entre le polymère et ce liquide ionique.

5 Conclusion sur les mélanges PPS / Imidazolium

En conclusion, la **démarche exploratoire** visant à utiliser des liquides ioniques et sels Imidazolium dans la matrice PPS en tant qu'agents de couplage aux interfaces / interphases a permis de dégager des **perspectives intéressantes**.

Les mesures réalisées par pull-out ont démontré qu'il est possible d'améliorer de manière significative les propriétés interfaciales obtenues à l'échelle micromécanique. L'utilisation du système **G0320J_ILr-CI** a ainsi permis d'obtenir des **IFSS sensiblement supérieurs** pour l'ensemble des fibres de renfort étudiées. Néanmoins, le choix de ces liquides ioniques et sels reste déterminant puisqu'ils peuvent également **dégrader** très fortement les propriétés interfaciales. De plus, il apparaît que les mélanges réalisés ne sont pas miscibles avec le PPS, il est donc difficile d'établir les mécanismes conduisant à ces améliorations.

Bien qu'ils soient **pertinents à l'échelle micromécanique**, ces systèmes ne sont pas utilisables directement pour la fabrication de composites. Contrairement à plusieurs travaux présentés dans la littérature, les **propriétés mécaniques** obtenues avec les mélanges étudiés sont inférieures à celles de la matrice PPS non compatibilisée. Des diminutions de la contrainte au seuil de plasticité ou du taux de déformation à rupture sont identifiées. Il semble donc que les liquides ioniques et sels Imidazolium utilisés ne soient pas idéaux pour la compatibilisation du PPS. Compte tenu de l'éventail disponible en termes de structure, il pourrait être intéressant de poursuivre dans cette voie pour **identifier d'autres liquides ioniques**.

Idéalement le sel ou le liquide ionique introduit dans la matrice pourrait à la fois **améliorer les propriétés du polymère** et jouer le rôle d'**agent compatibilisant** aux interfaces / interphases avec les fibres de renfort. Il serait intéressant de valider ce concept avec d'autres polymères pour lesquels des liquides ioniques améliorant leurs propriétés mécaniques ont déjà été identifiés [21] [20].

IV Conclusion du chapitre

Le chapitre 3 a permis de déterminer les solutions les plus pertinentes pour les systèmes PPS / fibres de carbone et PPS / fibres de basalte. Nous avons vu que les **traitements de surface** appliqués aux différentes fibres de renfort pouvaient améliorer efficacement les propriétés interfaciales développées dans les composites et étaient en partie responsables des propriétés mécaniques supérieures mesurées pour les systèmes PPS / CFnE et PPS / BIS74. L'objectif de ce chapitre était d'évaluer s'il était possible de **renforcer les propriétés interfaciales** de ces systèmes en **modifiant également la matrice PPS**.

Pour cela, **deux solutions** basées sur l'incorporation de molécules jouant le rôle d'**agents de couplage** entre les fibres de renfort et la matrice polymère ont été proposées. À l'aide de l'étude bibliographique, nous avons tout d'abord identifié le **PE-EMA-GMA** comme étant un bon candidat pour répondre à cette problématique. Ce polymère est connu pour améliorer la résistance aux chocs du PPS. Des mélanges PPS / PE-EMA-GMA ont ainsi été réalisés par microextrusion avec des proportions massiques en agent de couplage allant de 5 %_{masse} à 20 %_{masse}. Ces deux polymères n'étant pas miscibles, les mélanges analysés par MET et MEB présentent une **phase dispersée homogène** de PE-EMA-GMA. Les tailles d'agrégats sont relativement faibles avec des diamètres observés très inférieurs au micron. Les travaux d'Oyama *et al* [9] qui font référence à ce type de mélange indiquent que des réactions de couplages générées au cours du procédé d'extrusion sont responsables de cette morphologie. Les **propriétés mécaniques** de ces systèmes évaluées par essais de traction sont fortement modifiées par rapport à la référence PPS puisque le module d'Young et la contrainte au seuil de plasticité diminuent avec la quantité de PE-EMA-GMA introduite. Une amélioration du taux de déformation à la rupture est également observée. Les **mesures d'adhérence** réalisés à l'échelle micromécanique avec les fibres de carbone et les fibres de basalte donnent des résultats très encourageants car des améliorations significatives des IFSS sont rapportées pour l'ensemble de ces surfaces déchaussées. Les systèmes identifiés dans le chapitre 3 comme étant les solutions les plus pertinentes permettent à nouveau d'accéder aux **résistances interfaciales les plus élevées**. Ainsi, on relève une augmentation de 24 % et 22 % des IFSS obtenus dans les systèmes PPS / CFnE et PPS / BIS74 avec l'introduction de 10 %_{masse} de PE-EMA-GMA. À partir de l'ensemble de ces résultats, il est donc possible d'améliorer les propriétés interfaciales des composites PPS / fibres de carbone et PPS / fibres de basalte en incorporant le polymère PE-EMA-GMA dans la matrice polymère. Un **mécanisme de couplage** serait généré à la fois avec les chaînes PPS et avec la surface des fibres de renfort. Ceci reste toutefois à mettre en évidence. Il est important de souligner que son introduction dans le PPS entraîne également une diminution des propriétés mécaniques du polymère. Un **compromis** entre la résistance interfaciale et les propriétés mécaniques de la matrice doit donc être envisagé pour définir la quantité de ce polymère à introduire avec le

PPS. Des essais de filage à l'échelle pilote ont été réalisés avec ces mélanges mais ils n'ont pas permis d'obtenir les matériaux désirés. Des développements doivent être effectués pour être en mesure de réaliser des mèches comélées à partir de cette voie.

La seconde possibilité évaluée est un **travail exploratoire** basé sur l'utilisation des **sels** et **liquides ioniques** en tant qu'agent de couplage dans le PPS. Seuls quelques travaux issus de la littérature ont discuté de l'influence des liquides ioniques sur les interfaces / interphases développées dans les systèmes polymères renforcés par des charges (particules, fibres, etc) [25] [26]. Par ailleurs, d'autres travaux ont mis en évidence que les liquides ioniques pouvaient amener des améliorations significatives des propriétés mécaniques via la **structuration des chaînes polymère** lors de la cristallisation [21] ou bien via une **plastification** du polymère [20]. L'idée derrière ces travaux est donc d'incorporer dans la matrice PPS des liquides ioniques ou des sels capables d'interagir avec la surface des fibres de renfort. Le cahier des charges liée à cette matrice polymère impose à ces molécules une stabilité thermique importante pour pouvoir être mis en œuvre par extrusion. La famille des **imidazolium** a été identifiée comme un candidat intéressant pour la poursuite des travaux. Des sels et liquides ioniques réactifs et non réactifs ont donc été incorporés dans la matrice polymère (5 % *masse*). Les propriétés thermiques et mécaniques de ces mélanges ont été évaluées. De manière générale, les **propriétés mécaniques** des mélanges obtenus sont inférieures à celles de la référence PPS. Les contraintes au seuil de plasticité et les taux de déformations à rupture sont inférieurs. Seule la référence G0320J_ILr-Cl présente un module d'Young supérieur à la référence PPS. Ce comportement peut être attribué à l'effet nucléant apporté par ce sel sur le mécanisme de cristallisation du polymère. L'adhérence obtenue entre les fibres de renfort et les deux mélanges G0320J_ILr-Cl et G0320J_IL-TFSI a été évaluée. Les observations MET des échantillons de pull-out ont mis en évidence que les deux mélanges présentaient une phase dispersée mal distribuée constituée du sel ou du liquide ionique. La dissolution du sel ILr-Cl et du liquide ionique dans le réseau polymère n'est pas établie d'après ces observations. Pourtant, les mesures réalisées par pull-out ont démontré qu'il est possible d'améliorer de manière significative les propriétés interfaciales obtenues à l'échelle micromécanique. L'utilisation du système **G0320J_ILr-Cl** a ainsi permis d'obtenir des **IFSS sensiblement supérieurs** pour l'ensemble des fibres de renfort étudiées. Ce résultat a été confirmé par des essais supplémentaires de déchaussement de microgouttes. Les systèmes identifiés dans le chapitre 3 comme étant les solutions les plus pertinentes permettent à nouveau d'accéder aux **résistances interfaciales les plus élevées**. À l'opposé, les systèmes basés sur le mélange G0320J_IL-TFSI présentent une dégradation importante des propriétés interfaciales avec l'ensemble des fibres. Ces résultats à l'échelle micromécanique sont encourageants et permettent d'envisager le développement de ces molécules pour promouvoir l'adhésion fibre / matrice dans les composites.

V Références

- [1] L. Gonon, B. Chabert, A. Bernard, D. Van Hoyweghen, and J. F. Gerard, "New coupling agents as adhesion promoters at the poly(phenylene sulfide)/glass interface-studies with micro and macro composites," *J. Adhes.*, vol. 61, no. 1–4, pp. 271–292, 1997.
- [2] H. Ren *et al.*, "Effect of carboxylic polyphenylene sulfide on the micromechanical properties of polyphenylene sulfide/carbon fiber composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 146, pp. 65–72, Jul. 2017.
- [3] K. Zhang, G. Zhang, B. Liu, X. Wang, S. Long, and J. Yang, "Effect of aminated polyphenylene sulfide on the mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 98, pp. 57–63, 2014.
- [4] H. A. Rijdsdijk, M. Contant, and A. A. J. M. Peijs, "Continuous-glass-fibre-reinforced polypropylene composites: I. Influence of maleic-anhydride-modified polypropylene on mechanical properties," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 1–4, pp. 161–172, 1993.
- [5] D. Lariviere, P. Krawczak, C. Tiberi, and P. Lucas, "Interfacial properties in commingled yarn thermoplastic composites. Part I: Characterization of the fiber/matrix adhesion," *Polym. Compos.*, vol. 25, no. 6, pp. 577–588, 2004.
- [6] M. Botev, H. Betchev, D. Bikiaris, and C. Panayiotou, "Mechanical properties and viscoelastic behavior of basalt fiber-reinforced polypropylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, no. 3, pp. 523–531, Oct. 1999.
- [7] L. A. Savas, U. Tayfun, and M. Dogan, "The use of polyethylene copolymers as compatibilizers in carbon fiber reinforced high density polyethylene composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 99, pp. 188–195, 2016.
- [8] A. M. Díez-Pascual and M. Naffakh, "Synthesis and characterization of nitrated and aminated poly(phenylene sulfide) derivatives for advanced applications," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 3, pp. 605–614, Jan. 2012.
- [9] H. T. Oyama, M. Matsushita, and M. Furuta, "High performance reactive blends composed of poly(p-phenylene sulfide) and ethylene copolymers," *Polym. J.*, vol. 43, no. 12, pp. 991–999, 2011.
- [10] Sigma Aldrich, "Poly(ethylene-co-methyl acrylate-co-glycidyl methacrylate)." [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAlInfo/SigmaSAPQM/SPEC/43/433640/433640-BULK_____ALDRICH_.pdf. [Accessed: 04-Apr-2020].
- [11] R. S. Mohammadi, S. H. Tabatabaei, and A. Aji, "Effect of nanoclay localization on the peel performance of PE based blend nanocomposite sealants," *Appl. Clay Sci.*, vol. 152, no. November, pp. 113–123, 2018.
- [12] B. Cetin, A. E. Sahin, T. Yilmaz, T. Sinmazcelik, and I. Curgul, "Effects of Terpolymer Addition on the Thermal and Thermomechanical Properties of Poly(Phenylene Sulfide)," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 131, no. 3, pp. 598–601, Mar. 2017.
- [13] B. Wade, A. S. Abhiraman, S. Wharry, and D. Sutherlin, "High-temperature, high-resolution nuclear magnetic resonance of poly (p-phenylene sulfide)," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 28, no. 8, pp. 1233–1249, 1990.
- [14] A. P. Gies, J. F. Geibel, and D. M. Hercules, "MALDI-TOF MS study of poly(p-phenylene sulfide)," *Macromolecules*, vol. 43, no. 2, pp. 943–951, 2010.
- [15] H. T. Oyama, "Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer," *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 3, pp. 747–751, 2009.
- [16] W. Dong, F. Jiang, L. Zhao, J. You, X. Cao, and Y. Li, "PLLA microalloys versus PLLA nanoalloys: Preparation, morphologies, and properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 7, pp. 3667–3675, 2012.
- [17] N. V. Plechkova and K. R. Seddon, "Applications of ionic liquids in the chemical industry," *Chem.*

- Soc. Rev.*, vol. 37, no. 1, pp. 123–150, 2008.
- [18] S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J. F. Gérard, and T. N. Pham, “Polymers and ionic liquids: A successful wedding,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 216, no. 4, pp. 359–368, 2015.
- [19] S. Livi, J. Duchet-Rumeau, and J. F. Gérard, “Nanostructuring of ionic liquids in fluorinated matrix: Influence on the mechanical properties,” *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 7, pp. 1523–1531, 2011.
- [20] C. Fedosse Zornio, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, and J. Gerard, “Ionic Liquid-Nanostructured Poly(Methyl Methacrylate),” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 10, p. 1376, Sep. 2019.
- [21] L. Chaves Lins, S. Livi, M. Maréchal, J. Duchet-Rumeau, and J. F. Gérard, “Structural dependence of cations and anions to building the polar phase of PVDF,” *Eur. Polym. J.*, vol. 107, no. June, pp. 236–248, 2018.
- [22] A. M. A. Dias *et al.*, “Phosphonium-based ionic liquids as modifiers for biomedical grade poly(vinyl chloride),” *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 3, pp. 1366–1379, 2012.
- [23] E. Marwanta, T. Mizumo, N. Nakamura, and H. Ohno, “Improved ionic conductivity of nitrile rubber/ionic liquid composites,” *Polymer (Guildf)*, vol. 46, no. 11, pp. 3795–3800, 2005.
- [24] M. Yousfi, S. Livi, and J. Duchet-Rumeau, “Ionic liquids: A new way for the compatibilization of thermoplastic blends,” *Chem. Eng. J.*, vol. 255, pp. 513–524, 2014.
- [25] R. K. Donato, M. A. BenvegnÃ°, L. G. Furlan, R. S. Mauler, and H. S. Schrekker, “Imidazolium salts as liquid coupling agents for the preparation of polypropylene-silica composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 43, no. 3, p. NA-NA, 2009.
- [26] D. J. Eyckens *et al.*, “Synergistic interfacial effects of ionic liquids as sizing agents and surface modified carbon fibers,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 10, pp. 4504–4514, 2018.
- [27] K. Park, J. U. Ha, and M. Xanthos, “Ionic liquids as plasticizers/lubricants for polylactic acid,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 1105–1110, Jun. 2010.
- [28] H. Gui, Y. Li, S. Chen, P. Xu, B. Zheng, and Y. Ding, “Effects of biodegradable imidazolium-based ionic liquid with ester group on the structure and properties of PLLA,” *Macromol. Res.*, vol. 22, no. 6, pp. 583–591, 2014.
- [29] H. Gui *et al.*, “Synergistic effect of graphene and an ionic liquid containing phosphonium on the thermal stability and flame retardancy of polylactide,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 35, pp. 27814–27822, 2015.
- [30] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A. B. McEwen, “Thermal properties of imidazolium ionic liquids,” *Thermochim. Acta*, vol. 357–358, pp. 97–102, 2000.
- [31] Y. Cao and T. Mu, “Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 20, pp. 8651–8664, May 2014.
- [32] Shalu and R. K. Singh, *Effect of Ionic Liquids on the Crystallization Kinetics of Various Polymers and Polymer Electrolytes*, no. 1. Elsevier Inc., 2018.
- [33] Shalu, S. K. Chaurasia, and R. K. Singh, “Crystallization behaviour of a polymeric membrane based on the polymer PVdF-HFP and the ionic liquid BMIMBF₄,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 92, pp. 50914–50924, 2014.
- [34] J. Yang, S. Pruvost, S. Livi, and J. Duchet-Rumeau, “Understanding of Versatile and Tunable Nanostructuring of Ionic Liquids on Fluorinated Copolymer,” *Macromolecules*, vol. 48, no. 13, pp. 4581–4590, 2015.
- [35] J. Wang, H. Chu, and Y. Li, “Why Single-Walled Carbon Nanotubes Ionic Liquids,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 12, pp. 2540–2546, 2008.
- [36] H. Zhang and H. Cui, “Synthesis and characterization of functionalized ionic liquid-stabilized metal (gold and platinum) nanoparticles and metal nanoparticle/carbon nanotube hybrids,” *Langmuir*, vol. 25, no. 5, pp. 2604–2612, 2009.
- [37] T. Fukushima *et al.*, “Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes,” *Science (80-.)*, vol. 300, no. 5628, pp. 2072–2074, 2003.

- [38] H. Maka, T. Sychaj, and R. Pilawka, "Epoxy resin/ionic liquid systems: The influence of imidazolium cation size and anion type on reactivity and thermomechanical properties," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 14, pp. 5197–5206, 2012.
- [39] A. P. A. Carvalho, D. F. Santos, and B. G. Soares, "Epoxy/imidazolium-based ionic liquid systems: The effect of the hardener on the curing behavior, thermal stability, and microwave absorbing properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 5, pp. 1–11, 2020.
- [40] Z. Jiang, Q. Wang, L. Liu, Y. Zhang, F. Du, and A. Pang, "Dual-Functionalized Imidazolium Ionic Liquids as Curing Agents for Epoxy Resins," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 7, pp. 3024–3034, 2020.
- [41] B. G. Soares, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, and J. F. Gerard, "Synthesis and characterization of epoxy/MCDEA networks modified with imidazolium-based ionic liquids," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 296, no. 9, pp. 826–834, 2011.

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux concernent la réalisation de composites thermoplastiques à partir de mèches coméelées. L'utilisation de ces préimprégnés textiles peut être avantageuse par rapport aux procédés de fabrication conventionnels à partir de nappes rigides grâce à une amélioration de la drapabilité permettant de générer des formes complexes, mais également avec la diminution des temps de cycle utilisés lors de la consolidation. Ces objectifs sont au cœur du projet NHYCCO avec l'étude et le développement de mèches coméelées à façon pour la fabrication de textiles et composites. Ces travaux de thèse, intégrés au cœur du projet, reposent sur la volonté de compréhension et d'optimisation de la fabrication des matériaux composites à partir des mèches coméelées réalisées par les partenaires industriels. Pour cela, une méthodologie qui repose sur l'étude des matériaux sélectionnés, *i.e. fibres de polysulfure de phénylène, fibres de carbone et fibres de basalte*, des mèches coméelées puis des composites obtenus a été développée. Elle a permis de mettre en exergue **plusieurs axes de recherche** en vue de l'optimisation des propriétés finales des composites préparés.

Le **premier axe** de cette étude concerne **l'impact du procédé de fabrication des mèches coméelées** sur les propriétés finales des matériaux composites. Le procédé de **comélage par air introduit des défauts critiques** au sein des fibres de renfort causant des diminutions significatives de leurs propriétés mécaniques. Ceci a très clairement été mis en évidence à l'aide des essais de traction réalisés sur les filaments extraits des mèches coméelées. En effet, une diminution significative des contraintes à rupture moyenne est révélée après l'étape de comélage. L'analyse statistique de ces résultats à l'aide du modèle de Weibull à 5 paramètres a permis de visualiser cet impact par la représentation des densités de probabilité de rupture. Ces résultats sont confirmés à l'aide des tests de traction directement réalisés à l'échelle macroscopique sur les mèches coméelées puisqu'une corrélation entre les contraintes à rupture des filaments extraits et les contraintes à rupture des mèches est possible. Il est également montré que la dégradation des propriétés mécaniques au cours du **procédé de comélage repose fortement sur l'ensimage utilisé**. Les fibres qui possèdent la quantité d'ensimage la plus élevée voient leurs propriétés mécaniques diminuer de manière plus importante lors du procédé de comélage que celles qui sont plus faiblement recouvertes. Ceci peut s'expliquer par la cohésion supérieure présente entre les filaments qui limite l'ouverture des mèches lors de leur passage dans la buse de comélage. La **morphologie finale des mèches coméelées** suit une tendance équivalente puisqu'elle est tributaire de l'ouverture des mèches de fibres de renfort. Ainsi, les mèches réalisées à partir des fibres de basalte BIS74 présentent une bonne répartition entre les fibres de renfort et les fibres polymères. Ce n'est pas le cas pour les mèches réalisées avec les fibres BIS59 possédant le taux d'ensimage le plus important. La morphologie finale des composites réalisés découle des mèches coméelées dont ils sont issus. Pour cette raison, les tendances observées à l'échelle

des mèches comélées sont équivalentes aux composites. Les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues avec les fibres de basalte BIS74 qui sont les fibres les moins dégradées mécaniquement et qui donnent lieu au comelage de meilleure qualité.

Les essais de comelage n'ont pas pu être effectués sur les systèmes PPS / fibres de carbone. Pour cette raison, des **mèches retordues**, représentatives d'un **comelage inexistant**, ont été réalisées. Ces architectures soulignent l'importance de la répartition des fibres de renfort et des fibres polymères dans les mèches : les composites réalisés à partir de ces structures possèdent une **répartition désordonnée** des fibres de renfort dans la matrice ainsi qu'une **porosité importante**. Ces paramètres sont responsables des faibles propriétés mécaniques mesurées. L'utilisation de cette architecture de mèches pour le système PPS / fibres de basalte a cependant donné de meilleurs résultats. Les propriétés mécaniques obtenues sur composite sont proches de celles mesurées sur les composites réalisés à partir de mèches comélées. Il a d'ailleurs été observé que contrairement au procédé de comelage, le **procédé de retordage conserve l'intégrité mécanique des fibres**. Ces contradictions peuvent s'expliquer par la faible taille des mèches de fibres de basalte utilisées qui rapproche la répartition dans les mèches retordues à celle des mèches comélées.

Le **second axe** de recherche concerne la **compréhension des interactions fibre-matrice** développées dans les systèmes de l'étude. Bien que les propriétés des composites réalisés puissent en partie s'expliquer par l'influence du procédé de comelage, il existe une contribution non négligeable reposant sur les matériaux mis en jeu, leurs propriétés de surface et les interactions qu'ils développent au sein des **interfaces / interphases**. Pour étudier et comprendre ces phénomènes, une étude multi-échelle a été mise en place. **Des essais micromécaniques** de déchaussement de monofilaments par pull-out et de déchaussement de microgouttes ont été réalisés sur l'ensemble des systèmes PPS / fibres de carbone et PPS / fibres de basalte. Les essais ont permis de discriminer les systèmes les plus performants à cette échelle en fonction des **traitements de surface** des fibres de renfort et **du mécanisme de cristallisation** de la matrice intervenant au cours de la fabrication des échantillons. Les fibres de carbone oxydées et dépourvues d'ensimage ont donné les meilleurs résultats d'adhérence. Au vu des résultats obtenus, le traitement d'oxydation apparaît nécessaire pour favoriser les interactions et liaisons covalentes avec la matrice PPS alors que l'application de l'ensimage époxy n'améliore pas l'adhérence. Plusieurs hypothèses ont été établies pour justifier les variations d'adhérence mesurées en fonction des différentes morphologies cristallines évaluées. Il apparaît que la taille des sphérolites et le taux de cristallinité ne sont pas responsables des différents comportements observés. En revanche, nous avons émis l'hypothèse que le cycle de refroidissement appliqué en lien avec la cinétique de cristallisation de la matrice peut générer une **couche amorphe en surface** où les chaînes polymère développent des interactions préférentielles avec la surface des fibres. Cette

capacité à s'organiser favorablement serait responsable des comportements analysés. Contrairement aux fibres de carbone, l'application d'un ensimage à la surface des **fibres de basalte** est nécessaire et favorise sensiblement l'adhérence obtenue avec la matrice PPS. Les fibres de basalte ensimée avec la **formulation IS74** donnent lieu aux meilleurs résultats par rapport à l'ensimage IS59. L'influence du **mécanisme de cristallisation** sur l'adhérence développée pour ces systèmes est singulière puisque les matrices polymère trempées et cristallines donnent des valeurs de contraintes de cisaillement interfaciales équivalentes. La capacité des chaînes polymère à interagir avec la surface des fibres n'est pas modifiée par la vitesse de refroidissement. Les différences d'adhérence mesurées avec la matrice G0320_C cristallisant lentement peuvent être expliquées par l'hypothèse d'une **zone transcristalline** favorisant le transfert de contrainte. Ces résultats évalués à l'échelle micromécanique ont été complétés par des essais à l'**échelle macromécanique**. Les tests de cisaillement interlaminaire et les observations des faciès de rupture à froid par microscopie à balayage électronique ont confirmé qu'une corrélation entre les deux échelles est possible. En effet, les tendances obtenues sont équivalentes puisque les systèmes le plus pertinents restent les systèmes PPS / CFnE et PPS / BIS74. L'utilisation de traitements de vieillissement accélérés aux échelles micromécanique et macromécanique a souligné la dégradation importante des propriétés interfaciales des différents systèmes. Un abattement équivalent des valeurs d'IFSS est mesuré à l'échelle micromécanique et macromécanique, quelle que soit la résistance initiale.

Le **dernier axe** de recherche concerne l'**optimisation des interactions fibre-matrice** des systèmes étudiés. Pour cela deux stratégies ont été mises en place. La première stratégie est basée sur les mélanges polymères. Bien que le PPS soit un polymère non miscible avec la majorité des polymères, des travaux issus de la littérature ont suggéré que l'**utilisation d'une polyoléfine PE-EMA-GMA** permettait d'obtenir un système biphasé avec une dispersion homogène de la phase PE-EMA-GMA. Compte tenu de sa stabilité thermique et de la présence de fonctions réactives, ce polymère a été mis en œuvre par **microextrusion** avec le PPS. Les mélanges compatibilisés possèdent des propriétés conformes aux travaux de la littérature puisqu'une modification importante des propriétés mécaniques est observée. Les mélanges voient leurs contraintes au seuil de plasticité, leurs modules d'Young diminuer et leurs allongements à rupture augmenter. Les analyses thermiques par DSC suggèrent qu'un couplage entre les chaînes polymère PPS et PE-EMA-GMA a lieu, générant ainsi l'apparition de copolymères aux interphases. L'étude des propriétés d'adhérence de ces mélanges avec les fibres de carbone et fibres de basalte a été effectuée par pull-out. L'ensemble des systèmes étudiés ont souligné une **amélioration significative** de la résistance interfaciale. Cette augmentation peut atteindre jusqu'à 57 % pour le système BIS59 / G0320J_10AC. Les mécanismes responsables de ces modifications sont proposés, ils sont basés sur l'établissement de liaisons covalentes à la fois entre la phase dispersée PE-EMA-GMA et la surface des fibres de renfort mais également avec les chaînes polymère PPS. Ce polymère

joue donc pleinement le rôle d'agent de couplage et ceci se vérifie en modifiant la quantité ajoutée dans les mélanges. Les meilleurs résultats d'IFSS sont obtenus pour les mélanges contenant les taux massiques en PE-EMA-GMA les plus importants. Des essais de filage à l'échelle pilote ont été réalisés mais les résultats restent à améliorer. **La seconde stratégie** vise également à compatibiliser le polymère par mélange mais cette fois avec l'ajout d'un additif ionique, **le liquide ionique**. Il s'agit d'une démarche exploratoire puisque peu de travaux réalisés avec les liquides ioniques concernent l'amélioration des propriétés interfaciales dans les matériaux composites. Le cahier des charges est établi à partir des conditions de mise en œuvre du PPS qui nécessitent une grande stabilité thermique. Pour cela, quatre liquides ioniques et sels de la famille Imidazolium ayant une stabilité suffisante ont été sélectionnés. L'étude des propriétés mécaniques et thermiques des différents mélanges réalisés par microextrusion n'a pas montré de différences significatives suite à l'addition de ces additifs, mis à part avec **les références ILr-CI et IL-TFSI**. Ces deux additifs jouent le rôle d'agents nucléants dans les mécanismes de cristallisation du PPS et modifient les propriétés mécaniques. Les propriétés d'adhérence de ces mélanges ont donc été évaluées par pull-out. Les résultats obtenus montrent que l'ajout du sel ILr-CI et du liquide ionique IL-TFSI **modifie très fortement les propriétés interfaciales**. Le premier permet d'augmenter de manière très importante les IFSS relevés sur l'ensemble des fibres de renfort étudiées tandis que le second les dégrade considérablement. Les **mécanismes responsables de ces améliorations** ont pu être proposés avec le support de travaux présentés dans la littérature. Le couplage du sel ILr-CI à la surface des fibres de carbone et de basalte est réalisé via la présence de ses fonctions acide carboxyliques et ce sel interagit avec le polymère via des interactions π / π et des liaisons covalentes avec ses terminaisons réactives.

Finalement, ces travaux ont balayé les propriétés des composites réalisés à partir de mèches comelés à différentes échelles. **Dans le cadre du projet NHYCCO**, il pourrait être judicieux de poursuivre cette étude en s'intéressant davantage sur la mise en forme de ces matériaux composites avec **l'optimisation de l'étape d'imprégnation** (temps, température, pression) et la compréhension des relations structures propriétés (morphologie cristalline, taux de cristallinité) en lien avec **les cycles de transformation employés** (vitesses de refroidissement, température de maintien). Concernant les propriétés interfaciales, il est important de souligner que les systèmes les plus pertinents sont les systèmes CFnE / PPS et BIS74 / PPS mais nous avons vu qu'il est possible d'améliorer encore davantage les propriétés interfaciales. Les solutions proposées dans ces travaux ne sont pas encore idéales et des développements restent à effectuer : l'introduction de PE-EMA-GMA diminue les propriétés mécaniques des mélanges obtenus mais l'amélioration des propriétés interfaciales et de la ductilité du polymère peut également permettre d'atteindre des propriétés intéressantes sur composite. Pour cette raison, différents taux de PE-EMA-GMA pourraient être évalués à l'échelle macroscopique pour trouver le ratio permettant d'obtenir la meilleure adhérence tout

en limitant au maximum la dégradation des propriétés mécaniques de la matrice. Concernant **l'utilisation des liquides ioniques**, compte tenu de l'éventail disponible en termes de structure, il pourrait être intéressant de poursuivre dans cette voie pour identifier d'autres liquides ioniques qui s'adaptent mieux au PPS. Une autre approche par le dépôt d'un ensimage liquide ionique à la surface des fibres pourrait également être intéressante.

Annexes

1 La cristallisation : aspects théoriques et modélisation

1.1 Mécanismes de cristallisation

1.1.1 Température de fusion thermodynamique

La température de fusion thermodynamique, T_f^0 , est la température de transition entre la phase liquide et la phase solide du polymère parfaitement cristallin. Sur la **figure a.1**, il s'agit du point d'intersection entre la courbe d'enthalpie libre du liquide, $G_{liquide}(T)$ et celle du cristal parfait $G_{solide}(T)$. Au-dessus de la température de fusion thermodynamique, la phase thermodynamiquement stable est celle du liquide, au-dessous il s'agit de la phase solide. Ces affirmations sont vraies pour tout corps, mais les polymères ont la particularité de cristalliser sous forme de lamelles de petites dimensions. Dans ces conditions, il n'est plus possible de négliger les effets de surface devant les effets de volume. L'épaisseur réduite des cristaux abaisse la température de fusion réelle du polymère semi-cristallin.

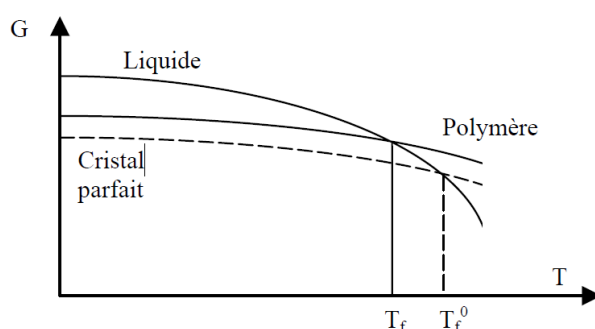


Figure a.1 Température de fusion et température de fusion thermodynamique

Il est possible de déterminer (T_f^0) par calorimétrie différentielle à balayage. La méthode d'Hoffman - Weeks [1] repose sur des mesures de température de fusion après avoir cristallisé le matériau sous différents isothermes. En traçant l'évolution de T_f en fonction de T_c et en extrapolant cette droite à l'intersection de la droite $T_f = T_c$ on obtient la valeur T_f^0 en abscisse.

1.1.2 Germination

La phase de germination est caractérisée par l'apparition de structures cristallines solides de faible taille au sein de la phase liquide. Cette germination est largement influencée par de nombreux facteurs tels que : la température, la présence d'impuretés, d'agents nucléants ou de contraintes mécaniques. La croissance de ces entités est régie par des considérations

thermodynamiques : en tenant compte de l'évolution de l'enthalpie libre du polymère fondu en fonction de la température, il est possible de déterminer le rayon critique à partir duquel le germe est stable. Dans le cas d'un germe homogène sphérique, l'enthalpie du système lors de la germination est donnée par la relation :

$$\Delta G = \Delta g_v + \Delta g_s \quad (1)$$

Avec Δg_v , Δg_s , respectivement la variation d'enthalpie libre liée à la transformation d'un volume liquide en cristal et la variation d'enthalpie libre liée à la création d'une interface solide/liquide.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g \quad (2)$$

avec σ , r , Δg , respectivement la tension de surface solide / liquide, le rayon du germe sphérique et l'enthalpie de fusion par unité de volume. Le tracé de l'enthalpie libre ΔG en fonction de r montre qu'il existe pour une température donnée un rayon critique à partir duquel le germe est énergétiquement favorable (**cf. figure a.2**). Il s'agit du rayon r^* du germe critique.

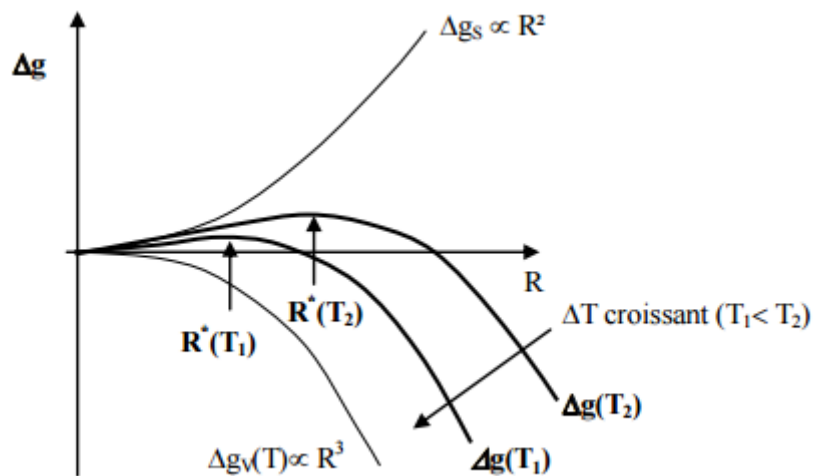


Figure a.2 Enthalpie libre de formation d'un germe sphérique [2]

La germination peut s'effectuer de plusieurs manières. Lorsqu'un germe constitué du polymère seul apparaît au sein de la phase liquide, on parle de germination homogène ou primaire. Ce type de germination est peu fréquent car la présence de corps étrangers favorise une germination hétérogène. Cette dernière germination peut s'effectuer sur un substrat plan (germination secondaire) ou sur un substrat coin (germination tertiaire). La **figure a.3** représente l'ensemble des mécanismes de germination.

Dans le cas où le germe est un parallélépipède de dimensions a , b et l , il est possible de déterminer la variation d'enthalpie libre et les dimensions critiques du germe. Les expressions littérales obtenues sont reportées sur le **tableau a.1**.

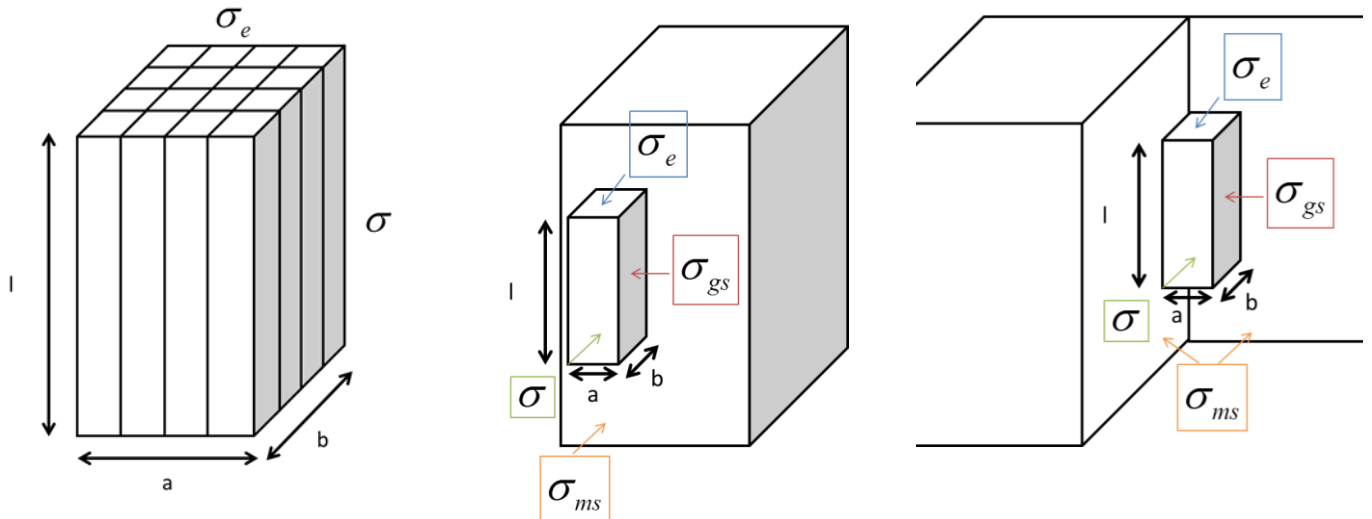


Figure a.3 Germination primaire, secondaire et tertiaire (de gauche à droite)

	Germination homogène		Germination hétérogène	
	Germination primaire	Germination secondaire	Germination tertiaire	
Variation d'enthalpie libre	$\Delta G = -a^2 l \Delta g + 2a^2 \sigma_e + 4al\sigma$	$\Delta G = -ab(l\Delta g - 2\sigma_e) + 2bl\sigma + al(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})$	$\Delta G = -a^2 l \Delta g + 2a^2 \sigma_e + 4al\sigma$	
Dimensions critiques du germe	$a^* = \frac{4\sigma}{\Delta g}$ $l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g}$	$a^* = \frac{4\sigma}{\Delta g}$ $l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g}$ $b^* = \frac{2(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})}{\Delta g}$	$a^* = b^* = \frac{2(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})}{\Delta g}$ $l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g}$	
Variation d'enthalpie libre critique	$\Delta G^* = \frac{32\sigma^2 \sigma_e}{(\Delta g)^2}$	$\Delta G^* = \frac{16\sigma \sigma_e (\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})}{(\Delta g)^2}$	$\Delta G^* = \frac{8\sigma_e (\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})^2}{(\Delta g)^2}$	

Tableau a.1 Valeurs des variations d'enthalpie libre des dimensions critiques et des variations d'enthalpie libre critique : pour un parallélépipède

1.1.3 Croissance

La croissance s'effectue après l'apparition du premier germe, elle consiste à empiler de nouveaux segments à la surface du germe initial. On parle de germination secondaire et de germination tertiaire qui sont de nature hétérogène. Pour obtenir la vitesse de croissance du cristal, il faut ajouter au terme de germination un terme de mobilité, ΔG_t qui caractérise la diffusion des chaînes macromoléculaires à la surface de la lamelle :

$$G = G_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_t}{kT}\right) \exp\left(\frac{-K_g}{T\Delta T}\right) \quad (3)$$

1.1.3.1 Terme de germination

Plusieurs régimes de croissance liés à la prédominance ou coexistence de la germination secondaire ou tertiaire existent. Sur la **figure a.4**, le régime I (a) correspond à la formation d'un germe secondaire, le régime II (b) à la formation d'un germe tertiaire et secondaire et le régime III (c) à la formation de germes tertiaires.

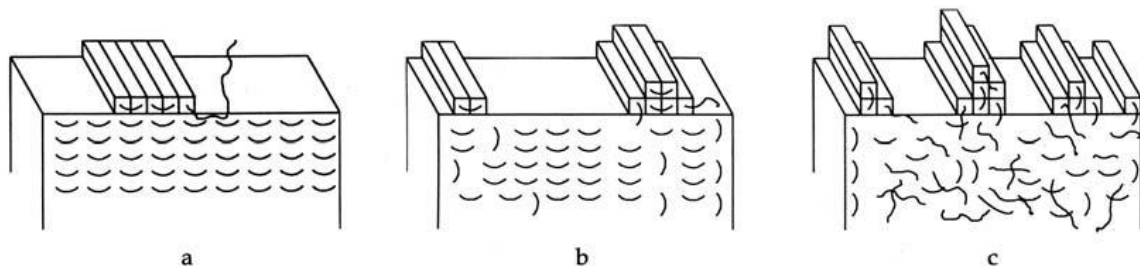


Figure a.4 Régimes de croissance des polymères

À chacun de ces régimes correspond une variation d'enthalpie libre critique de formation des germes, ΔK_g :

Régime I et III	Régime II
$\Delta K_g = \frac{4b_0\sigma\sigma_e}{\Delta g}$	$\Delta K_g = \frac{2b_0\sigma\sigma_e}{\Delta g}$

Tableau a.2 Expression de la variation d'enthalpie libre critique de formation des germes en fonction du régime de croissance

1.1.3.2 Terme de diffusion

Le terme de diffusion ΔG_t peut être défini par plusieurs expressions. La loi la plus connue est la loi semi-empirique suivante :

$$\Delta G_t = \frac{U^* T}{T - T_\infty} \quad (4)$$

avec U^* et T_∞ l'énergie d'activation nécessaire au mouvement des chaînes et $T_\infty = T - T_g$

1.1.4 Modèles de cristallisation

Les théories cinétiques globales permettent d'évaluer l'évolution du taux de transformation en fonction du temps et de la température. Ce taux représente la fraction de volume cristallisée et atteint la valeur de 1 à la fin de la transformation.

1.1.4.1 Modèle d'Avrami

Le modèle d'Avrami [3] décrit la cinétique de cristallisation des polymères dans les cas isothermes. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Germes répartis de manière homogène
- Germes potentiels ne disparaissent qu'après avoir été activés ou absorbés
- Pas de variation de volume
- Vitesse de croissance, G , constante
- Fréquence d'activation des germes, q , constante

Le développement de cette théorie conduit à la formule simplifiée :

$$\alpha(T) = 1 - \exp(-K(T)t^n) \quad (5)$$

avec $\alpha(T)$, K , t , n respectivement le taux de cristallinité à la température T , une constante, le temps et le coefficient d'Avrami. La valeur expérimentale du coefficient d'Avrami est donnée par le coefficient directeur de la relation suivante :

$$\ln(-\ln(1 - \alpha(T))) = n \ln(t) + \ln(K(T)) \quad (6)$$

Selon les différents types de germination et morphologies obtenues, n peut prendre différentes valeurs présentées sur le tableau a.3 :

	Germination sporadique	Germination instantanée
Sphère (3D)	4	3
Disque (2D)	3	2
Fibrille (1D)	2	1

Tableau a.3 Valeurs de l'exposant d'Avrami pour différentes géométries et types de germination

1.1.4.2 Modèle d'Ozawa

Le modèle d'Ozawa [4] est dérivé du modèle d'Avrami. Il décrit la cinétique de cristallisation anisotherme des polymères et se limite à des vitesses de refroidissement constantes. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Rapport G/q constant

- La vitesse de croissance et la germination sont thermodépendantes

$$\alpha(T, \Phi) = 1 - \exp\left(-\frac{k(T)}{\Phi^n}\right) \quad (7)$$

Avec $k(T)$, ϕ respectivement la fonction d'Ozawa et la rampe de refroidissement. La fonction cinétique et le coefficient d'Avrami peuvent être déterminés à partir du tracé de $\ln(-\ln(1-\alpha(t))) = \ln(k(T)) - n\ln(\Phi)$. Il est possible de relier le modèle d'Ozawa à celui d'Avrami par la relation suivante :

$$K(T) = \left(-\frac{d(k^{1/n}(T))}{dT}\right)^n \quad (8)$$

1.1.4.3 Modèle de Nakamura

Le modèle de Nakamura [5] est une théorie globale, dérivée des modèles d'Avrami et d'Ozawa, qui permet de modéliser des refroidissements non linéaires :

$$\alpha(t, T) = 1 - \exp\left(-\left(\int_0^t \kappa(T) dt\right)^n\right) \quad (9)$$

Ce modèle est directement relié aux modèles d'Avrami et d'Ozawa par la relation $\kappa(T) = K(T)^{1/n}$.

Les modèles globaux utilisent des hypothèses qui sont rarement vérifiées dans la pratique du fait de l'inhomogénéité de la répartition des germes, de germinations avec temps d'induction, de vitesses de croissance non constantes, de la variation du volume liée aux différences de densité entre phase amorphe et phase cristalline ou encore des mécanismes de cristallisation secondaire [6]. Ces incompatibilités n'empêchent pas l'utilisation des modèles, mais nécessitent une compréhension des éléments non considérés.

1.2 Cristallisation secondaire

La prise en compte de la cristallisation secondaire dans certains polymères a été une source de motivation pour le développement de modèles supplémentaires. Ce type de cristallisation a été observé sur les matrices PEEK par Velisaris et Seferis [7] et Cebe *et al* [8] avec la présence de deux portions linéaires signifiant deux types de cristallisation. Par ailleurs le pic de fusion de ce polymère obtenu après des rampes de refroidissement lentes ou une cristallisation isotherme à haute température est constitué de plusieurs endothermes qui suggèrent la présence de plusieurs morphologies cristallines comme représenté sur la **figure**

a.4. La cristallisation secondaire engendre donc, après la formation des lamelles initiales à partir du fondu, d'autres cristaux. Deux types de cristallisation secondaire sont envisagés [6] : épaisissement des structures lamellaires ou mécanisme d'agglomération de chaînes. Ces agglomérats cristallins, de faibles tailles sont alors supposés fondre à plus basse température. Ainsi, les modèles d'Hillier [9] et de Velisaris et Seferis [7] prenant en considération la contribution des deux mécanismes de cristallisation (primaire et secondaire) sont apparus pour les cinétiques isothermes, et ils sont dérivés de la théorie d'Avrami.

De nombreux modèles ont été développés par la suite pour décrire précisément les courbes expérimentales. Néanmoins, ces modèles nécessitent la détermination de nombreux paramètres et l'utilisation de modèles globaux comme ceux d'Avrami, Ozawa et Nakamura peut être suffisante pour certains polymères qui ne présentent pas de cristallisation secondaire.

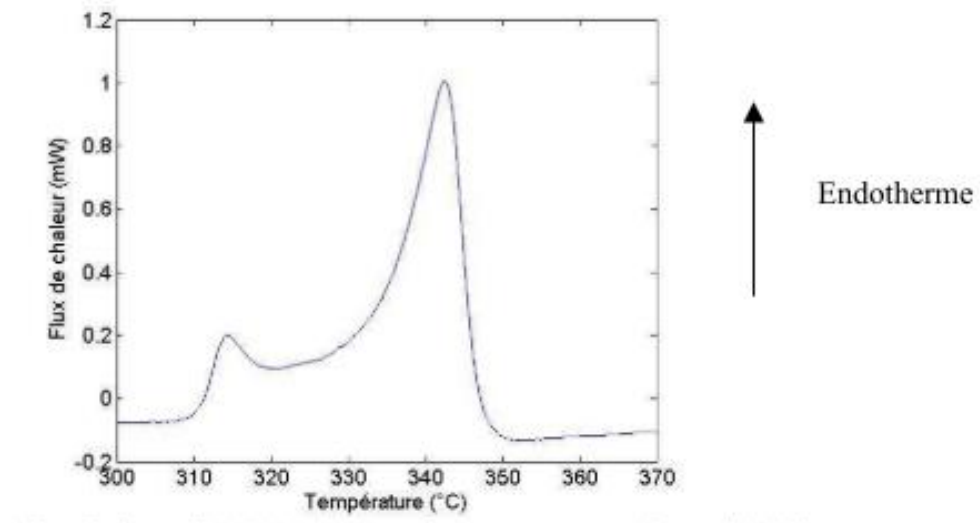


Figure a.5 Enthalpie de fusion du PEEK en fonction du temps pour un isotherme à 305 °C [10]

2 Adhésion fibre-matrice

2.1 Théories de transfert de contrainte

La plupart des modèles d'interprétation sont basés sur des modèles de transfert de contraintes. Ces derniers sont nécessaires pour évaluer l'importance des contraintes de cisaillement au sein de l'interface.

La première étude concernant le transfert de contrainte dans les composites a été réalisée par Cox en 1952 [11]. Ce modèle connu sous le nom de « *shear lag* » est fondé sur le cas où la fibre et la matrice sont parfaitement élastiques. La liaison entre ces deux matériaux est établie comme parfaite et leurs coefficients de poisson sont égaux :

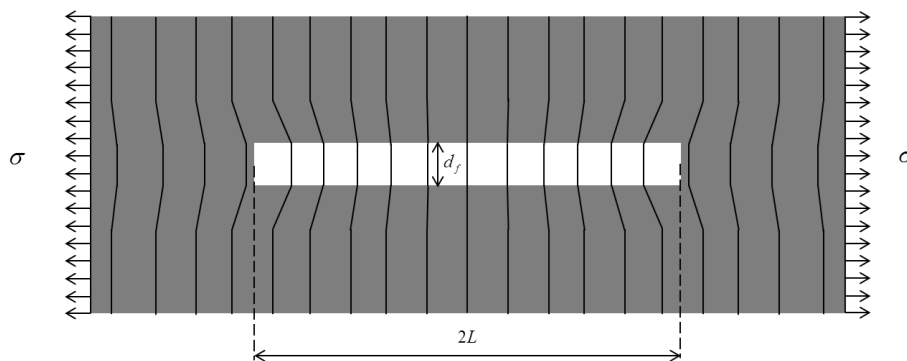


Figure a.6 Représentation du champ de déformation autour d'une fibre enchâssée dans une matrice en traction

Dans ces conditions, il est possible de montrer que la contrainte en traction dans la fibre est donnée par la relation :

$$\sigma_f(x) = E_f \varepsilon \left(1 - \frac{\cosh \beta_{cox} x}{\cosh \beta_{cox} L} \right) \quad (10)$$

Et un paramètre de « shear lag » β_{cox} tel que :

$$\beta_{cox} = \frac{1}{r_f} \sqrt{\frac{E_m}{E_f (1 + \nu_m) \ln \left(\frac{R}{r_f} \right)}} \quad (11)$$

Avec σ_f , la contrainte de traction au sein de la fibre, E_f , le module d'Young de la fibre, ε , le taux de déformation de la matrice, R , le rayon équivalent de la matrice, r_f , le rayon de la fibre, ν_m le coefficient de poisson de la matrice et $2L$, la longueur enchâssée. Compte tenu des hypothèses, on obtient les relations suivantes :

$$\tau = -\frac{r_f}{2} \frac{d\sigma_f}{dx} \quad (12)$$

$$\tau(x) = \frac{\beta_{cox} r_f}{2} E_f \varepsilon \frac{\sinh(\beta_{cox} x)}{\cosh(\beta_{cox} L)} \quad (13)$$

La contrainte de cisaillement est maximale aux extrémités de la fibre et minimale à son centre. *A contrario*, la contrainte de traction dans la fibre σ_f est maximale au centre de la fibre et nulle aux extrémités.

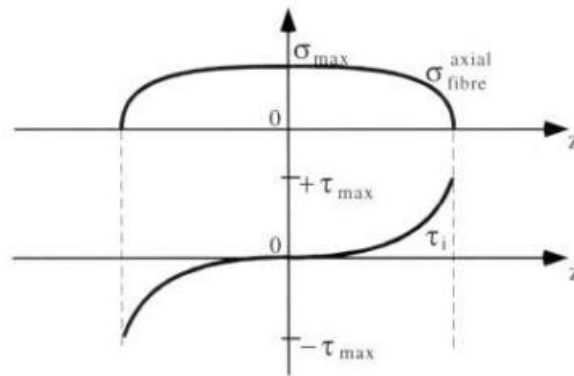


Figure a.7 Distribution des contraintes de cisaillement et de traction selon la longueur de la fibre (axe z) [12]

Cependant, ce modèle de transfert de contrainte est très hypothétique puisque l'adhésion entre la fibre et la matrice est supposée parfaite sans décohésion possible. Leur comportement reste parfaitement élastique et les contraintes résiduelles liées aux contractions thermiques ne sont pas considérées.

Par ailleurs, des travaux ultérieurs réalisés par Nayfeh [13], Mc Cartney, et Nairn [14] ont montré que les hypothèses utilisées par Cox n'étaient pas valides et donnaient un paramètre de shear-lag différent. Nairn a montré que les prédictions obtenues à l'aide du paramètre β (*obtenu par Nayfeh, Mc Cartney et Nairn*) sont relativement proches des analyses par éléments finis tandis que le paramètre β_{cox} est incorrect et donne des résultats peu précis.

$$\beta^2 = \frac{2}{r_f^2 E_f E_m} \left[\frac{E_m V_m + E_f V_f}{\frac{V_m}{4G_f} + \frac{1}{2G_m} \left(\frac{1}{V_m} \ln \left(\frac{1}{V_f} \right) - 1 - \frac{V_f}{2} \right)} \right] \quad (14)$$

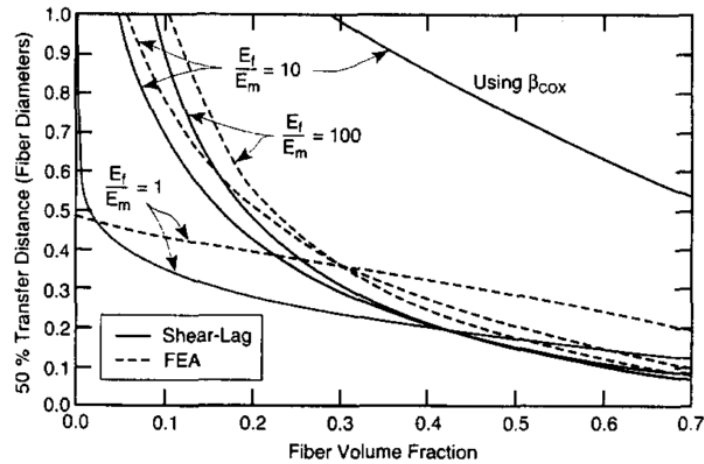


Figure a.8 Comparaison entre la théorie développée par Cox et celle corrigée par Nairn [14]

D'autres modèles de transfert de contrainte ont été développés à la suite de ces travaux. On peut citer Kelly [15] qui dans le cadre de son étude sur la fragmentation a considéré que la matrice se déforme plastiquement lors de son chargement depuis les extrémités de la fibre. La fibre subit alors des contraintes de traction transmises par les contraintes de cisaillement. Il définit alors la relation :

$$\tau = \sigma_f \left(\frac{r_f}{l_c} \right) \quad (15)$$

Comme présenté dans le test de fragmentation, l_c est la longueur critique en dessous de laquelle il n'est plus possible de rompre la fibre. La longueur théorique des fragments après saturation est donc comprise entre $l_c/2 \leq l_{th} \leq l_c$. Il est alors possible de relier la longueur moyenne observée, \bar{l} à la longueur critique [16] :

$$l_c = \frac{4}{3} \bar{l} \quad (16)$$

Cette approche ne décrit les contraintes qu'après rupture de l'interface ce qui ne permet pas de comprendre les mécanismes mis en jeu [14].

2.1.1 Modèles d'interprétation

L'analyse des résultats obtenus à partir de ces essais micromécaniques peut être basée sur deux approches différentes. La première est le **critère de contrainte** qui stipule que l'interface rompt lorsque la contrainte de cisaillement atteint une valeur limite. La seconde approche basée sur un **critère énergétique** où une fissure (préexistante ou amorcée) se propage à l'interface à condition que l'énergie apportée soit suffisante.

Il existe un très grand nombre de modèles utilisés et qui prennent en compte plus ou moins certains paramètres. Compte tenu de leur diversité, nous ne présenterons que les plus connus :

2.1.1.1 Critère de contrainte maximale

Modèle de contrainte apparente

Le modèle de contrainte apparente moyenne considère une contrainte de cisaillement homogène le long de l'interface. Ce modèle peut donc s'appliquer dans les cas où la matrice se plastifie avant le déchaussement.

$$\tau_{app} = \frac{F_{max}}{2\pi r_f l_e} \quad (17)$$

Avec τ_{app} , la contrainte de cisaillement apparente, F_{max} la force maximale, r_f , le rayon de la fibre de renfort et l_e , la longueur enchâssée. Ce modèle est très utilisé car il est simple et ne nécessite pas l'obtention de paramètres spécifiques aux matériaux. Son utilisation n'est pas préconisée car les valeurs obtenues par ce modèle ne discernent pas les effets physico-chimiques des effets thermomécaniques [17]. Néanmoins ce modèle n'est pas basé sur une analyse élastique et peut donc être utilisé lorsque la matrice est déformée plastiquement.

Modèle de Greszczuk

Le modèle de Greszczuk [18] est basé sur un critère de contrainte. Il considère que la contrainte de cisaillement n'est pas constante le long de la fibre et s'appuie sur la théorie du « shear lag » qui considère que les contraintes de cisaillement exercée sur la fibre et de traction sur la matrice sont négligeables face aux contraintes de traction dans la fibre et de cisaillement exercée sur la matrice [19] :

$$\begin{aligned} \tau_f &\ll \sigma_f \\ \sigma_m &\ll \tau_m \end{aligned} \quad (18)$$

Il définit la contrainte de cisaillement $\tau(x)$, le long de l'interface ($0 \leq x \leq l_e$)

$$\tau(x) = \frac{F\alpha}{2\pi r_f} [\coth(\alpha l_e) \cosh(\alpha x) - \sin(\alpha x)] \quad (19)$$

Avec F , la force de traction et α un paramètre géométrique tel que :

$$\alpha = \sqrt{\frac{2E_m}{(1+V_m)r_f E_f b_i}} \quad (20)$$

Greszczuk définit b_i comme l'épaisseur de matrice autour de la fibre qui subit des contraintes de cisaillement. On remarque que l'expression de α est proche de β_{cox} puisqu'il suffit de définir $b_i = r_f \ln(R/r_f)$ pour égaler les deux expressions [20], [21]. La contrainte maximale étant définie pour $x = 0$ dans l'expression, on obtient la valeur de τ_{max} telle que :

$$\tau_{max} = \tau(0) = \frac{F\alpha \coth(\alpha l_e)}{2\pi r_f} \quad (21)$$

Ce modèle suggère que la matrice possède un comportement élastique et non plastique, ce qui signifie que l'interface est fragile.

2.1.1.2 Critère énergétique

Modèle de Piggott

Le modèle de Piggott [22] est un modèle basé sur un critère énergétique. Il donne donc accès à l'énergie de rupture de l'interface, G_{ic} , à partir de la relation suivante :

$$F_{max} = 2\pi r_f \sqrt{E_f G_{ic} l_e r_f \beta_{cox} \tanh(\beta_{cox} l_e)} \quad (22)$$

Ce modèle est ajusté par rapport aux valeurs expérimentales $F_{max} = f(l_e)$, ce qui permet d'obtenir les paramètres G_{ic} et n .

Modèle de Penn et Lee

Le modèle de Penn et Lee [23] est un modèle énergétique qui considère une fissure de longueur l préexistante à l'interface. Ce modèle calcule l'énergie pour que cette fissure se propage et entraîne un déchaussement complet. Ce modèle permet d'accéder à l'énergie de rupture G_{ic} à partir de la relation suivante :

$$F_{max} = \frac{2\pi r_f \sqrt{r_f G_{ic} E_f}}{\sqrt{1 + \operatorname{csch}^2(\beta_{cox} l_e)}} \quad (23)$$

Ce modèle ne prend en compte ni la contribution de l'énergie stockée par la matrice en compression, ni le phénomène de friction [24].

Finalement, un grand nombre de modèles sont disponibles dans la littérature mais aucun n'est en mesure de considérer la plasticité de la matrice observée dans les essais. Pour cette raison, nous avons considéré le modèle le plus simple et le plus couramment utilisé, le modèle de contrainte apparente.

Références

- [1] J. D. Hoffman and J. J. Weeks, "Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene," *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, vol. 66A, no. 1, pp. 13–28, 1962.
- [2] M. Zinet, "Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques," *Thesis*, p. 181, 2010.
- [3] M. Avrami, "Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei," *J. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 2, pp. 212–224, 1940.
- [4] T. Ozawa, "Kinetics of non-isothermal crystallization," *Polymer (Guildf.)*, vol. 12, no. 3, pp. 150–158, Mar. 1971.
- [5] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, and T. Amano, "Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, no. 5, pp. 1077–1091, May 1972.
- [6] S. Karpp-Pfordt, "Cristallisation induite par cisaillement du MXD6 dans différentes formulations (additifs nucléants, fibres de verre)," 2006.
- [7] C. N. Velisaris and J. C. Seferis, "Crystallization kinetics of polyetheretherketone (peek) matrices," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 22, pp. 1574–1581, 1986.
- [8] P. Cebe and S. D. Hong, "Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone)," *Polymer (Guildf.)*, vol. 27, no. 8, pp. 1183–1192, 1986.
- [9] I. H. Hillier, "Modified avrami equation for the bulk crystallization kinetics of spherulitic polymers," *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.*, vol. 3, no. 9, pp. 3067–3078, 1965.
- [10] E. Bessard, O. De Almeida, and G. Bernhart, "Etude et modélisation de la cinétique de cristallisation du PEEK lors de refroidissements isothermes et anisothermes," *Comptes Rendus des JNC17*, pp. 1–10, 2011.
- [11] H. L. Cox, "The elasticity and strength of paper and other fibrous materials," *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 3, no. 3, pp. 72–79, 1952.
- [12] D. A. Mendels, Y. Leterrier, and J.-A. E. Manson, "The Influence of Internal Stresses on the Microbond Test - I: Theoretical Analysis," *J. Compos. Mater.*, no. 36, p. 347, 2002.
- [13] A. H. Nayfeh, "Thermomechanically induced interfacial stresses in fibrous composites," *Fibre Sci. Technol.*, vol. 10, no. 3, pp. 195–209, 1977.
- [14] J. A. Nairn, "On the use of shear-lag methods for analysis of stress transfer in unidirectional composites," vol. 26, pp. 63–80, 1997.
- [15] A. Kelly and W. R. Tyson, "Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 13, no. 6, pp. 329–350, Dec. 1965.
- [16] T. Ohsawa, A. Nakayama, M. Miwa, and A. Hasegawa, "Temperature dependence of critical fiber length for glass fiber-reinforced thermosetting resins," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 11, pp. 3203–3212, Nov. 1978.
- [17] P. Zinck, H. D. Wagner, L. Salmon, and J. F. Gerard, "Are microcomposites realistic models of the fibre / matrix interface? I. Micromechanical modelling," *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, pp. 5401–5413, 2001.
- [18] L. Greszczuk, "Theoretical studies of the mechanics of the fiber -matrix interface in composites," *Interfaces Compos.*, 1969.
- [19] R. J. Gray, "Analysis of the effect of embedded fibre length on fibre debonding and pull-out from an elastic matrix - Part 2 Application to a steel fibre-cementitious matrix composite system," *J. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 5, pp. 1680–1691, 1984.

- [20] L. Gonon, "Optimisation des propriétés mécaniques d'un composite PPS/ fibre de verre par modification des caractéristiques de la zone interfaciale. Relation structure/propriété," Université Claude Bernard Lyon 1, 1994.
- [21] S. Zhandarov, E. Pisanova, and B. Lauke, "Is there any contradiction between the stress and energy failure criteria in micromechanical tests? part i. Crack initiation: Stress-controlled or energy-controlled?," *Compos. Interfaces*, vol. 5, no. 5, pp. 387–404, Jan. 1998.
- [22] M. R. Piggott, "Debonding and friction at fibre-polymer interfaces. I: Criteria for failure and sliding," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 4, pp. 295–306, 1987.
- [23] L. S. Penn and S. . Lee, "Interpretation of experimental results in the single pull-out filament test," *J. Compos. Tech. Res*, vol. 11, no. 1, 1989.
- [24] K. R. Jiang and L. S. Penn, "Improved analysis and experimental evaluation of the single filament pull-out test," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 2, pp. 89–103, 1992.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : GAUMOND

DATE de SOUTENANCE : 04/09/2020

Prénoms : Baptiste

TITRE : Compréhension des interfaces / interphases formées dans les composites PPS / fibres de carbone et PPS / fibres de basalte réalisés à partir de mèches coméelées et retordues

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2020LYSI064

Ecole doctorale n°34

Spécialité : Matériaux

RESUME :

Ces travaux de thèse sont consacrés à la compréhension des relations structures-propriétés des matériaux composites réalisés à partir de mèches hybrides composées de la matrice thermoplastique, le polysulfure de phénylène et de renforts qui peuvent être soit du carbone soit du basalte. Plusieurs axes de recherche ont été approfondis dans ces travaux : i) l'impact des procédés de fabrication des mèches sur les propriétés finales des composites, ii) la compréhension des interactions fibres-matrice dans les systèmes étudiés et iii) l'optimisation de ces interactions à l'interphase. Ces travaux ont démontré le lien établi entre les propriétés mécaniques et structurelles des mèches hybrides et les propriétés finales des matériaux composites obtenus. Le procédé de comélage par air conditionne en partie les propriétés finales des composites en diminuant les propriétés mécaniques des fibres de renfort. Cette dégradation n'est pas observée pour le procédé de retordage. Dans le même temps, les composites obtenus par comélage sont de meilleure qualité en termes d'homogénéité, propriétés mécaniques et taux de porosité par rapport à ceux issus du procédé de retordage. Dans un second temps, l'adhérence de l'ensemble des systèmes étudiés a été évaluée à l'échelle micromécanique et corrélée à l'échelle macroscopique. Des essais de vieillissement accélérés ont également été conduits pour discriminer les solutions les plus durables. Une dernière partie de ces travaux est consacrée à l'optimisation des propriétés interfaciales des systèmes étudiés. Les deux voies explorées ont donné des résultats intéressants : l'utilisation d'un mélange polymère PPS / PE-EMA-GMA a permis d'améliorer jusqu'à 56 % l'IFSS avec les fibres de basalte et l'utilisation d'un sel imidazolium en tant qu'agent interfacial dans la matrice a permis d'améliorer de 25 % l'IFSS obtenu avec les fibres de carbone.

MOTS-CLÉS :

Composites thermoplastiques, mèches coméelées, adhérence, interface / interphase, liquide ionique, agent de compatibilisation, micromécanique, polysulfure de phénylène, fibres de carbone, fibre de basalte, contrainte de cisaillement, vieillissement humide, mélange polymère

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères

Directeurs de thèse: Jannick Duchet-Rumeau et Sébastien Livi (INSA Lyon)

Président de jury :

Composition du jury :

FULCHIRON	René	Professeur (Université Lyon I)	Président
NASSIET	Valérie	Professeur (ENIT Tarbes)	Rapporteur
MICHAUD	Véronique	Professeur (EPFL)	Rapporteur
DEFOORT	Brigitte	Docteur-HDR (Ariane Group)	Examineur
DUCHET-RUMEAU	Jannick	Professeur (INSA Lyon)	Directrice de thèse
LIVI	Sébastien	Maitre de conférences (INSA Lyon)	Co-directeur de thèse