



HAL
open science

Compréhension des interfaces/interphases au sein d'un composite auto-renforcé de polypropylène

Amel Terras

► **To cite this version:**

Amel Terras. Compréhension des interfaces/interphases au sein d'un composite auto-renforcé de polypropylène. Matériaux. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSEI046 . tel-03555775

HAL Id: tel-03555775

<https://theses.hal.science/tel-03555775v1>

Submitted on 3 Feb 2022

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 : 2021LYSEI046

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 19/07/2021, par :

Amel TERRAS

**COMPREHENSION DES
INTERFACES/INTERPHASES AU SEIN
D'UN COMPOSITE AUTO-RENFORCE DE
POLYPROPYLENE**

Devant le jury composé de :

| | | | |
|-----------|-----------|--|-----------------------|
| GONON | Laurent | Professeur (Université Grenoble Alpes) | Examineur |
| CAMPAGNE | Christine | Professeure (ENSAIT) | Rapporteuse |
| LE PLUART | Loïc | Professeur (Université Caen Normandie) | Rapporteur |
| RUMEAU | Pascal | Docteur (IFTH) | Examineur |
| BOUZOUITA | Sofien | Docteur (FIBROLINE) | Examineur |
| RUMEAU | Jannick | Professeure (INSA Lyon) | Directrice de thèse |
| LIVI | Sébastien | Maitre de Conférences (INSA Lyon) | Co-encadrant de thèse |

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

| SIGLE | ECOLE DOCTORALE | NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE |
|------------------|--|--|
| CHIMIE | CHIMIE DE LYON https://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr | M. Stéphane DANIELE C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne directeur@edchimie-lyon.fr |
| E.E.A. | ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE https://edeea.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr | M. Philippe DELACHARTRE INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 philippe.delachartre@insa-lyon.fr |
| E2M2 | ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr | M. Philippe NORMAND Université Claude Bernard Lyon 1 UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr |
| EDISS | INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://ediss.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr | Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr |
| INFOMATHS | INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES 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. Hamamache KHEDDOUCI Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr |
| Matériaux | MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr | M. Stéphane BENAYOUN Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 stephane.benayoun@ec-lyon.fr |
| MEGA | MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr | M. Jocelyn BONJOUR INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr |
| ScSo | ScSo* https://edsciencessociales.universite-lyon.fr Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr | M. Christian MONTES Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr |

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

Remerciements

En premier lieu, je souhaite remercier mes directeurs de thèse, Jannick Rumeau et Sébastien Livi, pour leur soutien, leur écoute, mais surtout pour leur humanité. C'est grâce à ces qualités humaines qu'il m'a été possible d'arriver (non sans peine) au bout de cette épreuve.

Je remercie également l'ensemble des personnes ayant participé au projet Composite2020, et plus particulièrement Sofien, Pascal, Yohann S, Yoann E, et Carole, avec qui j'ai plus directement collaboré.

Merci aux membres du jury qui ont bien voulu lire mes travaux, apporter leurs remarques constructives ainsi que des échanges intéressants : les professeurs Christine Campagne et Loïc Le Pluart en tant que rapporteurs, Laurent Gonon, Pascal Rumeau et Sofien Bouzouita en tant qu'examineurs.

Du côté du laboratoire, je souhaite remercier l'ensemble du personnel, permanent et non-permanent. Plus particulièrement Isabelle, Mallou, et Sylvain pour leur sympathie et leur assistance dans diverses problématiques organisationnelles, mais également Guilhem, Raph, Laura, Pierre, Julien, Ruben, et Pierre-Yves qui ont largement contribué au quotidien «*expérimental*» de ma thèse.

Plus directement, ceux sans qui l'aventure de la thèse serait bien fade : les doctorants, les post-docs, et les amis qu'on se fait, qui restent, et qu'on veut garder.

A mon +1 de thèse, Jérémy : merci pour tout, pour les chocolats chauds, les cafés, les cappuccinos, les thés, les pancakes, pour les jeux vidéo, les jeux de société, la musique, la guitare. Merci pour le soutien, la patience, et la gentillesse. Merci d'avoir été mon parfait +1 de thèse.

A mes co-bureaux bien aimés, Baptiste et Marie : merci pour votre soutien quotidien, votre écoute bienveillante, votre amitié en or. Baptiste merci pour la motivation que tu m'as apportée tant de fois, merci de m'avoir sortie de mes moments de doutes sur mon travail, merci de m'avoir encouragée, et merci d'avoir supporté tous mes bavardages (même si tu as su être pire que moi avec le temps!). Merci Marie, ma copine, pour ta positivité, ton sourire radieux, ta sincérité et ton authenticité, merci pour ton amour du fromage, pour la piscine, pour la sociabilisation, les discussions à cœur ouvert, les soirées entre filles, les larmes, les rires... Merci mille fois à vous deux.

Merci Mélissa pour les chouettes moments passés ensemble, et pour ton rire lumineux. Merci Emma d'avoir été notre gourou de la bienveillance, pour la tonne de musique et l'inspiration artistique, et pour la positivité que tu amènes autour de toi. Merci Anthony pour les longues

conversations, et les grands bols d'air revigorants. Merci Lucile, Raïssa, Guillaume (et tes belles chemises), Géraldine, Asja, David (avec tes discussions polarisantes mais néanmoins instructives), Thib' (et ton superbe café), Gaby (présent même en Nouvelle-Zélande), Matthieu (VM et aide-soignant), Loriane, Laetitia, Ricardo, Mo', Jean-Charles, Thibaut, Manon, Amélie, Martin et Xavier, et d'autres dont j'ai pu croiser le chemin. . .

Merci aux adeptes de jeux de société, jeux vidéos, jeux de rôle, escapes games, de reportages Netflix, et de gouters et raclettes : Arthur et (surtout) Claire, Jérémy (encore!) et Marie, et Vincent. TMTTC Arthur en vrai <3 *le grand frère ultime.*

Merci à mes copains d'école d'ingé : Émilie (*ma pepette d'amour*), Florian (*ma larvoville*), et Déborah (*Débo, mon ultime moitié des séries, aka Queen D*). Merci de toujours répondre présent, merci pour les bouffes, les voyages, vos portes toujours ouvertes, vos tutos toujours instructifs, vos vidéos et photos toujours glorieuses. *#Keursurvous #lesmeilleurescopines*

Merci à mes copains de Normandie : Benoit (bb), Léa (mon Tu), Solenne (sushi), Amira (Mimi). Merci d'être toujours là depuis tant d'années et malgré la distance.

Et merci la mif. Mes parents, Tarik, et Sarah.

Résumé

Cette thèse porte sur la compréhension et la caractérisation de l'interface fibre-matrice au sein d'un composite auto-renforcé à matrice et fibre polypropylène. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet FUI « Composite2020 » qui vise à développer des composites par imprégnation en voie sèche et mise en forme par thermoformage.

Dans un premier temps, l'étude a porté sur les phénomènes mis en jeu dans la création de l'interface/interphase : i) la mouillabilité de la fibre par la matrice, ii) la mobilité des chaînes macromoléculaires et iii) l'aptitude des chaînes à la cristallisation. Un bon mouillage entraînant un contact intime entre fibre et matrice, la mesure de l'énergie de surface permet d'évaluer les interactions mises en jeu et de déterminer le travail d'adhésion thermodynamique de l'interface résultante. La mobilité des chaînes macromoléculaires présentes à l'interface entre la surface de la matrice et celle des renforts, dépendante de la température et du temps appliqués, induit une interdiffusion des chaînes dont les enchevêtrements vont générer l'interphase et assurer l'auto-adhésion du composite. Enfin, la capacité de cristalliser de la matrice au contact des fibres peut créer une morphologie cristalline locale à l'interface différente de celle au cœur de la matrice.

Dans un second temps, l'interface est caractérisée mécaniquement aux échelles microscopique et macroscopique, au moyen des essais de pull-out et de traction hors-axes respectivement. Les phénomènes mis en jeu dans la création de l'interface/interphase dépendant des conditions (temps- températures) appliqués lors de l'élaboration des échantillons, permettent l'obtention d'interfaces aux propriétés différentes.

Dans un dernier temps, la recyclabilité du composite auto-renforcé est étudiée : la miscibilité des phases en présence est analysée, et les propriétés mécaniques des pièces recyclées (non renforcées) sont testées en comparaison avec celles de la matrice initiale vierge, afin d'attester de la capacité de ce composite à une seconde vie.

Abstract

This thesis focuses on the understanding and characterization of the fiber-matrix interface within a self-reinforced composite with polypropylene matrix and fibers. This work was carried out within the framework of the FUI project "Composite2020" which aims at developing composites by dry impregnation and thermoforming.

Initially, the study focused on the phenomena involved in the creation of the interface/interphase :
i) the wettability of the fiber by the matrix, ii) the mobility of the macromolecular chains and iii) the ability of the chains to crystallize. As a good wetting results in an intimate contact between fibers and matrix, the measurement of the surface energy allows to evaluate the interactions involved and to determine the thermodynamic adhesion work of the resulting interface. The mobility of the macromolecular chains present at the interface between the surface of the matrix and that of the reinforcements, depending on the applied temperature and time, induces an interdiffusion of the chains whose entanglements will generate the interphase and ensure the self-adhesion of the composite. Finally, the ability of the matrix to crystallize in contact with the fibers can create a local crystal morphology at the interface different from that at the core of the matrix.

In a second step, the interface is mechanically characterized at the microscopic and macroscopic scales, using pull-out and off-axis tensile tests respectively. The phenomena involved in the creation of the interface/interphase depending on the conditions (time-temperature) applied during the elaboration of the samples, allow obtaining interfaces with different properties.

Finally, the recyclability of the self-reinforced composite is studied : the miscibility of the phases present is analyzed, and the mechanical properties of the recycled (non-reinforced) parts are tested in comparison with those of the initial virgin matrix, in order to attest to the capacity of this composite for a second life.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Remerciements | 1 |
| Introduction générale | 5 |
| I Etude bibliographique | 11 |
| Préambule | 17 |
| 1 Les composites auto-renforcés | 19 |
| 1.1 Description générale des SRP | 19 |
| 1.2 Fibres de renfort polymère | 20 |
| 1.3 Procédés de fabrication de SRP | 22 |
| 1.4 Les SRP dans la littérature | 26 |
| 1.4.1 Les SRP à base polyéthylène | 26 |
| 1.4.2 Les SRP à base polypropylène | 30 |
| 1.5 Recyclage des SRP | 37 |
| 1.6 Avantages et inconvénients des composites auto-renforcés | 37 |
| 2 Interface et interphase | 41 |
| 2.1 Définition | 41 |
| 2.2 Phénomènes à l'interface | 42 |
| 2.2.1 Mouillage des fibres par la matrice à l'état fondu | 43 |
| 2.2.2 Interdiffusion des chaînes et autohésion | 44 |
| 2.2.3 Cristallisation et transcristallisation | 47 |
| Les formes cristallines du polypropylène | 47 |
| Cristallisation à l'interface fibre/matrice | 50 |
| 2.3 Caractérisation mécanique des interfaces dans la littérature | 54 |
| Conclusion | 57 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| II | Création de l'interface | 59 |
| | Préambule | 65 |
| 1 | Procédé | 67 |
| 2 | Matériaux de l'étude | 71 |
| 2.1 | Matrice polypropylène | 72 |
| 2.1.1 | Caractérisations thermiques | 72 |
| | Analyse thermogravimétrique | 72 |
| | Calorimétrie différentielle à balayage | 73 |
| | Détermination des phases cristallines en présence par diffraction des rayons X | 74 |
| | Histoire thermique | 76 |
| 2.1.2 | Caractérisations rhéologiques | 77 |
| 2.1.3 | Caractérisations mécaniques | 77 |
| | Propriétés mécaniques | 77 |
| | Analyse mécanique dynamique | 78 |
| 2.2 | Fibres de renfort | 79 |
| 2.2.1 | Fibres de polypropylène | 79 |
| | Calorimétrie différentielle à balayage | 79 |
| | Stabilité thermique des fibres de PP | 80 |
| | Extraction et analyse de l'ensimage par spectroscopie infrarouge | 81 |
| | Observation par microscopie électronique à balayage | 82 |
| 2.2.2 | Fibres de verre | 84 |
| | Analyse thermogravimétrique | 84 |
| | Extraction et analyse de l'ensimage par spectroscopie infrarouge | 85 |
| | Observation par microscopie électronique à balayage | 86 |
| 3 | Phénomènes à l'origine de la création de l'interface | 89 |
| 3.1 | Mouillage des fibres de PP par la matrice PP à l'état fondu et travail d'adhésion | 89 |
| 3.1.1 | Généralités sur la mouillabilité | 89 |
| 3.1.2 | Évaluation du mouillage des fibres par la matrice à l'état fondu | 90 |
| | Détermination de l'énergie de surface des fibres | 91 |
| | Mesures de tension de surface de polymères à l'état fondu | 94 |
| 3.1.3 | Évaluation du travail d'adhésion thermodynamique du système PP/PP | 96 |
| | Comparaison avec un système modèle PP/fibre de verre | 98 |
| 3.2 | Temps de relaxation des chaînes polymère | 99 |
| | Dynamique des chaînes | 99 |
| | Viscoélasticité linéaire des polymères à l'état fondu | 100 |
| | Temps de relaxation | 102 |
| | Extrapolation des temps de relaxation | 104 |
| 3.3 | Cristallisation de la matrice PP en présence de fibres PP | 105 |

| | | |
|-------------------|--|------------|
| 3.3.1 | Effet nucléant des fibres sur la cristallisation de la matrice | 106 |
| 3.3.2 | Comparaison avec un système modèle PP/fibre de verre | 107 |
| 3.4 | Estimation du temps d'interdiffusion | 108 |
| 3.4.1 | Corrélation entre temps de relaxation et masse molaire | 111 |
| Conclusion | | 113 |
| | | |
| III | Caractérisation de l'interface | 115 |
| | | |
| Préambule | | 121 |
| | | |
| 1 | Caractérisation mécanique | 123 |
| 1.1 | Présentation des essais mécaniques | 123 |
| 1.1.1 | L'échelle micromécanique | 123 |
| | Relation entre IFSS et énergie d'adhésion | 125 |
| 1.1.2 | L'échelle macroscopique | 126 |
| 1.2 | Caractérisation mécanique à l'échelle microscopique | 127 |
| 1.2.1 | Réalisation de l'essai de pull-out | 127 |
| | Préparation des échantillons | 127 |
| | Mise en œuvre des essais | 128 |
| 1.2.2 | Influence de la présence d'ensimage | 129 |
| | Système SRP PP/PP | 129 |
| | Système SRP PP/verre | 131 |
| 1.2.3 | Influence du temps d'interdiffusion | 132 |
| 1.3 | Caractérisation mécanique à l'échelle macroscopique | 135 |
| 1.3.1 | Réalisation des échantillons et des essais de traction hors-axes | 135 |
| 1.3.2 | Résultats des essais de traction hors-axes | 136 |
| 1.4 | Corrélation entre les échelles et critère de Von Mises | 138 |
| | | |
| 2 | Morphologie de l'interface | 139 |
| 2.1 | Observation sur tranche fine | 140 |
| 2.1.1 | Microscopie électronique en transmission | 140 |
| 2.1.2 | Microscopie optique en lumière polarisée | 140 |
| 2.2 | Observation du bloc de matière résiduel par AFM | 141 |
| | | |
| 3 | Comportement au vieillissement de l'interface SRP | 143 |
| | | |
| Conclusion | | 145 |
| | | |
| IV | Vers la fin de vie des matériaux | 147 |
| | | |
| Préambule | | 153 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Fin de vie du composite SRP : son aptitude au recyclage | 155 |
| 1.1 | Démarche expérimentale | 155 |
| 1.2 | Miscibilité homopolymère/copolymère | 156 |
| 1.2.1 | Étude thermique du matériau recyclé | 156 |
| 1.2.2 | Analyse de la cristallinité par DRX | 159 |
| 1.2.3 | Conclusion sur la miscibilité des phases du composite SRP | 161 |
| 1.3 | Propriétés du matériau obtenu | 162 |
| 1.3.1 | Propriétés rhéologiques | 162 |
| 1.3.2 | Propriétés mécaniques | 163 |
| 1.3.3 | Conclusion sur les propriétés du matériau obtenu après recyclage du composite SRP | 164 |
| 1.4 | Conclusion sur la perspective du recyclage du composite SRP | 165 |
| 2 | Compatibilisation de l'interface PP/verre | 167 |
| 2.1 | Agents de modification de la matrice | 168 |
| 2.1.1 | Voie liquides ioniques | 168 |
| | Les liquides ioniques dans les matériaux | 168 |
| | Démarche expérimentale | 169 |
| 2.1.2 | Voie compatibilisant à chaînes courtes | 169 |
| 2.2 | Effets sur le comportement thermique de la matrice | 170 |
| 2.2.1 | Effets provoqués par les ajouts de liquides ioniques | 170 |
| 2.2.2 | Effets provoqués par les ajouts de cire PE | 172 |
| 2.3 | Essais de pull-out sur système "PP modifié / fibre de verre" | 174 |
| 2.4 | Conclusion sur la compatibilisation de l'interface PP/verre | 175 |
| | Conclusion | 177 |
| | Conclusion générale et perspectives | 179 |

Introduction générale

Depuis plusieurs années, les polymères se sont imposés aux matériaux métalliques, céramiques ou bois en raison de l'allègement des structures. Cette émergence s'explique notamment par les avantages que présentent les polymères en comparaison de ces matériaux, c'est-à-dire une meilleure processabilité, une facilité de mise en œuvre, ainsi qu'un faible coût de production. Cependant, les matériaux polymères doivent souvent être renforcés afin de répondre au cahier des charges hautes performances de plusieurs secteurs industriels comme l'aérospatial, l'automobile, la micro-électronique, la construction, le médical ou encore l'industrie chimique. Pour ces raisons, les renforts tels que les fibres de verre ou de carbone sont les plus répandus, et ont été l'objet de l'attention des chercheurs académiques et industriels durant de nombreuses années. Malgré d'excellentes propriétés mécaniques atteintes via leur contribution, la prise de conscience écologique a fait émerger la problématique de leur fin de vie, ces composites étant très difficilement recyclables car nécessitant des procédés très énergivores.

Les fibres de verre sont les plus couramment utilisées dans les composites, et présentent un véritable inconvénient requérant un recyclage mécanique ou thermique (par incinération). Récemment, une solution envisagée afin d'aller vers des composites plus respectueux de l'environnement est l'utilisation de fibres naturelles (chanvre, lin, *etc...*) en lieu et place des fibres de verre. Bien que ces fibres présentent un réel avantage environnemental (puisque renouvelables et facilement incinérables), les composites renforcés par des fibres naturelles ne sont en général pas mécaniquement recyclables. De plus, la faible stabilité thermique de ces fibres peut entraîner une dégradation prématurée des renforts lors des étapes de recyclage et de mise en œuvre en cycle fermé.

Les composites hétérogènes posent un véritable challenge en termes de **recyclage**. Qui plus est, ces matériaux requièrent une compatibilisation des phases pour éviter une faible adhésion entre les composants, c'est-à-dire entre les fibres et la matrice. Ces dernières années, une approche prometteuse au recyclage de composites a vu le jour sous le nom de **composite auto-renforcé**, ou *single polymer composite* -SPC-, ou encore *self-reinforced polymer* -SRP-, présentant un certain nombre d'avantages, tant économiques qu'environnementaux.

L'intérêt grandissant pour le recyclage des composites provient de la volonté de préserver l'environnement suite à la saturation des décharges et sites d'enfouissement, conduisant à la création d'un "7ème continent". Les législations environnementales et la régulation des déchets visent à encourager les fabricants de matériaux et de produits finis à prendre en compte l'impact environnemental de leurs produits à toutes les étapes de leur cycle de vie, y compris le recyclage et l'élimination finale. Le réchauffement climatique est aussi à prendre en compte dans les émissions des incinérateurs. Ces impacts négatifs peuvent être réduits en recyclant les produits. Toutes ces raisons ont stimulé l'intérêt pour le développement de matériaux **plus respectueux de l'environnement**, et donc notamment des **composites auto-renforcés**.

Le concept de tels composites n'est pas nouveau. Les SRP ont été introduits par Capiati et Porter en 1975¹. Leur élaboration se base sur l'écart de température de fusion notable entre la matrice polyéthylène haute-densité (HDPE) et les fibres de renfort HDPE dont les chaînes macromoléculaires sont fortement alignées. De tels composites représentent une **solution viable pour palier le problème de recyclage des composites traditionnels**, puisque renforts et matrice sont faits du même matériau. Outre le recyclage, un des intérêts du concept de composite auto-renforcé réside également dans la **compatibilité des phases**, qui pourrait entraîner la génération d'une **interphase spontanée** résultante d'une bonne miscibilité, garantissant d'excellentes performances adhésives et mécaniques.

C'est donc dans le cadre d'un projet collaboratif dont l'objectif est de développer un **composite thermoplastique auto-renforcé** mis en forme par thermoformage que ce travail de thèse s'inscrit. Plus précisément, l'objet de ce manuscrit concerne l'étude de l'interface fibre/matrice au sein du matériau composite, dans une compréhension allant de sa formation à sa caractérisation. L'étude des **relations structure/propriétés** a permis, au sein de ce projet industriel, de comprendre et appréhender certains phénomènes observés.

Ainsi, ce manuscrit se divise en quatre grandes parties.

Une **première grande partie** consiste en une étude bibliographique à propos des composites auto-renforcés. Après une description générale de cette famille de composites, ainsi qu'une présentation des différents procédés utilisés, une revue de la littérature concernant les composites auto-renforcés à base de polyoléfines (polyéthylène et polypropylène) sera proposée. Cette revue mettra essentiellement en avant l'intérêt de tels composites en termes de propriétés mécaniques. La recyclabilité de ceux-ci sera ensuite débattue, notamment au travers d'une exposition d'avantages et d'inconvénients. Dans un second temps, la problématique d'interface et interphase au sein des composites sera développée. Après en avoir donné une définition, les phénomènes liés à sa création et existence tels que les problématiques de mouillage, d'interdiffusion des chaînes macromoléculaires et de cristallisation seront développés. Enfin, les quelques résultats de caractérisations mécaniques de ces interfaces recensés dans la littérature seront donnés.

Une **seconde grande partie** traite en conséquence de la création de l'interface. Tout d'abord, le procédé de réalisation du composite, puis les matériaux de l'étude seront présentés en détail. Les analyses thermiques seront notamment mises en lien avec les températures du procédé, afin de s'approcher au mieux de la compréhension phénoménologique du composite. Une attention particulière sera portée ensuite aux éléments acteurs de la création de l'interface : tensiométrie des fibres de renfort et de la matrice à l'état fondu, travail d'adhésion, temps de relaxation des chaînes polymères, cristallisation de la matrice, autant de paramètres permettant d'établir un premier avis quant à l'interface fibre/matrice obtenue, dans le but d'alimenter une analyse structure/propriétés dans la troisième partie.

Ainsi, la **troisième grande partie** se concentre ensuite sur la caractérisation de l'interface, en termes mécanique et morphologique. La caractérisation mécanique est alors menée à deux échelles : celle du transfert de contraintes entre le monofilament de renfort et la matrice dans un composite dit "modèle", et celle du transfert de contraintes entre un faisceau de fibres de renfort et la matrice dans un composite unidirectionnel. Le but de cette étude multi-échelles est d'appréhender au mieux une corrélation entre des phénomènes observés à l'échelle microscopique et des propriétés mesurées à l'échelle du composite. Lorsque cela a été possible, l'impact d'un certain nombre de paramètres sur les propriétés interfaciales obtenues a été examiné. Le vieillissement de l'interface a également été étudié. Une investigation morphologique a été menée en utilisant diverses techniques, afin d'observer au plus près la structure des interfaces construites.

Pour terminer, une **quatrième partie** invite à s'intéresser à deux axes de développement et d'exploration : l'étude de l'aptitude au recyclage du composite auto-renforcé étudié, tant dans la démarche employée que dans les propriétés obtenues, ainsi que la compatibilisation d'interface fibre/matrice évaluée sur un système composite "modèle" renforcé de fibres de verre, au moyen d'agents modifiant la matrice afin d'explorer de nouvelles stratégies de compatibilisation utilisables pour optimiser les performances des matériaux recyclés.

Chapitre I

Etude bibliographique

*Sometimes I'll start a sentence and I don't even know
where it's going. I just hope I find it along the way.*

Michael Scott



| | |
|--|-----------|
| Préambule | 17 |
| 1 Les composites auto-renforcés | 19 |
| 1.1 Description générale des SRP | 19 |
| 1.2 Fibres de renfort polymère | 20 |
| 1.3 Procédés de fabrication de SRP | 22 |
| 1.4 Les SRP dans la littérature | 26 |
| 1.4.1 Les SRP à base polyéthylène | 26 |
| 1.4.2 Les SRP à base polypropylène | 30 |
| 1.5 Recyclage des SRP | 37 |
| 1.6 Avantages et inconvénients des composites auto-renforcés | 37 |
| 2 Interface et interphase | 41 |
| 2.1 Définition | 41 |
| 2.2 Phénomènes à l'interface | 42 |
| 2.2.1 Mouillage des fibres par la matrice à l'état fondu | 43 |
| 2.2.2 Interdiffusion des chaînes et autohésion | 44 |
| 2.2.3 Cristallisation et transcristallisation | 47 |
| 2.3 Caractérisation mécanique des interfaces dans la littérature | 54 |
| Conclusion | 57 |



Préambule

Depuis de nombreuses années, les matériaux composites renforcés par des fibres de verre ou de carbone ont attiré l'attention de l'industrie d'un point de vue d'allègement des structures, notamment pour les secteurs automobiles et aéronautiques. Néanmoins, la recyclabilité de ces matériaux est problématique et représente un véritable challenge technologique. Pour cette raison, l'émergence des polymères auto-renforcés dans lesquels un polymère similaire est utilisé à la fois comme matrice mais également comme renfort a été motivée.

Dans ce chapitre, un véritable état de l'art sur les composites auto-renforcés sera tout d'abord proposé en mettant en avant l'intérêt de ces matériaux mono-matière, leurs procédés de mise en œuvre associés, ainsi que les propriétés qui en découlent, spécialement pour des composites auto-renforcés à matrice polyoléfine (polyéthylène, polypropylène).

Ensuite, la notion d'interface fibre/matrice sera introduite au sein de ces matériaux composites, ainsi que les différents mécanismes mis en jeu lors de la fabrication engendrée par le fait que ces composites soient mono-matière.

Pour finir, les différentes méthodes de caractérisation de ces matériaux employées dans la littérature seront également discutées.

Partie 1

Les composites auto-renforcés

1.1 Description générale des SRP

De nombreux secteurs industriels s'intéressent aujourd'hui aux **composites "tout polymère"**, et plus particulièrement aux **composites "auto-renforcés"**. Dans les premiers, fibres et matrices sont choisies pour être de natures compatibles (ou rendues compatibles car elles peuvent être de natures différentes); dans les seconds, le même polymère est utilisé à la fois comme matrice et comme fibre de renfort : on parle de *self-reinforced polymers* (SRP), *single polymer composite* (SPC), *self-reinforced polymeric materials* (SRPM), *single-phase composite* ou bien encore d'*homocomposite*. Cela s'étend également aux composites tout-polymère dont les fibres et la matrice sont différents mais appartiennent à la même famille générique.

Ces SRP sont capables de rivaliser avec les composites conventionnels dans différents domaines d'application, en termes de balance performance/coût. De plus, leur avantage demeure dans leur recyclabilité : en effet l'idée de passer à nouveau à l'état fondu la totalité du composite afin de re-travailler la matière pour une nouvelle utilisation est tout à fait réalisable, contrairement aux composites hétérogènes. Pour accentuer le caractère "*eco-friendly*" de ces composites, il est également tout à fait imaginable de sélectionner des polymères biodégradables pour l'élaboration de SRP biodégradables, par exemple à base de PLA (polyacide lactique).

Un autre des avantages des SRP réside dans le poids des pièces créées, leur densité étant bien inférieure à celle de composites hétérogènes conventionnels. En effet, la densité des renforts habituellement choisis impacte forcément le poids final de la pièce : verre (densité : 2.5 – 2.9), carbone (densité : 1.7 – 1.9), basalte (densité : 2.7 – 3.0), aramide (densité : 1.38 – 1.44)... Autant de matériaux qui alourdissent le composite final, comparé à la densité de la matrice seule (de l'ordre de 1).

À la manière des composites conventionnels, le but est de renforcer les performances mécaniques de la matrice en transférant les contraintes de la matrice vers le matériau de renfort au travers de l'interface. L'avantage de l'auto-renforcé est que la question de la compatibilité

fibre/matrice ne se pose pas, permettant la création d'une interface théoriquement parfaite, ou plutôt d'une interphase résultant d'une parfaite compatibilité fibre/matrice.

1.2 Fibres de renfort polymère

Les fibres polymères hautes performances sont le composant essentiel des SRP. Il convient donc dans un premier temps de décrire ces fibres de renfort ainsi que les procédés employés pour les obtenir.

Le **développement de fibres polymères à hautes propriétés mécaniques** s'impose afin de transmettre au SRP obtenu les propriétés désirées. Ces fibres apportent un certain nombre de caractéristiques, comme la recyclabilité, la facilité de mise en œuvre, un prix peu élevé, une densité faible, ainsi qu'une bonne compatibilité interfaciale sans traitement particulier. Un des moyens d'augmenter les propriétés mécaniques de fibres polymères est de jouer sur l'orientation des chaînes macromoléculaires lors des procédés de filage et étirage. Cependant, l'une des difficultés ensuite dans l'élaboration de composites dont matrice et renforts sont de même nature réside dans la capacité à maintenir les propriétés des renforts puisque la température est un facteur de relaxation des chaînes macromoléculaires².

Dans le tableau I.1 sont répertoriées les propriétés mécaniques de fibres polymères trouvées dans la littérature, comparées à celles des fibres de verre ou de carbone, fibres de renforts classiques des composites. Il en ressort une importante différence entre les densités des fibres polymères, verre ou carbone, avec des propriétés mécaniques capables de rivaliser avec des renforts classiques pour un certain nombre d'applications.

Tableau I.1 – Propriétés mécaniques de fibres polymères provenant de la littérature.

| Fibres | Densité | Résistance en traction (MPa) | Module d'Young (GPa) | Élongation à rupture (%) | Références |
|-----------|---------|------------------------------|----------------------|--------------------------|------------|
| UHMWPE | 0.960 | 2800 | 100 | 4 | 3,4 |
| PE | 0.960 | 1000-1500 | 40-70 | 4-18 | 5 |
| PP | 0.900 | 650 | 5-20 | - | 6-8 |
| Rubans PP | 0.732 | 450 | 15 | - | 2,9-12 |
| Verre | 2.540 | 3000 | 75 | 2.5 | 5,7,12 |
| Carbone | 1.800 | 3600 | 250 | 1.5 | 5 |

Il existe trois grandes méthodes de production de fibres polymères : le filage à l'état fondu, le filage en solution, et l'électrofilage^{2,13}. Le filage est toujours complété par un étirage de la fibre, permettant d'aligner les chaînes macromoléculaires de la matière, ce qui assure de meilleures propriétés mécaniques aux filaments obtenus.

Dans le **filage à l'état fondu**, procédé le plus propre et compétitif, le polymère est extrudé au travers de filières avant d'être étiré en sortie, puis bobiné (figure I.1). C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie. Il s'applique aux polymères ayant un point de fusion bien défini comme les fibres de polypropylène (PP)¹⁴, de polyamide 6 (PA6), de poly(éthylène téréphtalate) (PET)¹⁵, et de poly(acide lactique) (PLA)¹⁶.

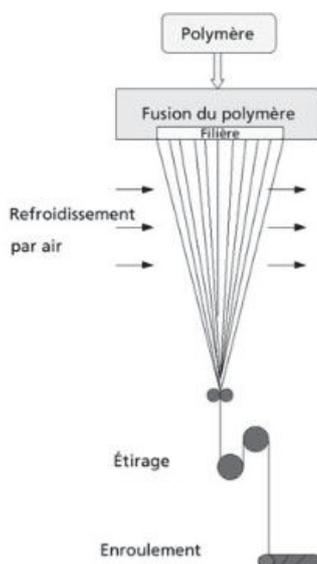


Figure I.1 – Schéma représentant le procédé de filage à l'état fondu.

Le **filage en solution** est un procédé utilisé pour l'obtention de fibres à haute résistance mécanique. Le principe du filage en solution est de dissoudre le polymère dans un solvant, de le filer puis de régénérer le polymère en éliminant le solvant (figure I.1)¹⁷⁻¹⁹. Il existe deux types de procédés avec solvant en fonction de l'étape de régénération après filage : régénération dans un bain de coagulation dite par voie humide (c'est le cas de l'acrylique, la viscosse, et des polyuréthanes), et régénération par séchage du solvant dite par voie sèche (c'est le cas du polychlorure de vinyle). Des fibres de polyéthylène ultra-haut poids moléculaire (UHMWPE) ont été notamment produites via cette méthode²⁰.

En ce qui concerne l'**électrofilage**, le polymère est dans une solution chargée sous l'effet d'un champ électrique, puis est déposé sous forme de filament sur un support de charge opposée au travers d'une buse (figure I.3). En fonction des paramètres de solution il est possible d'obtenir des fibres poreuses (solvant très volatil), mais le plus souvent des fibres non poreuses sont obtenues, avec des diamètres sub-microniques et des surfaces spécifiques importantes : c'est là que l'électrofilage montre ses avantages²¹. Polyéthylène, polypropylène, poly(éthylène téréphtalate),

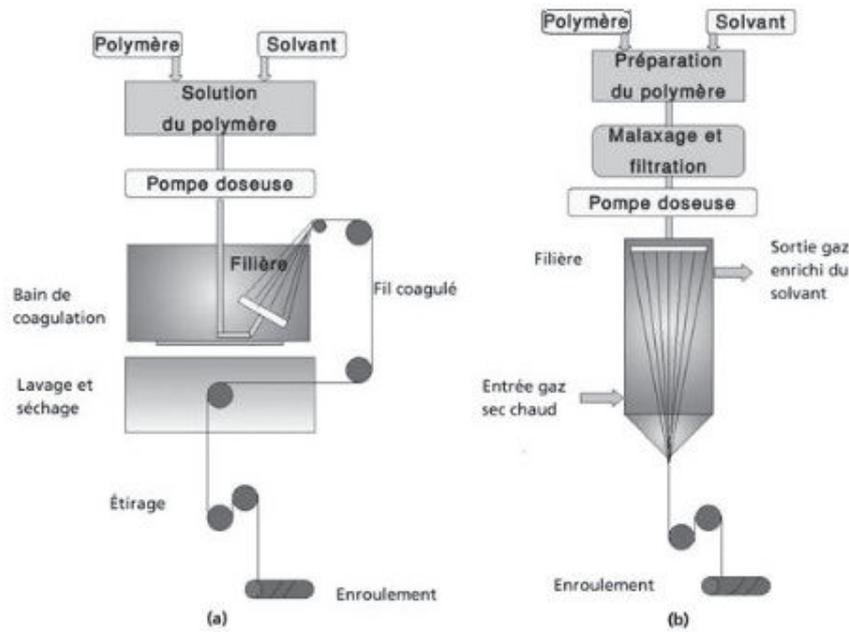


Figure I.2 – Schéma représentant le procédé de filage en solution en voie humide (a) et en voie sèche (b).

poly(méthyl méthacrylate), poly(l'acide lactique) ont pu être filés par ce procédé, avec différents diamètres²².

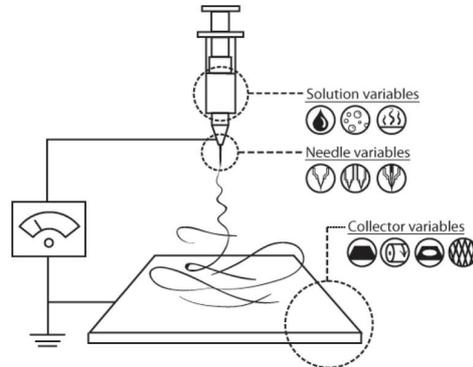


Figure I.3 – Schéma représentant le procédé d'électrofilage.

Les renforts polymères peuvent également se trouver sous forme de **rubans** (ou *tapes*) qui, comme leur nom l'indique, ont une forme de ruban après avoir été étirés sous forme plane.

1.3 Procédés de fabrication de SRP

La principale difficulté dans la production de composites auto-renforcés est la gestion de la température de fusion : puisque la matrice et les renforts sont de natures chimiques très proches - voire identiques - ils ont des températures de fusion très proches également.

La voie traditionnelle **d'imprégnation par fusion (ou par poudre)** consiste à imprégner des faisceaux de fibres par une résine polymère - très - visqueuse, procédé très similaire à

l'élaboration de composites polypropylène renforcé fibres de verre, notamment utilisé dans le développement d'homocomposites PE et PP²³⁻²⁶. Mais une importante viscosité lors d'un procédé d'imprégnation de faisceaux de fibres représente un obstacle considérable en termes de cadence. Des polymères de faible masse molaire sont alors souvent utilisés pour améliorer l'imprégnation. Cependant ce procédé reste relativement lent et coûteux, car il faut laisser le temps au polymère de bien s'écouler et imprégner à cœur les faisceaux de fibres, afin d'assurer un mouillage effectif de chaque filament unitaire. En plus de tout cela, il faut également considérer la possible perte de propriétés mécaniques des fibres de renfort lors d'un tel procédé, dûe notamment à une fusion partielle de celles-ci⁶.

Dans le **procédé de consolidation à chaud (hot compaction)**, qui est un procédé à un seul composant, les fibres de polymère orienté sont compactées en une feuille de polymère orienté, dans des conditions de température et de pression appropriées. Cela se produit via la fusion partielle des fibres, de sorte que la surface extérieure fondue des fibres devient la matrice après refroidissement, les fibres "résiduelles" (le cœur) continuant à remplir le rôle de renfort²⁷⁻³⁴. Le résultat est un matériau polymère entièrement recyclable et auto-renforcé. Le défi dans ce procédé est l'étroite fenêtre de température de mise en œuvre, généralement d'environ 5 °C ou moins, entre la température permettant de faire fondre sélectivement la surface extérieure des fibres et la température de fusion totale du renfort. Dans cette fenêtre de température étroite, il est difficile de traiter un SRP sans risquer de provoquer un recuit significatif des fibres. Un chauffage excessif entraîne une relaxation des macromolécules et donc une perte d'orientation moléculaire, tandis qu'un chauffage insuffisant entraîne une mauvaise adhésion interfaciale entre les renforts. Il est possible d'élargir cette fenêtre de température de procédé en utilisant les propriétés apportées par des taux d'étirage différents³⁵.

Le point essentiel différent des autres procédés est que les deux phases, matrice et renfort, sont formées à partir d'un seul et même "support" polymère, un assemblage de fibres ou rubans de polymère orienté^{2,6,10,16,36}. La consolidation à chaud a beaucoup été utilisée pour l'élaboration de SRP de polymères semi-cristallins à base de polypropylène³⁷⁻⁴⁰, et de polyéthylène^{38,40-42}.

Le procédé de **"surchauffe" (overheating)** consiste à placer les renforts sous contrainte en les maintenant tendus lors de la mise en température, permettant ainsi de monter au-dessus de la température de fusion du polymère initial en évitant sa relaxation. Dans ce procédé, les fibres de polymère orienté sont enrobées par la matrice polymère à l'état fondu, de même grade. La mise sous contrainte des fibres permet le décalage de température de fusion vers de plus hautes valeurs, offrant une fenêtre de température de procédé suffisante pour l'élaboration de SRP¹⁵.

Dans le procédé d'**empilement de films (-stacking)**, le renfort se présente sous forme de structure tissée, placée entre deux films de matrice, et le tout est passé sous presse chaude afin de former le composite. Des composites PP^{8,14}, PE^{3,43}, et PLA¹⁶ ont ainsi été élaborés. L'avantage de ce procédé réside principalement dans une plage de température de procédé relativement large.

Il est également possible de mettre à profit la **co-extrusion**, en utilisant des rubans de deux polymères proches, comme un copolymère polypropylène avec un homopolymère polypropylène par exemple, ayant des températures de fusion différentes. Un étirage à froid permettra l'augmentation des propriétés mécaniques. Les rubans de polymère orienté peuvent ensuite être mis sous contrainte sous la pression de moulage pendant l'étape de consolidation, afin d'augmenter la température de fusion du polymère central orienté, et d'élargir encore la fenêtre de procédé. La co-extrusion présente plusieurs avantages : une plage de température de procédé importante (20-40 °C), une fraction volumique de renfort possible élevée (> 90 %), et une très bonne adhésion entre les rubans. Nombreuses sont les études ayant été menées sur du composite tout-polypropylène^{6,7,9-12,44,45}.

De nombreuses autres techniques ont été explorées et développées, techniques qui ont pu être classées en fonction de la nature des polymères (mono ou pluri-matières), du mode de fabrication des composites utilisant des fibres élaborées *in-situ* ou *ex-situ*, et du type d'alignement des renforts (1D, 2D ou 3D) selon l'équipe de Kmetty et Bárány⁴⁶, qui propose le schéma de classification reporté en figure I.4.

S'il est vrai que la majorité des composites auto-renforcés sont composés de polymères semi-cristallins (matrice et renfort), il existe tout de même quelques versions de SRP constitués d'une matrice amorphe, et d'un renfort appartenant à la même famille : une matrice amorphe de copolyester renforcée de fibres de polyéthylène téréphtalate (PET) par exemple, composite dans lequel c'est la réaction de transestérification qui crée l'adhésion entre la matrice et les fibres de renfort⁴⁶.

1.4 Les SRP dans la littérature

Reconnaissant que la compatibilité entre la matrice et les renforts est un élément critique impactant les propriétés mécaniques du composite final, ce sont Capiati et Porter qui ont présenté le premier exemple de composite auto-renforcé polyéthylène, en 1975¹. Depuis, de nombreux autres travaux ont été menés sur les composites auto-renforcés, portant également sur le polyéthylène, mais aussi sur d'autres thermoplastiques (comme le polyéthylène téréphtalate, le poly(acide lactique) et le polyméthacrylate de méthyle). Cependant, cette étude bibliographique se concentrera principalement sur les **composites auto-renforcés à base de polyoléfines**.

1.4.1 Les SRP à base polyéthylène

Comme évoqué précédemment, Capiati et Porter ont reporté les premiers travaux traitant de composite auto-renforcé à base de fibres de polyéthylène haute densité (HDPE) avec des matrices poudreuses, ayant différents points de fusion (jusqu'à une dizaine de degrés d'écart)¹. L'alignement et l'étirement des chaînes macromoléculaires augmentent la stabilité thermodynamique des cristaux, entraînant une élévation de la température de fusion du matériau par rapport à sa cristallinité initiale, à partir de l'état fondu et sans contrainte. L'apparition de **zones transcristallines** à l'interface avec la matrice à l'état fondu a été observée (figure I.5), ainsi qu'une fusion partielle et mixte entre fibres et matrice, indiquant une interface forte et "intime" présentant un gradient de morphologie. Il a alors été établi dans cette étude que la force de l'interface dans les composites PE-PE était principalement due à l'**adhésion épitaxiale**, plutôt qu'aux forces radiales induites par la contraction de la matrice au refroidissement (et donc la compression de celle-ci sur les fibres).

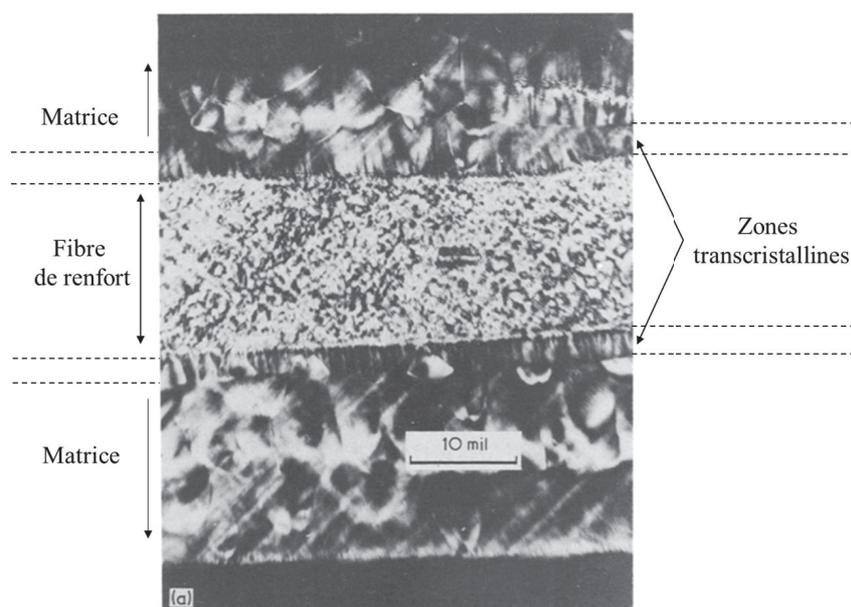


Figure I.5 – Cliché de microscopie optique d'une interface PE-PE présentant une zone transcristalline à l'interface avec la matrice¹.

En 1997, Cohen *et al.* présentent la fabrication d'un homocomposite constitué de fibres et d'une matrice UHMWPE par **voie solvant** (utilisant de la tétraline, à 132 °C), avec une très bonne adhérence entre fibres et matrice, **sans recourir à aucun traitement chimique**⁴. La formation du composite est entièrement basée sur des interactions physiques entre les fibres et la matrice de l'UHMWPE. Les résistances en cisaillement (20-25 MPa) et en traction (longitudinale : 1,3-1,5 GPa, transversale : 21-25 MPa) du nouveau matériau composite se trouvent améliorées par rapport aux composites connus type fibres UHMWPE/matrice époxy et fibres UHMWPE/matrice HDPE. L'amélioration des propriétés mécaniques est attribuée à la bonne adhérence entre les fibres et la matrice.

A la même époque, Deng et Shalaby⁴⁷ montrent que la résistance en traction, le module en traction et la résistance au fluage sont grandement améliorés en combinant des fibres de PE ultra haut poids moléculaire (UHMWPE) à une matrice UHMWPE grâce à un procédé de **film stacking** (films de UHMWPE-matrice placés autour et entre les plis de renforts UHMWPE). La résistance en traction longitudinale (dans le sens des fibres pour un composite unidirectionnel) de ces SRP augmente alors avec le taux de fibres selon la loi des mélanges, pendant que la résistance transverse (perpendiculaire aux fibres pour un composite unidirectionnel) reste inchangée pour des taux de fibres inférieurs à 7 %, car dans ce cas les propriétés du composite sont majoritairement dominées par celles de la matrice seule.

Des procédés d'**injection à pression variable** (procédé d'obtention d'un renforcement *in-situ*) ont également été mis en œuvre avec du polyéthylène haute densité (HDPE), et les **effets de la température du moule sur la microstructure et les propriétés mécaniques** de SRP HDPE ont été étudiés par Guan *et al.*⁴⁸. Des augmentations de modules d'Young et d'élongation à rupture ont été reportées, et des analyses DSC réalisées à différentes profondeurs de la surface des pièces composites ont montré des évolutions de l'endotherme de fusion avec notamment l'apparition d'un double pic de fusion (figure I.6).

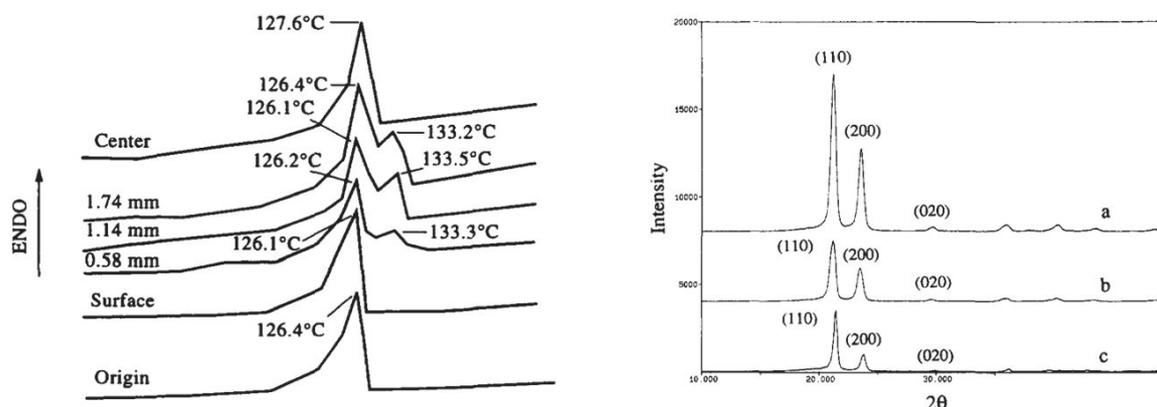


Figure I.6 – Courbes DSC d'analyse à différentes profondeurs de SRP HDPE⁴⁸ (gauche) et diffractogrammes de rayons X aux grands angles d'un HDPE après injection moulage classique (c), et obtenus sur composites dans le sens de l'écoulement (a) et dans le sens transverse (b) (droite).

Ce double pic de fusion a été interprété comme correspondant à **deux phases cristallines** distinctes radiales (les **sphérolites**) et orientées (structure type *shish-kebab*). Des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD) ont également confirmé une **orientation préférentielle des chaînes macromoléculaires**, au sein des cristaux de type *shish-kebab*, qui explique l'amélioration des propriétés mécaniques du composite HDPE. Ce type de procédé d'injection a également été étudié par Lei *et al.*^{49,50}, qui ont montré par DSC, WAXD, SAXS et TEM l'**orientation des lamelles et l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires au sein des structures type *shish-kebab*** (figure I.7), ainsi qu'un **fort taux de cristallinité** (passant de 50 à 70 %) entraînant une amélioration significative des propriétés mécaniques finales du matériau.

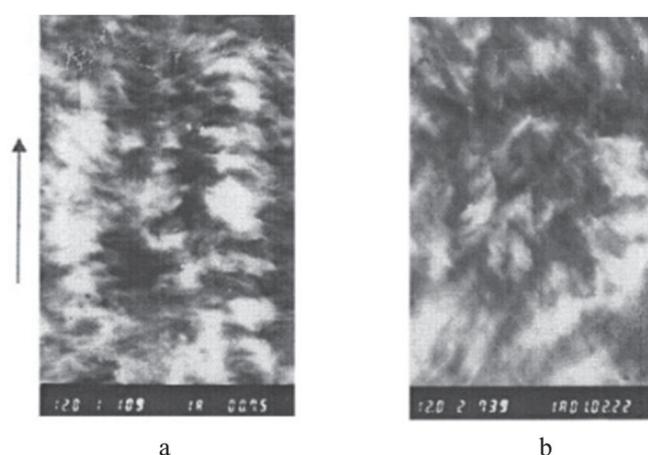


Figure I.7 – Clichés de microscopie électronique en transmission de SRP HDPE mis en œuvre par injection à pression variable (a) et de HDPE injecté en pression fixe (b)⁵⁰. (La flèche indique la direction du cisaillement.)

Il semble qu'un composite HDPE atteint un module plus important pour une vitesse de refroidissement lente, laissant le temps à la microstructure de se développer⁵¹. Les mêmes conclusions ont été tirées pour des composites réalisés via le même procédé, combinant HDPE et LDPE avec différents taux de mélange⁵², dont la co-cristallisation a été observée par DSC et WAXD.

Un des procédés également utilisé pour l'élaboration de composites HDPE *in-situ* consiste à exploiter les propriétés de **cristallisation induites par l'écoulement de matière en extrusion continue**⁵³. L'utilisation d'une zone de convergence dans le procédé d'extrusion crée différentes zones d'écoulement dans le polymère à l'état fondu, ce qui entraîne l'apparition de différentes zones d'alignement de chaînes macromoléculaires au sein du polymère, ainsi que différents taux de cristallisation en fonction des zones, entraînant ainsi la **création naturelle d'un HDPE renforcé *in-situ* par les cristallites à l'échelle moléculaire** (figure I.8).

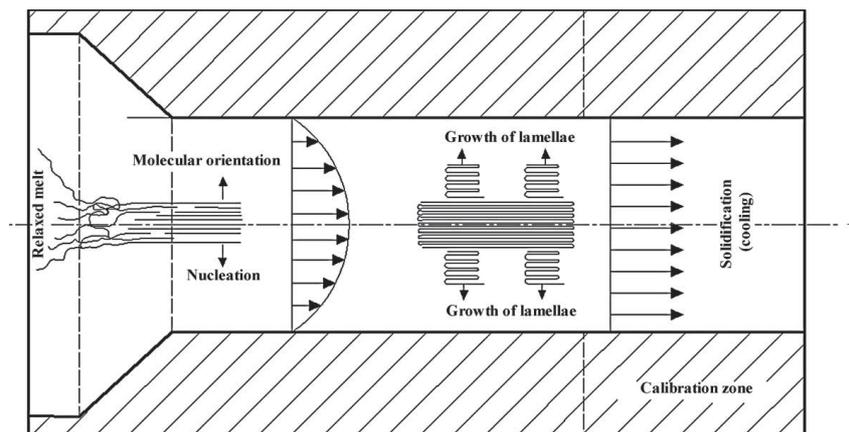


Figure I.8 – Formation des structures cristallines pendant un procédé d’extrusion comprenant une section de convergence⁴⁶.

Hine, Olley et Ward⁴⁰ se sont attardés sur la préparation de SRP (PE ou PP) combinant consolidation à chaud (*hot compaction*) et *film stacking* : des empilements de structures tissées avec des fibres orientées ou des rubans, avec ou sans film de matrice de même matériau entre les couches de renfort, portées à différentes températures. Ces températures ont été préalablement choisies en fonction de l’objectif visé : la fusion seule du film de matrice entre les tissés de renfort, la fusion de la surface des fibres (en l’absence d’un film de matrice), ou bien une combinaison de la fusion du film de matrice ainsi que la surface des renforts. Soit on a à faire à un procédé de *film stacking* traditionnel, soit à un procédé de consolidation à chaud, soit à une combinaison des deux procédés. L’influence de ces différents paramètres a ensuite été évaluée en termes de propriétés mécaniques, ainsi qu’en DSC afin d’évaluer le pourcentage de phase orientée résiduel dans les renforts : ces résultats sont reportés dans le tableau I.2.

Cette étude a démontré que la **fusion sélective de la surface des renforts en plus de celle des films de matrice**, grâce à une combinaison des procédés d’empilement de films et de consolidation à chaud, permet l’obtention d’un **composite ayant des propriétés mécaniques intéressantes** en comparaison avec un matériau obtenu par une simple fusion sélective de la surface des renforts, conduisant à une perte d’orientation des chaînes macromoléculaires. Ces résultats sont corroborés par une précédente étude de Hine³¹ dans laquelle seul le procédé de consolidation à chaud de rubans fortement orientés est étudié : dans la plupart des cas c’est en portant les rubans à une température de 1 à 2 °C sous la température de fusion totale des rubans que les meilleurs résultats mécaniques sont obtenus, permettant une **fusion sélective de la surface des rubans** (matière qui va ensuite consolider/souder la structure des rubans restants) tout en conservant suffisamment l’orientation des rubans assurant de bonnes propriétés mécaniques.

Tableau I.2 – Propriétés des SRP PE obtenus par Hine, Olley et Ward en combinant des procédés de *film stacking* et de *hot compaction*⁴⁰.

| | Température de consolidation (°C) | Pourcentage de phase orientée résiduelle, déterminé par DSC (%) | Résistance au pelage (N/10mm) | Module d'Young (GPa) |
|---|-----------------------------------|---|-------------------------------|----------------------|
| Film stacking (fusion des films de matrice seulement) | 126 | 100 | 6.8 | 3.1 |
| Consolidation à chaud standard (sans film) | 138 | 74 | 7.2 | 9.2 |
| Fusion des films de matrice et de la surface des renforts | 136 | 86 | 11.2 | 8.1 |

Les composites auto-renforcés PE-PE ont donc été largement étudiés depuis plusieurs années. Les travaux se poursuivent en travaillant sur des modifications et traitements impactant l'interface^{54,55}. Les travaux concernant le polypropylène sont eux sensiblement plus récents. Toutefois, les SRP polypropylène représentent de loin les composites auto-renforcés les plus matures en termes d'aboutissement, ayant émergé commercialement sous différentes marques, disponibles sur le marché.

1.4.2 Les SRP à base polypropylène

Les premiers essais de consolidation à chaud de fibres de polypropylène dans le but de former un composite auto-renforcé PP ont été menés par Abo El-Maaty *et al.*⁵⁶. La fusion sélective des fibres n'était alors pas bien aboutie, résultant en une faible cohésion des fibres entre elles, et donc en un composite faible mécaniquement. Hine *et al.*⁵⁷ ont ensuite étendu ces essais à des rubans de polypropylène tissés. L'effet de la température de consolidation sur les propriétés du SRP obtenu a été étudié. Ainsi une température optimale (de 182 °C) a été relevée, permettant la **fusion de suffisamment de matière pour lier les rubans entre eux**, ce qui conduit à un composite consistant, avec une amélioration de la cristallisation (+ 20 %). Cette température permet un **compromis optimal entre la quantité de matière à l'état fondu faisant office de matrice une fois recristallisée, et la quantité de ruban résiduel assurant le renfort du matériau**. Les propriétés mécaniques ont été attribuées à la formation d'une **phase transcristalline** au niveau des zones de contact entre les rubans, une conclusion rejointe par l'étude de Loos¹⁴.

Plusieurs "supports" de départ ont été testés afin de déterminer les paramètres contrôlant le comportement à la consolidation à chaud et de trouver les conditions idéales en pression et température afin de ne faire fondre qu'une fine épaisseur de l'extérieur du matériau sélectionné : fibres ou rubans, en fonction de leurs propriétés mécaniques de départ, de leur géométrie et dimensions, mais également des propriétés mécaniques du polymère de départ (dépendantes de la masse molaire), et du tissage²⁷. L'idée de faire fondre sélectivement l'extérieur des fibres ou des rubans permet de créer la phase "matrice" à partir de cette matière à l'état fondu recristallisée qui va perdre l'orientation de ses chaînes et former une phase à la morphologie différente du reste non fondu des renforts, qui gardent leur orientation et propriétés mécaniques initiales. La morphologie des plaques composites obtenues a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) avant et après consolidation, et après l'essai de pelage afin d'évaluer la propagation de rupture, dans le but de relier ces observations avec les résultats d'essais mécaniques³⁹. Plusieurs observations en sont ressorties (Figure I.9) :

- des zones transcristallines apparaissent entre les mèches de fibres tissées de plus faible masse molaire, et la propagation des fissures se fait à la jonction entre ces zones transcristallines. Or différentes études ont montré que ce type de jonction (comme les jonctions entre sphérolites) peuvent présenter une forte concentration de défauts ou de chaînes de plus basse masse molaire (qui exsudent vers l'extérieur des structures cristallines)⁵⁸, ce qui crée une zone propice à la propagation de fissures.
- des ruptures apparaissent également entre des fibres présentant une orientation différente l'une de l'autre et qui ont donc subi une distorsion lors de la consolidation.
- les essais réalisés avec les rubans - de plus haute masse molaire que les fibres - ne montrent aucune zone transcristalline. L'utilisation de rubans permet, en revanche, de mettre en œuvre des plaques composites de plus haute résistance au pelage que celles obtenues avec les fibres puisqu'il y a une adhésion "directe" entre les rubans avec une plus grande surface de contact à l'interface entre deux rubans (phénomène de fibrillation observable au niveau de la fissure).

C'est donc à la fois la forme du support choisi (fibres/rubans) et la masse molaire du matériau qui sont à l'origine de ces comportements différents.

Le renforcement du polymère à l'échelle moléculaire par une cristallisation induite des SRP PE a également été exploité pour les SRP PP, par extrusion, injection moulage, ou encore par des procédés d'étirage en voie solide. Les différentes plaques SRP PP obtenues par extrusion continue à cristallisation induite par l'écoulement (à travers une filière conique entaillée) ont montré des évolutions similaires, dépendantes de la pression et de la température choisies, sur la transparence des plaques, leur comportement à la cristallisation, et la résistance en traction⁵⁹ (figure I.10). Ces trois propriétés se révèlent être bien dépendantes de la pression appliquée à la sortie de la matière à l'état fondu à travers la filière, puisqu'elle agit directement sur **l'orientation des chaînes macromoléculaires**, créant un écoulement dont le cisaillement (de par la viscosité du polymère à l'état fondu) induit une orientation ainsi qu'une cristallisation

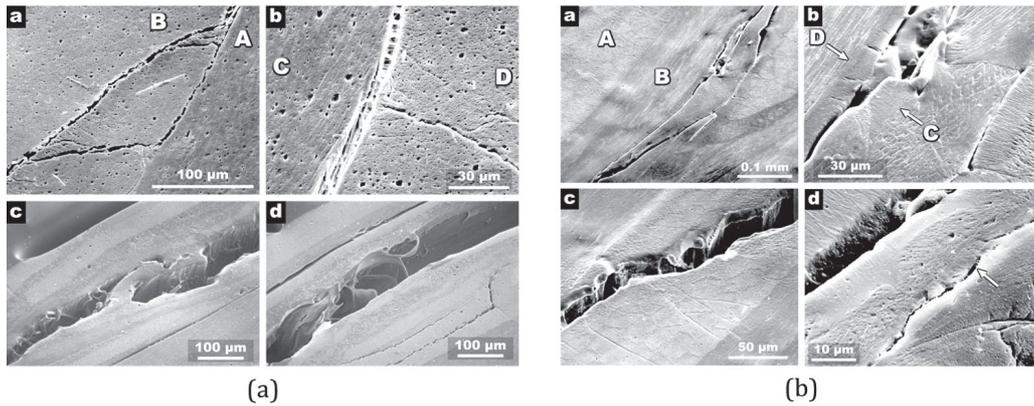


Figure I.9 – Faciès de rupture observés par microscopie électronique à balayage, après test de pelage des composites réalisés à partir de fibres (a) et de rubans (b)³⁹. (Les lettres A et B correspondent à des directions de la trame différentes, transverse et longitudinale. Les lettres C et D distinguent la jonction de deux zones transcristallines.)

spécifiques. Une observation par microscopie électronique à balayage de différentes plaques a également montré une morphologie fibrillaire au-delà d'une certaine pression appliquée, dans le sens de l'extrusion, expliquant également les propriétés mécaniques obtenues.

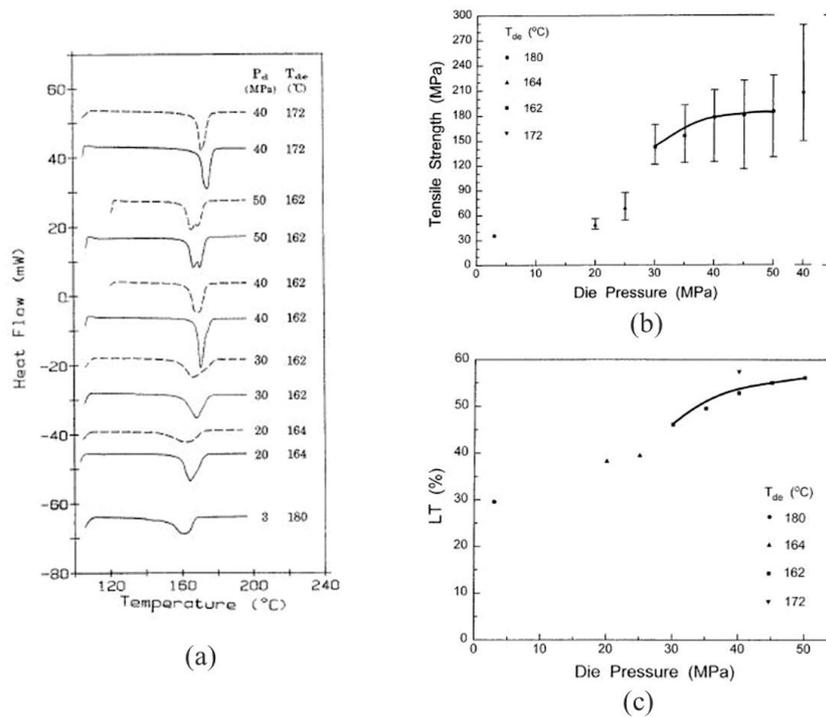


Figure I.10 – Thermogrammes (a), courbe de traction (b), et transparence des plaques SRP PP (c) réalisées par extrusion, à différentes températures et pressions⁵⁹.

De même que pour les SRP PE, les effets de la pression oscillante appliquée lors du procédé d'injection-moulage (OPIM - *oscillating packing injection molding*) sur la réalisation des composites et sur leurs propriétés cristallines et mécaniques de SRC polypropylène ont été étudiés⁶⁰. L'amélioration des propriétés mécaniques obtenues s'explique alors par la **présence de sphérolites "parfaits"** caractérisés par un endotherme de fusion décalé vers les hautes températures et de **cristallites type *shish-kebab***, résultantes de l'orientation des chaînes macromoléculaires prouvées par les clichés de diffraction des rayons X. Des augmentations de modules d'Young (de 1.4 à 3.0 GPa), et de résistance en traction (de 31.0 à 57.8 MPa) entre un procédé d'injection moulage classique à pression statique, et un procédé d'injection à pression oscillante sont mesurées.

Ces résultats ont été confirmés par des études plus approfondies d'observation de structure cristalline notamment par MEB, à différentes profondeurs dans le matériau^{61,62} : il est ainsi possible d'observer des lamelles cristallines s'alignant dans le sens d'écoulement formant ainsi les structures cristallines type *shish-kebab* qui **s'imbriquent et forment une structure type *fermeture éclair*** expliquant l'augmentation des propriétés mécaniques dans le sens de la traction (figure I.11).

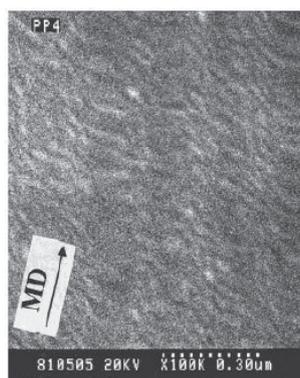


Figure I.11 – Micrographie MEB de la structure cristalline "shish-kebab" formée dans le SRP PP obtenu par OPIM⁶².

Un des aspects critiques des SRP réalisés par voie *ex-situ* (matrice et renforts distincts) est la **fenêtre de température de travail disponible** : atteindre une température suffisamment élevée afin de faire fondre la matrice, sans faire fondre les renforts ou leur faire perdre leurs propriétés mécaniques, est une réelle difficulté. Comme montré dans quelques études précédentes, l'orientation des chaînes (responsable des propriétés mécaniques des renforts) est impactée dans les différents procédés mis en œuvre en température. Pour palier cette limitation, une orientation importante des macromolécules seule n'est pas suffisante, car cette orientation se perd naturellement lorsque le renfort est porté en température : les chaînes retrouvent petit à petit leur mobilité et perdent leur alignement dans les premières couches externes de la fibre, par **relaxation thermique**.

Une solution semble être de mettre les **fibres sous contrainte** lors de cette mise en température, afin de forcer le maintien de l'orientation des macromolécules¹⁵. Il a été ainsi possible d'at-

teindre une différence de plus de 20 °C entre les températures de fusion des fibres non contraintes et celles des fibres contraintes (figure I.12). Des composites modèles mono-filamentaires (le mono-filament étant fixé à ses extrémités lors de la fusion de la matrice) ont été fabriqués et observés par microscopie optique, démontrant l'utilité de la mise sous tension du renfort.

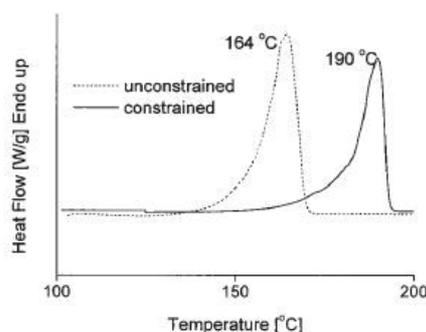


Figure I.12 – Courbes DSC montrant l'effet de l'étirage sur la température de fusion des fibres PP¹⁵.

Quelques travaux sur des composites auto-renforcés PP constitués d'une matrice copolymère propylène-éthylène (coPP) ont été rapportés. Houshyar *et al.* ont préparé avec succès un homocomposite constitué d'une matrice de copolymère aléatoire coPP renforcée par des fibres de PP^{8,26,63,64}. Le rôle des fibres de PP de différents diamètres sur la structure, les comportements thermique et mécanique de ces composites ont été étudiés (figure I.13). Il en ressort que le diamètre et le rapport de surface sont des paramètres importants pour obtenir un **bon compromis entre la maximisation du transfert de contraintes entre matrice et fibre, et le problème de tassement des fibres et de création de vides/porosités**. De plus, à fraction volumique égale en renforts, l'utilisation de plus de fibres de diamètre faible entraîne la **présence de plus de "bouts" de fibre**, qui sont des **zones de concentration de contraintes importantes**. Kitayama *et al.* ont étudié les propriétés interfaciales des composites coPP/PP constitués de fibres de PP isotactique (iPP) et d'une matrice de copolymère aléatoire coPP : encore une fois, la formation d'une couche transcrystalline semble augmenter la résistance interfaciale⁶⁵.

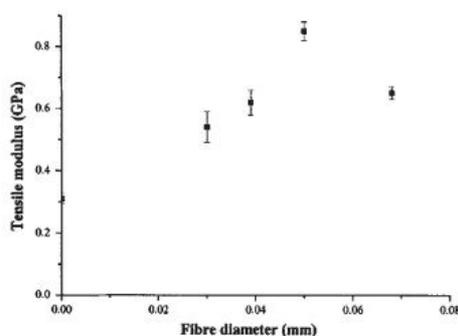


Figure I.13 – Effet des différents diamètres de fibres sur le module en traction de composites fibres PP/matrice coPP⁶³.

Les rubans "tout-PP", c'est-à-dire deux types de PP différents par leur température de fusion coextrudés en rubans, ont été décrits par Cabrera *et al.* (PP homopolymère à cœur ; PP copolymère statistique en peau)⁶. Il a été constaté que les composites tout-PP peuvent concurrencer voire même dépasser les performances des thermoplastiques renforcés par des mats de verre ou de fibres naturelles pour les applications structurelles et d'impact, en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques combinées à une faible densité. Alcock *et al.*^{2,10-12,45} ont préparé des composites tout-PP à partir de rubans PP hautement orientés. Ces composites ont montré une excellente conservation des propriétés mécaniques des rubans orientés dans les composites résultants, malgré les températures élevées impliquées dans le processus de consolidation. Les propriétés mécaniques étaient comparables à celles rapportées pour un polypropylène commercial unidirectionnel renforcé de fibres de verre.

Swolfs *et al.* ont par ailleurs aussi étudié l'influence des paramètres du procédé de consolidation à chaud sur les SRP PP⁶⁶. Trois paramètres de production ont été étudiés : la température de consolidation, le temps de séjour et l'utilisation de films intercalaires. Une température de consolidation plus élevée entraîne une plus grande création de matrice et une meilleure liaison entre les couches, mais aussi une plus grande relaxation moléculaire. Les propriétés de traction et la résistance à l'impact diminuent avec l'augmentation de la température de consolidation. Les films intercalaires permettent également d'améliorer la liaison entre les couches, tout en évitant la relaxation des chaînes macromoléculaires. Il en résulte une amélioration de la résistance à la traction et de la résistance à l'impact, mais ces améliorations tendent à être plus faibles avec l'augmentation de la température de consolidation. Le temps de séjour n'a qu'un faible effet sur les performances mécaniques des composites PP auto-renforcés compactés à chaud dans cette étude. Ces résultats montrent que les propriétés mécaniques des composites PP auto-renforcés peuvent être adaptées à des applications spécifiques dans une large gamme de températures de traitement et de temps de séjour.

Le premier développement à l'échelle industrielle de composites auto-renforcés polypropylène est le produit Curv®, un PP renforcé de fibres de PP hautement étiré, vendu en plaques d'épaisseur comprise entre 0,3 et 3 mm, au prix de 4-4.5 €/kg⁶⁷. C'est un composite "mono-composant", nécessitant un procédé en plusieurs étapes, et utilisant un tissé (2D) pour renfort, avec un procédé de consolidation à chaud ne faisant fondre sélectivement que l'extérieur des fibres de renfort.

Le tableau I.3 propose une comparaison des propriétés d'un tel SRP PP avec des composites plus conventionnels, comme un PP ou un PA6 renforcé de fibres de verre ("*glass mat reinforced thermoplastic*" ou GMT). Les rapports comparatifs "propriétés/densité" montrent que les SRP PP peuvent facilement entrer en compétition avec les PP ou PA/verre en termes de propriétés mécaniques en traction, tout en présentant une résistance à l'impact bien meilleure. Les rapports "propriétés/coût volumique" conservent l'avantage pour la résistance à l'impact, sans perte de module en traction pour les SRP PP. D'autres SRP PP ont également vu le jour commercialement : Pure® et Armordon®, des "bi-composants" nécessitant également un procédé en

plusieurs étapes, utilisant tous les deux des rubans co-extrudés, hautement orientés, enroulés (1D), composés de différents grades de PP au cœur et en couche extérieure et dont la différence de température de fusion entre les deux grades est exploitée.

Tableau I.3 – Exemples de propriétés obtenues avec un SRP PP comparé à d'autres composites conventionnels.

| | SRP PP | PP vierge | PP / fibres de verre |
|---|--------|-----------|----------------------|
| Densité | 0.92 | 0.9 | 1.19 |
| Résistance en traction (MPa) | 180 | 27 | 70 à 100 |
| Module en traction (GPa) | 5 | 1.1 | 4 à 6 |
| Impact Izod notch D256 à 20°C (J/m) | 4750 | 200 | 670 |
| Impact Izod notch D256 à -40°C (J/m) | 7500 | Fragile | Fragile |
| <i>Rapports propriétés / densité</i> | | | |
| | SRP PP | GMT | PA / fibres de verre |
| Résistance en traction / densité | 195 | 60 à 84 | 100 |
| Module en traction / densité | 5.4 | 4 à 5 | 5.5 |
| Impact Izod notch D256 / densité | 5160 | 500 à 600 | 100 à 120 |
| <i>Rapports propriétés / coût volumique</i> | | | |
| | SRP PP | GMT | PA / fibres de verre |
| Résistance en traction / coût volumique | 40 | 20 à 40 | 30 |
| Module en traction / coût volumique | 1.1 | 1 à 2 | 1.7 |
| Impact Izod notch D256 / coût volumique | 1050 | 100 à 300 | 20 à 40 |

Les composites auto-renforcés polypropylène étant les plus aboutis en termes de développement (certains étant même commercialisés), et ceux à base de polyéthylène étant très renseignés dans la littérature, il n'en demeure pas moins que les résultats observés avec d'autres matériaux testés sont également intéressants. Cependant, la majorité de ces études porte principalement sur les propriétés mécaniques globales des matériaux obtenus, ou sur des observations de la morphologie cristalline à l'interface renfort/matrice. L'intérêt de cette étude est de faire le **lien entre une compréhension fine des phénomènes à l'interface fibre/matrice et les propriétés obtenues pour le composite dans sa globalité.**

1.5 Recyclage des SRP

Le recyclage des polymères est classé en différentes catégories distinctes, selon le niveau de conservation de la structure chimique du polymère⁶⁸ :

- le **recyclage primaire** concerne la réutilisation des déchets de polymères résultat du processus de fabrication,
- le **recyclage secondaire** se base sur les déchets de polymères post-consommation,
- le **recyclage tertiaire** consiste en la réduction à des composés de plus faible poids moléculaire par un processus chimique,
- et enfin le **recyclage quaternaire** est défini par la récupération totale d'énergie par une combustion complète.

Au cours des processus de recyclage tertiaire et quaternaire, non seulement la structure chimique du polymère est détruite, mais des substances volatiles et/ou toxiques sont souvent produites. Les recyclages primaire et secondaire sont donc à privilégier.

Ces deux catégories de recyclage ne s'appliquent qu'aux polymères thermoplastiques, ce qui est le cas dans cette étude. Mais en fonction du type de composite auto-renforcé utilisé, le recyclage sera plus ou moins aisé et efficace : les SRP multi-composants pourront nécessiter une séparation des différents grades de thermoplastiques, car le mélange de polymères non miscibles a généralement un effet néfaste sur les propriétés mécaniques et de transformation du produit recyclé.

Dans le cas où les grades de polymères sont miscibles, alors le problème de la séparation ne se pose plus, permettant la mise à l'état fondu de l'intégralité du composite auto-renforcé : matrice et fibres sont fondues et mélangées, afin de récupérer un matériau prêt à être réutilisé, soit en l'état, soit de nouveau renforcé, mélangé à de la matière vierge, etc... L'intérêt de garder l'intégrité des fibres de renfort est bien faible, étant donné que l'élévation de température entraînera irrévocablement la perte des performances mécaniques de celles-ci. La question finale réside dans la stabilité des performances mécaniques du matériau obtenu, suite au recyclage pouvant entraîner la baisse de la masse molaire des polymères (procédés mécaniques d'extrusion par exemple), ce qui peut également être gênant en terme de procédé puisque cela est synonyme de chute de viscosité^{69,70}.

1.6 Avantages et inconvénients des composites auto-renforcés

Il est évident que les composites auto-renforcés présentent un certain nombre d'avantages comparés aux composites traditionnels (fibres de verre ou de carbone notamment) : une recyclabilité grandement améliorée, des densités plus faibles, et une résistance à l'impact plus importante.

La **recyclabilité** est avant tout le plus important de ces avantages. Les SRP étant composés à 100 % de thermoplastique, leur recyclage est très simple : en fin de vie du produit, il suffit de faire fondre la pièce et de la re-granuler afin d'obtenir une nouvelle matière première prête à être mise en forme, alors que l'utilisation de fibres de verre ou de carbone implique une première étape de séparation des fibres de renfort de la matrice avant le recyclage de celle-ci. Le second avantage évident des SRP réside dans leur **densité**, et donc dans le poids des pièces obtenues. Les SRP étant renforcés par le même matériau polymère que la matrice, l'augmentation de performance mécanique ne s'accompagne pas d'une augmentation de densité du matériau obtenu, ce qui n'est pas le cas des composites verre ou carbone.

Cependant, malgré ces avantages, il existe également de vrais inconvénients inhérents aux SRP, et ils résident notamment dans des problèmes relevant de la thermique. Tout d'abord lors des procédés de mise en œuvre, la **température doit être contrôlée** de manière très précise, afin d'assurer la seule fusion de la matrice et le maintien des propriétés des renforts, très sensibles à la température, ce qui est extrêmement difficile compte tenu de la fenêtre de température étroite que présentent ces matériaux. De plus, l'utilisation de SRP lors d'applications hautes températures est fortement limitée, de par la perte rapide de leur propriétés mécaniques dans ces conditions.

La fenêtre de procédé peut-être élargie en utilisant des polymères ayant la même composition chimique, mais avec des structures chimiques différentes : **une matrice HDPE renforcée par des fibres UHMWPE, ou une matrice LDPE renforcée par des fibres HDPE**. Dans les deux cas, il existe une fenêtre de traitement d'**environ 20 °C**. Lorsque le LDPE est renforcé par des fibres d'UHMWPE, la fenêtre de traitement peut encore être élargie à environ 40 °C. Outre les différentes masses molaires, le HDPE, le LDPE et l'UHMWPE ont également des configurations de chaînes différentes. Or la compatibilité et la miscibilité des différents grades de PE sont affectées par la différence de configuration des chaînes (par exemple, la longueur des chaînes ramifiées), un point qui peut se révéler important lors du recyclage du composite. Il est également possible d'exploiter le polymorphisme des formes cristallines d'un matériau donné⁷¹.

Malgré cela, les SRP aujourd'hui commercialisés (à base de polypropylène) restent de très bons candidats pour les applications hors hautes températures, présentant des propriétés mécaniques bien plus importantes que le polymère vierge dont ils sont constitués. Ainsi, à température ambiante, des modules d'Young compris entre 5 et 5.9 GPa ont pu être mesurés, des résultats significativement plus élevés que pour un iPP classique tournant autour de 1 GPa^{6,72}.

Les composites auto-renforcés réalisés à partir d'autres matériaux que le polypropylène restent pour le moment bien moins matures en termes de développement, et donc ne sont pas encore commercialement disponibles, mais les résultats qu'ils présentent restent tout de même intéressants et prometteurs : un module quasiment doublé pour un SRP à base de polyéthylène téréphtalate atteignant les 5.81 GPa³², et des mesures de résistance à la traction comprises entre 10 et 12 GPa pour un SRP polyéthylène⁷³.

Comme pour les composites conventionnels, l'amélioration des propriétés de matériaux transformés en composites auto-renforcés est dûe au **transfert de contrainte entre la matrice de plus faibles propriétés vers des renforts aux performances mécaniques plus élevées**. L'orientation moléculaire très importante présente dans les renforts, résultant de forts taux d'étirage, leur permet d'atteindre des propriétés nettement plus élevées que le matériau initial non modifié. Il en ressort deux points critiques : l'optimisation du transfert de contraintes entre matrice et renfort, et le maintien de l'orientation moléculaire au sein de ces derniers.

L'étude de ces interfaces composites particulières n'est, elle, pas bien renseignée dans la littérature en terme de compréhension transverse : de l'observation des phénomènes mis en jeu à leur impact sur les performances mécaniques, et constituera l'objet principal de cette étude.

Partie 2

Interface et interphase

2.1 Définition

Un matériau composite conventionnel est composé d'une phase continue (la **matrice**), d'inclusions d'une ou plusieurs autres phases (sous diverses formes possibles, fibres, particules, ...), et de l'interface qui les unit. Le principe d'un tel matériau est d'utiliser des inclusions ayant de meilleures propriétés mécaniques que la matrice, afin d'en augmenter les performances mécaniques : on parle alors de fibres (ou particules) de **renfort**. Les fibres supportent donc les contraintes que la matrice répartit, tout en assurant le maintien de la forme globale du matériau, ce qui donne à l'**interface fibre-matrice** le **rôle essentiel de transférer efficacement ces contraintes de la matrice vers la fibre**⁷⁴.

La structure d'un composite peut être considérée à plusieurs échelles, représentées sur la figure I.14⁷⁵ :

- l'**échelle moléculaire** considère l'interaction entre la matrice et les fibres de par leurs structures chimiques : forces de Van der Waals, interactions acido-basiques et liaisons chimiques sont alors mises en jeu. De ce point de vue, c'est la concentration de liaisons interfaciales et leurs énergies qui joueront sur l'interaction interfaciale, et cela se traduit quantitativement par le travail d'adhésion qui prend en compte les contributions de toutes les interactions mises en jeu (physiques, chimiques, locales et non locales),
- l'**échelle microscopique** (ou de la fibre unitaire) à laquelle le transfert de contrainte de la matrice vers la fibre unitaire a lieu et caractérise l'interface,
- l'**échelle mésoscopique** qui prend en compte la distribution des fibres de renfort dans la matrice et son rôle sur l'interface,
- et enfin l'**échelle macroscopique**, qui considère le matériau composite dans son entièreté, évaluant ainsi les propriétés finales du matériau.

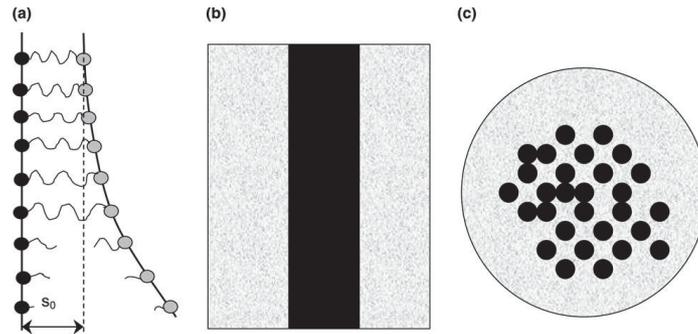


Figure I.14 – Echelles de considération de l'interface fibre/matrice dans un composite : échelle moléculaire (a), échelle microscopique (b), échelle mésoscopique (c)⁷⁵.

Les deux premières échelles, moléculaire et microscopique, sont les plus considérées dans la littérature. À l'échelle moléculaire, l'**adhésion** est le résultat du contact intime entre la matrice et la fibre de renfort, pilotée par la **mouillabilité** (énergie de surface thermodynamique), la nature et la quantité des liaisons, leur énergie, etc... Les problématiques de transfert de contrainte et de qualité d'interface se situent plutôt, elles, à l'échelle microscopique. Les phénomènes interfaciaux à l'échelle moléculaire concernent le plus souvent la **création de l'interface**⁷⁶, tandis que l'analyse de l'interface à l'échelle *micro* relève plutôt de la **rupture de l'interface**⁷⁷, bien que *in fine* les interactions moléculaires à l'interface impactent directement la qualité de l'interface⁷⁸ et donc que les études des deux échelles sont concomitantes.

L'étude des interfaces peut donc se diviser en deux temps : l'analyse de la création de l'interface, puis son rôle sur les propriétés du composite. Ainsi, si sa caractérisation consiste à évaluer la qualité du transfert de charge à l'interface au travers d'essais destructifs, **l'étude des mécanismes à l'origine de la création de l'interface permettra de comprendre leurs enjeux sur sa qualité et son impact sur les propriétés du composite.**

2.2 Phénomènes à l'interface

Plusieurs **phénomènes physico-chimiques et thermodynamiques** peuvent entrer en jeu au niveau de cette interface, créant une zone de nature différente et intermédiaire entre les deux phases, que l'on appelle **interphase**^{79,80}. Ces phénomènes la créent, et donc peuvent hypothétiquement permettre d'en prédire sa qualité.

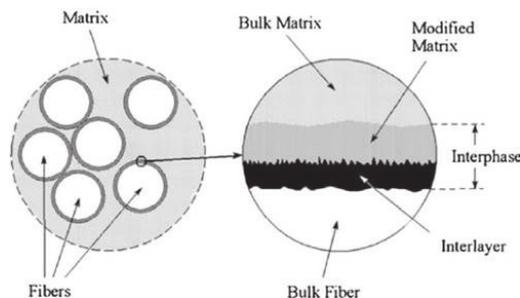


Figure I.15 – Représentation schématique d'une interface fibre/matrice dans un matériau composite⁸¹.

La formation de l'interface est composée de plusieurs étapes : tout d'abord un **contact intime** entre les deux phases compatibles, ce qui requiert un **mouillage** des fibres de renfort par la matrice à l'état fondu ; puis les **chaînes macromoléculaires rendues mobiles** sous l'effet de la température vont **interdiffuser** à l'interface et **s'enchevêtrer**, générant une zone tridimensionnelle, *i.e.* l'**interphase**, qui lors du refroidissement **crystallisera** si cela est possible ou tout du moins se solidifiera, cicatrisant ainsi.

2.2.1 Mouillage des fibres par la matrice à l'état fondu

La problématique du mouillage des renforts par la matrice à l'état fondu sur la qualité de l'adhésion interfaciale est notamment mise en avant dans les composites traditionnels renforcés de fibres de verre ou de carbone, qui nécessitent un **ensimage** en surface afin d'assurer une bonne **compatibilité** des deux matériaux lors du mouillage. C'est d'autant plus le cas avec les composites à matrice polyoléfine, polymères connus pour être **inertes**, alors que la problématique du mouillage relève d'**interactions physico-chimiques** (cf Chapitre 2).

Le **greffage en surface du verre de chaînes compatibles avec la matrice** ayant la capacité d'interagir et surtout de s'enchevêtrer avec les chaînes polymères de la matrice montre par exemple une amélioration de la qualité de l'adhésion interfaciale, au travers de l'essai de clivage asymétrique, dans le cas de l'interface PE-verre⁸². Des greffons de chaînes PE sont greffés sur du verre, dans le but d'assurer une adhésion entre le PE matrice-bulk et la couche greffée, par cocrystallisation ou enchevêtrements de chaînes. Une observation des faciès de rupture par microscopie à force atomique (AFM), et des mesures d'énergie de surface *post*-rupture permettent de rendre compte de la qualité de l'adhésion, en fonction de la nature des chaînes greffées. Certains faciès montrent alors la présence de plus ou moins de résidus de matrice sur les surfaces de verre greffées, attestant la plus ou moins bonne compatibilité des chaînes greffées avec la matrice (figure I.16).

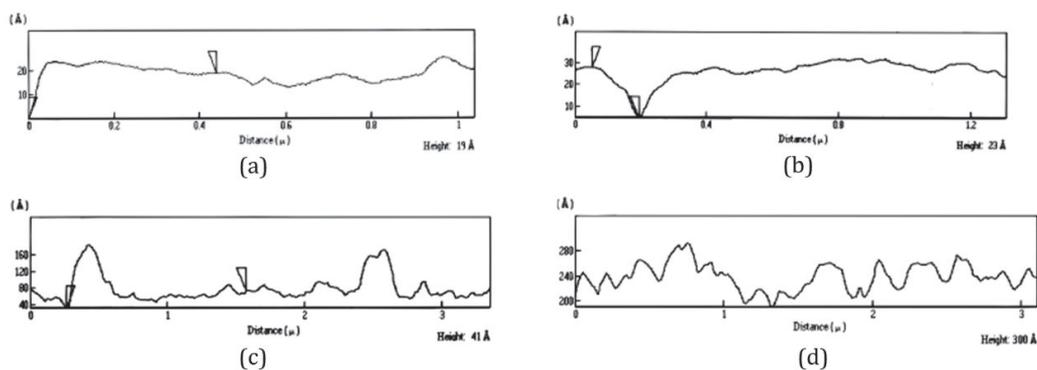


Figure I.16 – Topographies par AFM de surfaces de verre greffé après décohésion avec une matrice PE : pas d'enchevêtrement des chaînes et rupture interfaciale(a), arrachage d'un greffon par la matrice (b), rupture interfaciale avec résidus de matrice (c), rupture cohésive dans la matrice bulk⁸².

Cependant, dans le cas de l'utilisation de matrices inertes comme le polyéthylène ou le polypropylène, la **compatibilisation par greffage** entre renfort et matrice est finalement surtout un moyen de **promouvoir l'adhésion par les autres mécanismes que les interactions physico-chimiques thermodynamiques**. Des essais de déchaussement de microgoutte de polypropylène sur des fibres de verre greffées montrent par exemple qu'il n'y a pas de lien entre le travail d'adhésion réversible (dépendant des énergies de surface) et la contrainte interfaciale mesurée par déchaussement de microgoutte, car **l'adhésion thermodynamique n'est alors pas prédominante**⁸³. Cette observation est complétée par l'étude concomitante qui consiste à modifier chimiquement la matrice polypropylène, tout en ayant des fibres de verre ensimées compatibles-PP⁸⁴. L'adhésion est alors améliorée par la possibilité de liaisons chimiques à l'interface, et non pas seulement par une compatibilité thermodynamique.

L'ensimage étant une étape obligatoire de la fabrication de fibres de renforts, celui-ci sera toujours présent dans les composites, car même si l'ensimage n'a pas pour but de compatibiliser, il a plusieurs autres rôles : la cohésion interfilamentaire, l'élimination des charges électrostatiques, la protection de la fibre de l'environnement extérieur⁸⁵. Ainsi c'est le cas pour les composites auto-renforcés par des fibres au sein desquels la présence de l'ensimage ne semble pas spécifiquement étudiée.

2.2.2 Interdiffusion des chaînes et autohésion

La **diffusion des chaînes macromoléculaires** est un mécanisme clé de la construction d'une interface fibre/matrice. Si deux surfaces polymères (thermoplastiques) sont réunies, il se forme une interface qui, dans un premier temps, ne sera traversée par aucune molécule. À des températures supérieures à la température de transition vitreuse, mais inférieures à la température de fusion, une certaine **mobilité moléculaire** est autorisée, mais la translation à grande échelle est empêchée par la présence de molécules voisines et d'enchevêtrements moléculaires. Au-delà de la température de fusion, c'est-à-dire lorsque toutes les cristallites sont fondues, un maximum de mobilité de chaînes est atteint, et une interdiffusion des chaînes peut se produire à l'interface entre fibre et matrice. Ce phénomène d'interdiffusion entre deux polymères de même nature est appelé **autohésion**⁸⁶ (figure I.17), et peut être décrit grâce à la théorie de la reptation des chaînes⁸⁷.

Plusieurs études s'intéressent à **l'impact de l'interdiffusion dans la qualité de l'interface** composite construite, que ce soit par autohésion dans les composites auto-renforcés, ou adhésion dans les composites traditionnels. Cet impact est notamment mis en avant en jouant sur les **paramètres de procédé** : la **température** et la **durée** pendant laquelle elle est appliquée vont directement affecter la mobilité des chaînes. Celles-ci se déplaceront alors plus ou moins rapidement (en quittant leur conformation initiale pour en adopter une nouvelle aléatoire), pendant plus ou moins de temps (plusieurs conformations successives pourront être adoptées), parcourant potentiellement plus ou moins de distance à l'interface.

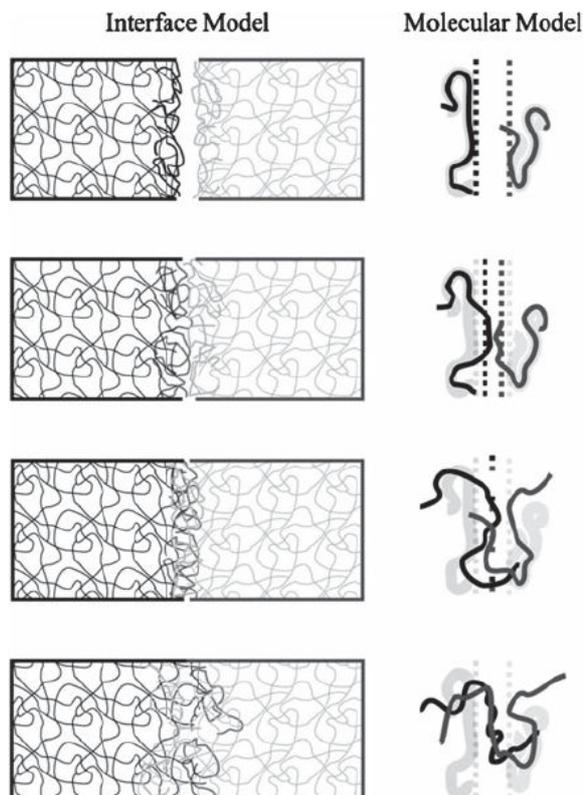


Figure I.17 – Schéma du phénomène d'interdiffusion des chaînes macromoléculaires à une interface polymère-polymère⁸⁸.

Le **compromis entre maximisation de la mobilité moléculaire pour l'interdiffusion** (température) et **minimisation de la perte des propriétés mécaniques des fibres par relaxation** demeure néanmoins critique⁵¹. Ceci est bien illustré à travers les figures I.18a et I.18b, sur lesquelles la décroissance du module du composite avec l'augmentation de la température de procédé est directement corrélée à la chute du module des fibres pour les mêmes températures (figure I.18c), puisque le paramètre d'adhésion interfaciale Φ (calculé grâce au module selon l'équation 1) augmente avec la température (figure I.18d).

$$E_c = \Phi(E_f * V_f + E_m * V_m) \quad (1)$$

La durée du procédé apportée à température constante (140 °C), d'abord une augmentation du module du composite, ce qui est attribué à une augmentation de l'interdiffusion, puis le module du composite diminue finalement (figure I.18b). De la même manière le module des fibres est évalué avec les mêmes paramètres, et celui-ci ne semble pas être affecté par la durée du procédé, alors que le paramètre d'adhésion interfaciale Φ observe la même tendance que celle du module (figure I.18e). La chute du module du composite peut alors être attribuée par exemple à l'oxydation et/ou la dégradation du PE étant soumis longtemps à une température importante.

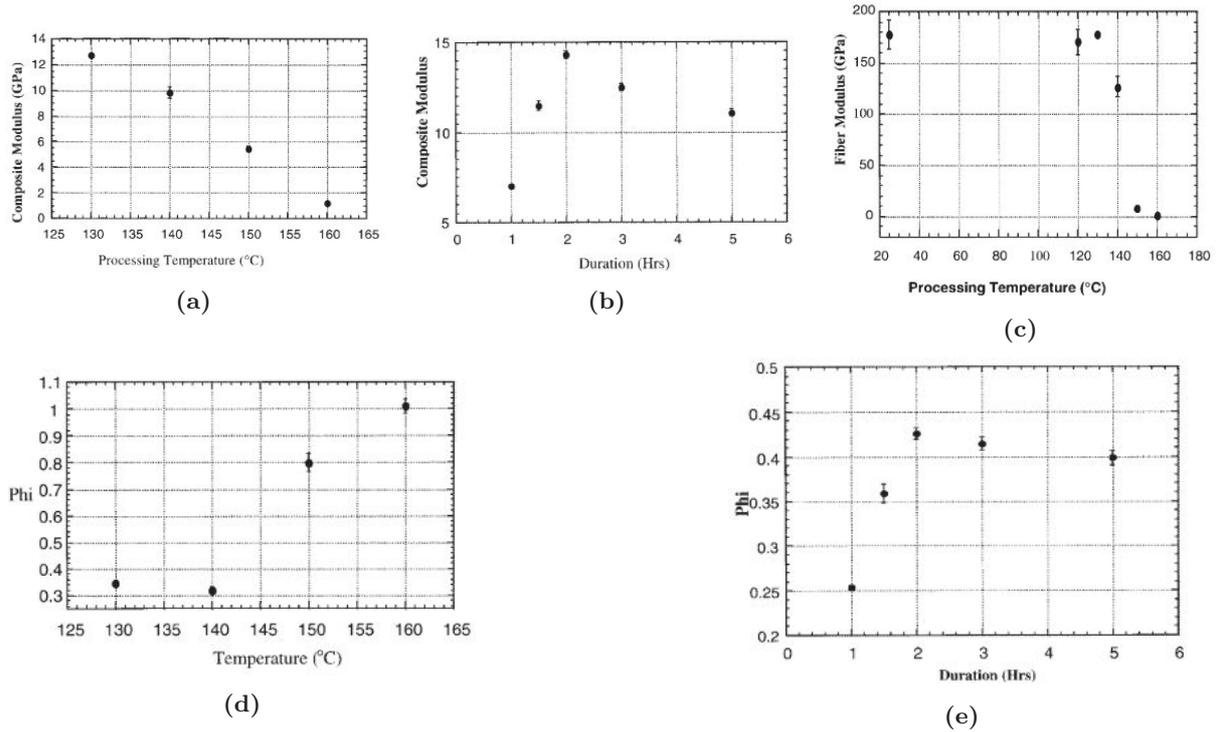


Figure I.18 – Effets de la température (a) et de la durée de procédé (b) sur le module en traction d'un composite auto-renforcé PE-PE, effet de la température sur le module en traction des fibres de renfort (c), et effets de la température (d) et la durée (e) sur le paramètre d'adhésion interfaciale ϕ ⁵¹.

Les SRP polypropylène, réalisés à partir de fibres ou rubans coextrudés dont l'extérieur consiste en un copolymère et le cœur un homopolymère, font également l'objet de l'étude de l'interdiffusion sur les propriétés interfaciales^{6,11,45}. Des tests de pelage montrent notamment qu'une augmentation de la température de compactage entraîne une augmentation de la résistance au pelage jusqu'à atteindre un plateau (figure I.19), pour lequel le mode de rupture passe d'adhésif à cohésif car la couche externe copolymère est totalement fondue, et l'interdiffusion a eu lieu dans la totalité de l'interface créée.

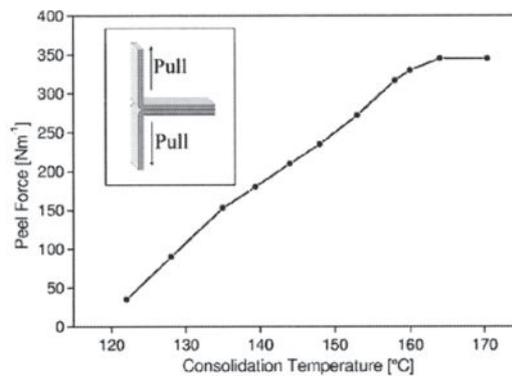


Figure I.19 – Effet de la température de compactage sur la résistance au pelage de composites tout-PP⁶.

La détermination du temps de diffusion des chaînes macromoléculaires à l'interface se fait par l'évaluation de leurs temps de relaxation (cf Chapitre 2). Pour les polymères thermoplastiques semi-cristallins, la présence de cristallites ralentit voir stoppe le phénomène de diffusion des chaînes⁸⁹ : leur mobilité décroît fortement dès les premiers instants de la cristallisation. Une bonne maîtrise de la **cinétique de cristallisation** et des temps de diffusion des chaînes mis en jeu est donc requise afin de déterminer le **temps d'interdiffusion optimal**.

2.2.3 Cristallisation et transcristallisation

Après refroidissement, l'interface se solidifie et peut également être une zone de cristallisation particulière, pouvant entraîner des conséquences sur les propriétés mécaniques du composite.

Les formes cristallines du polypropylène

Avant de s'intéresser à l'observation de la morphologie cristalline à l'interface fibre-matrice dans les SRP, il convient de présenter les différentes formes cristallines existantes dans le polypropylène, puisque c'est un polymère semi-cristallin.

A l'échelle de l'Angström, les chaînes macromoléculaires peuvent adopter différentes conformations en fonction des conditions de température, de contrainte ou de pression lors de la cristallisation. La présence de défauts dans les chaînes peuvent également favoriser le développement de certaines structures. Deux phases cristallines sont largement prédominantes : la phase dite α , monoclinique, majoritaire et stable, et la phase dite β , hexagonale, métastable, dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau I.4. La **phase α** est la principale forme cristalline du polypropylène, prédominante dans un polypropylène cristallisé à partir de l'état fondu⁹⁰. La **phase β** est moins observée car thermodynamiquement moins stable. Il existe, dans certaines conditions, une compétition entre les vitesses de nucléation et de croissance des deux phases, et une recristallisation de β en α est possible⁹¹.

Tableau I.4 – Caractéristiques des principales phases présentes dans le polypropylène^{90,92}.

| Phase | Phase α | Phase β |
|-------------------|----------------|---------------|
| Structure | monoclinique | hexagonale |
| Densité (à 23 °C) | 0.932 - 0.943 | 0.920 |
| T_f (°C) | 160 - 175 | 145 - 160 |

En plus de ces deux phases cristallines principales rencontrées dans le PP, une troisième **phase γ** triclinique est rapportée dans la littérature, dont les conditions de formation résultent de conditions spécifiques de mise en œuvre : cette forme cristalline est relativement rare, sa germination étant engendrée par l'application d'une pression importante lors de la cristallisation, ou bien de taux de cisaillement élevés, ou encore lors de l'utilisation de copolymères statistiques d'une autre oléfine avec un taux massique de cette oléfine compris entre 2.5 et 20 %⁹³⁻⁹⁶.

Des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS - *wide-angle X-ray scattering*) permettent de discriminer ces différentes phases (figure I.20). Les valeurs des principaux pics sont répertoriés dans le tableau I.5.

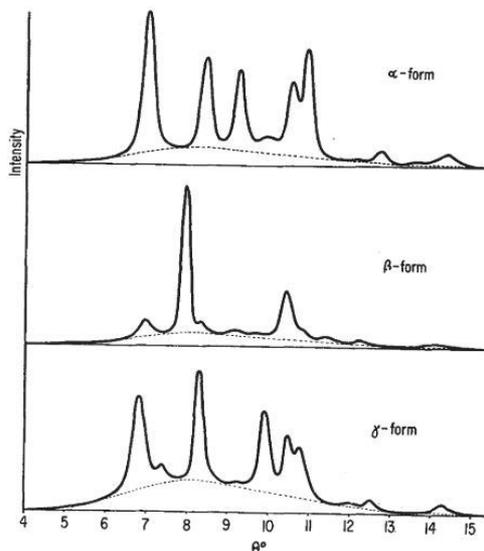


Figure I.20 – Diffractogrammes des phases α , β et γ du polypropylène⁹⁰.

Tableau I.5 – Valeurs en 2θ des pics principaux relatifs aux plans cristallographiques des phases α , β et γ du polypropylène⁹⁷.

| $\alpha(110)$ | $\beta(210)$ | $\beta(300)$ | $\alpha(040)$ | $\alpha(130)$ | $\gamma(117)$ | $\beta(301)$ | $\alpha(111)$ | $\alpha(131)$ |
|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
| 14-14.1 ° | 14.2 ° | 16-16.1 ° | 16.9-17 ° | 18.5-18.6 ° | 20.4-21 ° | 21-21.2 ° | 21.1-21.4 ° | 21.9-24.6 ° |

La calorimétrie différentielle à balayage peut également révéler la phase β , présentant un pic de fusion différent de celui de la phase α (figure I.21)⁹⁸.

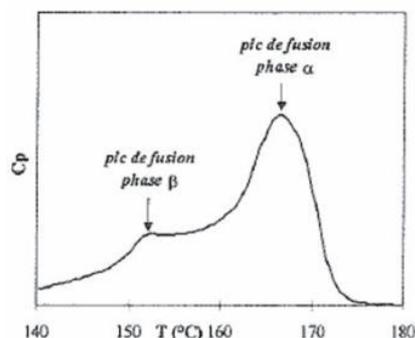


Figure I.21 – Thermogramme montrant la présence des phases α et β dans un PP⁹⁸.

A l'échelle du micron, différentes superstructures cristallines sont observées, dépendantes des conditions extérieures lors du refroidissement du polymère depuis l'état fondu. Un grand nombre de travaux évoquent notamment la superstructure particulière appelée **sphérolite**^{90,99-101}, constitué de lamelles cristallines orientées radialement par rapport à un germe central, et séparées par de la phase amorphe (figure I.22a). La croissance des lamelles dépend des conditions de cristallisation, entraînant différentes formes de sphérolites avec des niveaux de biréfringence différents⁹⁹, visibles par observation en microscopie optique (figure I.22b)¹⁰².

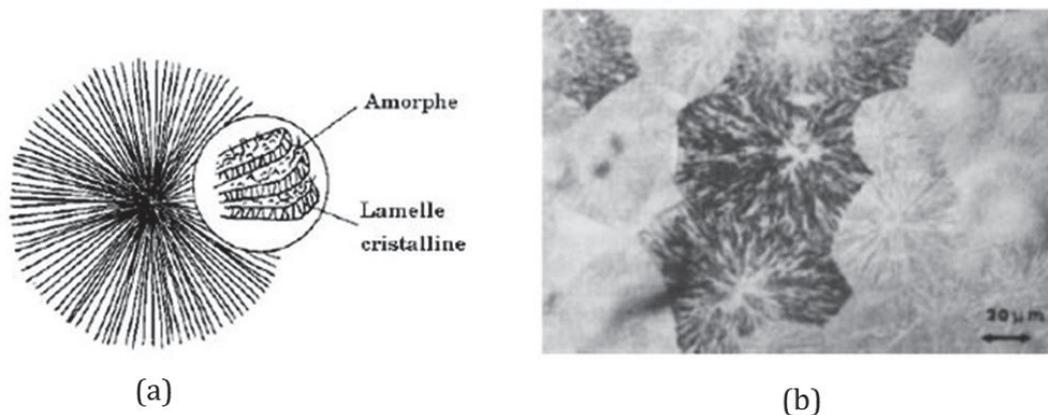


Figure I.22 – Représentation schématique d'un sphérolite (a)¹⁰³ et observation en microscopie optique d'un iPP présentant des sphérolites de phase β (plus foncés) et de phase α (b)¹⁰².

La formation de ces sphérolites se fait plutôt lors de cristallisation en condition statique. En condition dynamique (contraintes mécaniques, gradients thermiques, contact avec une surface étrangère) d'autres structures cristallines pourront se développer. La structure identifiée la plus rapportée est la structure **shish-kebab** (figure I.23). Il s'agit de structures allongées, dont la croissance des lamelles cristallines est bidirectionnelle.

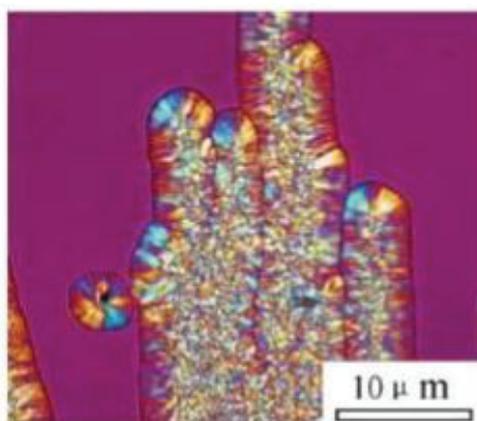


Figure I.23 – Observation en microscopie optique en lumière polarisée de la formation shish-kebab, après application d'un cisaillement¹⁰⁴.

Des phénomènes de germination hétérogène ont également été mis en évidence dans la littérature, notamment lors du refroidissement de iPP en contact avec des surfaces étrangères¹⁰⁵ : une germination préférentielle des entités cristallines a été notée sur ces surfaces, la cristallisation se développant ensuite dans une direction perpendiculaire à cette surface solide. Un autre phénomène, fréquemment rencontré et discuté dans la littérature, concerne la **transcristallinité** du iPP. Elle peut être définie comme la germination et la croissance d'entités cristallines de nature difficile à identifier, généralement associée à plusieurs formes cristallines. Un tel phénomène a été observé dans du iPP renforcé par des fibres de différentes natures telles que du verre, du carbone ou de l'aramide¹⁰⁶.

Cristallisation à l'interface fibre/matrice

La morphologie de l'interface finement observée par microscopie optique et microscopie électronique à balayage basse tension (LVSEM) sur des échantillons de mono filament de fibre iPP enchâssée dans une matrice iPP du même grade après cristallisation isotherme lente montre une zone transcristalline entre la fibre et la matrice formée de sphérolites (figure I.24) : les lamelles sont perpendiculaires à la fibre, et leur épaisseur égale le rayon moyen des sphérolites de la matrice, ce qui signifie que la cristallisation à la surface de la fibre et la cristallisation de la matrice ont commencé au même moment¹⁴. Ce travail réalisé par l'équipe de Loos consiste en un composite modèle produit en filant et étirant un polypropylène isotactique, ce qui va permettre d'augmenter les performances mécaniques du matériau mais aussi sa température de fusion jusqu'à environ 190 °C. Ces fibres seront ensuite stabilisées thermiquement avant d'être mises en contact avec un film du même iPP sur une lame de verre, sur une platine chauffante afin de faire fondre la matrice.

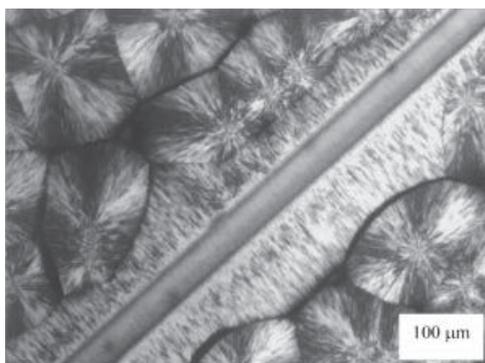


Figure I.24 – Micrographie de la morphologie d'un composite auto-renforcé PP mono-filamentaire modèle cristallisé de manière isotherme à 145 °C pendant 3 jours¹⁴.

Les formes cristallines présentes dans cette zone transcristalline dépendent principalement des températures mises en jeu. Pour démontrer cela, Li *et al.*^{107,108} ont également observé l'interface d'un SRP iPP modèle réalisé de la même manière que Loos, mais en faisant varier les températures d'introduction des renforts fibreux. La matrice est toujours portée à 200 °C pour fondre et effacer son histoire thermique, puis la température est réduite tout en gardant la matrice à l'état fondu afin de faire l'introduction de fibres à différentes températures (138 °C,

160 °C, 168 °C, 173 °C, 178 °C), enfin l'ensemble est porté sur une nouvelle platine à température fixe de 138 °C pour cristalliser pendant 6 heures. La cristallisation isotherme de la matrice est observée par microscopie optique et microscopie électronique à balayage :

- Lorsque les filaments unitaires sont introduits à **138 °C** seule la phase cristalline α est présente, que ce soit sous sa forme sphérolitique au cœur de la matrice, ou sous forme colonnaire à l'interface avec la fibre (figure I.25).

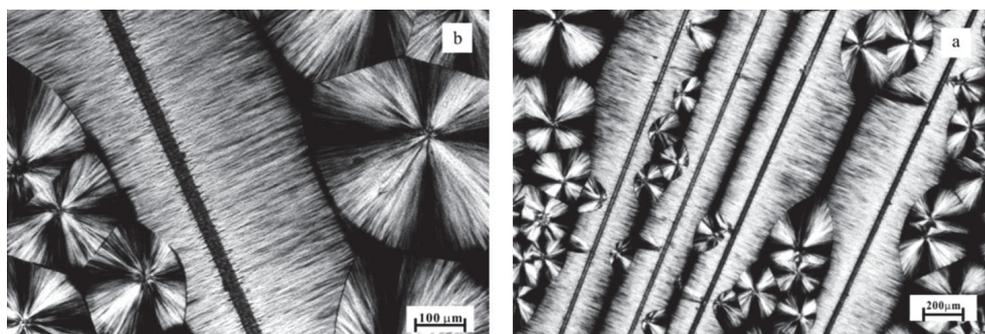


Figure I.25 – Micrographies optiques illustrant la morphologie cristalline d'un composite modèle homogène fibre/matrice iPP, avec une température d'introduction des fibres de 138 °C¹⁰⁷.

- Lorsque les filaments unitaires sont introduits à **160 °C** puis l'échantillon porté à refroidir à 138 °C pour cristalliser de façon isotherme, des structures différentes dans la phase colonnaire α autour de la fibre commencent à apparaître, et présentent les caractéristiques de la phase cristalline β identifiée par des mesures de température de fusion et de biréfringence (figure I.26). Par rapport à l'expérience précédente à 138 °C, seule la température d'introduction de la fibre dans la matrice à l'état fondu diffère, alors pour confirmer que c'est bien le paramètre contrôlant, cette température a encore été augmentée.

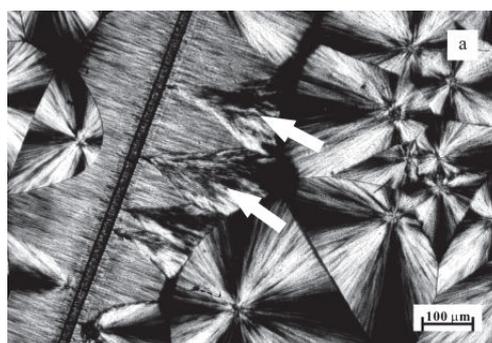


Figure I.26 – Micrographie optique montrant la morphologie cristalline d'un composite modèle homogène fibre/matrice iPP, avec une température d'introduction des fibres de 160 °C. Les flèches blanches sur l'image indiquent la phase cristalline β ¹⁰⁷.

- Ainsi, le filament unitaire a ensuite été introduit à **168 °C** dans la matrice à l'état fondu portée à cristalliser à 138 °C, ce qui semble provoquer l'augmentation de la formation de la phase cristalline β dans la matrice proche de la fibre (précédemment formée de α colonnaire), confirmant que la température d'introduction de la fibre dans la matrice à l'état fondu a bien un impact sur la cristallisation de la matrice, et son augmentation favorise la formation de phase β (figure I.27). Ce qui est intéressant d'observer c'est que dans un même échantillon contenant plusieurs filaments unitaires, tous ne provoquent pas

la même cristallisation autour d'elles. En effet, sur le cliché montrant plusieurs fibres, celle de gauche semble avoir engendré bien plus de phase β que la fibre de droite qui semble elle être entourée majoritairement de phase α . La fibre du milieu montre une phase cristalline d'un côté, et une autre de l'autre côté. Une observation fine permet de constater que l'épaisseur de la fibre varie entre chacune d'entre elle, ou bien même d'un bout à l'autre d'une même fibre, ce qui laisse penser qu'une partie des fibres fond en surface, étant responsable de la formation de la phase β , et les différences de comportements entre deux fibres quant à leur fusion superficielle ou non dépendra de leurs histoire et stabilité thermiques, qui peuvent ne pas être homogènes au sein d'un échantillon.

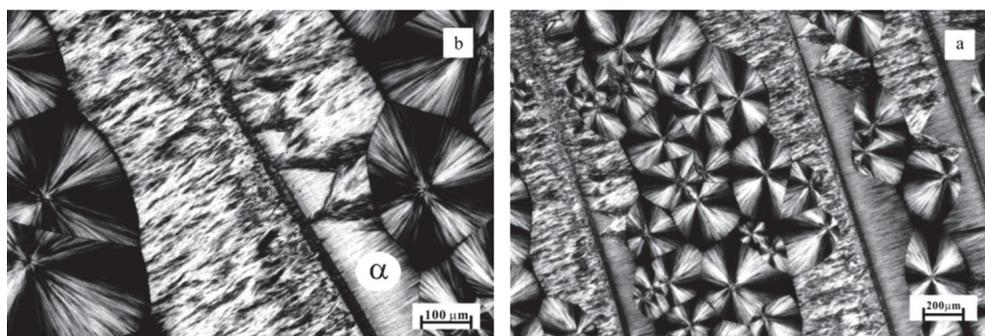


Figure I.27 – Micrographies optiques représentant la morphologie cristalline d'un composite modèle homogène fibre/matrice iPP, avec une température d'introduction des fibres de 168 °C. Le "α" dans l'image indique la phase α transcristalline¹⁰⁷.

- Afin de vérifier l'effet de la fusion des fibres sur la cristallisation de la matrice autour sous forme β , les fibres ont été introduites à **173 °C** dans la matrice à l'état fondu, 3 °C au-dessus de la température de fusion du iPP utilisé pour les fibres. A l'observation des clichés de microscopie obtenus, il est évident que la frontière entre fibres et matrice devient bien plus difficile à discerner, ce qui laisse supposer qu'il y a bien fusion des fibres (figure I.28). De la même manière le tout est porté à cristalliser à 138 °C, et *in fine* seule la phase cristalline β est formée à l'interface cette fois-ci. Cela confirme bien que c'est la fusion (partielle ou totale) des fibres qui entraîne la formation de la phase cristalline β à l'interface fibre matrice.

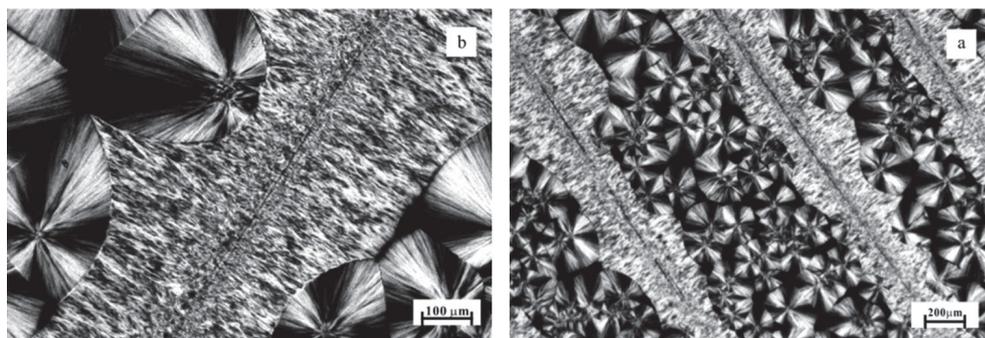


Figure I.28 – Micrographies optiques montrant la morphologie cristalline d'un composite modèle homogène fibre/matrice iPP, avec une température d'introduction des fibres de 173 °C¹⁰⁷.

- Enfin, une dernière expérience a été menée à une température plus élevée, **178 °C**, et le composite modèle porté à cristalliser à 138 °C, et il semble que la cristallisation de la phase

β soit inhibée à cette température, puisque de nouveau la phase α semble être majoritaire même si les fibres sont bien à l'état fondu (figure I.29).

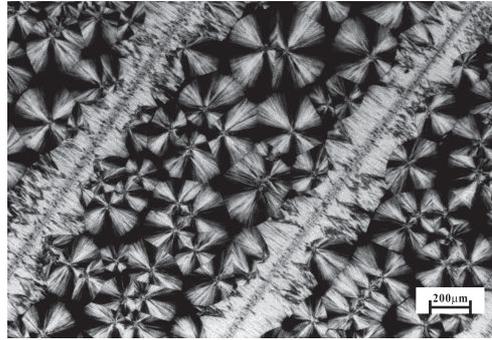


Figure I.29 – Micrographie optique montrant la morphologie cristalline d'un composite modèle homogène fibre/matrice iPP, avec une température d'introduction des fibres de 178 °C¹⁰⁷.

L'introduction de la fibre dans la matrice à l'état fondu provoquant inévitablement du cisaillement dans la matrice, la phase cristalline β serait théoriquement la phase attendue majoritaire d'après Varga^{101,109}. Or il existe une compétition entre les vitesses de formation des phases α et β en fonction de la température, et la formation de la phase β n'est observée que dans un certain intervalle de température, et notamment cela peut expliquer la formation majoritaire de phase cristalline α en dessous d'une certaine température, puis l'obtention croissante de phase cristalline β dans un domaine de température, jusqu'à atteindre une température maximale à laquelle la formation de la phase β est inhibée.

La cristallisation de la phase α sous forme de colonne s'explique par la nucléation hétérogène importante induite par la fibre (dûe à la cristallisation homoépitaxiale du iPP sur la fibre ayant exactement la même composition chimique, entraînant une compatibilité des lamelles et un mouillage parfait), dont la croissance spatialement confinée des cristaux donne cette structure en colonnes.

La morphologie cristalline de l'interface dépend déjà de la température à laquelle les fibres de renforts entrent dans le système. Dans l'étude précédente, une température fixe de cristallisation isotherme avait été choisie (138°C), mais qu'en est-il si la température de cristallisation vient à changer ? Cet aspect a également été étudié par microscopie optique, avec les mêmes matériaux¹¹⁰. Cette fois-ci, c'est la température d'introduction des fibres qui est fixe : 173°C, car comme vu dans l'étude précédente, cette température entraîne une cristallisation particulière de la matrice (phases α et β) en fonction de l'état de fusion partielle des fibres. Il en ressort encore une fois qu'il existe un domaine de température dans lequel la formation de la phase cristalline β est favorisée à l'interface, et des températures pour lesquelles la phase α est à son tour favorisée. Ainsi, la température de cristallisation est également un facteur influençant la morphologie cristalline de l'interface.

2.3 Caractérisation mécanique des interfaces dans la littérature

L'interface fibre/matrice créée, il faut ensuite s'assurer qu'elle remplit bien son rôle de transfert de contrainte dans le composite. De plus, il est intéressant de se pencher sur l'impact des conditions de procédé sur l'interface obtenue et sa capacité au transfert de contrainte. Si les propriétés mécaniques globales des SRP sont souvent améliorées, validant leur utilisation pour certaines applications, les **caractérisations mécaniques interfaciales sont très peu présentes dans la littérature concernant les composites auto-renforcés.**

Alcock *et al.* s'intéressent notamment aux caractéristiques interfaciales des bandes co-extrudées compactées qui sont utilisées dans la fabrication de leur SRP, en faisant varier différents paramètres tels que les taux ou les températures d'étirage, les ratios peau/cœur, les épaisseurs de couches de peau, et les températures de compactage des composites⁴⁵. La qualité des interfaces obtenues est évaluée par l'essai de pelage (*T-peel*), dont les résultats peuvent être résumés par le schéma en figure I.30.

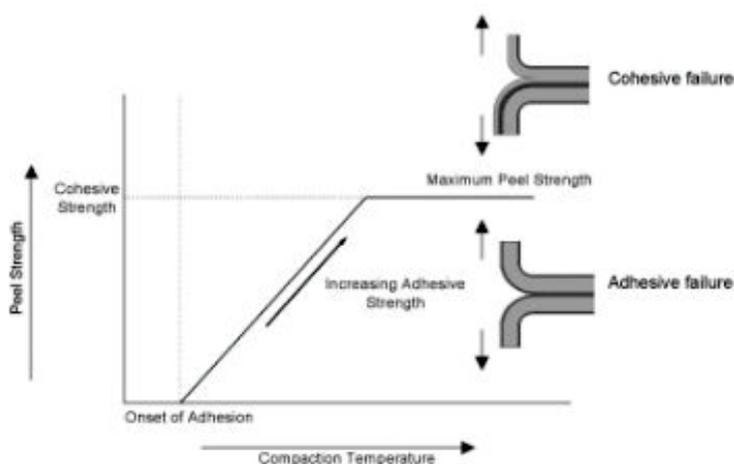


Figure I.30 – Représentation schématique du modèle de rupture lors de l'essai de pelage, montrant le changement du mode de rupture de l'adhésif au cohésif avec l'augmentation de la température de compactage⁴⁵.

L'adhésion entre les couches commence à une température qui dépend de la température de fusion de la couche de peau, et du degré d'orientation du copolymère utilisé. La résistance au pelage augmente avec la température de compactage car les températures plus élevées permettent une plus grande interdiffusion. Finalement, la force de cohésion du composant hautement orienté du ruban est atteinte (cœur du ruban), et ceci limite la résistance au pelage. Une augmentation supplémentaire de la température peut améliorer l'adhérence, mais comme celle-ci a dépassé la force de cohésion de la couche d'homopolymère orienté, cela n'a pas d'intérêt. Si la température continue à augmenter, la température de fusion du cœur homopolymère finira par être atteinte, ce qui n'est pas le but recherché. Ces températures élevées ne présentent que peu d'intérêt pour les composites tout-PP puisque la relaxation moléculaire aura réduit les propriétés de traction du ruban avant que la température de fusion réelle ne soit atteinte.

Chandran et Padmanabhan examinent ensuite les interfaces SRP à l'échelle *micro*. Ainsi, des essais de déchaussement de microgoutte sur multifilaments (faisceaux de fibres) ont été réalisés sur des systèmes auto-renforcés PA¹¹¹, ainsi que PE et PP conjointement¹¹². Les essais de déchaussement sur multifilaments présentent, selon ces chercheurs, l'avantage de fournir des données statistiques moyennes plus fiables avec un écart-type moindre et permettent une minimisation des risques de rupture des fibres pendant le test. Des échantillons de ces essais ont été observés par microscopie optique, observables sur la figure I.31.

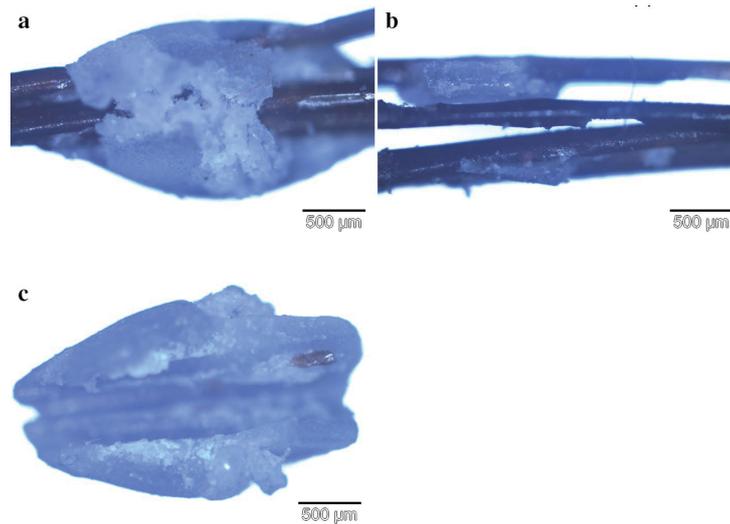


Figure I.31 – Clichés de microscopie optique d'une microgoutte de PP après déchaussement sur multifilament (a), des fibres de PP après retrait de la microgoutte déchaussée (b), et de la microgoutte déchaussée retirée (c)¹¹².

Les auteurs expliquent les valeurs d'IFSS reportées dans le tableau I.6 par une plus ou moins bonne imprégnation des faisceaux de fibres à cœur par la matrice. Mais le facteur de forme et la taille des gouttes influent aussi de manière importante sur les valeurs d'IFSS, puisque la surface totale interfaciale est prise en compte dans le calcul d'IFSS. L'influence de températures de procédé de fabrication des microgouttes n'est ici pas étudiée.

Tableau I.6 – Valeurs d'IFSS déterminées pour les différents systèmes étudiés par Chandran et Padmanabhan¹¹².

| Multifilaments | Diamètre moyen du lot de faisceaux de fibres (mm) | Longueur enchâssée moyenne (mm) | IFSS (MPa) |
|------------------|---|---------------------------------|------------|
| PE (3 faisceaux) | 4.18 | 2.30 | 4.8 |
| PP (4 faisceaux) | 0.80 | 1.69 | 41.58 |
| PP (8 faisceaux) | 0.59 | 2.30 | 15.32 |

Kitayama *et al.* proposent enfin l'observation des interfaces PP/PP qu'ils étudient, en plus d'évaluer leurs propriétés mécaniques à l'échelle composite⁶⁵. L'observation de l'interface se fait par AFM (microscopie à force atomique) et MET (microscopie électronique en transmission), et celle-ci permet de discerner la présence d'une **couche transcristalline à l'interface** (figure I.32). En fonction de la température à laquelle le composite est fabriqué, apparaît une zone transcristalline autour de la fibre de renfort, et ceci va dans le sens de l'augmentation de température, ce qui est en accord avec les résultats présentés dans l'étude de Li *et al.*^{107,108}, ce qui suggère une fusion partielle des couches externes des fibres.

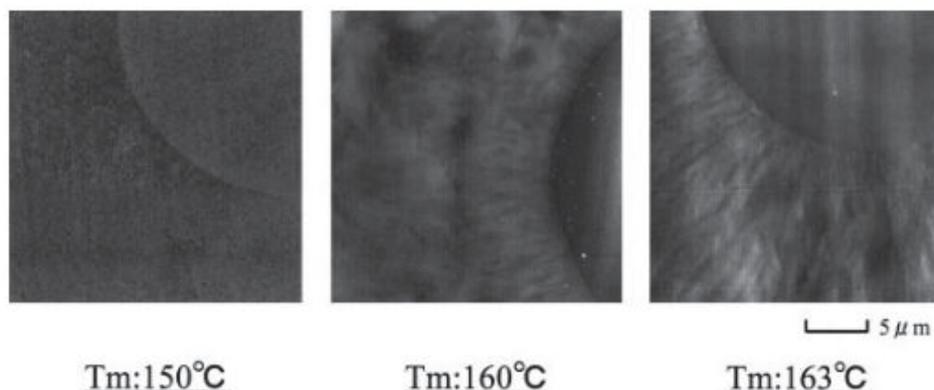


Figure I.32 – Observation par AFM de coupes de composites PP/PP fabriqués à différentes températures, faisant ressortir l'impact sur la formation d'une zone transcristalline⁶⁵.

Une observation du comportement de cette couche transcristalline avant et après des essais de traction, par microscopie optique en lumière polarisée (POM) est également menée, et montre que la couche transcristalline assure une adhésion interfaciale lors de la traction, car l'interface n'est pas détruite, et aucun vide ne se forme par décohésion entre la fibre et la matrice.

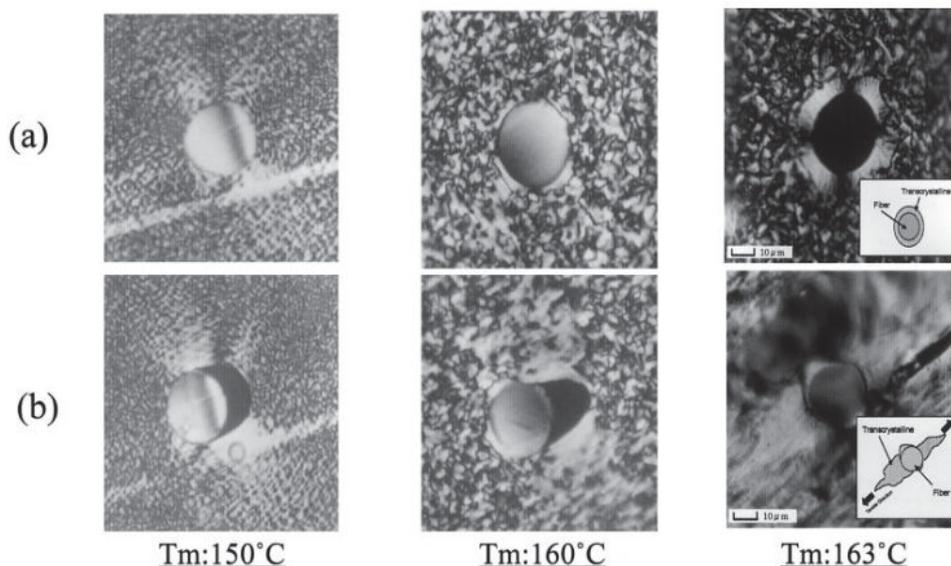


Figure I.33 – Observation par POM de coupes de composites PP/PP fabriqués à différentes températures, avant (a) et après (b) essais de traction, mettant en avant le rôle de la zone transcristalline à l'interface PP/PP⁶⁵.

Conclusion

Les composites auto-renforcés semblent être prometteurs, un certain nombre d'études s'étant penchées sur le sujet, et certains matériaux étant déjà commercialisés et en application. Les composites auto-renforcés de polypropylène ressortent tout particulièrement dans la littérature comme étant les plus aboutis industriellement parlant. La problématique de la difficulté thermique semble être un verrou important de ces matériaux, tant dans leur élaboration que dans leur utilisation. L'emploi de polymères de poids moléculaires différents, ou de copolymères, l'optimisation de l'orientation moléculaire, ou encore l'exploitation des différentes formes cristallines d'un matériau semblent être les axes les plus exploités pour palier ce verrou technologique.

La caractérisation de l'interface fibre/matrice au sein de tels matériaux est peu étudiée en revanche. La cristallisation est assez souvent observée, révélant des zones transcristallines dans les SRC PP, liée à la fusion partielle en surface des fibres de renfort, mais le lien n'est pas toujours fait avec le transfert de contrainte entre fibres de renfort et matrice, en fonction des différents paramètres régissant la création de l'interface. Très peu de résultats micromécaniques sont relevés, les quelques études s'y intéressant étant très récentes et peu discutées.

Chapitre II

Création de l'interface

I am running away from my responsibilities. And it feels good.

Michael Scott



| | |
|---|------------|
| Préambule | 65 |
| 1 Procédé | 67 |
| 2 Matériaux de l'étude | 71 |
| 2.1 Matrice polypropylène | 72 |
| 2.1.1 Caractérisations thermiques | 72 |
| 2.1.2 Caractérisations rhéologiques | 77 |
| 2.1.3 Caractérisations mécaniques | 77 |
| 2.2 Fibres de renfort | 79 |
| 2.2.1 Fibres de polypropylène | 79 |
| 2.2.2 Fibres de verre | 84 |
| 3 Phénomènes à l'origine de la création de l'interface | 89 |
| 3.1 Mouillage des fibres de PP par la matrice PP à l'état fondu et travail d'adhésion | 89 |
| 3.1.1 Généralités sur la mouillabilité | 89 |
| 3.1.2 Évaluation du mouillage des fibres par la matrice à l'état fondu | 90 |
| 3.1.3 Évaluation du travail d'adhésion thermodynamique du système PP/PP | 96 |
| 3.2 Temps de relaxation des chaînes polymère | 99 |
| 3.3 Cristallisation de la matrice PP en présence de fibres PP | 105 |
| 3.3.1 Effet nucléant des fibres sur la cristallisation de la matrice | 106 |
| 3.3.2 Comparaison avec un système modèle PP/fibre de verre | 107 |
| 3.4 Estimation du temps d'interdiffusion | 108 |
| 3.4.1 Corrélation entre temps de relaxation et masse molaire | 111 |
| Conclusion | 113 |



Préambule

Il sera question dans cette seconde partie de présenter le **procédé d'élaboration du composite SRP** qui sera suivi dans cette étude, afin de prendre connaissance des paramètres du procédé, et de les **mettre en lien avec les différents phénomènes mis en jeu lors de la création de l'interface**. Ceux-ci seront développés à la suite de l'analyse du procédé. Une **caractérisation fine des matériaux** de l'étude sera également proposée, telle que des caractérisations thermiques, rhéologiques, mécaniques, mais également des analyses de surface, et des observations microscopiques.

Concernant les phénomènes entourant la création de l'interface, ils seront régulièrement comparés à un **système référence (ou modèle) constitué d'une matrice polypropylène et de fibre de verre**. Comme ce composite est relativement bien décrit dans la littérature et qu'il a été couramment étudié, ceci permettra de mettre en place une méthodologie d'étude des interfaces, ainsi qu'une comparaison entre les différents mécanismes conduisant à celles-ci.

Partie 1

Procédé

Dans ce projet, le procédé d'élaboration des plaques composites thermoplastiques auto-renforcés s'articule en plusieurs étapes :

- l'**imprégnation en voie sèche** par la matrice sous forme de poudre du non tissé de fibres de renforts, préalablement réalisé et constitué de fibres longues (dimensions comprises entre 25 mm et 75 mm),
- le **passage sous calandre** du non-tissé imprégné, afin de faire **fondre la matrice** polypropylène, **puis la refroidir** et ainsi permettre l'obtention d'un pli,
- éventuellement une **préconsolidation de plusieurs plis sous calandre**, afin d'obtenir une plaque composite de l'épaisseur souhaitée en fonction de l'application visée.

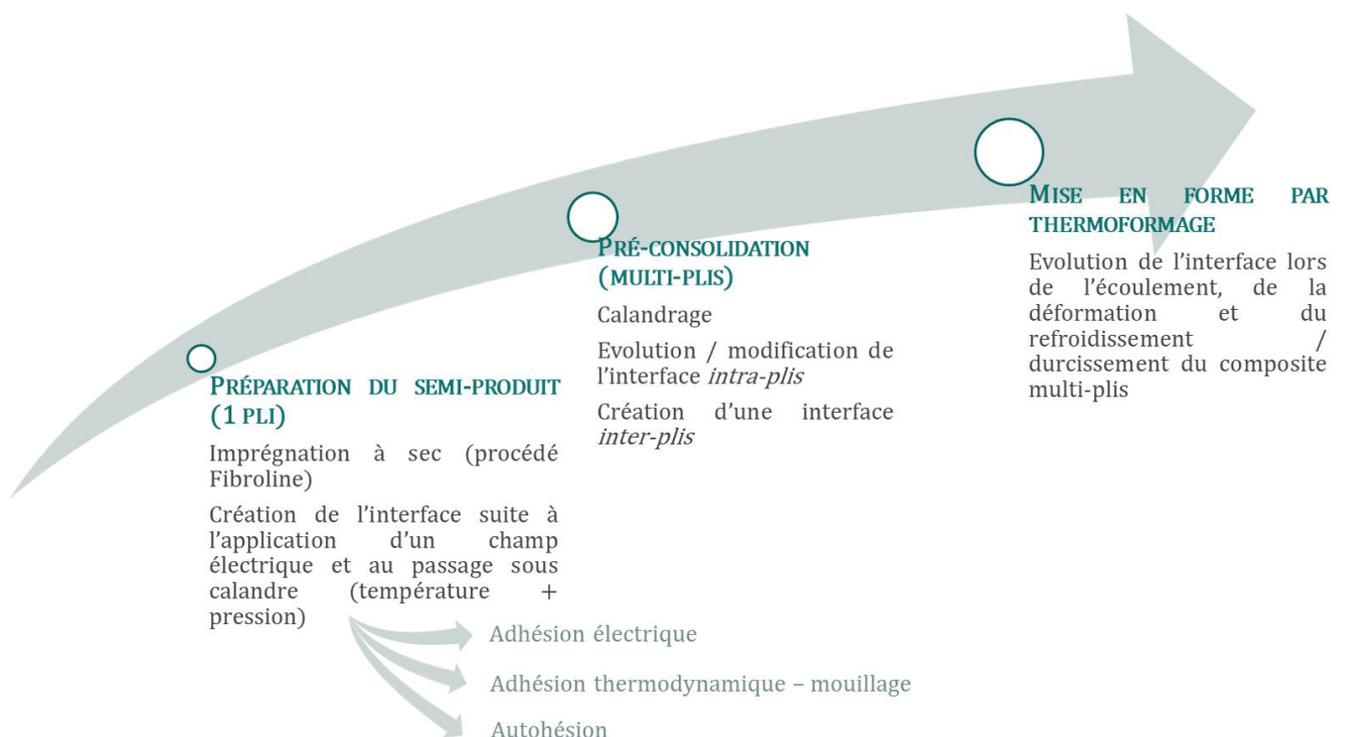


Figure II.1 – Étapes du procédé d'élaboration des plaques composite.

L'imprégnation en voie sèche se fait grâce à une **solution d'imprégnation** proposée par la société **Fibroline**, jouant sur les **phénomènes électrostatiques**. Celle-ci consiste à faire passer un substrat poreux à imprégner ainsi que la matière imprégnante entre deux électrodes, soumettant le tout à un champ électrique alternatif de haute intensité, ce qui provoque la charge des particules en présence, qui vont vouloir s'éloigner le plus possible les unes des autres, entraînant leur répartition homogène dans le substrat poreux à imprégner (figure II.2).

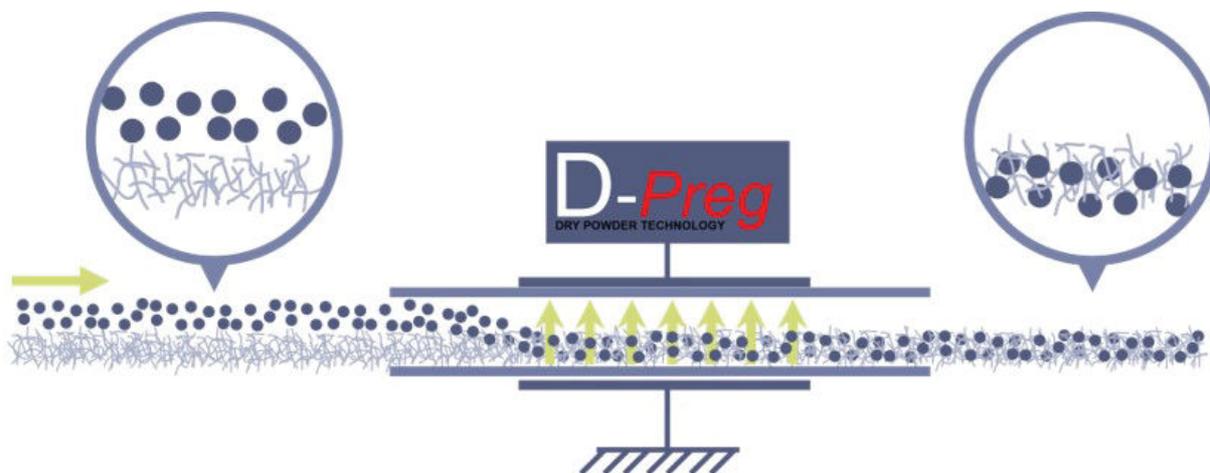


Figure II.2 – Schéma du procédé d'imprégnation en voie sèche du non-tissé de fibres par la matrice poudreuse.

Ceci implique une certaine prédisposition quant au comportement électrique à la fois des fibres de renfort, ainsi que de la poudre à disperser. En effet, il n'est pas question que les fibres de renfort ne s'éloignent les unes des autres lors de l'application du champ électrique : le fait que le substrat fibreux soit un non-tissé plus ou moins "serré" assurera le maintien de la structure lors du passage entre les deux électrodes. En revanche il est attendu de la matrice poudreuse que chacun des grains en présence puisse se charger électriquement afin de se disperser de manière homogène dans le substrat : pour cela les grains de poudre ne doivent pas comporter de charge anti-électrostatique dans leur composition.

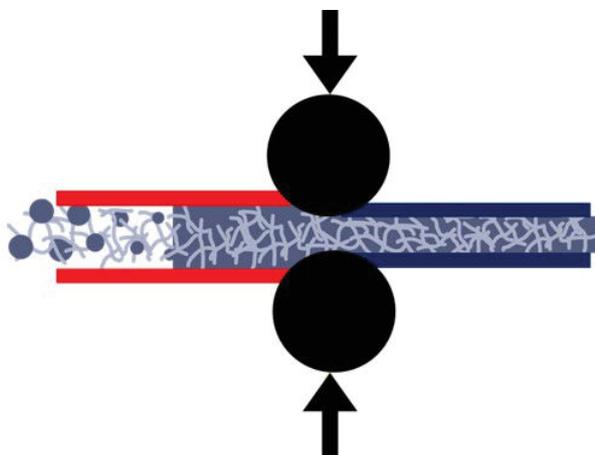


Figure II.3 – Schéma du procédé de calandrage de la nappe non-tissée imprégnée.

Afin de connaître au mieux l'**histoire thermique** subie par le matériau lors de son procédé d'élaboration, un suivi en température a été réalisé lors de la phase de calandrage aboutissant à un pli de composite (figure II.3). Celui-ci est représenté en figure II.4.

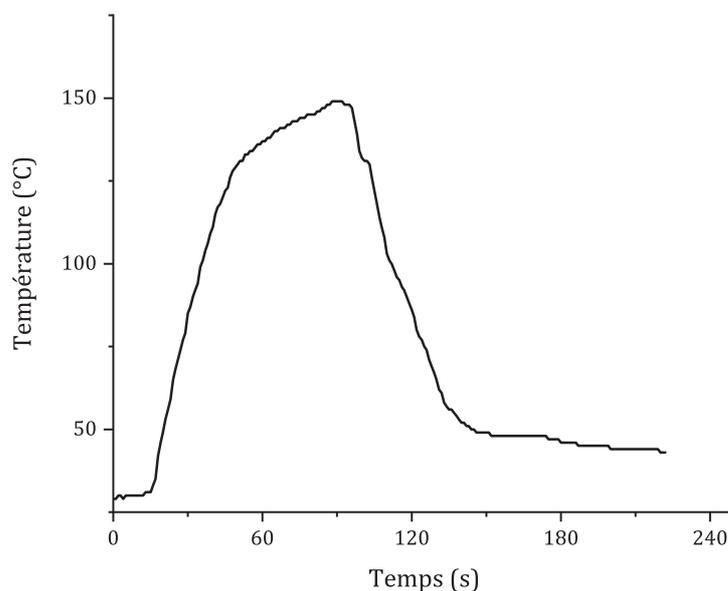


Figure II.4 – Suivi de la température dans le procédé lors de l'étape de calandrage.

A la visualisation de ce suivi de température, deux étapes peuvent être discernées :

- une phase de **chauffe**, conduisant à la **fusion** de la matrice polymère,
- une phase de **refroidissement**, lors de laquelle la matrice **crystallise** et se solidifie.

La phase de chauffe dépend de plusieurs paramètres : température à atteindre (consigne), et vitesse de déplacement du tapis. La montée en température n'est pas directement contrôlable, un compromis entre les deux paramètres est nécessaire afin d'assurer la fusion totale de la poudre polymère avant de passer sous calandre et d'être refroidie. Ainsi pour l'élaboration d'un pli de composite SRP, une température de consigne de 150 °C est appliquée, avec une vitesse de tapis de 1 $m.min^{-1}$, ce qui permet d'atteindre une température de 149 °C (mesurée dans le pli). La rampe de montée en température n'étant pas linéaire, elle est ici mesurée en deux temps qui correspondent à la température apportée par le premier tapis (environ 150 °C.min⁻¹), puis à la température des rouleaux de calandrage (environ 30 °C.min⁻¹).

La phase de refroidissement suit la même logique de paramètres : une température cible (50 °C), ainsi qu'une vitesse de déplacement du tapis (1 $m.min^{-1}$). De la même manière, il est possible de mesurer la rampe de diminution de température, qui est évaluée à environ -120 °C.min⁻¹.

Comme évoqué précédemment, si on considère les différents phénomènes à l'origine de la création de l'interface, il est important de connaître l'histoire thermique réelle au sein du matériau afin de comprendre au mieux **dans quelle mesure ces différents phénomènes impactent la qualité de l'interface créée**. Le mouillage efficient des fibres par la matrice à l'état fondu, avec les problématiques liées à la viscosité et aux énergies de surface, l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires à l'interface, la cristallisation de la matrice limitant la mobilité des chaînes : autant de phénomènes dépendants de la température lors de la création de l'interface fibre-matrice.

Le procédé de calandrage entraîne également un cisaillement au sein du matériau, qui n'a pas pu être mesuré lors du procédé. Les phénomènes de cisaillement ont un impact direct sur le matériau qui en résulte puisque la cristallisation peut notamment en être affectée comme précédemment discuté dans le chapitre bibliographique traitant du phénomène de cristallisation aux interfaces fibre/matrice.

Partie 2

Matériaux de l'étude

Une fois le procédé d'élaboration du composite thermiquement connu, il convient de caractériser les matériaux de l'étude : comportement à la température (analyses thermogravimétrique et calorimétrique, histoire thermique), propriétés rhéologiques et mécaniques. À ces analyses seront également ajoutées les études d'ensimage afin d'identifier les composés présents en surface des fibres.

Un certain nombre d'informations sont fournies par les fabricants des différents matériaux. Celles-ci sont répertoriées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 – Informations sur matériaux de l'étude, fournies par leurs fiches techniques.

| | Fournisseur et référence commerciale | Propriétés mécaniques | Propriétés thermiques (T_f) | Densité | Informations supplémentaires |
|--------------------------------|--------------------------------------|---|---------------------------------|-------------------|--|
| Matrice PP | Total Petrochemicals | Contrainte à rupture (traction) 31 MPa | à 140 °C | 0,902 $g.cm^{-3}$ | Metallocene random copolymer MFI 60 $g.10min^{-1}$ |
| | Lumicene XB0068 | Élongation à rupture (traction) 10 % Module 1,35 GPa | | | |
| | Titre | | | | |
| Fibres PP | Ain Fibres - | Module 2,5 GPa | 160 °C | 480 dTex | Multifilament FDY |
| Fibres de verre pour PP | Johns Manville | - | - | 2400 dTex | Ensimage base silane 0,70 - 0,85 % |
| | MultiStar 473 – EC15 | | | | |

2.1 Matrice polypropylène

La matrice polypropylène avait déjà été sélectionnée par le consortium de ce projet FUI. Cette poudre a été fournie par *Total Petrochemicals* sous le nom de *Lumicene XB0068*, un polypropylène copolymère statistique metallocène, contenant des segments polyéthylène, de MFI 60 g.10min^{-1} (melt flow index). Celui-ci est annoncé comme ayant une température de fusion de $140 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.1.1 Caractérisations thermiques

Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique est réalisée sur la matrice polypropylène afin de déterminer sa température de dégradation. Celle-ci est menée sous atmosphère oxydante (flux d'air : 90 mL.min^{-1}), avec une rampe de chauffe de $20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ jusqu'à $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Le thermogramme associé est reporté sur la figure II.5.

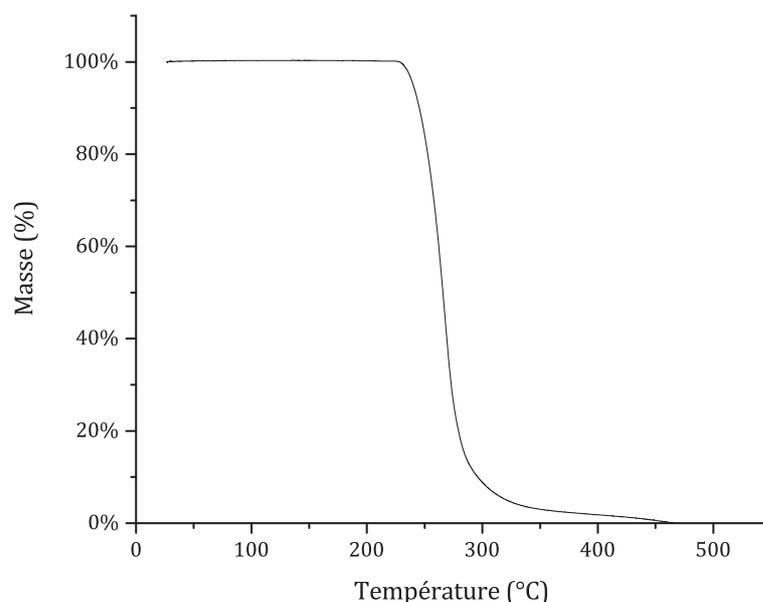


Figure II.5 – Thermogramme de la matrice polypropylène sous atmosphère oxydante.

Comme on peut le voir sur la figure ci-dessus, la matrice polypropylène a une bonne stabilité thermique avec une température maximale de dégradation à $280\text{-}290 \text{ }^\circ\text{C}$. Ainsi, aux températures du procédé de mise en œuvre du composite SRP qui se situe aux alentours de $150 \text{ }^\circ\text{C}$, la matrice PP n'a aucun risque de dégradation. D'ailleurs, pour s'en assurer, des isothermes à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ont été réalisées.

Calorimétrie différentielle à balayage

Afin de caractériser les propriétés thermiques de la matrice utilisée, l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) a été réalisée sur la matrice PP selon la procédure suivante :

- une montée en température jusqu'à 200 °C,
- une descente jusqu'à -70 °C,
- une seconde montée en température jusqu'à 200 °C.

Les rampes de température de 10 °C.min⁻¹ ne correspondent pas à celles du procédé qui sont bien plus rapides, mais permettent néanmoins de caractériser la matrice. Les rampes du procédé, de l'ordre de 150 °C.min⁻¹, ne permettent pas d'observer finement les phénomènes de cristallisation pouvant avoir lieu dans le polymère.

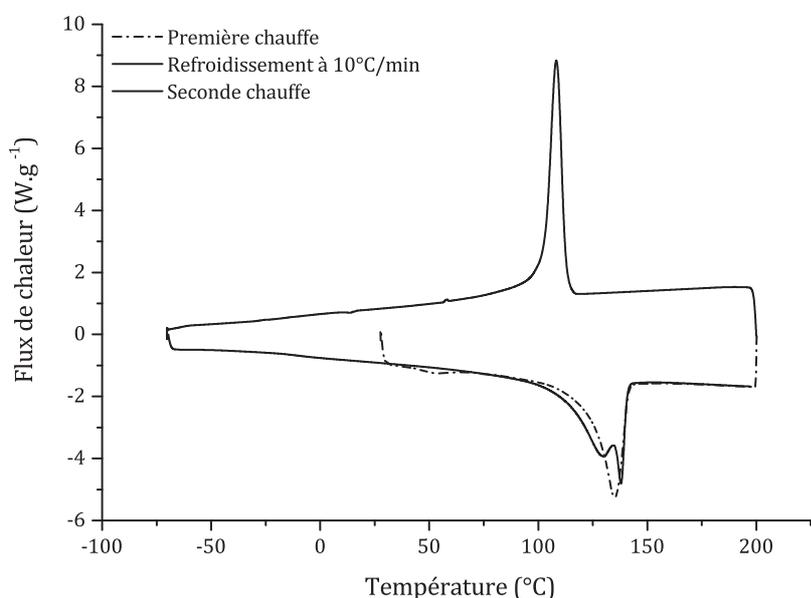


Figure II.6 – Thermogramme de la matrice polypropylène.

Il ressort de l'analyse DSC de la matrice polypropylène (figure II.6), en plus de ses températures caractéristiques de fusion T_f et de cristallisation T_C (tableau II.2), le dédoublement du pic de fusion lors de la seconde montée en température. La présence de ce double pic de fusion a été étudiée dans la littérature, en fonction de plusieurs paramètres influents : la stéréorégularité ainsi que le masse molaire du polymère¹¹³. Ainsi, il a été déterminé qu'une grande stéréoirrégularité conduisait à l'apparition d'un double endotherme, que la présence de deux phases cristallines différentes pouvaient aussi amener à ce résultat, et que la réorganisation ou bien la recristallisation de domaines moins organisés au sein de la phase cristalline pouvaient avoir lieu et ainsi expliquer également un double endotherme.

Tableau II.2 – Températures caractéristiques relevées après analyse par DSC de la matrice PP.

| Température de fusion T_f | Température de début de cristallisation $T_{C,onset}$ | Température de cristallisation T_C |
|-----------------------------------|---|--------------------------------------|
| 135 °C (1ère chauffe) | 113 °C | 108 °C |
| 128 °C - 138 °C (2ème chauffe) | | |

Détermination des phases cristallines en présence par diffraction des rayons X

Étant donnée la présence de ce double endotherme de fusion lors de la DSC du matériau, il semble pertinent de s'intéresser aux phases cristallines en présence : des analyses de diffraction des rayons X sur le **matériau avant et après DSC** ont été réalisées (*c'est-à-dire sur poudre puis sur le contenu récupéré dans la capsule de DSC*). Celles-ci montrent l'apparition de la phase cristalline γ (apparition du pic à $2\theta = 20.1^\circ$ sur la figure II.7) alors que seule la phase cristalline α était présente initialement dans la poudre de polypropylène (figure II.8).

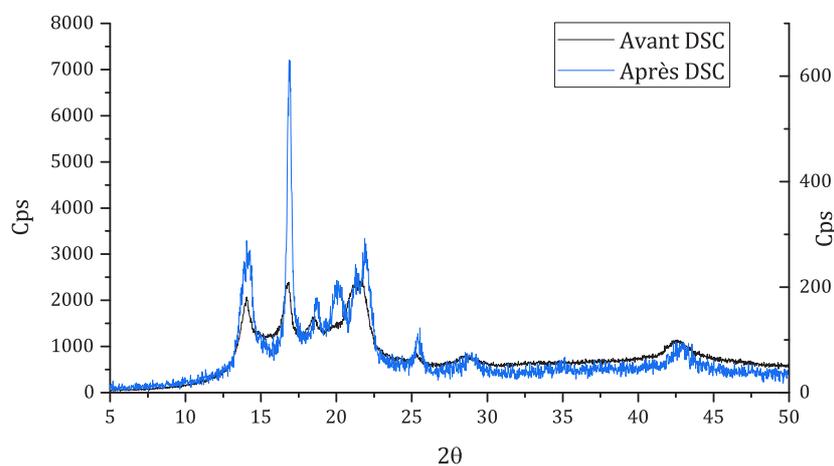


Figure II.7 – Diffractogrammes de rayons X de la matrice poudre avant et après traitement thermique en DSC.

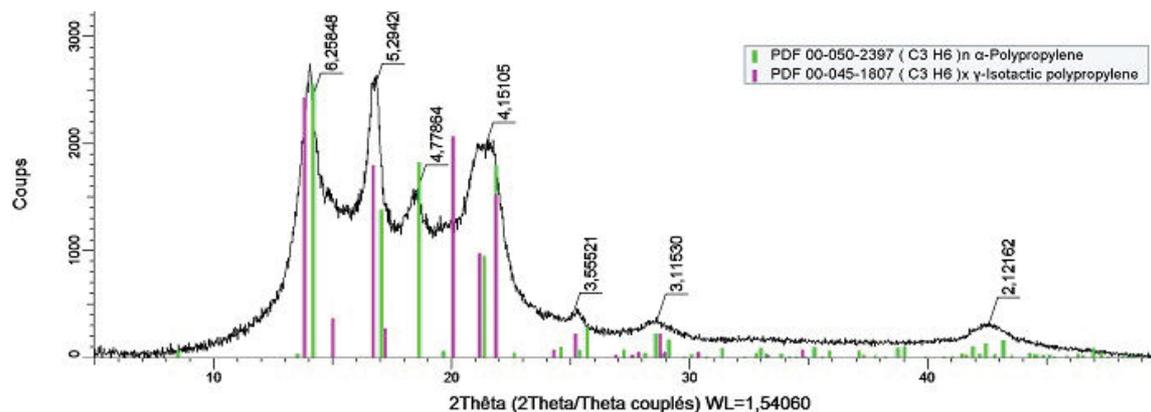


Figure II.8 – Diffractogramme de rayons X de la matrice polypropylène en poudre, avant traitement thermique, mis en relation avec les fiches des phases en présence supprimées.

Par conséquent, les deux pics de fusion relevés sur le thermogramme correspondent aux deux formes cristallines α et γ . D'après les données bibliographiques recensées (page 47), l'apparition de phase γ dans le polypropylène cristallisé confirme bien la nature de copolymère statistique de la matrice. L'étude de Zimmermann¹¹⁴ concernant l'analyse structurale de copolymères statistiques PP-PE permet d'approximer le taux de motifs PE grâce au graphique reporté en figure II.9, corrélant la température de fusion du polymère (qu'elle soit mesurée ou calculée) au taux de motifs PE contenu dans le copolymère statistique. Ainsi, on estime un taux de 9 % molaire de motifs PE, correspondant à la 1ère température de fusion mesurée par DSC, c'est-à-dire 135 °C.

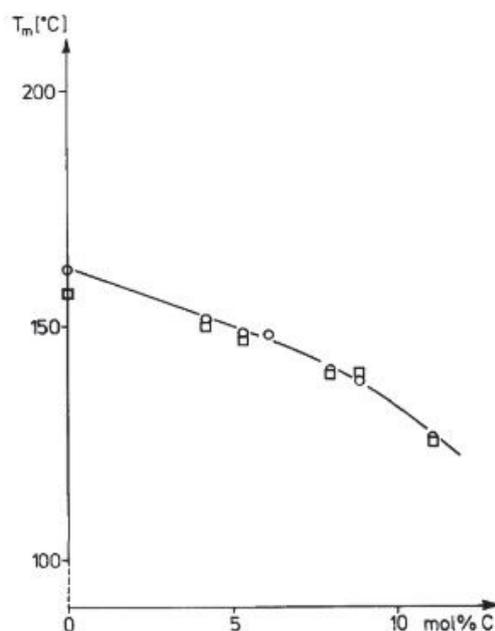


Figure II.9 – Courbe de corrélation entre température de fusion et taux de motifs PE au sein de copolymères statistiques PP-PE, d'après l'étude de Zimmermann¹¹⁴.

Histoire thermique

L'étude de l'histoire thermique de la matrice polypropylène permet de prendre connaissance de la rémanence ou non des germes cristallins dans le matériau à l'état fondu. Cela peut mettre en évidence une plage de température à laquelle tous les germes sont effacés de la matrice à l'état fondu, ce qui se traduit par des températures de cristallisations basses. L'intérêt de cette analyse est de préparer l'**observation de l'effet nucléant des fibres sur la cristallisation de la matrice**.

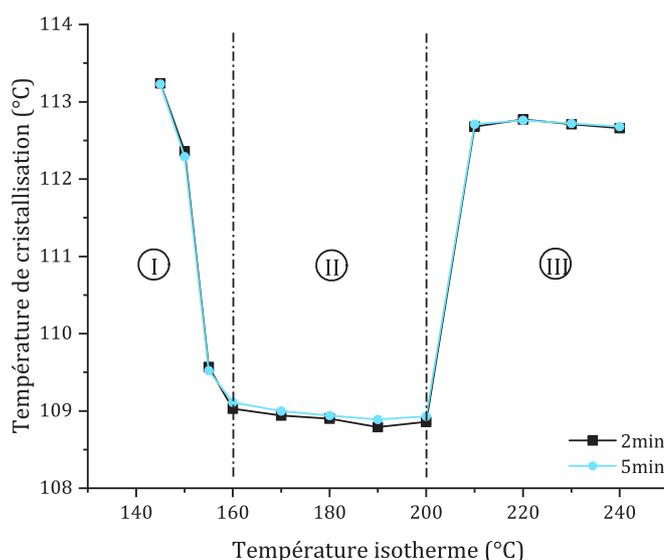


Figure II.10 – Histoire thermique de la matrice étudiée par DSC à différentes températures d'isothermes, et deux temps de maintien.

La figure II.10 mettant en lien la température de cristallisation avec la température d'isotherme met en évidence trois zones :

- Une première zone de température, qui s'étale de la température de fusion du polypropylène à environ 160 °C, où la température de cristallisation diminue avec l'augmentation de la température d'isotherme, jusqu'à atteindre un minimum local.
- Une seconde zone formant un palier de température de cristallisation, allant jusqu'à 200 °C en température d'isotherme, correspondant à des températures où la disparition des germes cristallins de la matrice est totale : ce sera la zone qui nous intéressera afin d'évaluer l'effet nucléant d'éléments externes à la matrice tels que des fibres de renfort.
- Une dernière zone, au-delà des 200 °C d'isotherme, où la température de cristallisation augmente de nouveau. Comme de nouveaux germes ne peuvent pas apparaître à la fusion, cela signifie qu'au delà de cette température le polypropylène se dégrade. L'analyse GPC SEC montre en effet une diminution de la masse molaire du polypropylène amené à ces températures, avec une diminution de $\overline{M}_w = 170.10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ à $\overline{M}_w = 22.10^3 \text{ g.mol}^{-1}$.

Ces mesures de températures peuvent être mises en lien avec l'observation de la cristallisation du matériau à l'état fondu en microscopie optique en lumière polarisée, avec l'utilisation d'une platine de températures dont idéalement la rampe de température de refroidissement peut être contrôlée. Ceci fera l'objet de la partie 3.3 (page 105).

2.1.2 Caractérisations rhéologiques

La stabilité de la viscosité du polypropylène dans le temps et aux températures de procédé est étudiée afin de confirmer son utilisation et de s'assurer qu'il ne se dégrade pas dans le temps, en température. Lors du procédé utilisé pour la réalisation de composite SRP, les températures n'excèdent pas les 155 °C. Ainsi d'après la figure II.11, le polypropylène semble stable thermiquement aux températures du procédé SRP.

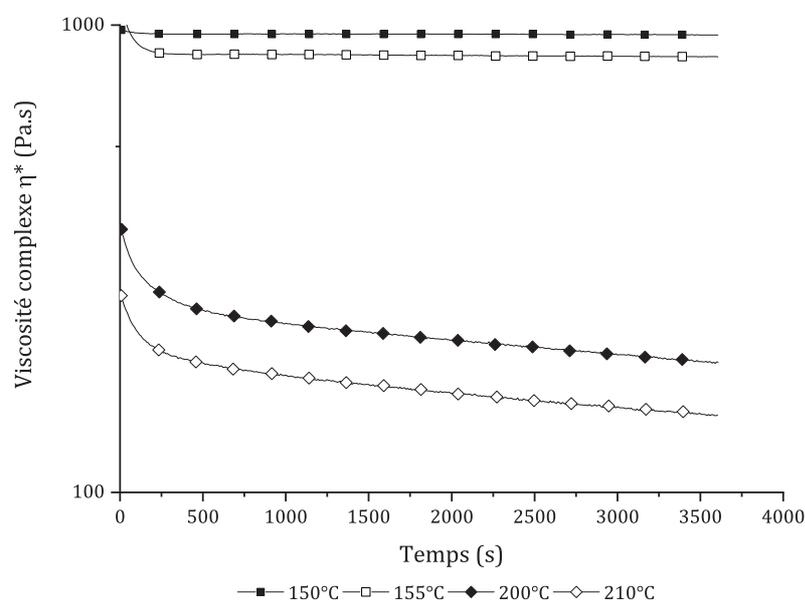


Figure II.11 – Stabilité de la matrice dans le temps, à $\omega = 1 \text{ Hz}$, aux différentes températures rencontrées lors des procédés des composites SRP et PP/verre.

À des températures plus élevées, autour de 200 °C correspondant aux températures utilisées pour un composite PP/verre, le grade de polypropylène choisi ne semble pas stable thermiquement en revanche. Une diminution de la viscosité est relevée, probablement causée par des coupures de chaînes, mécanisme classique de dégradation des polymères.

2.1.3 Caractérisations mécaniques

Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques en traction de la matrice polypropylène sont évaluées, en ayant pour but à terme de comparer les valeurs obtenues après recyclage des SRP (figure II.12). Un

module d'Young de $1.46 \pm 0.25 \text{ GPa}$ est relevé (1.35 GPa d'après la fiche technique du produit), et une contrainte de traction à la limite d'élasticité de 27 MPa est mesurée (31 MPa d'après la fiche technique du produit) pour une déformation correspondante à 8 % (10 % d'après la fiche technique du produit). L'écart entre les valeurs mesurées et celles qui sont données par la fiche technique fournie peut s'expliquer par des conditions expérimentales différentes, par exemple une vitesse de déformation des échantillons différente.

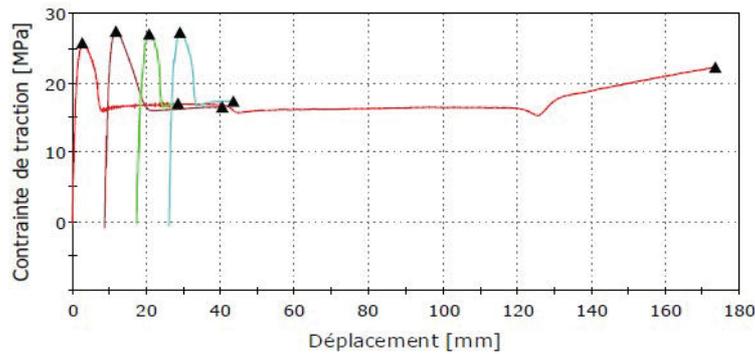


Figure II.12 – Courbes de contrainte de traction en fonction de la déformation d'éprouvettes de matrice polypropylène seule.

Analyse mécanique dynamique

Cette analyse a pour but de visualiser la présence de différentes températures de transition vitreuse qui correspondraient à des blocs de polymère de nature différente dans la chaîne copolymère PP. Ainsi une torsion est appliquée sur des éprouvettes injectées, entre -130 et $130 \text{ }^\circ\text{C}$ (figure II.13).

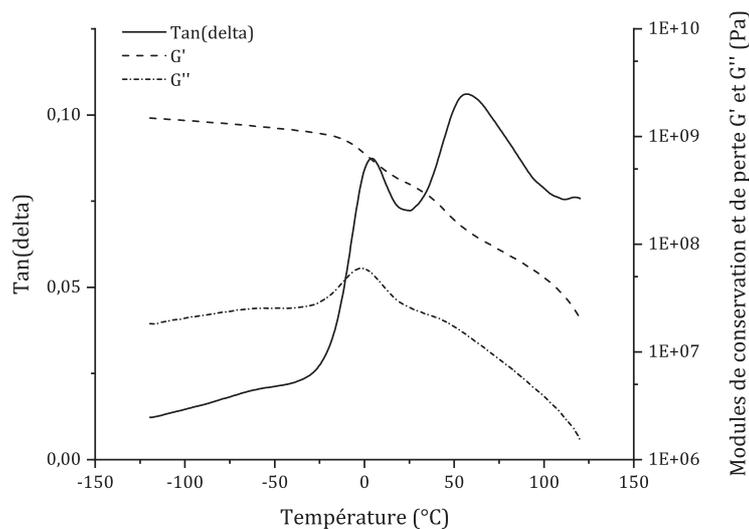


Figure II.13 – Courbes d'analyse mécanique dynamique de la matrice polypropylène.

Une transition vitreuse est enregistrée aux alentours de 0 °C, correspondant à celle du polypropylène. De plus, une transition vers 60 °C apparaît, et semble correspondre à la T_{α}^* du polypropylène, correspondant à un glissement inter-cristallites.

Aucun autre motif que PE ne semble être présent dans la chaîne polymère du PP copolymère statistique. Une analyse structurale par résonance magnétique nucléaire, confrontée à la littérature, a également permis de confirmer cette hypothèse à propos de la structure chimique du copolymère statistique PP/PE¹¹⁵.

2.2 Fibres de renfort

Deux types de fibres de renfort sont utilisées : des fibres de polypropylène, et des fibres de verre. Les fibres de polypropylène sont filées par un des partenaires industriels de l'étude, *Ain Fibres*, et les fibres de verre sont une référence commerciale fournie par *Johns Manville* sous le nom de *Multistar 473 - EC15*.

2.2.1 Fibres de polypropylène

Calorimétrie différentielle à balayage

Une analyse thermique est menée sur les fibres de PP afin de s'assurer de leur stabilité thermique à la température de procédé. Un cycle thermique similaire à celui utilisé pour la caractérisation thermique de la matrice est utilisé, avec des rampes de 10 °C/min : une montée en température jusqu'à 240 °C, puis une descente jusqu'à 50 °C, et une seconde montée en température jusque 240 °C.

Les deux pics de fusion observables sur le thermogramme reporté sur la figure II.14 témoignent soit de la présence de deux types de populations cristallines (que ce soit en phase ou en taille de cristallites), soit de l'orientation importante des chaînes au cœur de la fibre, dont les mouvements sont entravés et dont la fusion est retardée par rapport aux chaînes en surface. Ces deux hypothèses sont à mettre en relation avec les travaux de Guan *et al.*^{48,60} présentés dans l'étude bibliographique précédente, travaux dans lesquels le dédoublement de l'endotherme a été attribué à la présence de deux phases cristallines distinctes, pour rappel les sphérolites (radiales) et les structures type *shish-kebab* (orientées).

Ensuite, la température du procédé n'excédant pas les 150 °C, l'intégrité des fibres de renfort de PP n'est pas altérée, leur fusion commençant aux alentours de 155 °C, ce qui valide leur utilisation pour l'élaboration de composites SRP. Les températures caractéristiques des différentes transformations ayant lieu durant l'essai sont reportées dans le (tableau II.3).

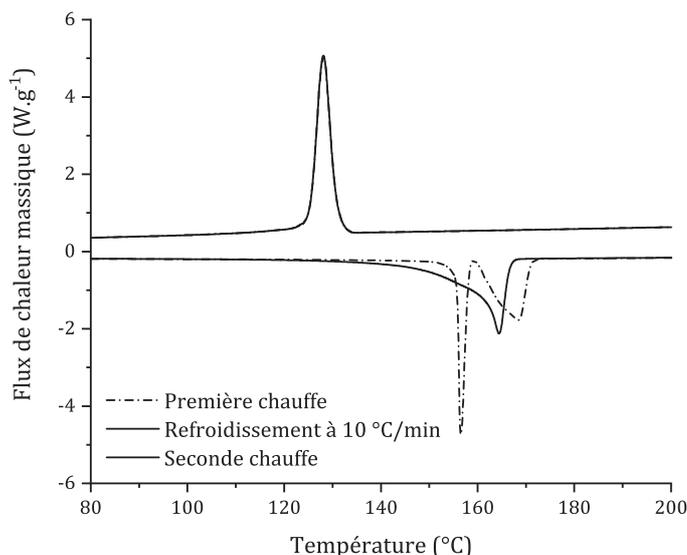


Figure II.14 – Thermogramme DSC des fibres de polypropylène.

Tableau II.3 – Températures caractéristiques relevées après analyse par DSC des fibres PP.

| Température de fusion T_f | Température de début de cristallisation $T_{C,onset}$ | Température de cristallisation T_C |
|-----------------------------------|---|--------------------------------------|
| 157 °C - 168 °C (1ère chauffe) | 131 °C | 128 °C |
| 164 °C (2ème chauffe) | | |

Stabilité thermique des fibres de PP

Afin d'évaluer le pourcentage d'ensimage présent sur la fibre de PP et afin de déterminer la stabilité thermique intrinsèque des fibres, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée. Ainsi, une rampe de température de 20 °C/min est appliquée jusqu'à atteindre 700 °C, sous atmosphère oxydante. Le thermogramme obtenu est reporté en figure II.15.

Une élévation suivie d'une diminution de la masse de l'échantillon est relevée avant 150 °C, correspondant d'abord à une forme de poussée d'Archimède due au flux d'air et à la faible densité de l'échantillon (amas fibreux), puis à la dégradation de l'ensimage en surface des fibres. La différence de masse entre le début de l'expérience et la fin de cet évènement est estimée à **1,22 %**, ce qui représente le **taux d'ensimage présent en surface des fibres**.

Les fibres de polypropylène ne se dégradent ensuite pas avant d'atteindre plus de 400 °C.

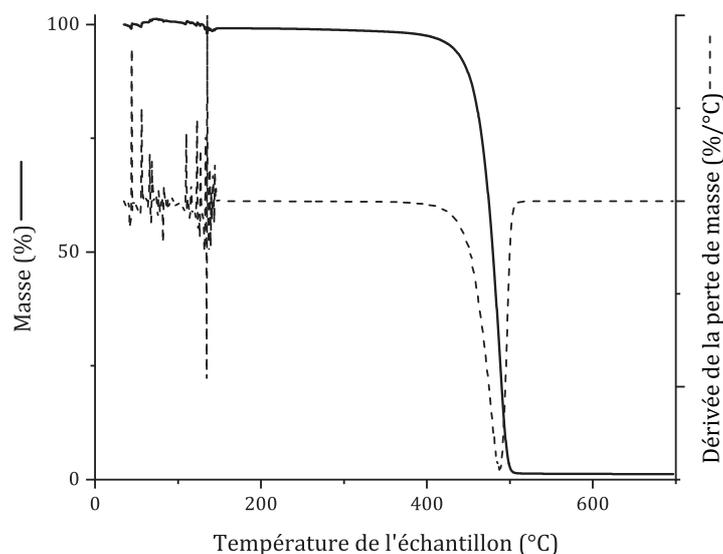


Figure II.15 – Thermogramme ATG des fibres de polypropylène ensimées.

Extraction et analyse de l'ensimage par spectroscopie infrarouge

Extraction de l'ensimage par Soxhlet Il est intéressant d'analyser la nature de l'ensimage présent en surface des fibres afin de faire le lien entre celui-ci et les propriétés de surface des fibres lors de l'élaboration du composite, en termes d'énergie de surface et d'interactions possibles avec la matrice notamment. Pour cela, une extraction Soxhlet est réalisée afin de récupérer l'ensimage présent sur les fibres de polypropylène : 48 heures dans de l'acétone portée à reflux (figure II.16). L'acétone est ensuite évaporée afin de récupérer uniquement l'ensimage, et les fibres lavées sont également séchées et récupérées afin de comparer l'adhésion de celles-ci avec la matrice par rapport aux fibres ensimées. Le taux d'ensimage récupéré par cette technique est d'environ 0.9 %.

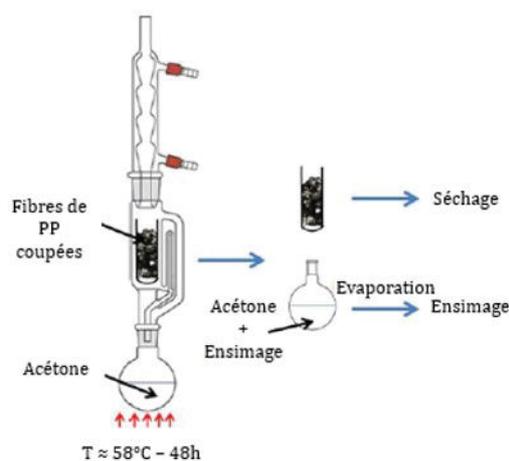


Figure II.16 – Représentation schématique de l'extraction Soxhlet permettant la récupération de l'ensimage présent en surface des fibres de polypropylène.

Analyse infrarouge de l'ensimage extrait Une fois l'ensimage récupéré, celui-ci est analysé par spectroscopie infrarouge. Il est également comparé à l'ensimage original avant dépôt, fourni par le fabricant de fibres, qui présente cet *ensimage textile* comme étant une combinaison d'huiles minérales et d'esters, de polyglycols et d'agents antistatiques. Les spectres IR obtenus sont reportés en figure II.17.

Le lavage des fibres semble s'être bien déroulé étant donnée la superposition des deux signatures IR obtenues : aucune dégradation n'est visible sur le signal obtenu. De plus cette superposition permet de confirmer le dépôt d'un ensimage textile qui ne s'adsorbe pas sur la surface des fibres, puisqu'il n'y a aucun groupe fonctionnel en surface des fibres de polypropylène capable de réagir. Ainsi il est possible de déterminer la présence de certains groupes fonctionnels contenus dans l'ensimage, correspondant aux informations fournies par le fabricant :

- un pic large vers 3500 cm^{-1} et correspondant à des fonctions de type hydroxyle ($-OH$) peut être associé à la présence de glycols (tels que le glycérol) dans l'ensimage,
- un pic vers 3000 cm^{-1} et correspondant à des liaisons N-H peut être associé à un sel d'ammonium, un agent antistatique,
- une bande d'intensité importante vers 1100 cm^{-1} et correspondant à des liaisons siloxane ($Si-O$) peut être associée à la présence d'huile minérale (type PDMS - polydiméthyle siloxane) dans l'ensimage.

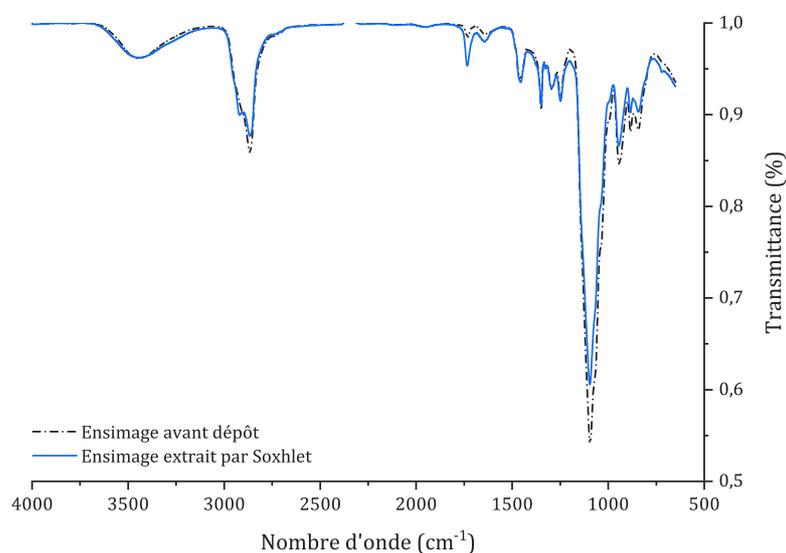


Figure II.17 – Spectre infrarouge de l'ensimage en surface des fibres de polypropylène extrait par lavage au Soxhlet, comparé à l'ensimage original déposé.

Observation par microscopie électronique à balayage

Les fibres de polypropylène ensimées (figure II.18a) et lavées (figure II.18b) sont également observées par microscopie électronique à balayage, afin de se rendre compte de l'état de surface de

celles-ci. L'ensimage présent en surface des fibres est facilement observable puisqu'il se présente sous forme de dépôts hétérogènes, alors que la surface des fibres lavées se montre plus "propre" mais laisse aussi apparaître beaucoup plus la rugosité de la fibre de polypropylène hautement étiré.

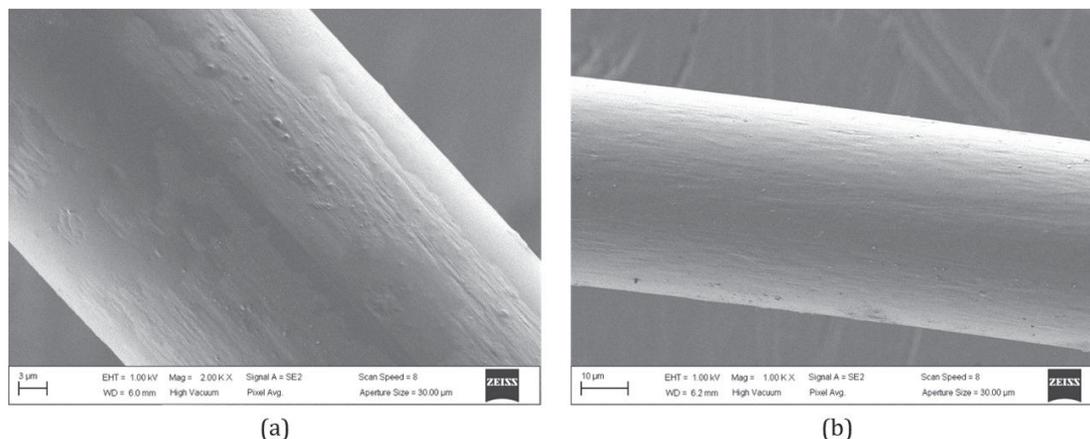


Figure II.18 – Clichés de microscopie électronique à balayage de monofilaments de fibre de renfort PP : fibre ensimée (a) et fibre lavée par Soxhlet (b).

Intéressons nous maintenant à la quantification de cette rugosité en analysant les fibres par profilométrie optique.

Topologie de surface par profilométrie optique Les fibres de polypropylène ensimées et lavées sont donc analysées par profilométrie optique afin d'observer leur topologie. Le dépôt d'ensimage apparaît alors de manière plus évidente que par microscopie électronique à balayage (figure II.19a), et la rugosité de la fibre lavée également (figure II.19b). Les valeurs de rugosité (hauteur moyenne quadratique) sont reportées dans le tableau II.4.

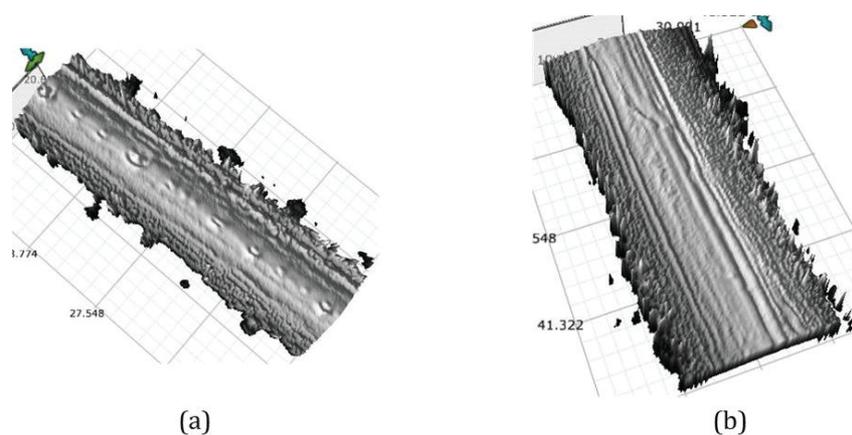


Figure II.19 – Topologie de surface mesurée par profilométrie optique : fibre ensimée (a) et fibre lavée par Soxhlet (b).

Tableau II.4 – Valeurs de hauteurs moyennes quadratiques des fibres de polypropylène ensimées et lavées mesurées par profilométrie optique.

| | Fibre de PP ensimée | Fibre de PP lavée |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| Hauteur moyenne quadratique S_q | 0.215 μm | 0.438 μm |

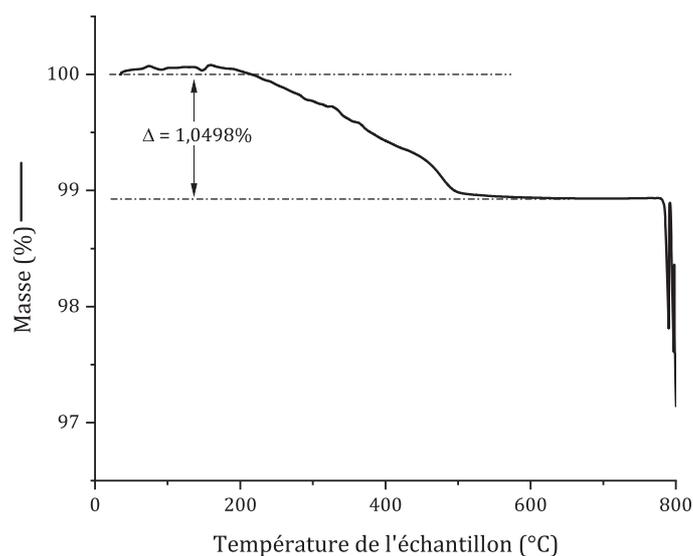
On constate qu'après lavage, la fibre est devenue plus rugueuse. Il sera intéressant d'observer un potentiel effet d'ancrage mécanique sur l'adhésion interfaciale, qui peut découler de la rugosité de surface de la fibre lavée.

2.2.2 Fibres de verre

De la même manière que pour les fibres de polypropylène, les fibres de verre sont analysées avec la même méthodologie afin de se munir de tous les paramètres pouvant influencer l'adhésion interfaciale, et comparer leur effet en fonction du système étudié.

Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique est réalisée sur les fibres de verre afin de déterminer la quantité d'ensimage déposée en surface. Le thermogramme est reporté en figure II.20. Cette fois-ci l'objectif visé est uniquement la quantification de l'ensimage présent en surface des fibres.

**Figure II.20** – Thermogramme des fibres de verre ensimées, quantifiant l'ensimage déposé.

Comme pour les fibres de polypropylène, un effet de poussée d'Archimède est observé au début de la mesure thermogravimétrique, à cause de la faible densité des fibres par rapport au flux d'air circulant dans le four.

La perte de masse due à la dégradation de l'ensimage en surface des fibres de verre est estimée à **1,05 %**. Cette valeur ne sera pas identique à celle évaluée suite à l'extraction Soxhlet, puisque cette extraction ne pourra donner accès qu'à la partie non greffée sur la surface de la fibre de verre.

Extraction et analyse de l'ensimage par spectroscopie infrarouge

Extraction de l'ensimage par Soxhlet Les fibres de verre sont à leur tour soumises à une extraction Soxhlet, afin d'en laver et récupérer l'ensimage et d'en analyser la nature, puisqu'il est décrit par le fournisseur comme étant "compatibilisant pour une matrice de type polypropylène".

Le solvant choisi pour cette opération est le chloroforme (CHCl_3), qui est porté à reflux pendant 48 heures dans le montage Soxhlet (figure II.21).

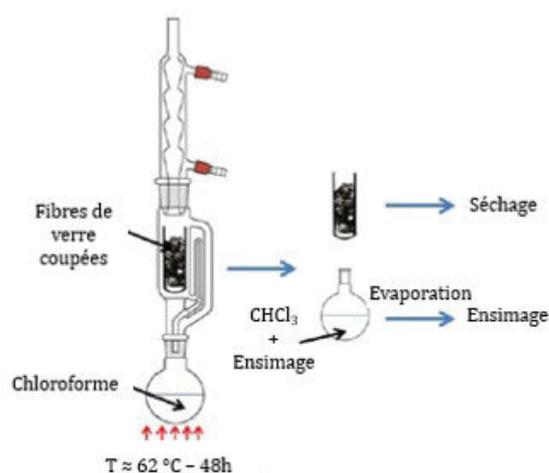


Figure II.21 – Représentation schématique de l'extraction Soxhlet permettant la récupération de l'ensimage présent en surface des fibres de verre.

Les fibres lavées sont ensuite séchées et pesées afin de déterminer le taux d'ensimage extrait par lavage. Le taux d'ensimage récupéré ainsi est d'environ **0,6 %**.

Analyse infrarouge de l'ensimage extrait L'ensimage extrait est de nouveau analysé par spectroscopie infrarouge (figure II.22). Celui-ci présente une certaine ressemblance avec celui de l'ensimage extrait sur les fibres de polypropylène (page 82) : la bande large vers 3500 cm^{-1} correspondant au glycérol, la bande vers 3000 cm^{-1} correspondant au sel d'ammonium, ainsi que la bande vers 1100 cm^{-1} associée à des chaînes PDMS. Il est possible que seule la partie *ensimage textile* ait été extraite par lavage Soxhlet, puisque cette méthode ne permet pas d'accéder à l'ensimage lié de manière covalente à la fibre de verre.

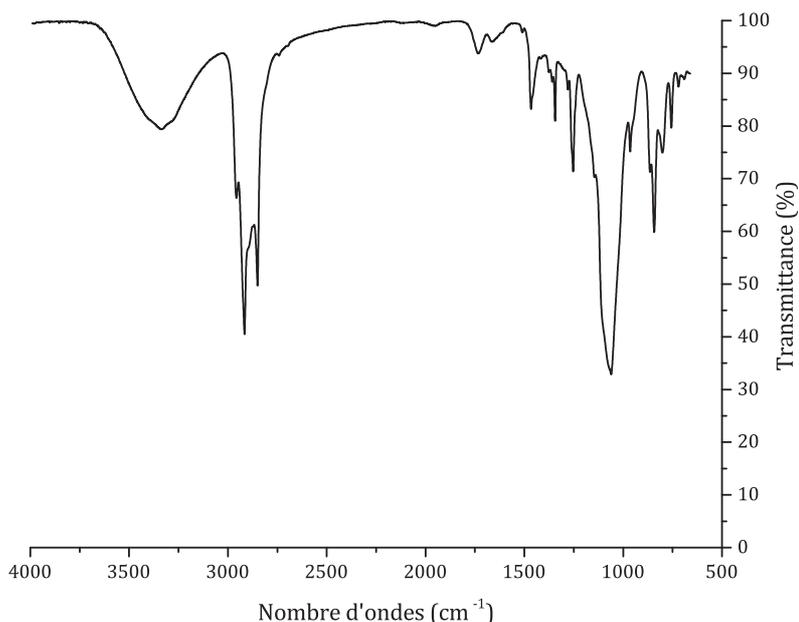


Figure II.22 – Spectre infrarouge de l’ensimage en surface des fibres de verre extrait par lavage au Soxhlet.

Observation par microscopie électronique à balayage

Les fibres de verre ensimées, lavées et pyrolysées sont observées par microscopie électronique afin d’observer leur état de surface (figure II.23). Ces images pourront ensuite être mises en lien avec l’analyse de topologie par profilométrie optique.

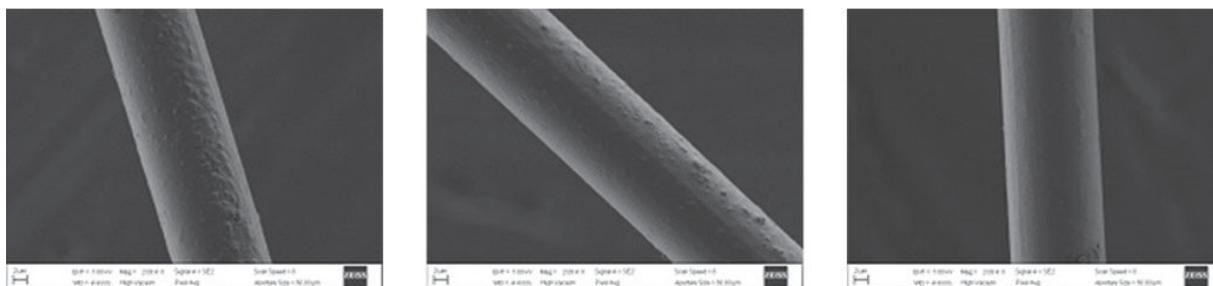


Figure II.23 – Clichés MEB des fibres de verre (de gauche à droite) : ensimée, lavée par Soxhlet, et pyrolysée.

Il semble que le désensimage croissant des fibres de verre entraîne un état de surface de ces dernières de plus en plus "propre" : la surface des fibres semble de moins en moins revêtue par un dépôt, ce qui coïncide avec ce qui peut être attendu en leur faisant subir lavage et pyrolyse.

Topologie de surface par profilométrie optique En lien avec les observations des fibres de verre par microscopie électronique à balayage, celles-ci sont analysées par profilométrie optique. Les profils de surface sont reportés en figure II.24, et les rugosités moyennes quadratiques mesurées dans le tableau II.5.

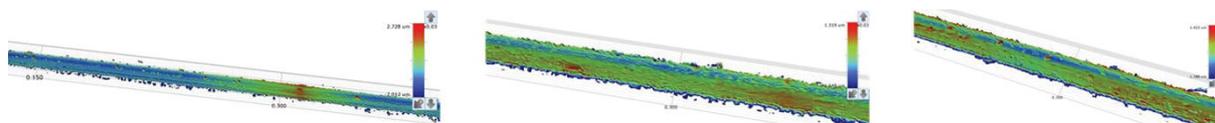


Figure II.24 – Topologie de surface de fibres de verre mesurée par profilométrie optique (de gauche à droite) : ensimée, lavée par Soxhlet, et pyrolysée.

Les valeurs de hauteurs moyennes quadratiques des fibres de verre ensimées, lavées et pyrolysées confirment la tendance observée par microscopie électronique à balayage : une diminution de la rugosité de surface avec le désensimage croissant des fibres.

Tableau II.5 – Valeurs de rugosités moyennes quadratiques des fibres de verre ensimées, lavées et pyrolysées mesurées par profilométrie optique.

| | Fibre de verre ensimée | Fibre de verre lavée | Fibre de verre pyrolysée |
|-----------------------------------|------------------------|----------------------|--------------------------|
| Hauteur moyenne quadratique S_q | 0.349 μm | 0.208 μm | 0.156 μm |

Partie 3

Phénomènes à l'origine de la création de l'interface

Dans cette partie, on s'intéressera aux phénomènes qui entrent en jeu lors de la création de l'interface, afin de déterminer s'il existe une corrélation entre ces phénomènes et la qualité mécanique de l'interface obtenue. Pour cela, le mouillage des fibres par la matrice polypropylène à l'état fondu, l'interdiffusion des chaînes, et la cristallisation de la matrice en présence de fibres sont autant de phénomènes physiques à étudier, en lien avec les températures et temps du procédé relevés. Dans la mesure du possible, un système modèle PP/fibre de verre sera pris pour comparaison.

3.1 Mouillage des fibres de PP par la matrice PP à l'état fondu et travail d'adhésion

La mise en contact de la matrice à l'état fondu avec les fibres de renfort nécessite avant tout un bon mouillage afin d'assurer une bonne adhésion. L'évaluation de l'énergie interfaciale permet d'évaluer le mouillage de la fibre par la matrice¹¹⁶ à partir de la **méthode de la goutte posée**. Enfin le **travail d'adhésion** peut être évalué et renseigne sur l'énergie nécessaire à la séparation des deux phases présentes, ce qui permet d'avoir une première idée quant à la qualité de l'interface obtenue.

3.1.1 Généralités sur la mouillabilité

L'équilibre solide/liquide/vapeur est conventionnellement schématisé par une goutte de liquide déposée sur une surface solide, et formant un angle de contact θ_e (figure II.25). L'étalement de cette goutte, soit l'augmentation d'une unité de surface de l'interface solide/liquide, à volume, température et potentiel chimique constants, se traduit par l'**énergie interfaciale** γ_{SL} . On parle également d'énergie libre de surface d'un solide, notée γ_S , qui correspond à la moitié de l'énergie nécessaire par unité d'air pour cliver le-dit solide. Dans le cas d'un liquide, on appelle cela la tension superficielle.

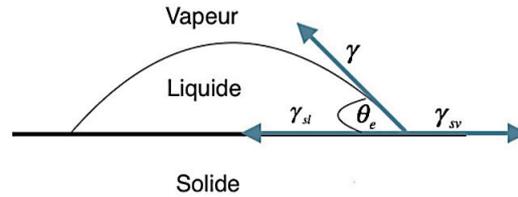


Figure II.25 – Représentation schématique de l'équilibre solide/liquide/vapeur entre les énergies de surface.

L'énergie de surface d'un solide ou d'un liquide peut être considérée comme égale à plusieurs termes traduisant les interactions que peut avoir le matériau avec son milieu. Elle peut se décomposer en deux parties : **interactions dispersives ou non dispersives** (équation 1).

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^{ND} \quad (1)$$

La composante dispersive décrit les interactions de Van der Waals, désignées sous le nom de forces de dispersion de London¹¹⁷. La composante non dispersive regroupe les interactions de type liaisons hydrogène et les interactions dipolaires, comprenant les effets d'induction de Debye^a et d'orientation de Keesom^b (équation 2).

$$\gamma_S^{ND} = \gamma_S^H + \gamma_S^p \quad (2)$$

Ce qui nous intéresse à travers le mouillage est le **travail d'adhésion entre fibre et matrice**. Celui-ci traduit l'énergie nécessaire à la séparation des deux phases présentes. Il peut être décrit comme étant la somme des énergies d'adhésion réversibles correspondant aux interactions dispersive W^D , polaire W^P (dipole-dipole), et acido-basique W^{ab} entre les deux matériaux. Dans le cas de composites à matrice polyoléfine (et d'autant plus pour les composites auto-renforcés), la **composante acido-basique** pourra être **négligée**, étant donnée l'absence d'interactions acido-basiques¹²⁰. Ainsi, le travail d'adhésion résultera finalement en la **somme des moyennes géométriques des composantes dispersives et polaires** des énergies de surface des fibres et de la matrice^{121,122} :

$$W = 2(\gamma_{fibre}^D \gamma_{matrice}^D)^{1/2} + 2(\gamma_{fibre}^P \gamma_{matrice}^P)^{1/2} \quad (3)$$

3.1.2 Évaluation du mouillage des fibres par la matrice à l'état fondu

La mesure d'énergie interfaciale en contact direct fibre/matrice à l'état fondu étant compliquée à mettre en œuvre pour cause de viscosité et de procédé en température, il est nécessaire de réaliser des **mesures indirectes** via la détermination séparée des énergies de surface des fibres, puis de la matrice à l'état fondu.

a. Les effets d'induction de Debye représentent la déformation du nuage électronique d'une molécule non polaire par le moment dipolaire permanent d'une molécule polaire¹¹⁸.

b. Les effets d'orientation de Keesom consistent dans les forces présentes entre des molécules polaires ayant un moment dipolaire permanent¹¹⁹.

Détermination de l'énergie de surface des fibres

Le principe classique de mesure d'énergie de surface par goniométrie (mesure d'angle de contact d'une goutte déposée sur une surface plane) n'étant pas réalisable sur des fibres cylindriques de faible diamètre, l'énergie de surface des fibres est déterminée grâce à la **méthode de Wilhelmy** qui consiste à immerger un monofilament dans un liquide et à mesurer la force que subit la fibre due au mouillage, à l'aide d'une électromicrobalance. Deux angles de contact sont ainsi obtenus : le premier à l'avancée lorsque la fibre est immergée dans le liquide, et le second au retrait, quand la fibre émerge du liquide^{123,124}.

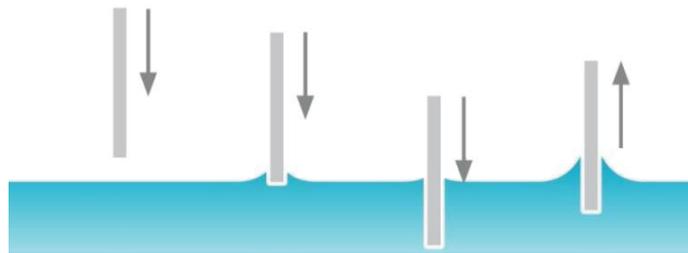


Figure II.26 – Schéma de la méthode de Wilhelmy.

Les valeurs d'angles à l'avancée et au retrait montrent souvent un écart qui peut s'expliquer par l'hétérogénéité de surface des fibres : présence d'ensimage, topographie de surface, ect...^{124,125}. L'angle de contact à l'avancée seul est retenu, celui au retrait étant souvent moins reproductible à cause d'interactions entre le liquide et la fibre (sorption, gonflement de la fibre ou de l'ensimage, ...), même si la différence des deux, correspondant à la mesure de l'hystérésis, est riche d'informations.

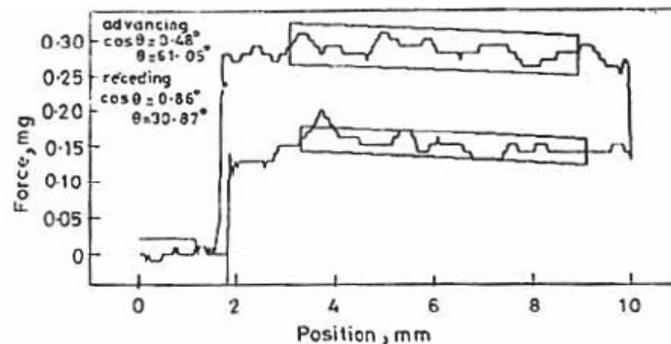


Figure II.27 – Mesure d'angles à l'avancée et au retrait lors de l'immersion d'une fibre de verre ensimée dans de l'éthylène glycol¹²⁴.

Lorsqu'un objet est plongé dans un liquide, **la tension de surface se manifeste par un ménisque se formant le long de son périmètre**. Un bilan des forces verticales montre que le poids du ménisque supporté par l'objet plongé est égal à la force fournie par la surface, qui revient à la composante verticale de la tension de surface $\gamma \cos \theta$ avec θ l'angle de contact entre le liquide et l'objet plongé, multipliée par le périmètre P de l'objet :

$$\gamma = \frac{F}{P \cos \theta} \quad (4)$$

avec :

γ la tension superficielle en mN/m

F la force à laquelle l'objet est soumis

P le périmètre mouillé de la lame

θ l'angle de contact entre l'objet et le liquide

La mesure du poids du ménisque permet donc d'accéder à la tension de surface. Une fois les angles de contact sur les fibres mesurés (tableau II.6), c'est la **théorie d'Owens et Wendt** qui permet de remonter à leur énergie de surface, par la détermination des composantes dispersives et non dispersives^{122,123}.

Tableau II.6 – Valeurs d'angles de contact mesurés avec trois solvants différents pour des fibres de PP ensimées, et lavées de leur ensimage.

| | Angle de contact à l'avancée | | |
|----------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|
| | Eau | Ethylène glycol | Diiodométhane |
| Fibre PP ensimée | $81^\circ \pm 2^\circ$ | $61^\circ \pm 2^\circ$ | $53^\circ \pm 2^\circ$ |
| Fibre PP lavée par Soxhlet | $100^\circ \pm 2^\circ$ | $74^\circ \pm 1^\circ$ | $64^\circ \pm 1^\circ$ |

Théorie d'Owens-Wendt La théorie d'Owens-Wendt permet de déterminer les énergies de surface en les décomposant en deux composantes : dispersive et non dispersive. La composante dispersive prend ici en compte théoriquement les interactions de London, et la composante non-dispersive prend elle en compte les interactions dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit et liaisons hydrogène.

Cette théorie résulte de la combinaison de l'équation de Good, qui relie la tension interfaciale aux composantes dispersive et non dispersive de l'énergie de surface, et de l'équation de Young, qui relie l'angle de contact aux énergies de surface du solide et du liquide ainsi qu'à la tension interfaciale (équation 10). Ainsi, une équation de type $y = ax + b$ est obtenue :

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2(\gamma_L^D)^{1/2}} = (\gamma_S^{ND})^{1/2} \frac{(\gamma_L^{ND})^{1/2}}{(\gamma_L^D)^{1/2}} + (\gamma_S^D)^{1/2} \quad (5)$$

Dans laquelle :

$$y = \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2(\gamma_L^D)^{1/2}} \quad (6)$$

$$a = (\gamma_S^{ND})^{1/2} \quad (7)$$

$$x = \frac{(\gamma_L^{ND})^{1/2}}{(\gamma_L^D)^{1/2}} \quad (8)$$

$$b = (\gamma_S^D)^{1/2} \quad (9)$$

avec γ_L la tension superficielle du liquide (en mN/m), γ_S l'énergie de surface de la fibre (en mN/m), θ l'angle de contact mesuré (en °), γ_L^D et γ_L^{ND} les composantes dispersive et non-dispersive de la tension superficielle du liquide (en mN/m), et γ_S^D et γ_S^{ND} les composantes dispersive et non dispersive de l'énergie de surface de la fibre (en mN/m également).

À partir de là, l'utilisation de deux ou trois solvants dont les composantes dispersive et non dispersive de leur tension superficielle sont connues permet de remonter à la composante non dispersive γ_S^{ND} de l'énergie de surface de la fibre en mesurant la pente de la droite (a), et à la composante dispersive γ_S^D en mesurant l'ordonnée à l'origine (b).

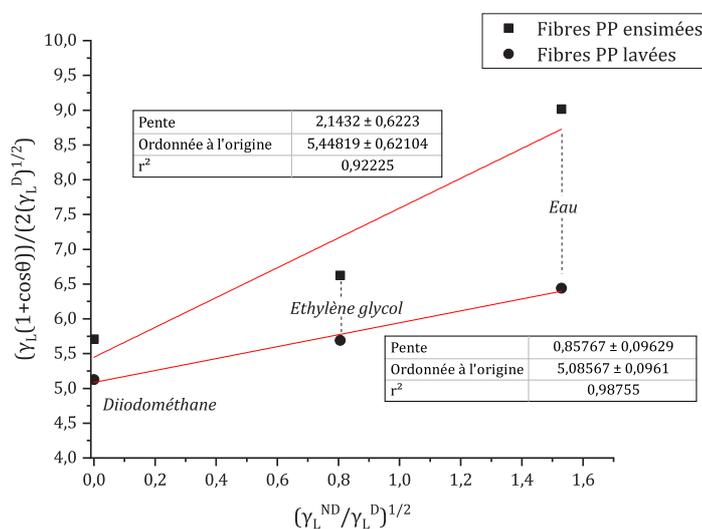


Figure II.28 – Représentation graphique de la théorie d'Owens-Wendt appliquée à la détermination des composantes dispersive et non dispersive de l'énergie de surface, en utilisant trois solvants.

Le lavage des fibres par Soxhlet (*acétone à 60°C pendant 48 heures*) semble diminuer l'énergie de surface des fibres PP. L'ensimage déposé sur celles-ci étant constitué de combinaisons d'huiles minérales et d'ester, de polyglycols et d'agents antistatiques, il est cohérent d'anticiper qu'il puisse notamment apporter une contribution à la composante polaire de la surface des fibres.

Tableau II.7 – Valeurs d'énergies de surface calculées pour des fibres de PP ensimées, et lavées de leur ensimage.

| | Energies de surface | | |
|----------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| | γ_s (mN/m) | γ_s^D (mN/m) | γ_s^{ND} (mN/m) |
| Fibre PP ensimée | 34,3 ± 3,1 | 29,7 ± 4,0 | 4,6 ± 1,2 |
| Fibre PP lavée par Soxhlet | 26,6 ± 0,7 | 25,9 ± 1,0 | 0,7 ± 0,4 |

Mesures de tension de surface de polymères à l'état fondu

La méthode de la goutte pendante est souvent la méthode utilisée pour mesurer la tension de surface de polymères à l'état fondu¹²⁶⁻¹²⁸. Le polymère est extrudé sous forme de tube laissé à refroidir à température ambiante, puis est placé à l'extrémité d'un capillaire chauffé, faisant fondre le polymère jusqu'à ce qu'il forme une goutte à l'extrémité du capillaire. Le profil de la goutte étant imposé par la combinaison de la tension de surface et des forces de gravitation auxquelles elle est soumise, la tension de surface peut être déterminée mathématiquement par la mesure des dimensions de la goutte.

La technique de la goutte posée à chaud est également envisageable, sous réserve de pouvoir déposer une goutte de polymère à l'état fondu sur un substrat de tension de surface connue, de la même manière que pour les liquides. La mesure de l'angle de contact entre la goutte de polymère et le substrat dont les caractéristiques sont connues permet de remonter à la valeur de tension de surface du polymère.

Enfin, la méthode de Wilhelmy serait également à considérer, dans la mesure où le polymère doit être maintenu à l'état fondu de manière homogène dans un contenant de taille convenable pour venir immerger un objet de caractéristiques tensiométriques connues, tout en limitant la dégradation du polymère.

Dans cette étude, c'est la technique de la goutte posée qui est choisie afin de déterminer l'énergie de surface de la matrice à l'état fondu. La difficulté résidera dans la détermination de l'équilibre de la goutte.

Mesures L'évolution de l'angle de contact formé entre le polypropylène à l'état fondu et les différents substrats est représentée en figure II.29.

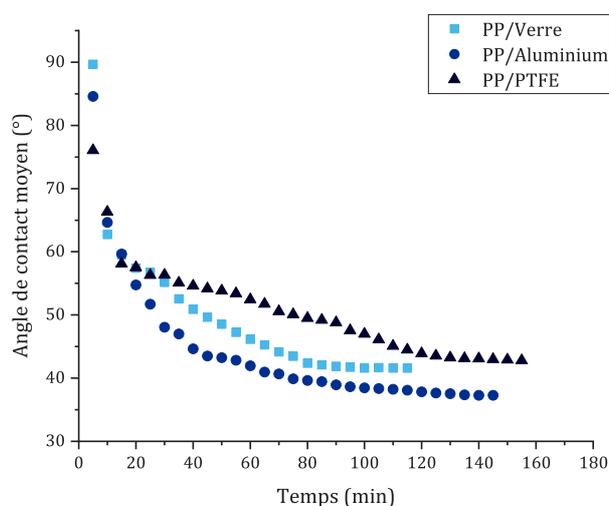


Figure II.29 – Evolution de l'angle de contact mesuré pour des gouttes de PP à l'état fondu sur trois substrats différents.

On relève une stabilisation des différents angles mesurés tels que :

| Combinaison polymère/substrat | Angle de contact mesuré |
|-------------------------------|----------------------------|
| PP à l'état fondu / verre | $41.6^\circ \pm 0.7^\circ$ |
| PP à l'état fondu / aluminium | $37.3^\circ \pm 0.6^\circ$ |
| PP à l'état fondu / PTFE | $42.8^\circ \pm 0.7^\circ$ |

Calcul A partir des mesures précédentes réalisées sur plusieurs substrats aux composantes dispersives et non dispersives différentes, il est possible de remonter à l'énergie de surface du polymère à l'état fondu.

Le modèle d'Young décrit la forme de la goutte¹²⁹ : l'angle de contact entre le solide et le liquide est fonction des énergies de surface et de l'énergie interfaciale (équation 10).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (10)$$

avec :

γ_{SV} l'énergie libre de surface du solide en présence de vapeur,

γ_{LV} l'énergie libre de surface du liquide en présence de vapeur,

θ l'angle de contact entre le liquide et le solide.

L'équation 5 peut se transformer en l'équation 11 permettant de nouveau l'obtention d'une équation de type $y = ax + b$, en considérant le polymère à l'état fondu comme le liquide :

$$\frac{1 + \cos(\theta)}{2(\gamma_S^D)^{1/2}} = \frac{1}{\gamma_L} (\gamma_L^{ND})^{1/2} \frac{(\gamma_S^{ND})^{1/2}}{(\gamma_S^D)^{1/2}} + \frac{1}{\gamma_L} (\gamma_L^D)^{1/2} \quad (11)$$

dans laquelle :

$$Y = \frac{1 + \cos(\theta)}{2(\gamma_S^D)^{1/2}} \quad (12)$$

$$A = \frac{1}{\gamma_L} (\gamma_L^{ND})^{1/2} \quad (13)$$

$$X = \frac{(\gamma_S^{ND})^{1/2}}{(\gamma_S^D)^{1/2}} \quad (14)$$

$$B = \frac{1}{\gamma_L} (\gamma_L^D)^{1/2} \quad (15)$$

Il s'agit alors de déterminer les valeurs de γ_L^D et γ_L^{ND} . Après manipulation des équations, il vient :

$$\gamma_L^D = \left(\frac{B}{A^2 + B^2} \right)^2 \quad (16)$$

Une fois la valeur de γ_L^D connue, il suffit de la remplacer dans B afin de déterminer la valeur de γ_L^{ND} , tel que :

$$\gamma_L^{ND} = \frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{B} - \gamma_L^D \quad (17)$$

La valeur de l'énergie de surface du polymère à l'état fondu est donc finalement obtenue (tableau II.8).

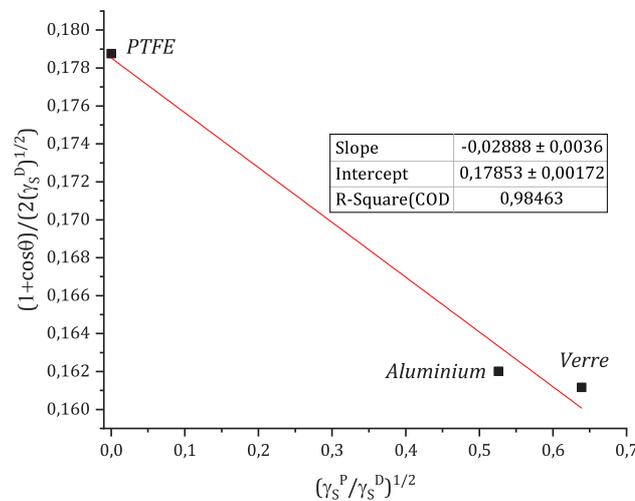


Figure II.30 – Représentation graphique de la théorie d'Owens-Wendt appliquée à la détermination des composantes dispersive et non dispersive de l'énergie de surface de la matrice à l'état fondu, en utilisant trois substrats.

Tableau II.8 – Valeurs d'énergie de surface, de composantes dispersive et non dispersive de la matrice polypropylène à l'état fondu à 155 °C.

| | γ (mN/m) | γ^D (mN/m) | γ^{ND} (mN/m) |
|-------------------------------------|-----------------|-------------------|----------------------|
| Matrice à l'état fondu (T = 155 °C) | 30.6 ± 1.3 | 29.8 ± 1.6 | 0.8 ± 0.3 |

3.1.3 Évaluation du travail d'adhésion thermodynamique du système PP/PP

Le mouillage des fibres de PP par la matrice PP à l'état fondu peut être évalué via le travail d'adhésion du système qui, pour rappel, permet de quantifier l'énergie théorique nécessaire pour séparer les deux phases du système en présence, grâce à la formule suivante :

$$W = 2(\gamma_{fibre}^D \gamma_{matrice}^D)^{1/2} + 2(\gamma_{fibre}^{ND} \gamma_{matrice}^{ND})^{1/2} \quad (18)$$

Il est donc indispensable de mesurer les énergies dispersives et non dispersives de la matrice PP à l'état fondu, ainsi que celles des fibres PP. Pour les fibres de polypropylène, la méthode de Wilhelmy a été choisie, avec pour objectif de plonger des monofilaments de PP dans trois solvants différents, afin d'en tirer les angles de contact. Pour la matrice à l'état fondu, la méthode de la goutte posée a permis d'accéder aux angles de contact du polypropylène à l'état fondu sur trois différents substrats. Les résultats sont répertoriés dans le tableau II.9.

Tableau II.9 – Valeurs d'énergies de surface, de composantes dispersives et non dispersives de la matrice polypropylène à l'état fondu, et des fibres polypropylène ensimées, puis lavées.

| | $\gamma(mN/m)$ | $\gamma^D(mN/m)$ | $\gamma^{ND}(mN/m)$ |
|------------------------|----------------|------------------|---------------------|
| Matrice à l'état fondu | 30.6 ± 1.3 | 29.8 ± 1.6 | 0.8 ± 0.3 |
| Fibres PP ensimées | 34.3 ± 3.1 | 29.7 ± 4.0 | 4.6 ± 1.2 |
| Fibres PP lavées | 26.6 ± 0.7 | 25.9 ± 1.0 | 0.7 ± 0.4 |

D'après le critère de Zisman, un solide est mouillé par un liquide si l'énergie de surface du solide est supérieure à la tension superficielle du liquide (équation 19)¹³⁰. Si on considère les énergies de surface obtenues pour la matrice à l'état fondu, et celles obtenues pour les fibres PP ensimées et lavées, on peut conclure qu'un meilleur mouillage sera obtenu avec les fibres de PP ensimées.

$$\gamma_S \geq \gamma_L \quad (19)$$

→ Mouillage parfait ($\theta = 0$)

Ces résultats conduisent aux valeurs de travail d'adhésion thermodynamique répertoriées dans le tableau II.10. On peut dire que ces travaux d'adhésion ne sont pas si différents avant et après lavage. Cependant on peut supposer une interface de meilleure qualité car une plus forte adhésion entre les fibres de PP ensimées, malgré la nature de l'ensimage présent, puisqu'il faudrait apporter plus d'énergie au système afin d'en séparer les deux composants. L'ensimage présent étant constitué, pour rappel, de combinaisons d'huiles minérales, d'esters, de polyglycols et d'agents anti-statiques, il serait pourtant cohérent de penser que l'adhésion serait meilleure une fois cet ensimage éliminé de la surface des fibres. Toutefois, la tendance observée corrobore le critère de Zisman. L'ensimage semble ainsi remplir son rôle d'agent interfacial.

Tableau II.10 – Valeurs de travail d'adhésion calculé pour les systèmes PP/fibres PP ensimées et PP/fibres PP lavées.

| | PP/PP fibres ensimées | PP/PP fibres lavées |
|--------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Travail d'adhésion du système (mN/m) | 63 | 57 |

Comparaison avec un système modèle PP/fibre de verre

De la même manière que pour le système d'étude PP/PP, les énergies de surface, composantes dispersives et non dispersives des fibres de verre avec ou sans ensimage sont évaluées (tableau II.11), afin de déterminer les valeurs de travail d'adhésion en fonction du traitement de la fibre (tableau II.12) : ensimée, lavée, et enfin pyrolysée.

Tableau II.11 – Valeurs d'énergies de surface, de composantes dispersives et non dispersives de la matrice polypropylène à l'état fondu, et des fibres de verre ensimées, puis lavées, et enfin pyrolysées.

| | $\gamma(mN/m)$ | $\gamma^D(mN/m)$ | $\gamma^{ND}(mN/m)$ |
|----------------------------|----------------|------------------|---------------------|
| Matrice à l'état fondu | 30.6 ± 1.3 | 29.8 ± 1.6 | 0.8 ± 0.3 |
| Fibres de verre ensimées | 24.8 ± 1.9 | 21.3 ± 2.7 | 3.5 ± 1.0 |
| Fibres de verre lavées | 27.5 ± 2.0 | 22.5 ± 2.7 | 5.0 ± 0.8 |
| Fibres de verre pyrolysées | 51.6 ± 8.6 | 13.6 ± 7.6 | 38.0 ± 4.2 |

Le lavage au Soxhlet des fibres de verre ne modifie pas tant les composantes dispersive et non dispersive, car les fibres de verre sont greffées de façon covalente par un organosilane incapable d'être éliminé au lavage contrairement aux fibres de PP. Seule la pyrolyse peut éliminer l'ensimage conduisant à une surface majoritairement polaire.

Le travail d'adhésion est bien sûr diminué après élimination de l'ensimage par pyrolyse. On notera que le travail d'adhésion est identique pour les deux interfaces PP/verre ensimé et PP/verre lavé, car les interfaces sont les mêmes. Les travaux d'adhésion sont plus faibles que ceux déterminés sur les SRP. On note la limite du critère de Zisman qui prédit le mouillage le meilleur avec les fibres de verre pyrolysées alors que cette interface mène au travail d'adhésion le plus faible. Mais tout oppose ces composants, entre une matrice majoritairement dispersive et une fibre pyrolysée essentiellement polaire.

Tableau II.12 – Valeurs de travail d'adhésion calculé pour les systèmes PP/fibres verre ensimées, PP/fibres verre lavées et PP/fibres verre pyrolysées.

| | PP/verre ensimé | PP/verre lavé | PP/verre pyrolysé |
|--------------------------------------|-----------------|---------------|-------------------|
| Travail d'adhésion du système (mN/m) | 55 | 54 | 51 |

On voit que l'interface PP/PP est spontanément plus compatible, plus adhésive que l'interface PP/verre que tout oppose sans ensimage indispensable à la création de l'interface.

3.2 Temps de relaxation des chaînes polymère

Le temps d'interdiffusion des chaînes polymère à l'interface fibre matrice est évalué en se basant sur les temps de relaxation des chaînes car d'après les travaux de De Gennes¹³¹, une interface entre deux polymères est "cicatrisée" lorsque les chaînes polymère ont eu le temps d'adopter une nouvelle configuration (tube de reptation) au moins une fois. Ceci peut-être mis sous forme d'équation de la manière suivante¹³² :

$$n = \int_{t_s}^{t_f} \frac{dt}{t_R(T(t))} \quad (20)$$

avec n correspondant au nombre de fois que les chaînes polymère ont le temps d'adopter une nouvelle conformation, t_f correspondant au moment où le polymère est fondu, t_s au moment où le polymère se solidifie (cristallise), t_R le temps de relaxation considéré, et $T(t)$ la température à chaque instant t .

Expérimentalement il est possible d'accéder à ces temps de relaxation dans le domaine du fondu, puisque c'est là que les chaînes ont un maximum de mobilité. Cependant, dans les températures de procédé utilisées seule la matrice est à l'état fondu, et non les fibres, comme montré lors de l'analyse DSC des fibres PP. L'hypothèse consistera donc à considérer que les chaînes polymère à la surface des fibres ont malgré tout une certaine mobilité, étant donnée la température du milieu élevée et proche du point de fusion des fibres. Ainsi, il est possible d'extrapoler les temps de relaxation des chaînes en surface des fibres, aux températures de procédé.

Dynamique des chaînes

En milieu dilué, une chaîne macromoléculaire isolée adopte la conformation dite de pelote statistique (figure II.31a), comportant (d'après Flory en 1949) N_0 motifs monomères, de masse molaire M_0 et de longueur moyenne l_0 . La distance bout à bout R_0 (dépendant de N_0 , l_0 , du nombre de segments indéformables du motif monomère, et d'un paramètre exprimant l'effet des contraintes qui s'opposent aux rotations libres des segments les uns par rapport aux autres) et le rayon de giration R_g sont donnés par :

$$R_g^2 = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{6} \quad (21)$$

En milieu concentré ou à l'état solide, c'est à partir d'une certaine longueur de chaîne macromoléculaire, donc d'une certaine masse molaire, que les chaînes sont enchevêtrées (figure II.31b) : on parle de masse molaire critique en poids M_C , une grandeur caractéristique qui existe pour chaque polymère¹³³. Or les propriétés viscoélastiques et rhéologiques des polymères dépendent de la masse molaire en poids, M_w , et donc de M_C . Généralement, la variation de la viscosité newtonienne η_0 du polymère à l'état fondu en fonction de sa masse molaire varie proportionnellement à M_w lorsque $M_w < M_C$ et varie en $M_w^{3,4}$ quand $M_w > M_C$ ¹³⁴, comme le décrit la figure II.32.

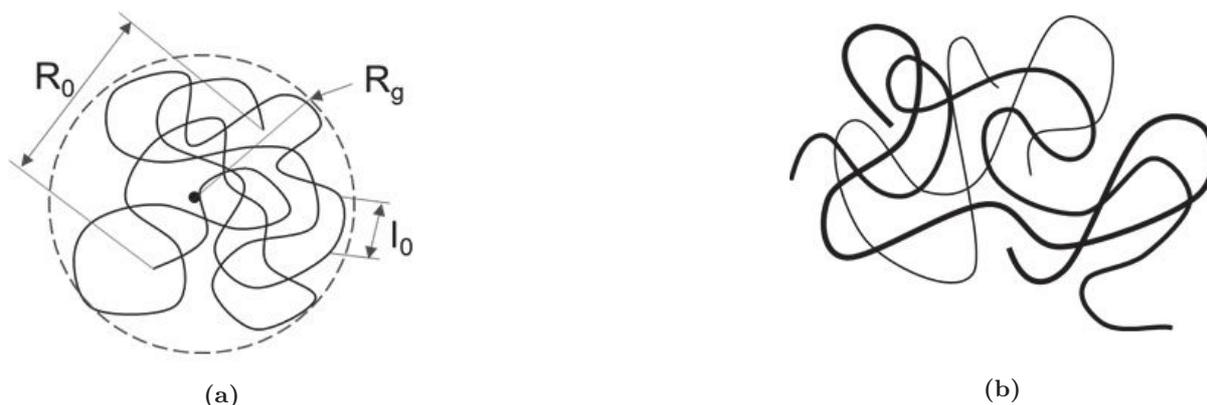


Figure II.31 – Schémas d'une chaîne macromoléculaire isolée en conformation de pelote statistique (a) et de chaînes macromoléculaires enchevêtrées (b).

Pour décrire la dynamique des chaînes à l'état fondu, il existe deux modèles principaux :

- la théorie de Rouse modélise le mouvement de chaînes courtes, dont la masse molaire est inférieure à la masse critique entre enchevêtrements M_C ¹³⁵,
- le modèle de reptation de De Gennes décrit, lui, le mouvement de chaînes enchevêtrées.⁸⁷

Quel que soit le modèle choisi, les temps de relaxation dépendent de la masse molaire M_w du polymère, paramètre essentiel influant sur la viscosité, et ceux-ci peuvent être déterminés par rhéologie^{89,136}.

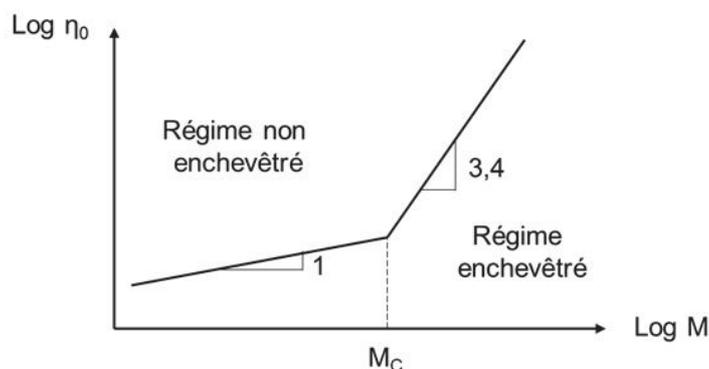


Figure II.32 – Dépendance de la viscosité newtonienne à la masse molaire.

Viscoélasticité linéaire des polymères à l'état fondu

La détermination du temps de diffusion des chaînes macromoléculaires à l'interface se fait par l'évaluation de leurs temps de relaxation. Cette étude repose sur l'hypothèse d'un comportement newtonien du polymère, qui n'est valable que pour de faibles taux de cisaillement, les polymères thermoplastiques présentant généralement un comportement rhéofluidifiant (diminution de la viscosité lors de l'augmentation du taux de cisaillement). Les taux de cisaillement que subit le matériau durant son procédé de mise en œuvre étant mal connus, les temps de relaxation peuvent être déterminés dans l'hypothèse de faibles taux de cisaillement, grâce à la théorie de la viscoélasticité linéaire des polymères.

Les propriétés viscoélastiques des polymères sont reliées au modèle de reptation¹³⁷ : une déformation macroscopique est appliquée dans une expérience de relaxation de contraintes, ce qui aboutit à une déformation à l'échelle microscopique, au niveau de chacun des tubes entourant chaque chaîne macromoléculaire. A une température donnée, le module de relaxation linéaire en fonction du temps évolue comme suit (représentation schématique en figure II.33) :

- pour des **temps de sollicitation courts**, aucun mouvement n'est possible dans le matériau, celui-ci est à l'**état vitreux**,
- en augmentant le temps de sollicitation, des mouvements locaux au niveau de quelques segments de la chaîne deviennent possibles, on parle de **zone de transition**, et les temps de relaxation correspondent au temps nécessaire pour qu'un segment de longueur donnée renouvelle entièrement sa configuration,
- en augmentant encore le temps de sollicitation (diminution de la fréquence), la taille des segments de chaînes mis en jeu lors de déplacements internes locaux augmente. Lorsque le polymère est dans son **état caoutchoutique**, le mouvement des chaînes ne se fait qu'entre deux enchevêtrements,
- enfin, pour des **temps de sollicitation très longs**, ou à **hautes températures**, ce sont les chaînes entières qui se meuvent avec un temps de relaxation long, appelé temps terminal, au bout duquel l'ensemble de la macromolécule a relaxé ses contraintes. Cela correspond à la **zone d'écoulement**.

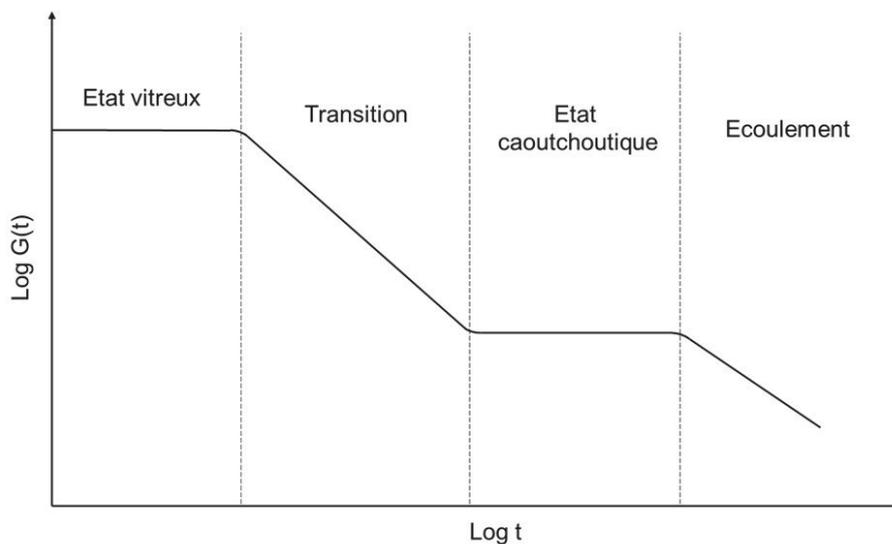


Figure II.33 – Évolution du module de relaxation avec le temps de sollicitation.

Des essais rhéologiques en régime dynamique permettent de mettre en évidence le comportement viscoélastique du polymère à l'état fondu : le module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$ peut être mesuré en fonction d'une sollicitation sinusoïdale donnée. Il peut être décomposé en deux parties, les modules de conservation et de perte, respectivement $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$, correspondant aux réponses élastique et visqueuse du matériau (figure II.34).

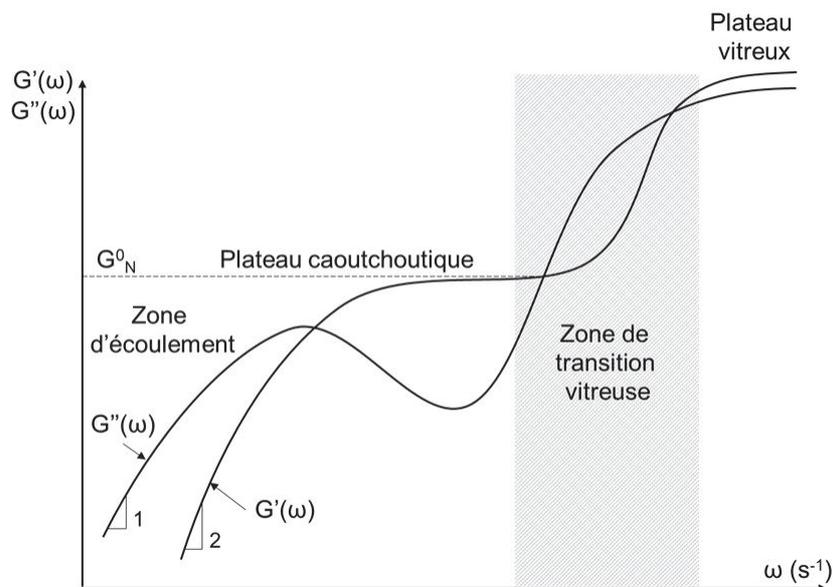


Figure II.34 – Évolution des modules $G'(t)$ et $G''(t)$ en fonction de la fréquence de sollicitation.

L'intérêt d'avoir accès à de telles courbes réside dans l'obtention de temps caractéristiques de relaxation des chaînes macromoléculaires, ce qui peut donner des indications quant à l'interdiffusion des chaînes à l'interface fibre/matrice, indications temporelles (combien de temps l'interface met à "cicatriser"), et de distance (quelle est l'épaisseur de l'interphase, ou combien de temps faudra-t-il pour avoir cette épaisseur).

Temps de relaxation

La polydispersité des masses molaires sous-entend l'existence de différents temps de relaxation caractéristiques des différentes populations de chaînes en présence.

Temps le plus court et temps le plus long Le temps moyen le plus court, appelé temps moyen en nombre, correspond aux mouvements des chaînes macromoléculaires les plus courtes, et est un temps moyen d'ordre 1 :

$$\tau_n = \frac{\sum_{p=1}^n G_p \tau_p}{G_p} \quad (22)$$

Il peut être déterminé graphiquement car ce temps correspond à l'inverse de la fréquence obtenue à l'intersection des modules G' et G'' , comme schématisé sur la figure II.35.

Le temps moyen le plus long, appelé temps moyen en poids, correspond, lui, aux mouvements des chaînes macromoléculaires les plus longues, et est un temps moyen d'ordre 2 :

$$\tau_w = \frac{\sum_{p=1}^n G_p \tau_p^2}{G_p \tau_p} \quad (23)$$

Graphiquement, ce temps correspond à l'inverse de la fréquence de l'intersection des pentes des modules G' et G'' à basse fréquence, comme schématisé sur la figure II.35.

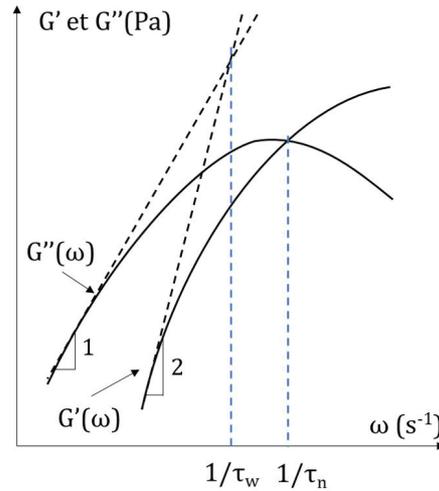


Figure II.35 – Déterminations graphiques de τ_n et τ_w .

Les temps moyens en nombre τ_n et en poids τ_w permettent de caractériser la distribution des temps de relaxation du polymère grâce à leur rapport τ_w/τ_n . Mais d'autres temps caractéristiques existent, également caractéristiques de temps longs.

Temps de Carreau Le temps de Carreau prend en compte surtout les chaînes longues et non pas le nombre de chaînes, dans un matériau de polydispersité élevée, la viscosité dépendant des masses molaires moyennes en poids M_w et non en nombre M_n . Ainsi il peut être qualifié de "temps en masse".

La viscosité η dans la zone de rhéofluidification est donnée par l'équation de Carreau-Yasuda en fonction du gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$, pour une température donnée :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{(n-1)}{a}} \quad (24)$$

avec :

$\eta_0(T)$ la viscosité newtonienne du polymère,

λ le temps caractéristique de transition entre régime newtonien et régime pseudo-plastique,

a un paramètre indiquant la courbure de cette transition, dépendant de la polydispersité,

n l'indice d'écoulement compris entre 0 et 1.

La détermination du temps de relaxation $\tau_{Carreau}$ est possible graphiquement en traçant les tangentes de la courbe $\eta^* = f(\omega)$ pour $\omega \gg 1$ et pour ω tendant vers 0 : leur point d'intersection aura pour abscisse l'inverse de $\tau_{Carreau}$ (schéma en figure II.36). La viscosité complexe en fonction de la fréquence $\eta^*(\omega)$ peut être assimilée à la viscosité en fonction du taux de cisaillement $\eta(\dot{\gamma})$ grâce au principe de Cox-Merz¹³⁸.

Temps au maximum de η'' Il est possible de déterminer la fréquence à laquelle un maximum de chaînes se déplacent, correspondant au maximum de η'' : l'inverse de cette fréquence est $\tau_{max\eta''}$, il peut être évalué par des essais de rhéologie dynamique (schéma en figure II.37).

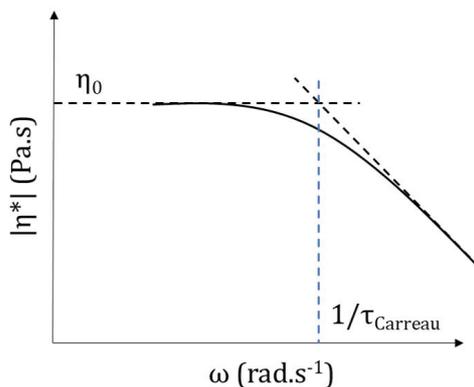


Figure II.36 – Détermination graphique du temps de relaxation de Carreau $\tau_{Carreau}$.

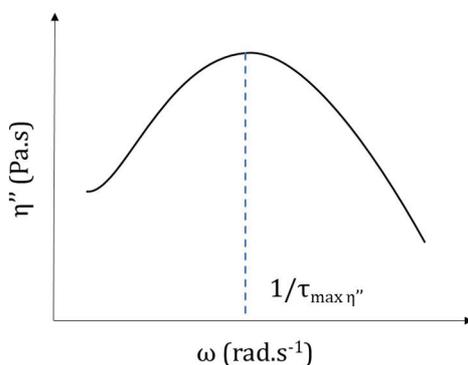


Figure II.37 – Détermination graphique du temps de relaxation au maximum de η'' $\tau_{max\eta''}$.

Extrapolation des temps de relaxation

Pour les valeurs de temps de relaxation inaccessibles expérimentalement à certaines températures, il est possible de les extrapoler en utilisant le **principe de superposition temps-température**. Deux modèles existent, en fonction du domaine de température visé, ainsi le modèle d'Arrhénius sera utilisé pour les domaines de températures au-dessus de $T_g + 50K$ (équation 25), et le modèle de Williams-Landel-Ferry sera utilisé pour les températures comprises entre $T_g - 50 K$ et $T_g + 100 K$ (équation 26).

$$\text{Modèle d'Arrhénius : } \log \tau_T = \frac{E_a(T_0)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (25)$$

$$\text{Modèle de WLF : } \log \tau_T = \frac{-C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + (T - T_0)} \quad (26)$$

Dans le cas présent, c'est le modèle d'Arrhénius qui est choisi, étant donné les conditions de températures (figure II.38). Ainsi, les différents temps de relaxation aux températures de procédé peuvent être extrapolés, aboutissant aux temps répertoriés dans le tableau II.13.

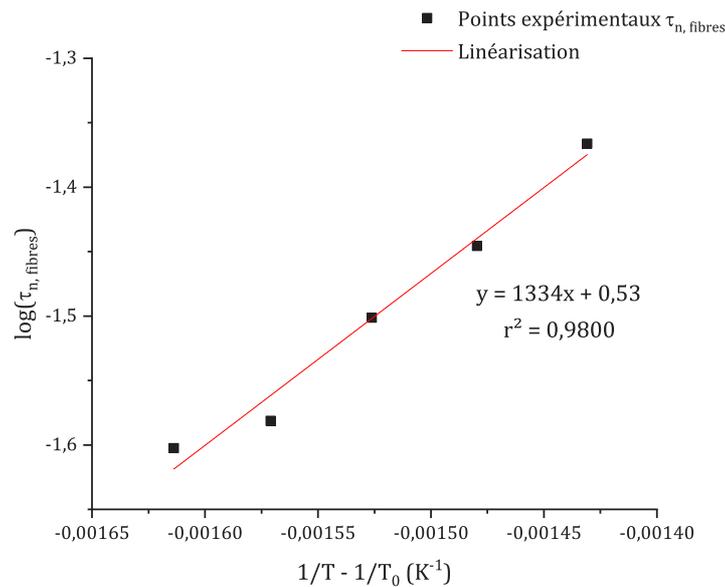


Figure II.38 – Linéarisation de temps de relaxation suivant une loi d'Arrhénius.

Tableau II.13 – Temps de relaxation extrapolés à la température *-théorique-* la plus chaude du procédé (mobilité maximale).

| $T_{\text{procédé}} = 150^{\circ}C$ | Matrice | Fibres |
|-------------------------------------|---------|--------|
| τ_n (s) | 0.026 | 0.058 |
| τ_{carreau} (s) | 0.209 | 0.513 |
| $\tau_{\text{max}\eta''}$ (s) | 0.132 | 0.520 |
| τ_w (s) | 0.144 | 1.038 |

Considérer le temps de relaxation le plus long, à savoir le temps moyen en masse des chaînes polymère des fibres, pour le calcul du nombre de fois où les chaînes ont eu le temps d'adopter une nouvelle conformation durant le procédé, permettra de considérer qu'un maximum de chaînes ont pu interdiffuser à l'interface et participer à la cicatrisation de celle-ci. Ainsi, en utilisant le suivi de température lors du procédé, et en connaissant la température de début de cristallisation, il sera possible de déterminer pendant combien de temps les chaînes ont une mobilité maximale, permettant de déterminer n , le nombre de fois que les chaînes ont le temps d'adopter une nouvelle conformation (équation 20). Intéressons nous maintenant à la cristallisation de la matrice.

3.3 Cristallisation de la matrice PP en présence de fibres PP

Il est question ici d'évaluer l'effet de la présence des fibres de polypropylène sur la cristallisation de la matrice, celle-ci entraînant une diminution drastique de la mobilité des chaînes macromoléculaires, diminuant ainsi le temps d'interdiffusion des chaînes à l'interface. Une fe-

nêtre de mobilité maximum des chaînes lors du procédé peut ainsi être établie, permettant de visualiser les effets des paramètres de température et de temps sur l'interface obtenue.

3.3.1 Effet nucléant des fibres sur la cristallisation de la matrice

L'effet nucléant des fibres sur la matrice est évalué par analyse thermique différentielle à balayage également (DSC) : les capsules contiennent quelques morceaux de fibres, en présence de matrice poudreuse, un cycle thermique de chauffe et refroidissement est appliqué, et la cinétique de la cristallisation est analysée (figure II.39).

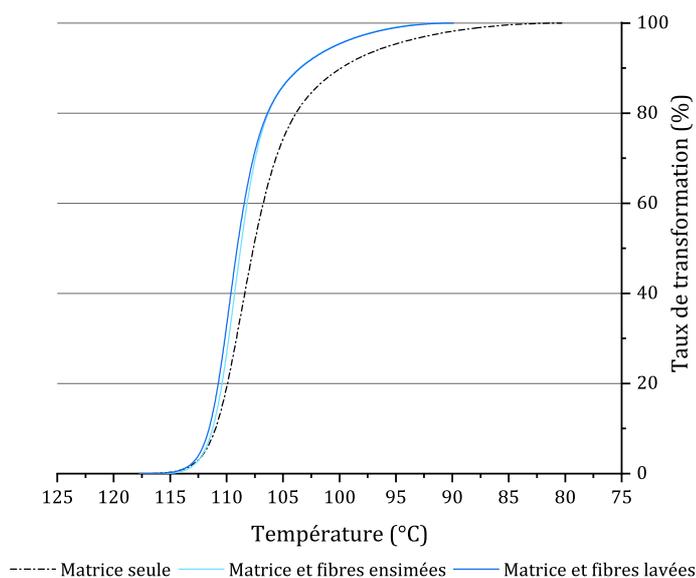


Figure II.39 – Cinétique de cristallisation de la matrice polypropylène poudreuse (copolymère) en présence ou non de fibres de polypropylène.

La présence de fibres dans la matrice à l'état fondu lors de sa cristallisation ne semble pas avoir d'impact sur la température de début de cristallisation. Les températures relevées dans le tableau II.14 montrent que si le début de la cristallisation n'est pas affectée par la présence de fibres, celle-ci se retrouve néanmoins accélérée, entraînant une fin de cristallisation à 91 °C au lieu de 80 °C sans fibres. La fenêtre de mobilité maximale des chaînes polymère se retrouve donc réduite.

Tableau II.14 – Températures du début, maximum, et fin du pic de cristallisation mesurées par DSC, pour le système SRP.

| | $T_{c,onset}$ | T_c | $T_{c,endset}$ |
|--|---------------|--------|----------------|
| Matrice seule | 113 °C | 108 °C | 80 °C |
| Matrice en présence de fibres PP | 113 °C | 109 °C | 91 °C |
| Matrice en présence de fibres PP lavées au Soxhlet | 113 °C | 109 °C | 90 °C |

La présence d'ensimage à la surface des fibres ne semble pas avoir d'impact sur le début ni sur la fin de la cristallisation de la matrice, aux vues des températures relevées. L'ensimage semble avoir seulement un effet sur le mouillage des fibres, et sur le travail d'adhésion qui s'en suit. Cette analyse permet de mieux cerner la fenêtre de mobilité maximale des chaînes polymère lors du procédé, à savoir depuis l'instant où le polymère est fondu jusqu'au début de la cristallisation, et d'estimer grâce à cela si elles peuvent suffisamment interdiffuser à l'interface et s'enchevêtrer.

3.3.2 Comparaison avec un système modèle PP/fibre de verre

Afin de pouvoir comparer avec le système modèle de l'étude, l'effet nucléant des fibres de verre sur la matrice PP copolymère est également observé par DSC (figure II.40). Comme pour le système SRP, la présence de fibres ne semble pas impacter la température de début de cristallisation, la fin de celle-ci semble même être retardée, ce qui peut-être dû à l'isolation thermique intrinsèque au verre. Aucun effet de l'ensimage sur la cristallisation de la matrice n'est observable non plus, aux vues des températures relevées (tableau II.15).

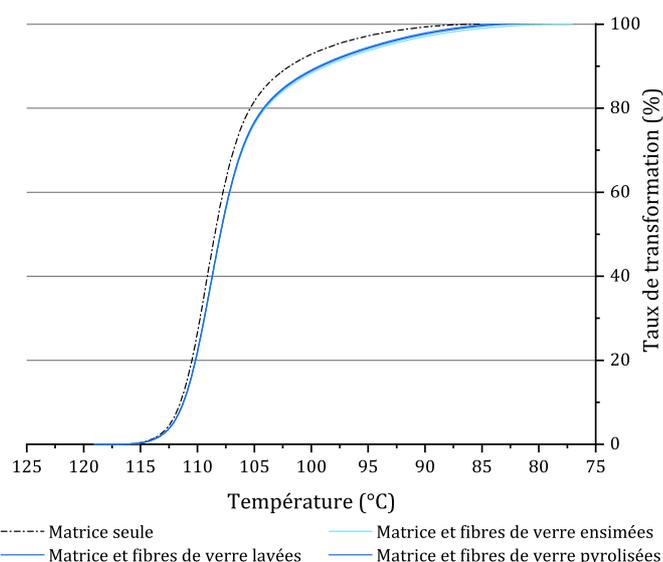


Figure II.40 – Cinétique de cristallisation du polypropylène matrice (copolymère) en présence ou non de fibres de verre.

Tableau II.15 – Températures du début, maximum, et fin de la cristallisation mesurées par DSC, pour le système modèle PP/verre.

| | $T_{c,onset}$ | T_c | $T_{c,endset}$ |
|---|---------------|--------|----------------|
| Matrice seule | 113 °C | 109 °C | 85 °C |
| Matrice en présence de fibres de verre ensimées | 112 °C | 108 °C | 78 °C |
| Matrice en présence de fibres de verre lavées par Soxhlet | 112 °C | 108 °C | 77 °C |
| Matrice en présence de fibres de verre pyrolysées | 112 °C | 108 °C | 78 °C |

3.4 Estimation du temps d'interdiffusion

Comme évoqué lors de l'étude de la relaxation des chaînes et de la cristallisation de la matrice, il est possible d'estimer la qualité de la cicatrisation polymère-polymère à travers la capacité d'interdiffusion des chaînes. Pour cela, la délimitation temporelle de ce phénomène durant le procédé est essentielle.

La première partie de ce chapitre a permis de mesurer précisément les températures mises en jeu durant le procédé d'élaboration du composite. Une mesure par calorimétrie différentielle à balayage a ensuite permis de déterminer précisément les températures de fusion et de cristallisation du matériau, afin de délimiter la période sur laquelle la mobilité des chaînes est possible (page 74). La mise en concomitance de ces deux mesures permet d'obtenir une fenêtre (temps, Température) du phénomène d'interdiffusion, comme représenté en figure II.41.

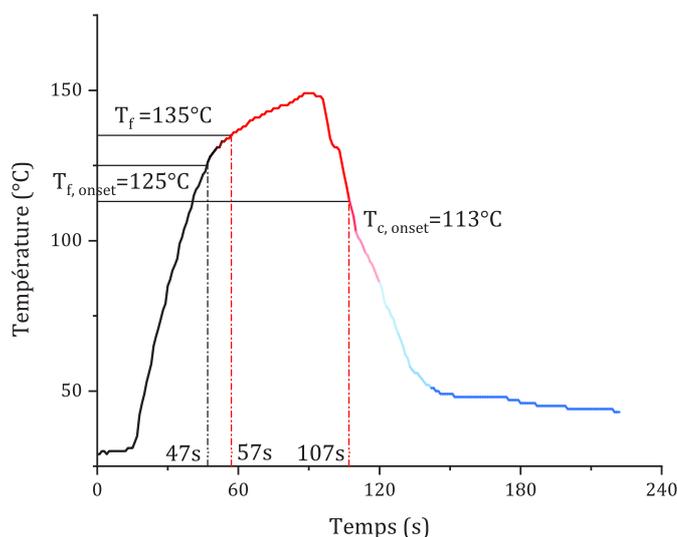


Figure II.41 – Suivi temps-température du procédé d'élaboration du composite SRP, en tenant compte des températures de fusion T_f et de cristallisation T_c de la matrice.

En prenant en compte le fait que toutes les chaînes sont mobiles lorsque T_f est atteint, et que cette mobilité diminue drastiquement dès les premiers instants de la cristallisation à $T_{C,onset}$, **une fenêtre de mobilité d'une durée de 50 secondes se profile** (de 57 à 107s).

Si on se réfère à l'équation 20 présentant une manière d'appréhender la qualité de l'interdiffusion en fonction du temps de contact des deux phases et du temps de relaxation des chaînes, l'idée est alors de créer un nouveau graphique prenant en compte l'évolution de ce temps de relaxation en fonction de la température et du temps. Pour chaque température donnée, le modèle d'Arrhénius (équation 25) permet de déterminer le temps de relaxation associé. Ainsi, pour chaque point du graphique en figure II.42, il est possible de remonter au temps de relaxation considéré, et d'obtenir une nouvelle courbe (figure II.43) qui pourra ensuite être **inversée**

afin de fitter la relation de Nicodeau (figure II.44), et dont l'aire pourra être intégrée afin d'obtenir une valeur du paramètre n .

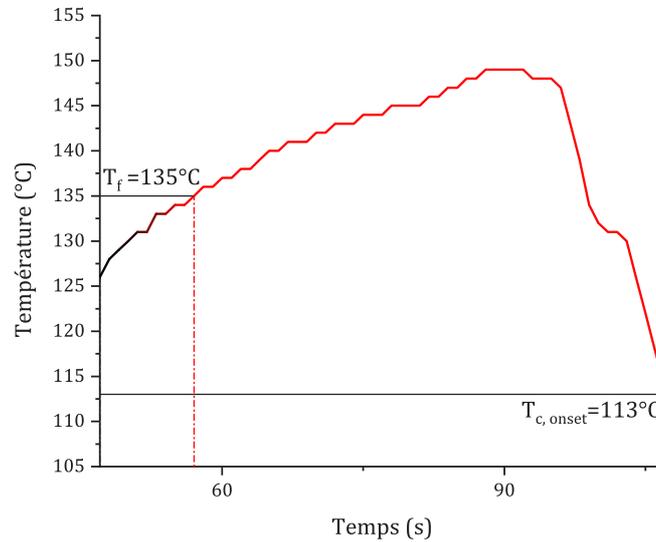


Figure II.42 – Zoom de la figure II.41 sur la partie où les chaînes sont à leur maximum de mobilité.

Comme expliqué dans la partie précédente concernant l'extrapolation et le calcul des temps de relaxation, la prise en compte du temps de relaxation le plus long (le temps moyen en masse τ_w) permet de faire l'hypothèse que le calcul de n considère qu'un maximum de chaînes ont changé de conformation, et ont ainsi participé à l'interdiffusion et l'entremêlement des chaînes à l'interface. Ainsi, les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau II.16. Les nombres obtenus pour les valeurs de n étant supérieurs à 1 pour toutes les populations de chaînes considérées, il est supposé que l'interdiffusion à l'interface est suffisante pour que celle-ci soit bien formée.

Tableau II.16 – Valeurs de n calculées selon l'équation de Nicodeau (20) en considérant les différentes populations de chaînes existantes, en fonction du procédé.

| Temps de relaxation considéré | Valeurs de n |
|-------------------------------|----------------|
| τ_n | 676 |
| τ_{carreau} | 75 |
| $\tau_{\text{max}\eta''}$ | 75 |
| τ_w | 41 |

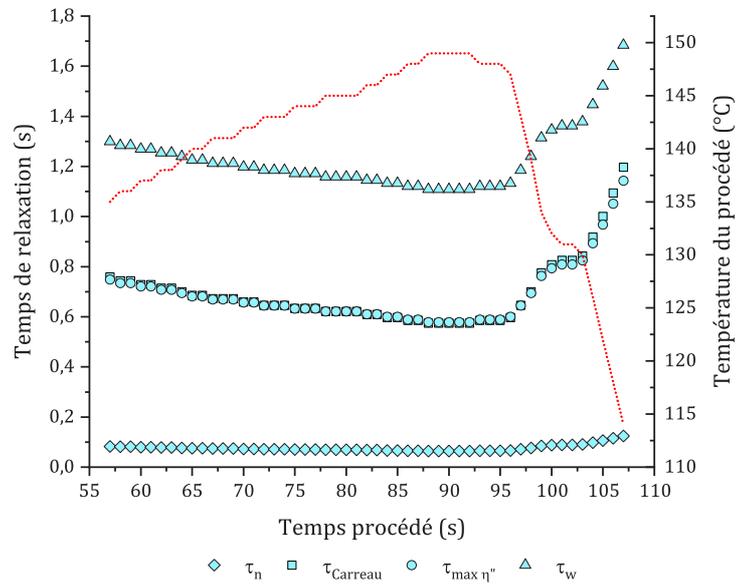


Figure II.43 – Valeurs des différents temps de relaxation calculés en fonction des températures mises en œuvre durant le procédé et de la fenêtre de mobilité en temps.

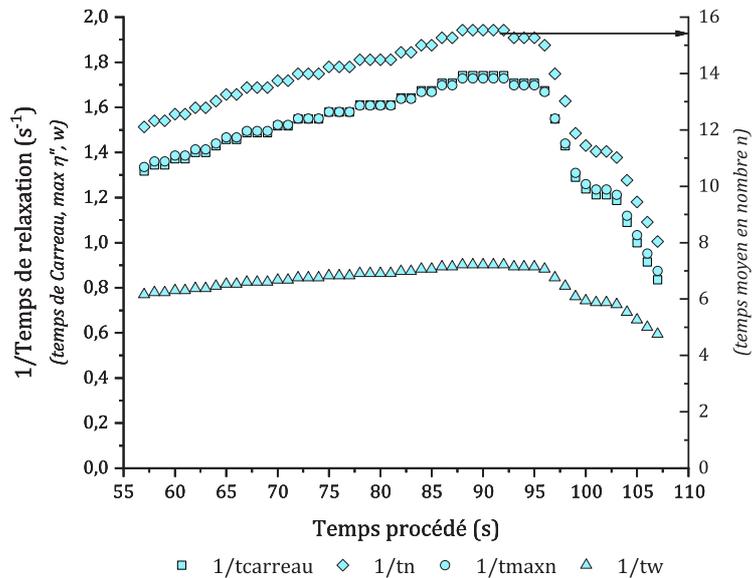


Figure II.44 – Inverse de la figure II.43 afin de fitter la relation de Nicodeau, permettant d'intégrer l'aire sous les courbes aboutissant aux valeurs n .

3.4.1 Corrélation entre temps de relaxation et masse molaire

L'étude de Berzin¹³⁹ propose une corrélation entre temps de relaxation des chaînes polymère et masse molaire (figure II.45), selon l'équation suivante :

$$\tau = \alpha \overline{M}_w^\beta \quad (27)$$

avec la valeur de β dépendant de la nature homo ou copolymère du polypropylène.

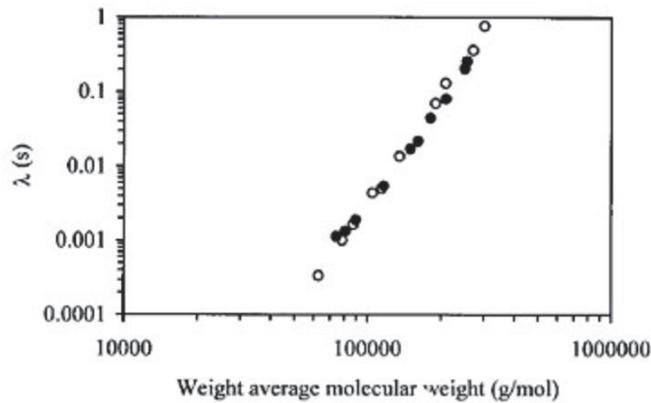


Figure II.45 – Corrélation entre temps de relaxation des chaînes polymère et masse molaire dans la littérature¹³⁹.

Une analyse de chromatographie par exclusion stérique (SEC) est réalisée dans le trichlorobenzène (1,2,4-TCB) à 150°C sur la matrice PP. Les valeurs suivantes sont obtenues :

$$\text{Masse molaire moyenne en poids : } \overline{M}_w = 172\,821 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masse molaire moyenne en nombre : } \overline{M}_n = 70\,238 \text{ g/mol}$$

Deux constats peuvent être tirés de ces résultats :

- le polypropylène utilisé présente bien une certaine polydispersité ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.461$), ce qui transparait dans l'importante différence entre les temps de relaxation en nombre et en poids reportés dans le tableau II.13,
- les valeurs de temps de relaxation calculées (tableau II.13) semblent être conformes à celles proposées par Berzin dans la corrélation représentée en figure II.45, avec $\lambda \approx 0.02 \text{ s}$ pour $\overline{M}_w \approx 173\,000 \text{ g/mol}$, contre un temps moyen en nombre $\tau_n = 0.026 \text{ s}$ calculé précédemment.

Conclusion

Dans cette partie, les différents phénomènes physiques ayant un rôle dans la création de l'interface ont été étudiés en lien avec le procédé d'élaboration du composite.

Il en ressort que la présence d'ensimage en surface des fibres joue un rôle clé sur le mouillage et le travail d'adhésion des différents systèmes. Pour le système SRP, une meilleure adhésion est *a priori* attendue en utilisant les fibres ensimées plutôt que les fibres lavées, malgré la nature chimique de l'ensimage en surface des fibres PP. Pour le système modèle PP/verre, l'adhésion entre fibres de verre ensimées et fibres de verre lavées ne semble pas tant impacté, pas autant qu'en utilisant des fibres de verre pyrolysées. En revanche, on note un travail d'adhésion donc une adhésion à prévoir meilleur pour le système PP/PP que pour le système PP/verre. La partie suivante aura pour but de quantifier mécaniquement cette différence.

L'étude de la cristallisation de la matrice en présence de fibres montre un impact sur la durée pendant laquelle les chaînes ont la capacité de se mouvoir au maximum, limitant la période d'interdiffusion et leur capacité à former l'interphase. Combinée à l'évaluation du temps d'interdiffusion des différentes chaînes macromoléculaires à l'interface, en fonction des paramètres du procédé, l'hypothèse d'une bonne cicatrization d'interface a pu être formulée. Cependant, ces paramètres ayant un réel impact sur la capacité de cicatrization de l'interface, il sera intéressant de le quantifier mécaniquement également.

Chapitre III

Caractérisation de l'interface

I'm not superstitious, but I am a little stitious.

Michael Scott



| | |
|--|------------|
| Préambule | 121 |
| 1 Caractérisation mécanique | 123 |
| 1.1 Présentation des essais mécaniques | 123 |
| 1.1.1 L'échelle micromécanique | 123 |
| 1.1.2 L'échelle macroscopique | 126 |
| 1.2 Caractérisation mécanique à l'échelle microscopique | 127 |
| 1.2.1 Réalisation de l'essai de pull-out | 127 |
| 1.2.2 Influence de la présence d'ensimage | 129 |
| 1.2.3 Influence du temps d'interdiffusion | 132 |
| 1.3 Caractérisation mécanique à l'échelle macroscopique | 135 |
| 1.3.1 Réalisation des échantillons et des essais de traction hors-axes | 135 |
| 1.3.2 Résultats des essais de traction hors-axes | 136 |
| 1.4 Corrélation entre les échelles et critère de Von Mises | 138 |
| 2 Morphologie de l'interface | 139 |
| 2.1 Observation sur tranche fine | 140 |
| 2.1.1 Microscopie électronique en transmission | 140 |
| 2.1.2 Microscopie optique en lumière polarisée | 140 |
| 2.2 Observation du bloc de matière résiduel par AFM | 141 |
| 3 Comportement au vieillissement de l'interface SRP | 143 |
| Conclusion | 145 |



Préambule

Dans cette troisième partie, les interfaces fibre-matrice créées dans la partie précédente, c'est-à-dire PP/PP et PP/verre, seront caractérisées mécaniquement en fonction des différents paramètres appliqués, en temps et en température. Ceci aura pour objectif de faire le lien, autant que possible, entre structure et propriétés des interfaces étudiées.

Comme présenté dans notre étude bibliographique, la structure d'un composite peut être considérée à plusieurs échelles. Pour cette raison, la caractérisation mécanique sera menée à certaines de ces différentes échelles, qui seront dans un premier temps présentées à travers plusieurs essais : celle du mono-filament enchâssé dans la matrice, pour l'échelle microscopique, et celle du composite uni-directionnel, pour l'échelle macroscopique.

Ensuite, une observation de la morphologie de l'interface PP/PP sera également proposée, par microscopie optique en lumière polarisée, par microscopie électronique en transmission, et par microscopie à force atomique.

Partie 1

Caractérisation mécanique

Dans un premier temps, il s'agit d'évaluer le transfert de contraintes à l'interface. Pour ce faire, il est nécessaire de considérer les différentes échelles qui constituent l'interface, puisqu'elles traduisent l'influence des différents phénomènes responsables de sa création, comme explicité dans la partie d'étude bibliographique.

1.1 Présentation des essais mécaniques

1.1.1 L'échelle micromécanique

Un certain nombre de tests micromécaniques ont été développés, dans lesquels l'échantillon est soumis à une sollicitation uniaxiale : la matrice subit les contraintes qu'elle transmet à la fibre par des forces de cisaillement à l'interface. Sont comptés parmi ces tests, schématisés en figure III.1 :

- l'essai de pull-out et son dérivé, l'essai de déchaussement de microgoutte,
- l'essai de microindentation,
- l'essai de fragmentation.

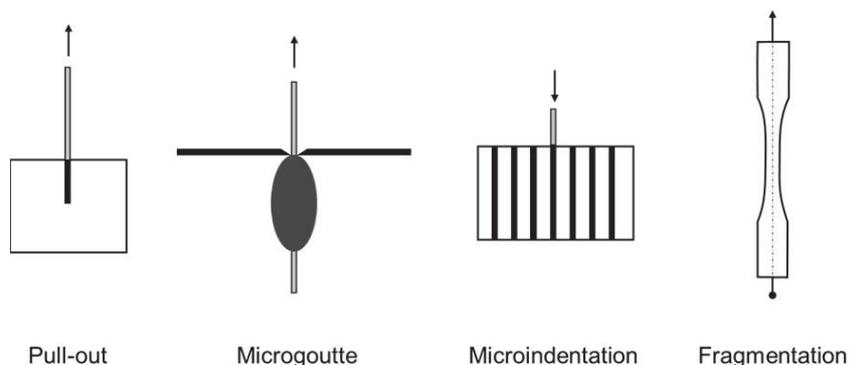


Figure III.1 – Représentations schématiques des différents essais micromécaniques.

Ces essais peuvent être classés en deux catégories : les essais dans lesquels la force est appliquée directement sur la fibre (le pull-out, le déchaussement de microgoutte, la microindentation), et les essais dans lesquels c'est la matrice qui est soumise à la force (la fibre est sollicitée de manière indirecte, comme dans l'essai de fragmentation). Le choix de l'essai le plus adapté dépend de la nature des deux matériaux afin de reproduire au mieux les distributions de contraintes au sein du composite réel. Pour un composite à matrice ductile et fibres de renfort fragiles (l'élongation à rupture de la matrice est bien plus importante que celle des fibres de renfort) le test de fragmentation sera le plus représentatif (par exemple dans le cas d'un composite renforcé par de la fibre de verre ou de carbone). *A contrario* pour une matrice plus fragile dont les fibres de renfort font office de barrière aux fissures, le test de pull-out semble être le plus approprié. Malgré cela, le test de pull-out peut être utilisé pour des matrices ductiles, sous réserve que la décohésion interfaciale ne se fasse qu'à faible déformation de la matrice au niveau de l'interface.

Essais de pull-out et de microgoutte Le but de ces deux essais, bien que quelque peu différents, est d'extraire une fibre (filament unitaire) enchâssée dans un bloc de matrice, en tirant dessus dans l'axe de la fibre. La force nécessaire à la décohésion et l'extraction de la fibre est mesurée en fonction du déplacement, et il est ainsi possible de remonter à une contrainte de cisaillement interfaciale (figure III.2) : F_d correspond au début de la propagation de la fissure à l'interface fibre matrice, F_{max} à la force à laquelle toute la surface de la fibre enchâssée dans la matrice est "décollée" de la matrice, F_b à la force de friction (la fibre "décollée" de la matrice continue de glisser dans la matrice avant d'être totalement extraite), et l_e - dans le cas de l'essai de pull-out - correspond à la longueur enchâssée.

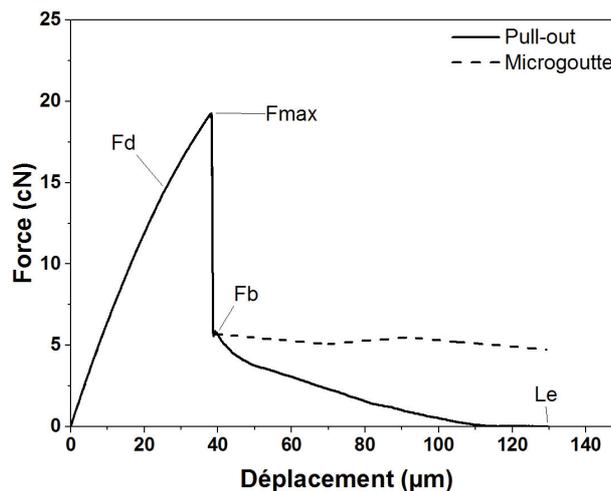


Figure III.2 – Représentation schématique de courbes force-déplacement d'essais de microgoutte et de pull-out.

Ces essais étant "faciles" à mettre en oeuvre quant à la fabrication des échantillons avec des matrices thermodurcissables, l'utilisation de matrices thermoplastiques en compliquent bien la réalisation, notamment à cause de la fenêtre de température très étroite qui existe entre la fusion de la matrice permettant d'atteindre une matrice suffisamment peu visqueuse, et la fusion des fibres, ou leur relaxation thermique. C'est néanmoins l'essai qui a été choisi dans cette étude, afin d'accéder à la résistance interfaciale de cisaillement (aussi appelée *interfacial shear strength*, ou *IFSS*), qui s'exprime comme suit :

$$\bar{\tau} = \frac{F_d}{2\pi r_f L_e} \quad (1)$$

avec F_d la valeur de la force critique entraînant la rupture de l'interface par déchaussement, L_e la longueur enchâssée, et r_f le rayon de la fibre.

Relation entre IFSS et énergie d'adhésion

Si l'IFSS caractérise l'adhérence fibre/matrice mesurée expérimentalement, celle-ci peut être rapportée au travail d'adhésion thermodynamique puisque le niveau de transfert de contraintes est fortement lié à l'ampleur des interactions physico-chimiques et thermodynamiques mises en jeu à l'interface. Dans cette idée, Nardin et Schultz ont proposé un modèle reliant IFSS (τ) et travail d'adhésion (W)⁷⁸ :

$$\tau = \delta(E_m/E_f)^{1/2}W \quad (2)$$

ou réciproquement :

$$W = \delta^{-1}\{(E_f/E_m)^{1/2}\tau\} \quad (3)$$

avec δ un coefficient constant environ égal à $2 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$, correspondant à l'inverse d'une distance d'équilibre intermoléculaire centre à centre impliquée dans des interactions physiques (telles que les interactions de Van der Waals et acido-basiques), et E_m et E_f les modules élastiques respectifs de la matrice et des fibres. Le terme $(E_f/E_m)^{1/2}\tau$ qui correspond à un IFSS normalisé, peut être assimilé à une pression d'adhésion à l'interface, qui présente alors une évolution linéaire avec le travail d'adhésion, comme l'illustre la figure III.3 pour différents systèmes étudiés : matrices polyéthylène, epoxy, PEEK, avec fibres de verre et de carbone.

Dans le cas de matrices peu polaires comme les polyoléfines, une relation linéaire passant par l'origine peut donc être établie entre la contrainte de cisaillement interfaciale et la somme des forces dispersive et non dispersive existant à l'interface entre la fibre et la matrice, puisqu'aucune force acido-basique n'entre en jeu.

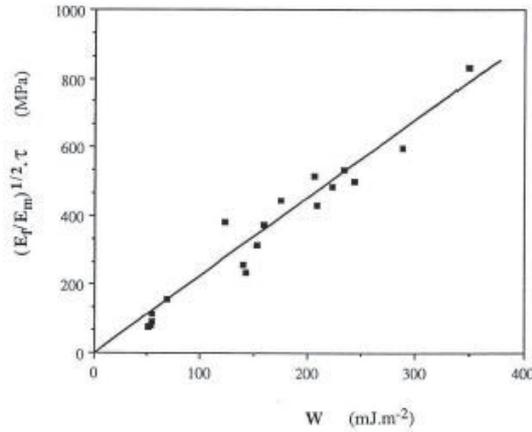


Figure III.3 – Pression d'adhésion $(E_f/E_m)^{1/2}\tau$ en fonction du travail d'adhésion W , pour différents systèmes étudiés⁷⁸.

1.1.2 L'échelle macroscopique

Évaluer la qualité de l'interface fibre/matrice à l'échelle microscopique seule n'est pas suffisant pour qualifier les propriétés mécaniques du composite. Il convient également de caractériser le transfert de contrainte de fibre à matrice dans un composite unidirectionnel, qui se rapproche du composite réel tout en s'affranchissant de prendre en compte des effets de structure des fibres.

Parmi les essais recensés dans la littérature, nous avons choisi les essais de traction hors-axes¹⁴⁰ ($\pm 10^\circ$).

Traction hors-axes Il s'agit ici d'un essai de traction sur éprouvette haltère d'un composite unidirectionnel, dont la découpe a été faite afin de donner une direction aux fibres qui soit en dehors de l'axe de la traction (figure III.4).

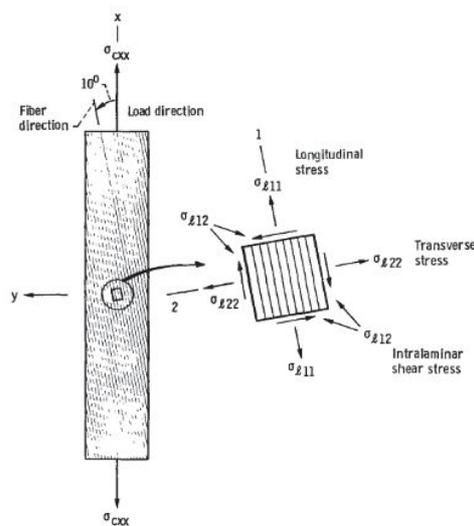


Figure III.4 – Représentation des différentes orientations des contraintes dans une éprouvette de traction hors-axe¹⁴⁰.

Lors de la sollicitation en traction, différente de l'orientation des fibres de renfort, l'échantillon est soumis à un état de contrainte biaxiale qui consiste en trois contraintes : longitudinale σ_{11} , transverse σ_{22} , et de cisaillement intralaminaires σ_{12} . Il a été montré dans la littérature que la déformation en cisaillement était maximale pour un angle (d'orientation des fibres) compris entre 10° et 15° , minimisant les déformations transverse et longitudinale, et promouvant ainsi une rupture en cisaillement dans le plan d'orientation des fibres¹⁴⁰ (figure III.5). Cet angle est dépendant des matériaux de l'étude, notamment : 15° pour un composite époxy/verre, 11° pour un composite époxy/carbone.

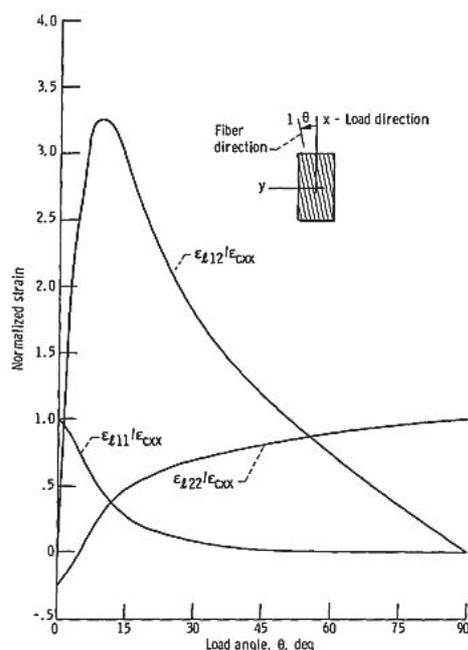


Figure III.5 – Évolution des déformations dans les axes du matériau en fonction de la direction de chargement, par rapport à l'orientation des fibres d'un composite unidirectionnel¹⁴⁰.

L'essai permet enfin d'obtenir le module G_{12} , la contrainte τ_{12} , et la déformation en cisaillement ϵ_{12} dans le plan, et ainsi de caractériser le transfert de contrainte en cisaillement σ_{12} à l'interface fibre/matrice d'un composite unidirectionnel, à l'échelle composite.

1.2 Caractérisation mécanique à l'échelle microscopique

1.2.1 Réalisation de l'essai de pull-out

Les essais de pull-out sont réalisés grâce à deux équipements TexTechno : un premier appareil, le FIMATEST, dédié à la fabrication des échantillons, et un second appareil, le FAVIMAT+, consistant en une machine de traction équipée d'une cellule de force de 210 cN.

Préparation des échantillons

Dans un premier temps, la matrice sous forme de poudre est placée dans un creuset en aluminium. Le creuset en aluminium est placé dans une chambre permettant de chauffer la

poudre à la température souhaitée et de la faire fondre, formant ainsi un dôme. Ensuite, un monofilament dont le diamètre a été mesuré au préalable à l'aide d'un module vibratoire, est inséré dans un capillaire situé au dessus du creuset, maintenu par une aspiration contrôlée. Le capillaire permet alors d'amener le monofilament au contact de la surface du dôme de matrice à l'état fondu, puis l'appareil l'insère dans la matrice, à vitesse et profondeur désirées. Enfin, l'échantillon est refroidi par un flux d'air à température ambiante. Les échantillons obtenus sont visibles sur la figure III.6.

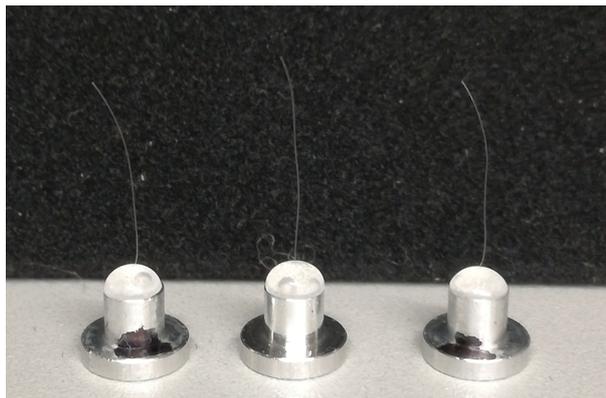


Figure III.6 – Échantillons SRP de pull-out réalisés grâce au FIMATEST de TexTechno.

Le choix de la longueur enchâssée est important car il peut avoir un impact sur monofilament lors de l'essai de traction. En effet, si la longueur enchâssée est inadaptée, l'effort de traction appliqué sur le monofilament peut, dans le cas d'un matériau ductile comme le polypropylène, déformer plastiquement et allonger le monofilament, au risque d'entraîner une diminution de la section et une rupture plutôt qu'un déchaussement.

Les échantillons sont toujours réalisés en suivant le même procédé :

- Pour le système PP/PP : la matrice est portée à 180 °C puis refroidie à 150 °C (ou 155 °C en fonction des essais) afin de limiter la viscosité de celle-ci, puis le monofilament de PP est enfoncé de 100 μm . Le tout est maintenu à température pendant un temps de cicatrisation donné, et enfin l'échantillon est refroidi.
- Pour le système PP/verre : la matrice est portée à 180 °C, le monofilament de verre est enfoncé de 400 μm , le tout est maintenu à température pendant un temps de cicatrisation donné, et enfin l'échantillon est refroidi.

Mise en œuvre des essais

Une fois les échantillons réalisés, ils sont placés dans le module de déchaussement du FAVIMAT+. Une caméra permet d'aligner le monofilament enchâssé dans les mors de traction. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 0.1 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les essais SRP, et à 0.2 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les essais PP/verre. Un minimum de 25 échantillons est nécessaire pour chaque système afin d'atteindre un écart-type satisfaisant.

1.2.2 Influence de la présence d'ensimage

Dans la partie concernant la création de l'interface, les énergies de surface mises en jeu dans les différents systèmes ont été calculées, afin de déterminer les valeurs de travail d'adhésion de ceux-ci. L'analyse à l'échelle microscopique de la qualité mécanique de l'interface en fonction du système étudié pourra ainsi mettre en évidence la relation entre IFSS et travail d'adhésion.

Il avait été alors déterminé pour le système SRP que le travail d'adhésion obtenu en utilisant des fibres PP ensimées était plus important qu'avec les fibres PP lavées, ce qui laissait supposer un IFSS plus important en utilisant des fibres ensimées. De la même manière, pour le système PP/fibre de verre, le travail d'adhésion était plus important avec les fibres de verre ensimées, puis diminuait suite à leur lavage par extraction au Soxhlet, et enfin était encore réduit après pyrolyse, ce qui laissait de nouveau supposer un IFSS plus important en utilisant des fibres de verre ensimées.

Système SRP PP/PP

L'influence de la présence d'ensimage en surface des fibres est étudiée sur le système auto-renforcé PP/PP. Les faisceaux de fibres sont séparés en monofilaments afin de mesurer le transfert de contraintes entre matrice et monofilament de renfort, dans l'hypothèse où la matrice imprègne les fibres bien à cœur. Ainsi, des monofilaments de fibre PP ensimée et de fibre PP lavée sont enchâssés dans des blocs de matrice, en respectant au mieux les températures de procédé. Ensuite, comme expliqué au préalable, ceux-ci sont soumis à un essai de traction afin de les extraire du bloc de matrice, et le suivi de la force en fonction du déplacement permet d'accéder à l'IFSS, la contrainte de cisaillement interfaciale. Les résultats d'IFSS obtenus par pull-out pour ces deux systèmes sont représentés sur la figure III.7.

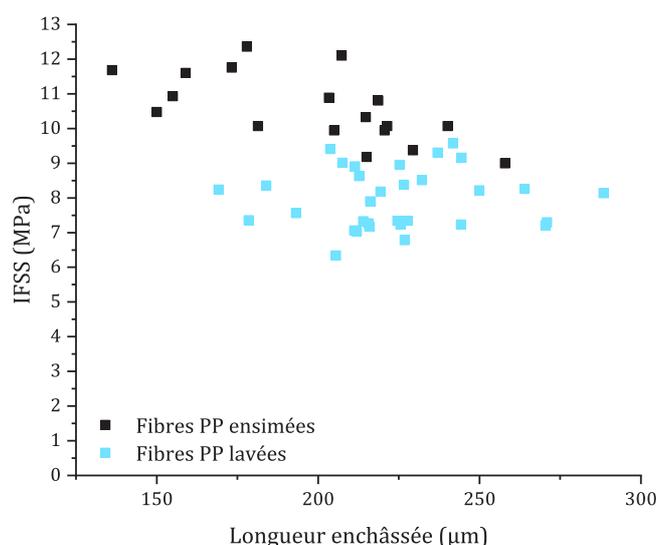


Figure III.7 – Influence de la présence d'ensimage sur l'interface PP/PP cicatrisée à (150 °C, 2 min).

Deux nuages de points distincts se dessinent : les fibres de PP ensimées présentent un IFSS moyen plus important que les fibres de PP lavées de leur ensimage ($\overline{IFSS} = 10.59 \pm 1.00$ MPa contre $\overline{IFSS} = 7.96 \pm 0.86$ MPa). Ces valeurs d'adhésion sont faibles, et reflètent une adhérence de faible niveau. L'interdiffusion ne semble pas être suffisante pour former une interface fortement cicatrisée. Les écart-types sont en revanche plutôt serrés, validant ces essais.

Les résultats d'IFSS mesurés semblent être en accord avec ceux obtenus via le travail d'adhésion des deux systèmes étudiés, qui indiquaient une interface de meilleure qualité en utilisant les fibres de PP ensimées, à travers l'expression d'un travail d'adhésion plus important (tableau III.1). Cependant, ce résultat pose toujours la question du rôle de cet ensimage textile présent en surface des fibres PP, puisqu'*a priori* aucun agent compatibilisant ne devrait être nécessaire entre une matrice et des fibres de même nature.

Tableau III.1 – Tableau comparatif des valeurs d'IFSS par rapport aux valeurs de travail d'adhésion calculées précédemment, associées au système SRP.

| | PP/PP fibres ensimées | PP/PP fibres lavées |
|--------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Travail d'adhésion du système (mN/m) | 63 | 57 |
| IFSS (MPa) | 10.59 ± 1.00 | 7.96 ± 0.86 |

L'observation de la surface des fibres par profilométrie optique laissait quant à elle supposer que si un phénomène d'ancrage mécanique devait jouer un rôle dans la qualité de l'adhésion entre fibre et matrice dans le système SRP, la fibre lavée présentant une rugosité plus importante assurerait l'obtention d'une interface de meilleure adhésion. Le résultat obtenu n'allant pas dans ce sens, on peut supposer que l'ancrage mécanique n'est pas un mécanisme déterminant dans l'adhésion interfaciale de ce système.

Il est enfin important de noter que la longueur enchâssée en abscisse correspond à la longueur mesurée de monofilament extrait au cours de l'essai, évaluée à travers la mesure de la force de déchaussement, puis de friction. Il s'avère que celle-ci est différente de la longueur imposée initialement à enchâsser (100 μm). Ceci peut être dû à la nature de la fibre qui peut entraîner la déformation plastique et l'élongation de la partie libre de celle-ci. Ainsi il est possible que les valeurs d'IFSS en soient affectées, ceci sera discuté ultérieurement.

Intéressons-nous maintenant à la caractérisation mécanique de notre interface modèle PP/verre, plus étudiée dans la littérature, puisque le système SRP n'est pas référencé et comparable.

Système SRP PP/verre

L'influence de la présence d'ensimage sur les fibres de verre dans le système PP/fibre de verre est également évaluée, celles-ci ayant subi un lavage par extraction Soxhlet, ainsi qu'une pyrolyse. De la même manière que pour les fibres de polypropylène, les faisceaux de fibres sont séparés en monofilaments afin de mesurer le transfert de contrainte entre matrice et monofilament, dans l'hypothèse d'une bonne imprégnation des fibres par la matrice à l'état fondu. Les trois types de monofilaments de verre (ensimé, lavé, pyrolysé) sont ainsi enchâssés dans la matrice à l'état fondu, et les mêmes essais de pull-out sont menés afin d'accéder à la contrainte de cisaillement interfaciale. Les résultats de ces essais sont représentés en figure III.8.

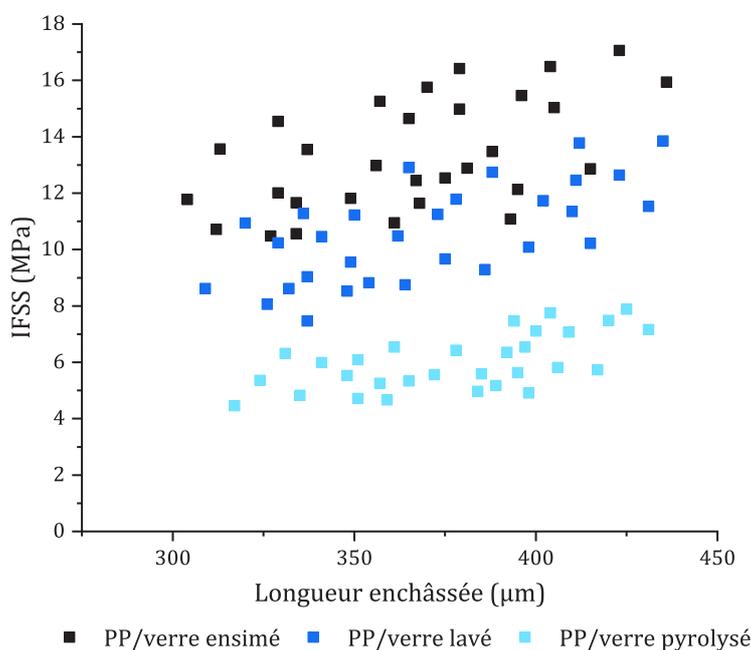


Figure III.8 – Influence de la présence d'ensimage sur les résultats de pull-out PP/verre.

Trois nuages de points distincts ressortent clairement, correspondant aux trois types de surfaces de fibres testées. L'ensimage "compatibilisant-polypropylène" donne ici les meilleurs résultats d'IFSS ($\overline{IFSS} = 13.36 \pm 2.51$ MPa, représentés par des carrés pleins noirs), le lavage de cet ensimage entraîne une diminution de l'IFSS ($\overline{IFSS} = 10.58 \pm 2.24$ MPa, représentés par des carrés pleins bleus), mais pas autant que la pyrolyse des fibres ($\overline{IFSS} = 5.99 \pm 1.15$ MPa représentés par des carrés pleins bleus clair). Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans la littérature, notamment dans les études de Moon¹⁴¹ et de Thomason^{142,143}, généralement comprises entre 6 et 15 MPa en fonction des ensimages, type d'essais (pull-out ou déchaussement de microgoutte), et procédés d'élaboration des échantillons (températures appliquées).

Tableau III.2 – Tableau comparatif des valeurs d'IFSS par rapport aux valeurs de travail d'adhésion calculées précédemment, associées au système modèle PP/verre.

| | PP/verre fibres ensimées | PP/verre fibres lavées | PP/verre fibres pyrolysées |
|---|-----------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| Travail d'adhésion du système (mN/m) | 55 | 54 | 51 |
| IFSS (MPa) | 13.36 ± 2.51 | 10.58 ± 2.24 | 5.99 ± 1.15 |

De nouveau, les résultats d'IFSS semblent être en accord avec le travail d'adhésion déterminé pour les différents systèmes dans le chapitre précédent. Les valeurs de travail d'adhésion révélaient des résultats similaires entre les fibres ensimées et les fibres lavées, ce qui s'expliquait par la nature covalente des liaisons entre l'ensimage et la surface des fibres de verre. Ceci se traduit dans les résultats d'IFSS par un recouvrement des deux nuages de points des fibres de verre ensimées et lavées, tandis que le nuage de valeurs correspondant aux fibres pyrolysées se retrouve à un niveau d'IFSS bien plus faible.

Il est intéressant de noter l'étendue des longueurs enchâssées mesurées. Initialement, la longueur imposée à enchâsser était de 400 μm . Lors des essais, les valeurs mesurées sont quasiment toujours inférieures à la valeur imposée initialement. Ceci peut s'expliquer par plusieurs hypothèses : la non exactitude de la manipulation d'enchâssement du fragment de monofilament, la rupture d'une partie du monofilament dans le bloc de matrice lors de l'effort de traction. Quoi qu'il en soit, cette tendance va à l'encontre de celle observée dans le cas du SRP, pour lequel les longueurs enchâssées mesurées étaient toujours largement supérieures à la longueur enchâssée imposée, qui était de 100 μm .

La tendance croissante des nuages de points avec la longueur enchâssée, quant à elle, peut s'expliquer par la surface interfaciale fibre-matrice qui subit le retrait de la matrice lors de sa cristallisation, et donc la compression de la matrice sur la fibre. En effet, d'après les travaux de Wagner et de Di Landro, les contraintes de retrait construites autour de l'interface pendant la fabrication des composites thermoplastiques sont considérées comme la principale contribution à la capacité de transfert des contraintes à l'interface¹⁴⁴.

1.2.3 Influence du temps d'interdiffusion

Pour le système SRP, puisque des deux côtés de l'interface en création, des chaînes polymère se font face, on peut imaginer qu'il existe un lien entre leur capacité d'interdiffusion et de cicatrisation, et la qualité de l'interface obtenue. La mobilité des chaînes macromoléculaires ainsi que leur aptitude à interdiffuser sont dépendantes de la température et du temps de cicatrisation, comme expliqué dans le chapitre précédent.

Ainsi, différentes combinaisons de paramètres "*température - temps de cicatrisation*" sont testées afin de déterminer si un tel lien existe dans ce système d'étude. Deux températures sont sélectionnées, la plage de température étant peu étendue afin de garder l'intégrité des monofilaments : 150 et 155 °C. Quant aux durées de cicatrisation, quatre temps ont été choisis : 30 secondes, 2 minutes, 5 minutes, et 10 minutes. Les résultats d'IFSS pour ces huit combinaisons de paramètres sont représentés sur la figure III.9.

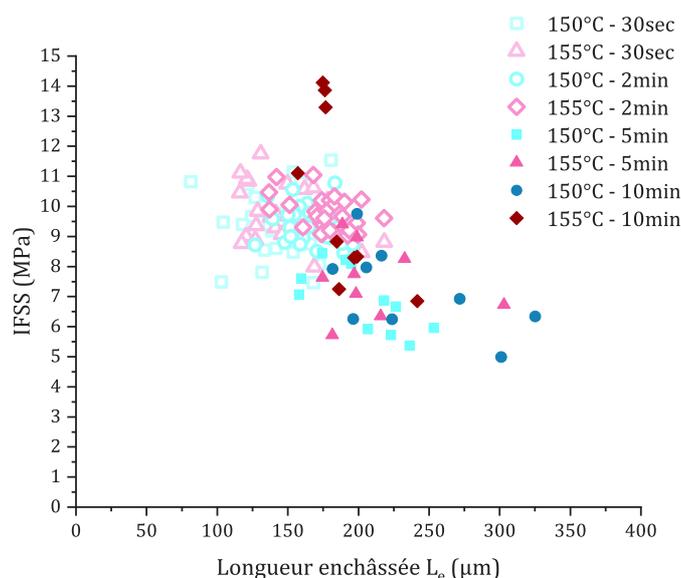


Figure III.9 – Influence du temps et de la température de cicatrisation sur les résultats de pull-out SRP.

Les résultats obtenus semblent montrer une tendance à la diminution de l'IFSS et à l'augmentation de la longueur enchâssée mesurée, concomitantes à l'augmentation simultanée de la température et du temps de cicatrisation (figure III.10). Les longueurs enchâssées imposées initialement étant toujours égales, l'hypothèse de la déformation plastique de la longueur libre de la fibre évoquée précédemment semble être confortée. Il convient alors d'estimer la valeur d'IFSS "réelle" pour une longueur enchâssée constante de 100 μm .

Ainsi, dans l'hypothèse d'une longueur enchâssée qui ne varie pas au cours de l'essai, les valeurs estimées d'IFSS montrent plutôt une augmentation avec la température et le temps de cicatrisation, jusqu'à atteindre un plateau autour de 16 MPa (figure III.11). Malheureusement, s'il est possible que l'élongation de la partie libre du monofilament impacte fortement l'évaluation de la force mesurée, et ainsi de l'IFSS, il est difficile de quantifier cet impact.

Une interface mieux renforcée mécaniquement peut donc être obtenue lorsque les chaînes macromoléculaires à l'interface ont un maximum de liberté et de temps pour s'enchevêtrer, c'est-à-dire en augmentant le temps au cours duquel les chaînes peuvent se mouvoir (durée de cicatrisation), et en diminuant leur temps de relaxation par une augmentation de la température.

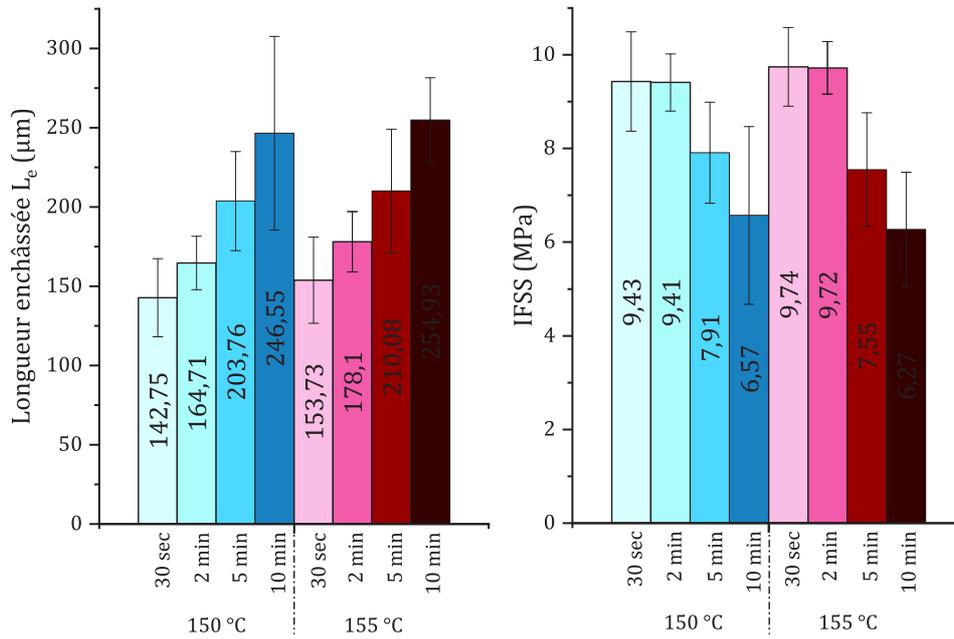


Figure III.10 – Évolutions de la longueur enchâssée et de l'IFSS en fonction de la température et de la durée de cicatrisation.

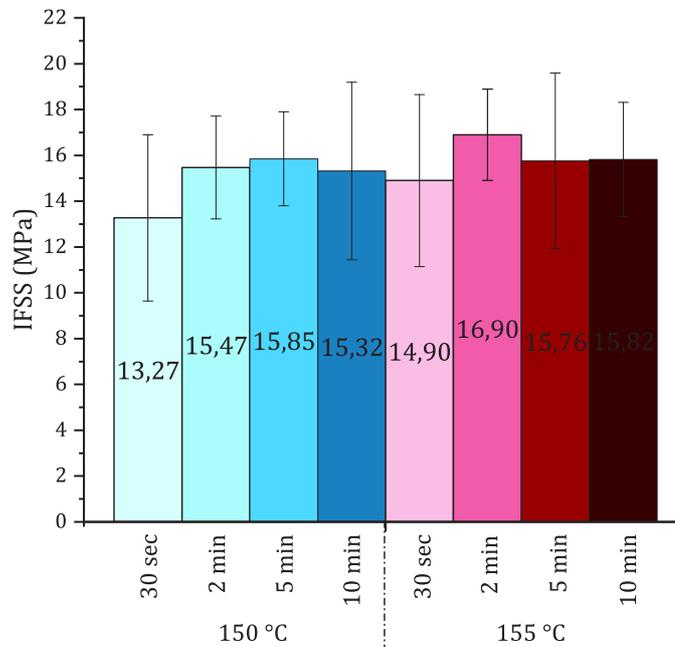


Figure III.11 – Valeurs estimées d'IFSS pour le système SRP recalculées pour une longueur enchâssée de fibre égale à 100 μm .

1.3 Caractérisation mécanique à l'échelle macroscopique

Il convient ensuite d'évaluer le transfert de contrainte à l'échelle de la mèche, grâce à l'essai de traction hors-axes sur composite unidirectionnel, comme présenté précédemment. L'essai consistant à maximiser la contrainte de cisaillement intralaminaire, et minimiser les contraintes longitudinales et transverses, il convient de trouver le bon angle de traction pour parvenir à ce compromis.

1.3.1 Réalisation des échantillons et des essais de traction hors-axes

Afin de réaliser les éprouvettes de traction hors-axes, des plaques composites unidirectionnelles sont obtenues par enroulement filamentaire, puis sont imprégnées en voie sèche par la poudre de polymère matrice, en respectant le même procédé que pour l'élaboration du composite SRP industriel renforcé à 50% en fibres (volumique). Des éprouvettes "haltères" sont ensuite découpées dans ces plaques composite, de dimensions 1 x 15 x 200 mm³ avec une longueur utile de 150 mm, selon un angle désiré par rapport à l'orientation des fibres.

La vitesse de la traverse est de 1 mm.min⁻¹ lors des essais de traction, et le capteur de force utilisé est de 5 kN. Un mouchetis est appliqué sur les éprouvettes à l'aide de peintures noire et blanche, afin de mesurer les allongements subis point par point grâce à une caméra à objectif télécentrique filmant l'essai de traction. Un logiciel de traitement d'images (UFreckles, développé par le laboratoire LaMCOS) permettra ensuite de déterminer les déformations longitudinale ϵ_{11} , transverse ϵ_{22} et en cisaillement interlaminaire ϵ_{12} .

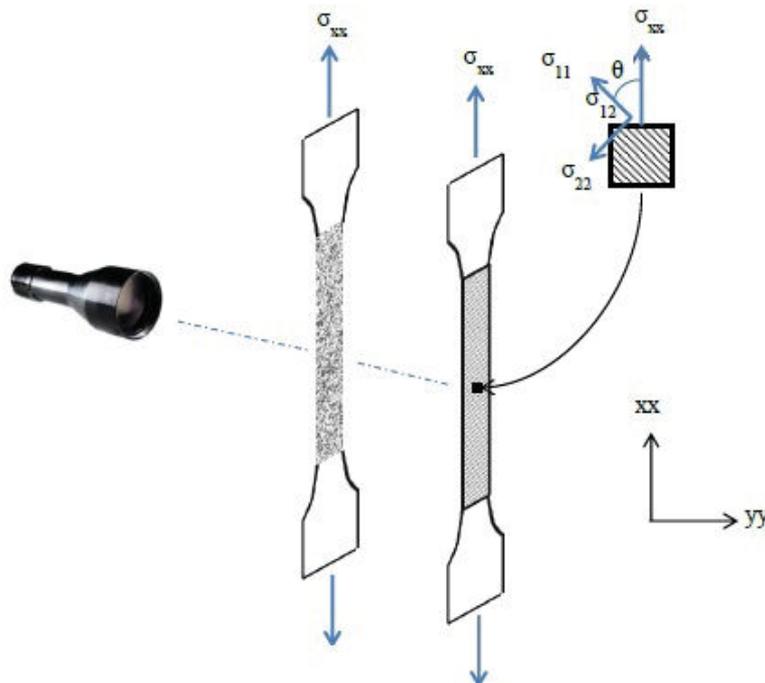


Figure III.12 – Représentation schématique de l'essai de traction hors-axes.

L'équation reliant la déformation en cisaillement pour tout angle θ est :

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_{yy} - \epsilon_{xx})\sin 2\theta + \epsilon_{xy}\cos 2\theta \quad (4)$$

La contrainte de cisaillement σ_{12} est obtenue grâce à l'équation :

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_{xx}\sin 2\theta}{2} \quad (5)$$

Et enfin le module de cisaillement G_{12} est obtenu par régression linéaire de la courbe contrainte/déformation en cisaillement interlaminaire $\sigma_{12} = f(\epsilon_{12})$.

1.3.2 Résultats des essais de traction hors-axes

Des orientations de 11° et 15° sont préconisées dans la littérature, pour des systèmes composites epoxy/carbone et epoxy/verre respectivement¹⁴⁰. Ainsi, des essais de traction hors-axes sur composite SRP à ces mêmes angles ont été menés afin de déterminer si l'une de ces deux orientations favorisait bien le cisaillement intralaminaire. Les contraintes mesurées sont représentées en figure III.13.

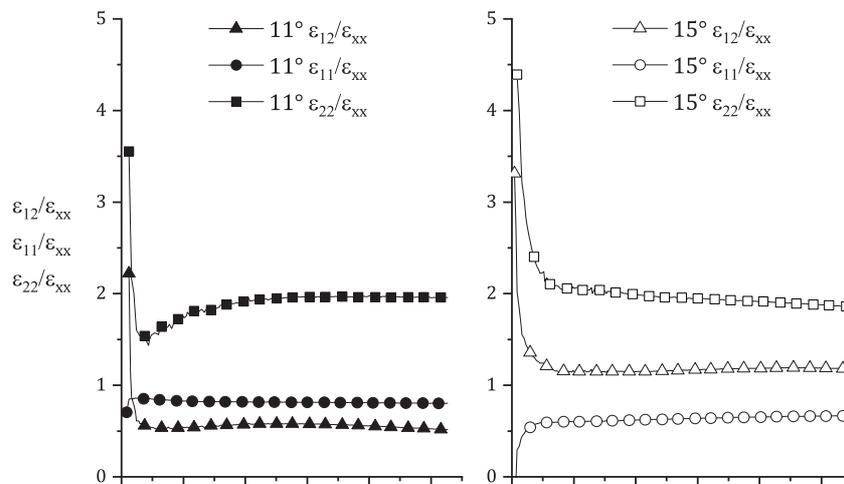


Figure III.13 – Mesures des déformations lors des essais de traction hors-axes réalisés à 11° et 15° .

Lors des essais de traction hors-axes à 11° et à 15° , les contraintes de cisaillement intralaminaire sont les plus faibles, par rapport aux contraintes longitudinales et transversales, ce qui indique que ces angles de traction hors-axes ne favorisent pas le cisaillement. Il est néanmoins intéressant de noter l'augmentation de la déformation en cisaillement lors de l'essai à 15° , lorsque l'angle de désalignement est plus important.

Des essais de traction à 45° ont donc été réalisés, dans l'optique d'augmenter encore plus l'angle de désalignement des axes. Les déformations mesurées sont représentées sur la figure III.14.

Nous observons que le rapport $\epsilon_{12}/\epsilon_{xx}$ est bien au moins trois fois plus grand que les rapports $\epsilon_{11}/\epsilon_{xx}$ et $\epsilon_{22}/\epsilon_{xx}$, ce qui permet de respecter la condition requise pour valider ces essais.

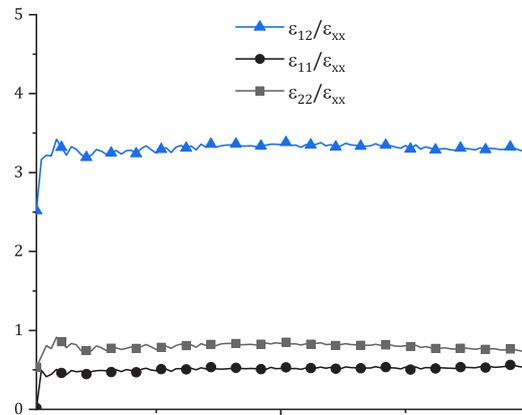


Figure III.14 – Mesures des déformations lors des essais de traction hors-axes réalisés à 45°.

Il est donc possible à partir de ces essais de traction hors-axes à 45° d'évaluer le transfert de contrainte en cisaillement intralaminaire au sein du composite unidirectionnel SRP, et d'accéder à la courbe contrainte/déformation en cisaillement interlaminaire $\sigma_{12} = f(\epsilon_{12})$.

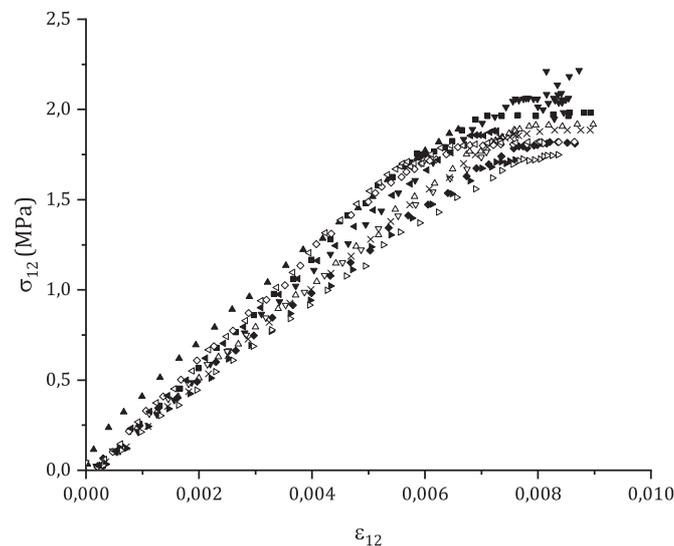


Figure III.15 – Courbes contrainte/déformation en cisaillement interlaminaire obtenues suite aux essais de traction hors-axes réalisés à 45° sur le système SRP.

Un nombre suffisant d'essais est réalisé afin d'obtenir un écart-type minimum : la contrainte à rupture en cisaillement est évaluée à $\tau_{12} = 1.8 \pm 0.1$ MPa (soit un écart-type de 6%). Quant au module de cisaillement G_{12} il est estimé à 150 ± 14 MPa (soit 9% d'écart-type).

1.4 Corrélation entre les échelles et critère de Von Mises

Il semble qu'à l'échelle du composite unidirectionnel, le transfert de contrainte en cisaillement à l'interface est moins important qu'à l'échelle du monofilament enchâssé dans un bloc de matrice. Cela peut-être dû à une problématique d'imprégnation des fibres en faisceau : en effet, l'essai de pull-out permet l'enrobage de la totalité de la surface du monofilament, simulant une imprégnation à cœur des faisceaux de fibres. Si les faisceaux de fibres ne sont pas bien imprégnés à cœur au sein du composite unidirectionnel, il est possible que l'interface responsable de la rupture des éprouvettes lors des essais de traction hors-axes à 45° soit l'interface entre les monofilaments peu enrobés par la matrice à l'état fondu.

Le critère de Von Mises caractérise la limite à la plastification en cisaillement pur de la matrice (équation 6). Ce critère peut permettre d'établir une limite de contrainte à partir de laquelle l'interface n'est pas responsable de la rupture du composite : pour une valeur de contrainte inférieure à ce critère, on considère que la matrice en volume ne subit pas de plastification, l'interface est alors responsable du transfert de contrainte.

$$\tau_y = \frac{\sigma_y}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

avec τ_y la contrainte maximale en cisaillement, et σ_y la contrainte au seuil d'écoulement.

Pour le composite SRP, le critère de Von Mises est évalué à partir des propriétés mécaniques mesurées de la matrice PP, et vaut $\tau_y \approx 16 \text{ MPa}$. L'IFSS étant estimé à moins de 16 MPa donc ne dépassant pas ce critère théorique, il est possible de dire que c'est bien l'interface fibre/matrice qui subit l'effort et transfère les contraintes lors de l'essai de pull-out.

Si on reprend maintenant la relation entre IFSS et travail d'adhésion suggérée par Nardin et Schultz, on peut également évaluer théoriquement l'IFSS des différents systèmes. Les valeurs ainsi déterminées sont répertoriées dans le tableau III.3. Celles-ci étant largement supérieures aux valeurs obtenues expérimentalement, ainsi qu'à la valeur maximale d'IFSS atteinte après les divers essais de cicatrization, il est concevable qu'en réalité l'interface SRP soit bien meilleure que mesurée par pull-out. Il semble alors que le transfert de contrainte à l'interface est limité par la plastification de la matrice (critère de Von Mises), qui ne peut alors pas supporter de contrainte aussi importante que le supposé IFSS prédit par la relation de Nardin et Schultz.

Tableau III.3 – Valeurs d'IFSS théoriques associées au système SRP, d'après la relation de Nardin et Schultz.

| | PP/PP fibres ensimées | PP/PP fibres lavées |
|--|-----------------------|---------------------|
| Travail d'adhésion du système (mN/m) | 63 | 57 |
| IFSS théorique - Nardin et Schultz (MPa) | 92 | 83 |

Partie 2

Morphologie de l'interface

Comme observé dans la littérature, l'interface fibre/matrice est souvent une région qui présente une morphologie cristalline particulière. Nous avons notamment évoqué dans la partie bibliographique la morphologie observée au sein de composites modèles PP/verre. Cependant la morphologie de l'interface fibre/matrice au sein du composite SRP ne semble pas être renseignée dans la littérature.

Pour cette raison, nous avons tenté d'observer finement cette interface en utilisant des échantillons de pull-out, comme représenté dans la figure III.16. L'idée est de couper par microtomie une fine lamelle (disque d'environ $10^{-2} \mu\text{m}$ d'épaisseur) dans le plan perpendiculaire à la fibre afin de récupérer à la fois le disque coupé, ainsi que le bloc restant, présentant une surface plane. Le disque microtomé est observé par microscopie électronique en transmission (MET) et microscopie optique en lumière polarisée (POM) afin de mettre en évidence la présence ou non de différentes structures cristallines. Le bloc restant est observé par microscopie à force atomique (AFM).

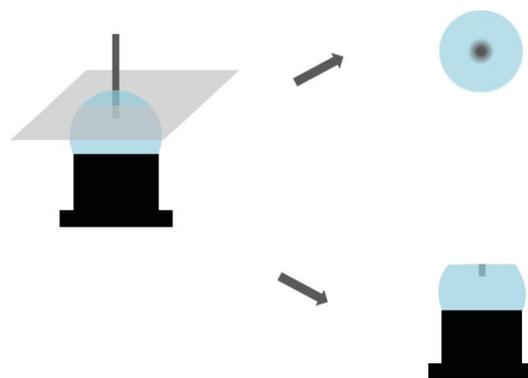


Figure III.16 – Schéma de découpe des échantillons pour l'observation de l'interface fibre/matrice au sein du composite SRP, en utilisant un échantillon de pull-out.

La découpe des échantillons est réalisée à température ambiante au couteau oscillant, afin d'éviter autant que possible toute contrainte due à une découpe à froid, et les coupes ainsi que le bloc sont exposés aux vapeurs de RuO_4 afin de mettre en évidence la présence de lamelles cristallines par rapport à la phase amorphe.

2.1 Observation sur tranche fine

2.1.1 Microscopie électronique en transmission

L'observation par MET des coupes transversales d'échantillons de pull-out SRP conduit à l'obtention des clichés reportés en figure III.17. Le marquage aux vapeurs de ruthénium facilite l'investigation de la morphologie cristalline de l'échantillon.

Une structure sphérolitique est observée dans la partie volumique de la matrice (zone plus grise), avec des sphérolites d'environ $5 \mu\text{m}$ de diamètre. La partie "fibre" (zone claire) ne semble présenter aucune structure cristalline particulière dans la tranche. Une zone entre la fibre et la matrice semble, quant à elle, montrer une morphologie différente de celle de la matrice volumique sur une épaisseur d'environ 1 à $2 \mu\text{m}$.

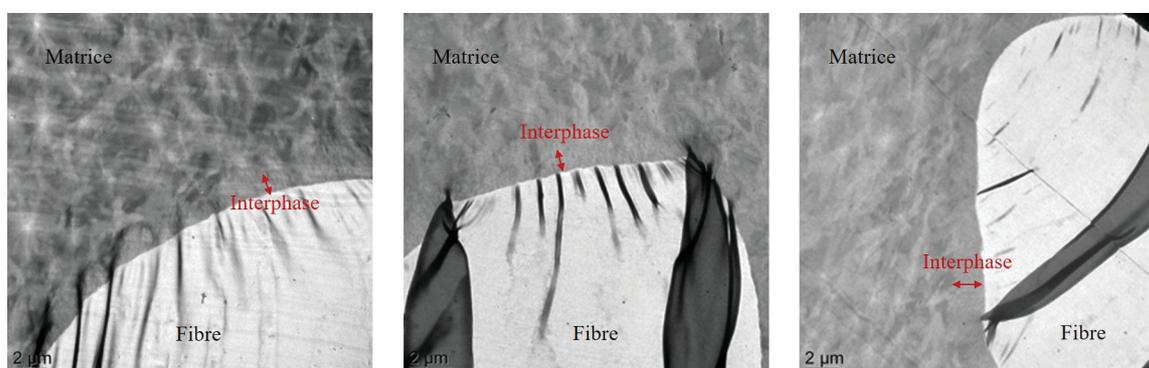


Figure III.17 – Observation de l'interface fibre/matrice SRP par microscopie électronique en transmission.

Il est difficile d'établir la nature de cette zone de morphologie cristalline particulière. En effet, il avait été remarqué par DSC que la présence des fibres de polypropylène n'avait pas d'effet nucléant sur la cristallisation de la matrice à l'état fondu. L'idéal serait d'analyser par DRX la nature de la phase cristalline en présence, puisque d'après les observations répertoriées dans la littérature, la croissance de la phase β était favorisée à la surface de la fibre. Cependant, l'utilisation d'un masque suffisamment petit pour viser cette zone interfaciale causerait une diffusion des rayons X trop importante, rendant l'expérience irréalisable.

En se référant aux clichés reportés dans la littérature, réalisés dans le plan des fibres de renfort, et présentant une zone de lamelles perpendiculaires à la fibre le long de sa surface, et des sphérolites dans le reste de la matrice, les images collectées ici par MET semblent être parfaitement corrélées.

2.1.2 Microscopie optique en lumière polarisée

Les mêmes échantillons sont ensuite observés par microscopie optique en lumière polarisée (figure III.18). La morphologie cristalline de la matrice étant très fine, il est difficile de discerner les sphérolites par cette technique, même s'il est possible de voir des croix de Malte dans la zone supérieure droite des clichés.

La zone centrale, quasi-triangulaire, paraissant non-cristalline, correspond à la fibre de PP. Le long de sa surface ressort tout particulièrement, par rapport à la cristallinité de la matrice autour, démontrant bien la présence de cette cristallinité particulière autour de la fibre, comme sur les clichés TEM.

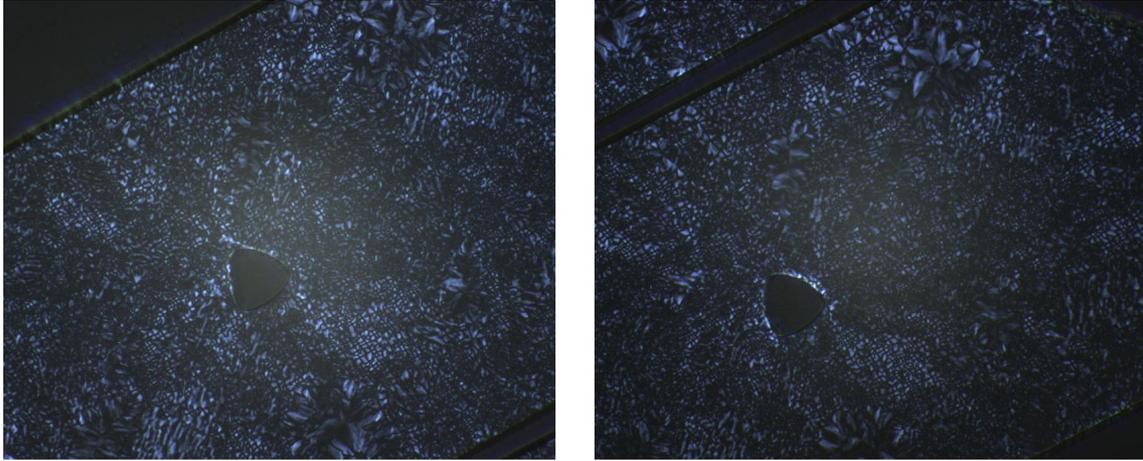


Figure III.18 – Observation de l'interface fibre/matrice SRP par microscopie optique en lumière polarisée.

Il n'a malheureusement pas été possible d'observer l'interface de moins de $2 \mu\text{m}$ par cette technique, n'ayant pas de grossissement suffisant à disposition. De plus, aucune observation de ce type d'échantillon ne semble avoir fait l'objet d'études dans la littérature.

2.2 Observation du bloc de matière résiduel par AFM

En complément, nous avons souhaité observer l'interface par microscopie à force atomique. Pour cela, le "dôme" résultant des coupes microtomées pour les observations TEM a été utilisé. Le contraste topographique observé par AFM peut permettre de mieux visualiser l'interphase. Le contraste lié au déphasage établi entre l'amplitude de la pointe loin de la surface et lorsque la pointe est en contact avec la surface peut également être riche d'informations en termes de propriétés viscoélastiques¹⁴⁵.

Les clichés obtenus (figure III.19) n'ont malheureusement pas permis d'observer l'interphase, et d'accéder aux propriétés viscoélastiques de celle-ci. Contrairement aux images observées par MET et POM, les structures cristallines ne semblent pas ressortir de manière évidente : les sphérolites de $5 \mu\text{m}$ de diamètre observés dans la matrice en volume n'apparaissent pas, les lamelles perpendiculaires à la fibre dans la zone d'interface ne sont pas visibles non plus. Seule la fibre semble aussi "lisse" que dans les clichés obtenus par MET et POM, c'est-à-dire sans morphologie cristalline apparente par ces techniques.

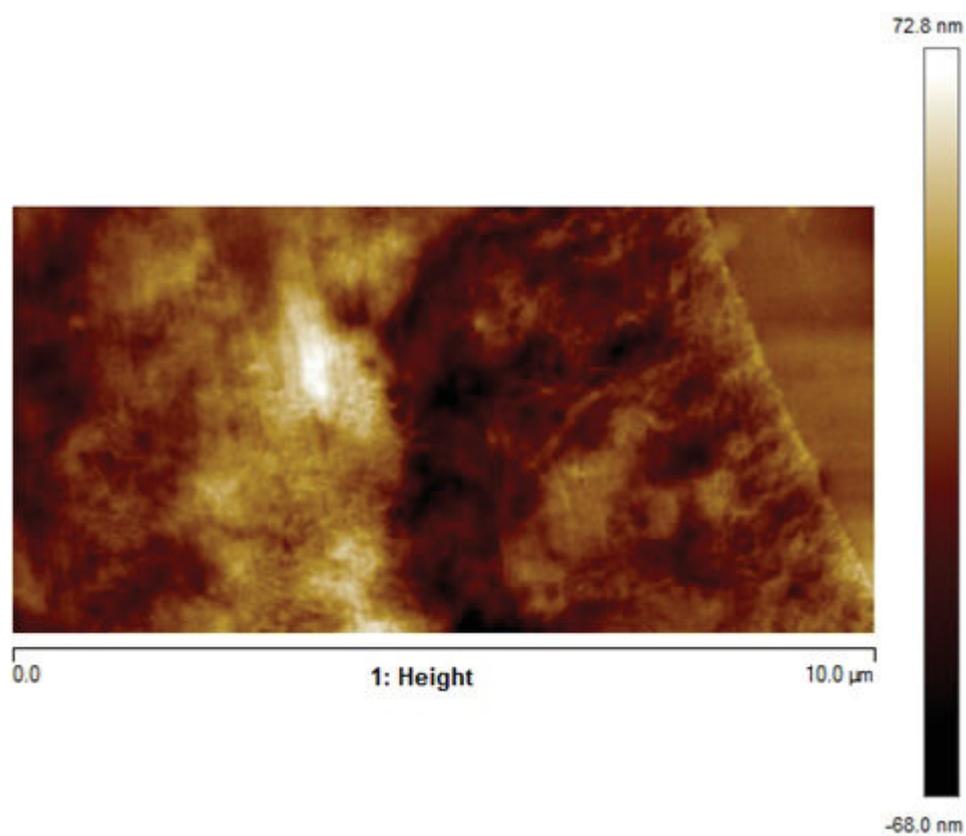


Figure III.19 – Observation de l'interface fibre/matrice SRP par AFM (*mode tapping*)

Partie 3

Comportement au vieillissement de l'interface SRP

Les plaques SRP destinées au thermoformage peuvent être stockées dans des endroits où la température et le degré d'humidité ne sont pas contrôlés. Il est donc pertinent de s'intéresser au vieillissement et à la durabilité de ces composites.

Des éprouvettes de pull-out et de traction hors-axes ont été placées dans un dessiccateur sous atmosphère humide pendant 7 jours à 70°C avant d'être testées. Pour l'essai de pull-out, l'effet de la présence d'ensimage sur le vieillissement est examiné, en mettant à vieillir des éprouvettes ayant été réalisées avec des fibres ensimées, et des éprouvettes avec des fibres lavées. Les résultats des essais de pull-out sont représentés dans la figure III.20.

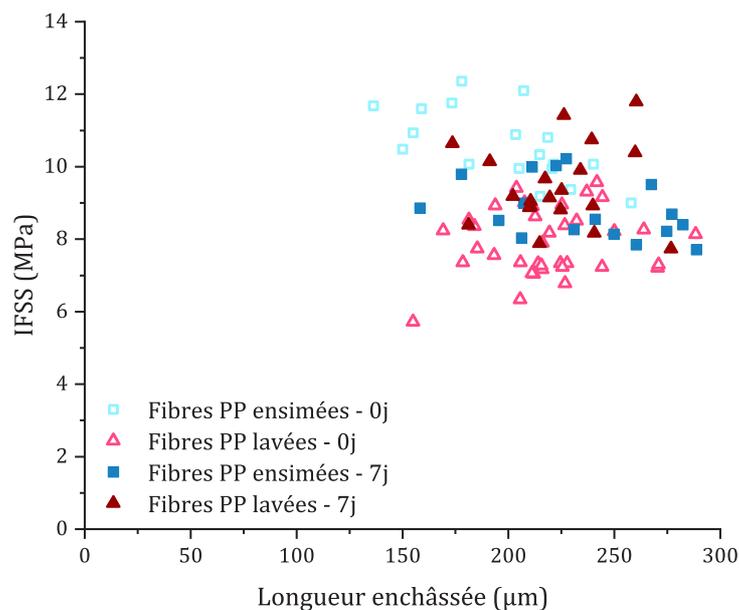


Figure III.20 – Résultats des essais de pull-out sur éprouvettes SRP avant et après vieillissement, avec fibres ensimées et fibres lavées.

Deux effets sont à noter : une amélioration de l'IFSS après vieillissement des éprouvettes faites à partir de fibres lavées, alors qu'au contraire une détérioration de l'IFSS est observée après vieillissement des composites à fibre ensimée. Nous pouvons envisager l'hypothèse suivante : les molécules d'eau s'immiscent entre l'ensimage et la matrice cristallisée, puisque la surface des fibres ensimées présente un caractère un peu plus polaire que celle des fibres lavées d'après les analyses de surface du chapitre précédent, entraînant ainsi une détérioration de l'interface. *A contrario*, les fibres dont l'ensimage a été lavé, présentant une surface autant apolaire que la matrice, ne permettent pas l'introduction d'eau à l'interface. Il est également possible que les chaînes macromoléculaires du PP peuvent à nouveau se mouvoir à 70°C et s'enchevêtrer lors du vieillissement, ce qui expliquerait l'augmentation d'IFSS de 19%.

Pour l'essai de traction hors-axes, il n'a pas été possible de réaliser d'éprouvettes utilisant des fibres lavées par extraction Soxhlet, nous avons donc ainsi pu uniquement tester le vieillissement du composite unidirectionnel avec les fibres ensimées. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 – Récapitulatif des résultats de pull-out et de traction hors-axes après vieillissement humide.

| Pull out | IFSS 0 jour | IFSS 7 jours | Tendance |
|---------------------------|--|--|----------|
| Fibres ensimées | 10,59 ± 1.00 MPa | 8,81 ± 0.81 MPa | ↘ |
| Fibres lavées | 7,96 ± 0.86 MPa | 9,45 ± 1.12 MPa | ↗ |
| Traction hors-axes | 0 jour | 7 jours | Tendance |
| Fibres ensimées | $\sigma_{12} = 1.8 \pm 0.1 \text{ MPa}$ $G_{12} = 150 \pm 14 \text{ MPa}$ | $\sigma_{12} = 0.5 \pm 0.1 \text{ MPa}$ $G_{12} = 35 \pm 4 \text{ MPa}$ | ↘ |

Les valeurs de contrainte à rupture et module interfaciaux, σ_{12} et G_{12} respectivement, montrent une réduction considérable : une baisse d'environ 75 % est à noter, bien plus importante que la détérioration de l'IFSS mesuré avec les fibres ensimées, diminution évaluée à 17 %. Une détérioration aussi importante du transfert de contrainte à l'échelle du composite unidirectionnel peut s'expliquer par la mauvaise imprégnation des faisceaux de fibres à cœur, pouvant entraîner des zones de concentration de molécules d'eau lors du vieillissement humide, favorisant la propagation de fissure le long de l'interface fibre/matrice. Dans le cas où cette hypothèse est réaliste, il serait concevable d'imaginer que la détérioration du transfert de contrainte soit la même avec des fibres lavées de leur ensimage, contrairement à ce qui a été observé à travers les essais de pull-out.

Conclusion

Dans ce chapitre, il a été question de mettre en lien les observations réalisées avant création de l'interface fibre/matrice SRP, en termes d'énergies de surface, d'interdiffusion des chaînes et de cristallisation, avec les résultats d'essais mécaniques visant à évaluer le transfert de contrainte à l'interface.

Ainsi, la présence d'ensimage à la surface des fibres a bien entraîné l'obtention d'une interface de meilleure qualité, comme attendu d'après les valeurs de travail d'adhésion estimées. Cependant, lors du vieillissement humide des éprouvettes, ce sont les fibres lavées qui apportent les meilleurs résultats d'IFSS. Un effet de déformation plastique des fibres lors des essais de pull-out a été observé, impactant les valeurs d'IFSS obtenues.

L'influence du temps d'interdiffusion des chaînes à l'interface sur la qualité de l'interface a également été mesurée, en jouant sur les paramètres de température et de durée de cicatrisation. Il semble alors que l'IFSS atteint un plateau pour un couple (temps, température), qui ne pourra être dépassé sous peine d'altérer l'intégrité de la fibre de renfort.

Les essais de traction hors-axes à 45° semblent montrer une mauvaise imprégnation des faisceaux de fibres à cœur, entraînant un faible transfert de contrainte. Il aurait été intéressant d'observer la tendance des résultats de traction hors-axes après vieillissement, en utilisant des fibres lavées pour vérifier la corrélation micro-macro, ou bien valider l'hypothèse de la mauvaise imprégnation des faisceaux de fibres.

Enfin, les observations microscopiques des échantillons coupés paraissent montrer une zone entre la fibre et la matrice ayant une morphologie cristalline orientée et différente de celle de la matrice en volume, mais il n'a pas été possible d'identifier la phase cristalline en présence.

Chapitre IV

Vers la fin de vie des matériaux

You only live once? False. You live every day. You only die once.

Dwight K. Schrute

| | |
|---|------------|
| Préambule | 153 |
| 1 Fin de vie du composite SRP : son aptitude au recyclage | 155 |
| 1.1 Démarche expérimentale | 155 |
| 1.2 Miscibilité homopolymère/copolymère | 156 |
| 1.2.1 Étude thermique du matériau recyclé | 156 |
| 1.2.2 Analyse de la cristallinité par DRX | 159 |
| 1.2.3 Conclusion sur la miscibilité des phases du composite SRP | 161 |
| 1.3 Propriétés du matériau obtenu | 162 |
| 1.3.1 Propriétés rhéologiques | 162 |
| 1.3.2 Propriétés mécaniques | 163 |
| 1.3.3 Conclusion sur les propriétés du matériau obtenu après recyclage du composite SRP | 164 |
| 1.4 Conclusion sur la perspective du recyclage du composite SRP | 165 |
| 2 Compatibilisation de l'interface PP/verre | 167 |
| 2.1 Agents de modification de la matrice | 168 |
| 2.1.1 Voie liquides ioniques | 168 |
| 2.1.2 Voie compatibilisant à chaînes courtes | 169 |
| 2.2 Effets sur le comportement thermique de la matrice | 170 |
| 2.2.1 Effets provoqués par les ajouts de liquides ioniques | 170 |
| 2.2.2 Effets provoqués par les ajouts de cire PE | 172 |
| 2.3 Essais de pull-out sur système "PP modifié / fibre de verre" | 174 |
| 2.4 Conclusion sur la compatibilisation de l'interface PP/verre | 175 |
| Conclusion | 177 |

Préambule

La fin de vie des matériaux composites est une étape incontournable à prendre en compte aujourd'hui. Dans ce dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à i) l'aptitude au recyclage du composite auto-renforcé, et ii) la recherche d'une meilleure compatibilisation de la matrice polypropylène avec la fibre de renfort pour valoriser les matériaux recyclés.

Ainsi, le premier axe sera focalisé sur la fin de vie du matériau à travers un recyclage mécanique permettant la réutilisation des nombreuses chutes restantes de l'industrie, tandis que le second axe, plus exploratoire, ouvrira des voies pour l'amélioration de la compatibilité fibre/matrice que l'on pourra transférer sur des matériaux (matrice et fibres) recyclés, afin d'optimiser les performances de ces composites recyclés.

Ces deux axes ont pour but de renforcer l'aspect du développement de composites plus respectueux de l'environnement, directement d'une part en évaluant la recyclabilité du matériau auto-renforcé, et indirectement d'autre part en jouant sur la compatibilisation des interfaces fibre/matrice, qui pourrait impacter la durée de vie du composite lui-même ou bien encore celle d'un composite issu du recyclage précédent.

Partie 1

Fin de vie du composite SRP : son aptitude au recyclage

1.1 Démarche expérimentale

Un des intérêts principaux des composites auto-renforcés repose bien évidemment sur leur aptitude au recyclage potentiel. Ainsi, il apparaît capital d'en étudier la faisabilité, ce qui fera l'objet de ce chapitre.

Le recyclage peut être envisagé à deux moments de la vie du composite : lors de la fin de vie de l'objet évidemment, mais également lors de la mise en forme des objets en composite SRP, à travers la réutilisation des "chutes" résultantes de la découpe des pièces. En effet, le procédé de mise en œuvre des pièces par thermoformage engendre de nombreux rebuts, représentant des quantités non négligeables, et ayant un impact tant économique qu'écologique. Ainsi, il paraît judicieux de recycler ces rebuts comme nouvelle matière première.

Deux possibilités s'offrent alors pour recycler un matériau composite : il est possible soit de conserver l'intégrité des fibres de renfort, soit de faire passer toute la matière à l'état fondu, matrice et fibres, afin d'en faire un seul et unique matériau qui pourra soit être utilisé tel quel, soit être de nouveau renforcé. Dans le second cas, la question de l'"homogénéité" du matériau obtenu se pose, ainsi que l'impact du recyclage sur les propriétés finales du matériau obtenu, notamment en termes de performances mécaniques.

C'est pourquoi la miscibilité lors de la mise en œuvre à l'état fondu de la matrice et des fibres a été étudiée, ainsi que son impact sur la cristallinité du matériau, puisque nous avons à faire à un mélange hybride composé d'homopolymère (fibres de renfort) et de copolymère (matrice). Ensuite, les propriétés mécaniques et rhéologiques du matériau recyclé obtenu ont été également évaluées, afin d'attester de la capacité du recyclage à permettre l'obtention d'un matériau durable et processable.

Le composite auto-renforcé utilisé pour cette étude de recyclabilité possède 40% volumique de fibres de renfort : nous nous sommes ainsi donc fourni de plaques composites SRP auprès des partenaires du projet, n'ayant pas été en mesure de récupérer de réelles chutes après thermoformage.

1.2 Miscibilité homopolymère/copolymère

Comme mentionné précédemment, la miscibilité des phases homopolymère et copolymère présentes dans le composite préparé à l'état fondu joue un rôle déterminant sur sa capacité de réutilisation. En effet, si ceux-ci présentent une mauvaise miscibilité, il pourrait se former un matériau hétérogène avec des phases d'un polymère dans l'autre réparties de manière aléatoire et conduisant à un matériau sans continuité, ne permettant pas un bon transfert de contraintes.

Pour cela, l'impact de la mise en œuvre a été étudié par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), afin d'observer le comportement thermique du composite à l'état fondu. Une analyse de diffraction des rayons X a également été réalisée afin d'identifier la nature exacte des phases cristallines en présence.

1.2.1 Étude thermique du matériau recyclé

La miscibilité des deux phases PP, c'est-à-dire de l'homopolymère (fibres de renfort) et du copolymère (matrice) a été évaluée de deux façons : d'une part, le composite SRP est simplement porté à fusion, et d'autre part le composite SRP est extrudé afin de favoriser le mélange intime des deux phases en présence. Afin de déterminer si ces dernières cristallisent ensemble, on observe tout particulièrement le comportement à la cristallisation des deux échantillons. Les thermogrammes obtenus sont reportés en figure IV.1 et figure IV.2.

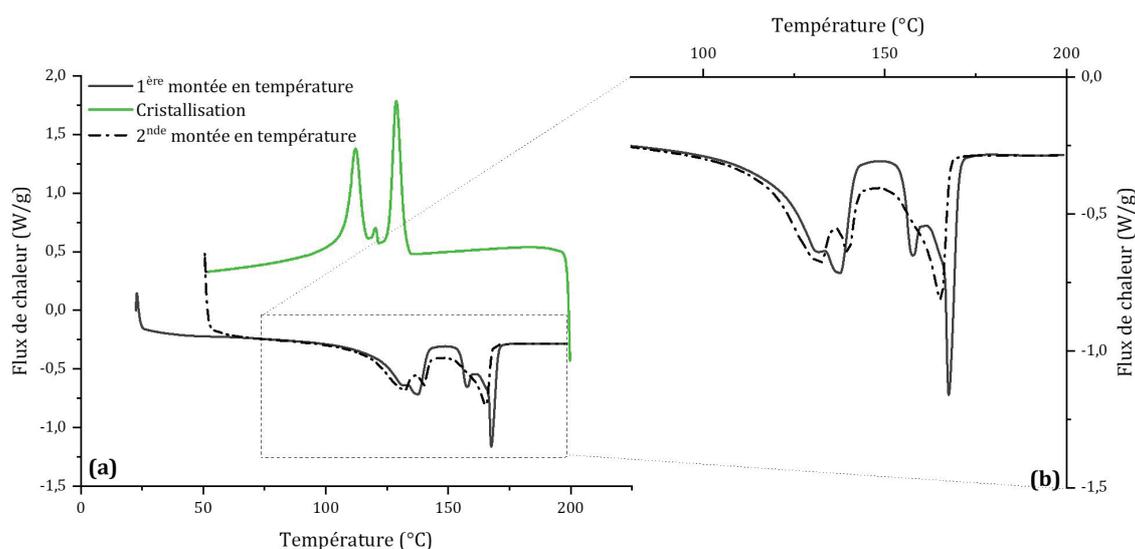


Figure IV.1 – Thermogramme du matériau obtenu à partir de SRP à l'état fondu, **avant** extrusion, avec une rampe de température de 10 °C/min (a), et zoom sur les endothermes de fusion (b).

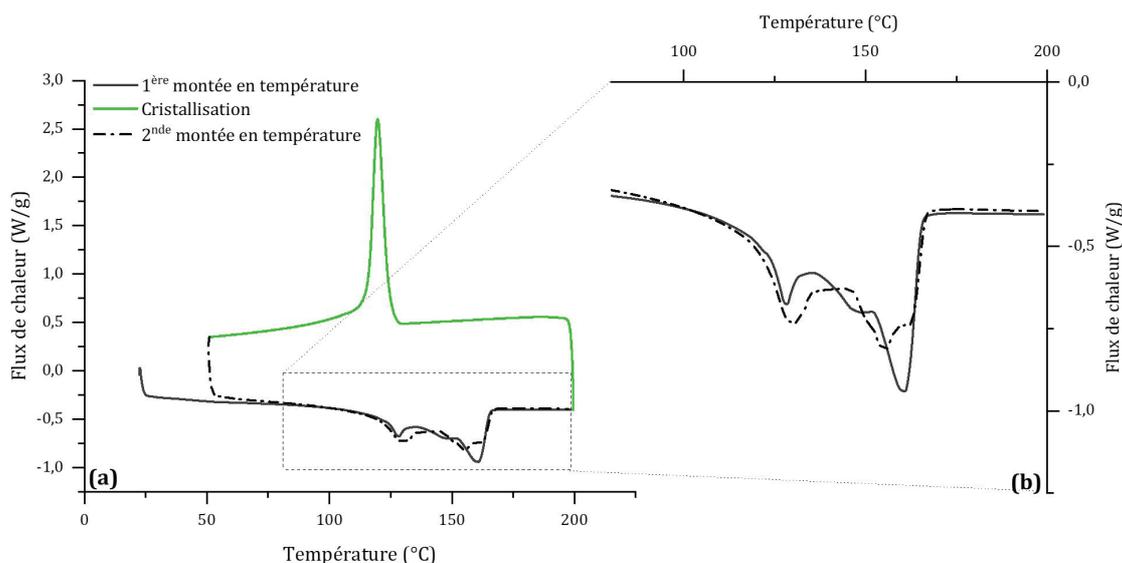


Figure IV.2 – Thermogramme du matériau obtenu à partir de SRP à l'état fondu, **après** extrusion, avec une rampe de température de 10 °C/min (a), et zoom sur les endothermes de fusion (b).

Il est intéressant d'observer ces deux thermogrammes, étape par étape. Dans un premier temps, la montée en température révèle déjà des différences dans les endothermes obtenus. **Avant** extrusion (figure IV.1(b)), deux épaulements apparaissent sur les endothermes de fusion de la matrice ($T = 130$ et 136 °C) et des fibres de renfort ($T = 158$ et 168 °C). **Après** extrusion (figure IV.2(b)), ces deux épaulement n'apparaissent plus, laissant place à un premier endotherme ($T = 128$ °C), suivi d'un léger épaulement ($T = 147$ °C) avant un dernier endotherme ($T = 160$ °C).

Il avait été établi lors de la caractérisation thermique des matériaux de l'étude, et plus précisément de la matrice PP, que la présence de ces deux endothermes pouvait être due à différents facteurs : la stéréo-irrégularité, la présence de plusieurs phases cristallines, ou même encore une réorganisation ou recristallisation de domaines au sein de la phase cristalline. En l'occurrence, il est possible d'émettre ici l'hypothèse de l'implication à la fois de la présence de différentes phases, comme l'avait montré l'analyse par diffractions des rayons X de la matrice PP (page ??), et également de la stéréo-irrégularité du mélange polymère hybride homopolymère/copolymère.

Les exothermes de cristallisation sont comparés à ceux obtenus sur les matériaux vierges (matrice seule et fibres de renfort seules), mais aussi sur la matrice en présence de fibres (avant recyclage). Cette comparaison a pour but de bien identifier les phases cristallines en présence, et mettre en lien les différents exothermes de cristallisation. Ces derniers sont tous représentés en figure IV.3.

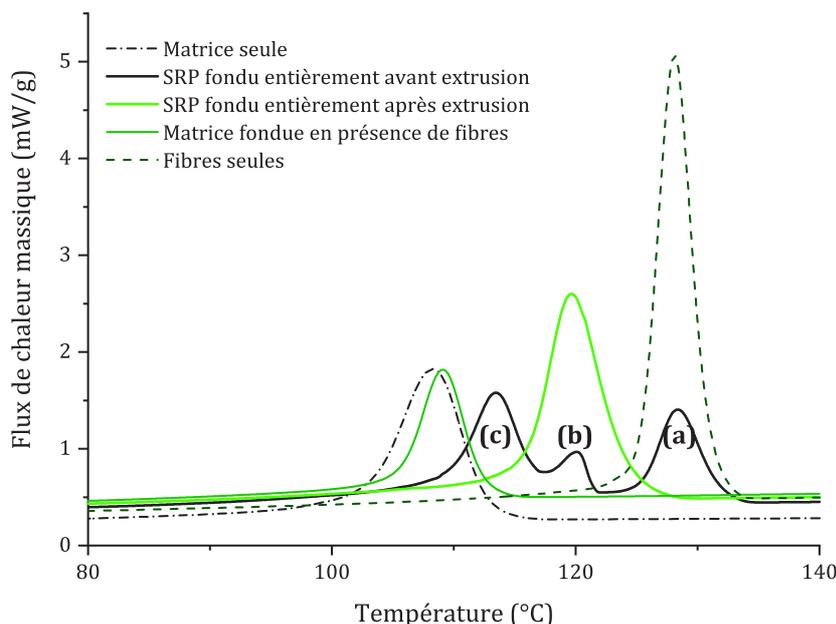


Figure IV.3 – Exothermes de cristallisation obtenus par DSC pour évaluer la miscibilité des phases homopolymère et copolymère lors du recyclage à l'état fondu du composite.

Il est intéressant d'observer que la **cristallisation du SRP porté à l'état fondu, sans mélange intime (avant extrusion)** présente trois pics distincts. En comparant la position de ces pics avec ceux présents sur les matériaux vierges, il est possible de les attribuer :

- le pic (a) de cristallisation apparaissant à plus haute température ($T = 128\text{ °C}$) correspondrait à la phase cristalline présente dans les fibres de renfort, puisque celui-ci apparaît à la même température que le pic de cristallisation des fibres de renfort seules à l'état fondu ;
- le pic de cristallisation (b) apparaissant à 120 °C correspondrait à une phase "mixte", de même température de cristallisation que la phase cristalline du mélange intime SRP (extrudé), ce qui pourrait traduire la présence d'une phase mixte, dans laquelle une co-cristallisation de la matrice et des fibres de renfort serait possible ;
- enfin, le dernier pic de cristallisation (c) ($T = 112\text{ °C}$) semble correspondre (par déduction) à la phase cristalline de la matrice, mais dont la cristallisation semble être affectée par la présence des fibres.

Une co-cristallisation entre matrice et fibre est peut-être possible. Cette cristallisation intime se traduit par un décalage du pic de cristallisation vers les hautes températures. Cette observation va dans le même sens que celle qui avait été faite lors de l'analyse de la cinétique de cristallisation de la matrice en présence de fibres, dans la partie précédente, afin de déterminer si un quelconque effet nucléant avait lieu dans le composite, affectant la mobilité des chaînes lors de la cicatrisation de l'interface.

Le mélange intime obtenu après extrusion du composite SRP ne présente quant à lui qu'un seul et unique pic de cristallisation, à 120 °C comme le pic (**b**) attribué à une cocrystallisation fibre-matrice. Cela confirme une certaine **miscibilité des phases homopolymère et copolymère**, donc l'obtention d'un **matériau cohérent après recyclage**.

Pour terminer, la deuxième montée en température suit bien l'évolution des exothermes de cristallisation : avant extrusion, trois pics distincts de fusion correspondant aux trois pics de cristallisation de la matrice, des fibres et de l'interface fibre/matrice ; et après extrusion le pic unique de cristallisation semble engendrer une fusion présentant des pics moins différenciés, tendant plus vers un endotherme de fusion élargi, puisque les cristallites sont intimement mélangés.

Tableau IV.1 – Températures de transitions caractéristiques mesurées par DSC, pour les différents système : les éléments fibres et matrice pris à part dans le composite SRP initial, le mélange sans extrusion, puis le mélange recyclé par extrusion.

| | | $T_{f,1}$ | T_c | $T_{f,2}$ |
|---------------------------|---------|------------|----------------|--------------------|
| Avant recyclage | Matrice | 135 °C | 108 °C | 128-138 °C |
| | Fibres | 157-168 °C | 128 °C | 164 °C |
| Recyclage avant extrusion | Matrice | 130-136 °C | 128-120-112 °C | 132-140 °C |
| | Fibres | 158-168 °C | | 165 °C |
| Recyclage après extrusion | Matrice | 128-147 °C | 120 °C | 130-135 °C |
| | Fibres | 160 °C | | 150-155- 160 °C |

1.2.2 Analyse de la cristallinité par DRX

L'origine de multiples exothermes de cristallisation peut prendre plusieurs sens : la présence de phases cristallines différentes, ou bien des tailles de cristallites différents. Nous avons donc souhaité vérifier par analyse de diffraction des rayons X la raison de l'existence de ces exothermes multiples. Les diffractogrammes obtenus pour un échantillon de SRP fondu sans mélange intime ("*SRP pre-extru*") et avec mélange intime ("*SRP post-extru*") sont reportés en figure IV.4.

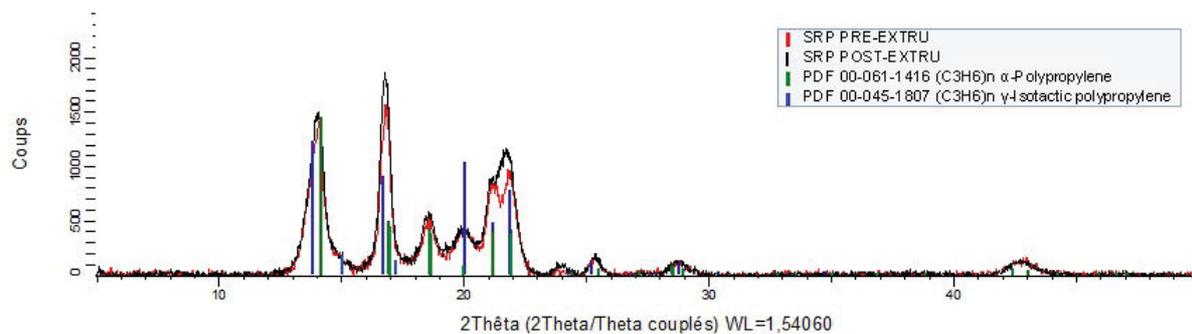


Figure IV.4 – Diffractogrammes de rayons X du matériau obtenu après DSC d'un échantillon de SRP sans mélange intime, et d'un échantillon de SRP recyclé après extrusion.

Les deux diffractogrammes ainsi obtenus sont associés aux phases α et γ du polypropylène. Superposés, ils font ressortir une différence entre les pics compris entre $2\theta = 21^\circ$ et 22° , ce qui pourrait laisser imaginer la formation préférentielle d'une phase cristalline par rapport à l'autre, dans certaines conditions. Dans la littérature¹⁴⁶, les pics caractéristiques des phases α et γ sont respectivement $2\theta = 18.6^\circ$ et $2\theta = 20.1^\circ$, deux pics qui ne semblent pas être d'intensités différentes entre les deux diffractogrammes des mélanges recyclés, avec ou sans extrusion.

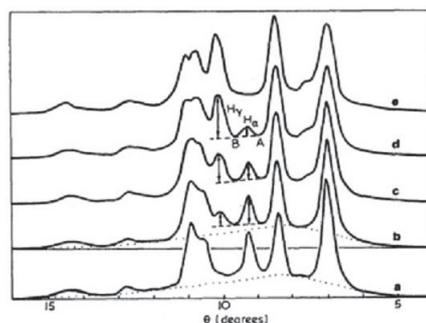


Figure IV.5 – Evolution des diffractogrammes de rayons X en fonction des proportions de phases α et γ : (a) 100/0, (b) 75/25, (c) 50/50, (d) 25/75, (e) 0/100¹⁴⁶.

L'hypothèse émise en corrélation avec les résultats obtenus par DSC est alors la suivante : les deux phases cristallines sont bien présentes, que ce soit dans le composite SRP porté à l'état fondu sans mélange intime, ou dans le matériau obtenu après extrusion. La phase γ étant engendrée par des taux de cisaillement élevés (voire page 47), sa présence dans l'échantillon "*pre-extrudé*" s'explique par la présence de fibres de renforts dont l'histoire thermique n'a pas été effacée. Ainsi, puisque certains germes cristallins subsistent, et qu'il n'y a pas de mélange intime, ceux-ci engendrent le premier pic de cristallisation à 130°C .

Quant à la présence de la phase γ dans l'échantillon "*post-extrudé*", elle peut s'expliquer à la fois par la présence de germes cristallins toujours présents dans le mélange, provenant des fibres dont l'histoire thermique n'a pas été effacée, et également par les taux de cisaillement induits par l'extrusion. Établir dans quelles proportions les deux phases cristallines sont présentes est en revanche, malheureusement, impossible.

1.2.3 Conclusion sur la miscibilité des phases du composite SRP

L'étude thermique réalisée par DSC a permis de confirmer la miscibilité des phases présentes homopolymère et copolymère dans le composite recyclé. En effet, après extrusion, la présence d'un unique pic de cristallisation montre bien qu'un **mélange intime de la matrice et des fibres entraîne l'obtention d'un matériau cohérent**.

Ensuite, l'analyse de la cristallinité par DRX des deux reliquats d'analyse thermique montre la présence de deux phases cristallines : la phase α naturellement majoritaire dans le polypropylène, et la phase γ dont la formation est engendrée par les hauts taux de cisaillement à la fois au sein des restes de fibres de renfort (procédé de filage) et à la suite de l'extrusion du composite lors du recyclage.

1.3 Propriétés du matériau obtenu

Une fois la miscibilité des phases homopolymère et copolymère lors du recyclage du composite SRP par extrusion démontrée, aboutissant à l'obtention d'un matériau cohérent, il convient d'étudier les propriétés du matériau.

D'une part, la mesure des propriétés rhéologiques permettra d'évaluer la viabilité et la processabilité du matériau obtenu de par sa viscosité. En effet, si le procédé d'extrusion entraîne une dégradation des chaînes macromoléculaires trop importante, alors le polypropylène recyclé risque d'être de viscosité trop faible, rendant son utilisation dans certains procédés de mise en forme inapte. D'autre part, l'évaluation des propriétés mécaniques attestera des performances intrinsèques du polypropylène recyclé après sa mise en forme, en espérant un minimum de perte de propriété.

1.3.1 Propriétés rhéologiques

Dans l'optique d'évaluer l'impact de l'extrusion sur la rhéologie du PP recyclé, la stabilité thermique de sa viscosité est évaluée. L'essai est réalisé avec les mêmes paramètres d'essai que ceux appliqués à la matrice vierge, afin d'établir une comparaison de leur comportement rhéologique : une fréquence angulaire de 1 Hz, et une déformation de 1 % ont été appliquées. Une température de 180 °C est retenue, afin de s'assurer de l'homogénéité de l'état fondu du polymère.

Les résultats mesurés sont représentés sur la figure IV.6, avec pour comparaison les viscosités mesurées dans les mêmes conditions que celles appliquées à la matrice vierge, ainsi qu'aux fibres de renfort vierges.

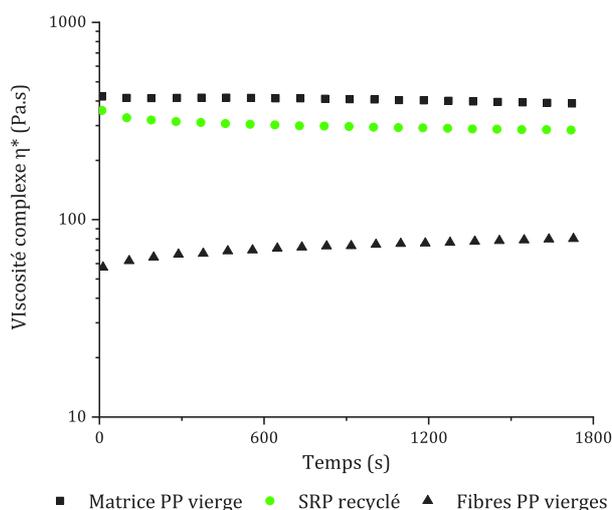


Figure IV.6 – Mesure de stabilité de la viscosité complexe du PP recyclé, à 180 °C, température à laquelle le polymère est fondu de manière homogène. Paramètres d'essai : fréquence angulaire de 1 Hz, déformation de 1 %.

Le polypropylène recyclé semble thermiquement stable, et respecte la loi des mélanges pour sa viscosité (équation 1), ce qui va dans le sens de la miscibilité des phases du tableau IV.2 (ci-dessous). Le polypropylène recyclé paraît ainsi apte à être réutilisé une nouvelle fois.

$$\ln(\eta^*) = x_{\text{volumique matrice}} \ln(\eta^*_{\text{matrice}}) + x_{\text{volumique fibres}} \ln(\eta^*_{\text{fibres}}) \quad (1)$$

Tableau IV.2 – Valeurs approchées des viscosités complexes de la matrice vierge, du SRP recyclé, et des fibres de renfort vierges, dans le cadre de la loi des mélanges.

| | Matrice vierge | SRP recyclé (40% fibres) | Fibres de renfort vierges |
|-----------------------------|----------------|--------------------------|---------------------------|
| Viscosité complexe η^* | 350 Pa.s | 285 Pa.s | 95 Pa.s |

1.3.2 Propriétés mécaniques

Pour valider la réutilisation du matériau recyclé, ses propriétés mécaniques sont ensuite mesurées : propriétés en traction, et résistance au choc. Ces valeurs sont toujours comparées aux valeurs mesurées sur la matrice vierge, dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.3. Ceux-ci semblent montrer un maintien des propriétés en traction du polymère recyclé, comme on peut le voir sur la figure IV.7 qui représente les courbes de traction de la matrice PP seule et celles du SRP recyclé : les modules sont identiques, tout comme les limites d'élasticité. En revanche, une diminution importante de la résistance au choc (environ 40% de baisse) suggère une utilisation de ce polymère recyclé pour une application ne nécessitant pas particulièrement de résistance au choc, ou peut être renforcé de nouveau.

Tableau IV.3 – Résultats de propriétés en traction et de résistance au choc pour le SRP recyclé, comparés aux propriétés du polypropylène "matrice" vierge.

| | Matrice vierge | SRP recyclé |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Module | 1,45 GPa | 1,40 GPa |
| Limite d'élasticité | 27 MPa | 26 MPa |
| Résistance au choc (Charpy) | $5,8 \pm 0,4 \text{ kJ.m}^{-2}$ | $3,4 \pm 0,4 \text{ kJ.m}^{-2}$ |

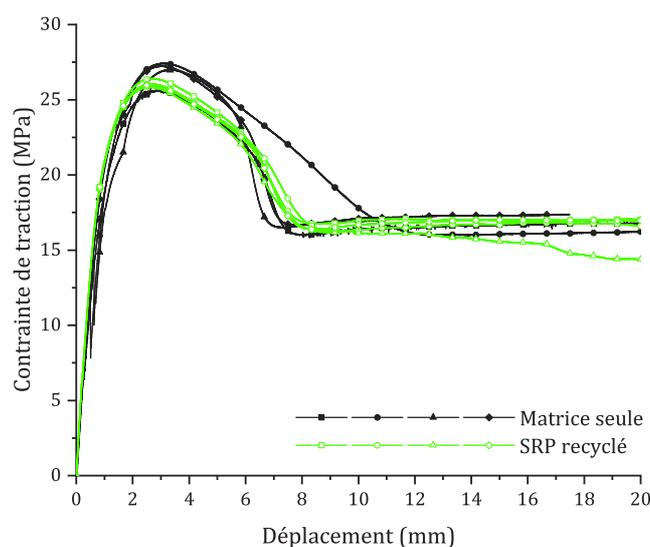


Figure IV.7 – Courbes de traction de la matrice polypropylène seule (symboles pleins) et du polypropylène obtenu après recyclage par extrusion du composite SRP (symboles vides), pour une vitesse de traction de $2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

1.3.3 Conclusion sur les propriétés du matériau obtenu après recyclage du composite SRP

Après avoir confirmé l'obtention d'un matériau cohérent après le recyclage du composite SRP par extrusion, ses propriétés rhéologique et mécanique ont été évaluées afin de s'assurer de ses performances. Ainsi, l'analyse rhéologique a montré que le mélange fibre/matrice présente bien une viscosité suivant la loi des mélanges, ce qui signifie que le procédé d'extrusion du composite n'entraîne aucune dégradation notable, qui pourrait impliquer des coupures de chaînes. Des essais de traction ont pu confirmer cette hypothèse puisque le SRP recyclé présente une résistance en traction comparable à celle de la matrice seule et vierge. Malheureusement, une diminution importante de la résistance au choc du polypropylène est à noter, entraînant un réajustement du domaine d'application du matériau.

1.4 Conclusion sur la perspective du recyclage du composite SRP

Cet axe d'étude s'est focalisé sur un recyclage mécanique du composite SRP, permettant également la réutilisation des nombreuses chutes de découpe lors du procédé de mise en forme par thermoformage. Le choix du procédé de recyclage s'est orienté vers l'extrusion et donc le passage à l'état fondu de l'intégralité du composite, matrice et fibres de renfort, afin d'obtenir un matériau cohérent qui pourra être réutilisé.

La miscibilité des deux phases homopolymère (fibres) et copolymère (matrice) a été évaluée par DSC, montrant que le mélange intime de la matrice et des fibres de renfort par extrusion entraîne l'obtention d'un matériau cohérent repéré par un unique exotherme de cristallisation. Une analyse de diffraction des rayons X a montré la présence de deux phases cristallines au sein du matériau recyclé, les phases α et γ . En revanche, même si les diffractogrammes présentent de légères différences notamment au niveau des pics caractéristiques des deux phases, il est impossible de quantifier leur présence.

Quant aux propriétés du matériau obtenu après recyclage, elles ont été évaluées en termes mécanique et rhéologique. Bien que la résistance au choc ait été affectée de manière importante, la constance de la résistance en traction et la viscosité stable mesurées sur le polymère recyclé respectant la loi des mélanges attestent de la légitimité de l'utilisation de ce matériau recyclé, en fonction de l'application choisie.

Partie 2

Compatibilisation de l'interface PP/verre

La valorisation du polypropylène, recyclé ou non, passe souvent par une stratégie de compatibilisation pour améliorer ses performances. C'est pourquoi nous avons testé deux stratégies de compatibilisation sur l'interface PP/verre.

Il existe plusieurs façons de procéder pour compatibiliser une interface fibre/matrice au sein d'un composite, nous avons choisi la modification de la matrice en utilisant de petites molécules (*i.e.* des liquides ioniques), ainsi que l'utilisation de compatibilisants à chaînes courtes de type polyéthylène, en les mélangeant dans la matrice polypropylène par extrusion.

Très utilisés dans la littérature, les liquides ioniques (LIs) peuvent permettre de modifier les températures de fusion ou de cristallisation de la matrice, sa viscosité (jouant ainsi sur la mobilité des chaînes), ou bien ils peuvent simplement jouer le rôle d'agent compatibilisant via le contrôle des interactions physico-chimiques. Ce sont des sels qui peuvent être liquides à température ambiante ($T_f < 100^\circ\text{C}$), le plus souvent utilisés comme électrolytes dans les piles, ou en remplacement de solvants organiques dans des réaction chimiques.

L'ajout de chaînes type PE se fait avec l'idée de créer un "réservoir" de chaînes courtes dans la matrice, qui auraient la capacité d'interdiffuser à l'interphase et venir améliorer l'interface fibre/matrice.

2.1 Agents de modification de la matrice

2.1.1 Voie liquides ioniques

Les liquides ioniques dans les matériaux

Comme évoqué ci-dessus, les liquides ioniques (LIs) sont des sels (constitués seulement d'une combinaison de cations et d'anions) dont la température de fusion n'excède pas les 100 °C, donc généralement liquides à température ambiante. Leur nature modulable et leurs propriétés (résistance aux hautes températures, pression de vapeur faible, non-inflammables) en font des produits très versatiles faisant l'objet de nombreuses études pour des applications très variées. Ils sont notamment de plus en plus utilisés comme substituts aux solvants organiques traditionnels dans les réactions chimiques, ou comme fluides conducteurs (électrolytes).

Leur utilisation dans les matériaux polymères en quantités variables semble également montrer de réels avantages : plusieurs articles démontrent des améliorations de propriétés mécaniques, thermiques, ou encore de conductivité ionique. D'autres études évoquent la compatibilisation de mélanges polymères¹⁴⁷, ainsi que le rôle d'agent interfacial au sein de matériaux composites. Deux voies sont alors envisageables : le dépôt de LI à la surface des fibres de renfort, ou bien l'introduction de LI directement dans la matrice. Dans les deux cas, il est attendu des LIs une certaine réactivité leur permettant d'établir, dans le meilleur des cas, des liaisons covalentes à la fois avec les fibres de renfort (via leur ensimage), et avec la matrice elle-même.

À titre d'exemple, des liquides ioniques contenant des cations phosphonium et différents anions associés ont été utilisés dans la compatibilisation de mélanges thermoplastiques PP/PA6¹⁴⁸. Dès l'ajout de 1 % massique de LI dans le mélange polymère, les clichés obtenus par MET montrent un impact direct sur la dimension des nodules de PA6 au sein de la phase continue de PP, les LIs agissant sur le mélange polymère comme un émulsifiant stabilisateur de la structure : ceux-ci semblent se ségréguer à l'interface entre les différentes phases, empêchant la coalescence des nodules de PA6. Les propriétés thermiques et mécaniques en sont alors affectées : la stabilité thermique du mélange est augmentée jusqu'à 35 °C en fonction de l'anion associé, et la plastification du mélange traduite par l'augmentation importante de l'élongation à rupture atteint + 1400 %.

L'hypothèse de la plastification de l'interface due à la diffusion des LIs est rejointe par une étude portant sur un système matrice epoxy/fibres de carbone, dans lequel le LI joue le rôle d'ensimage des fibres de renfort¹⁴⁹. Les résultats obtenus mettant en lien l'augmentation de l'adhésion fibre/matrice jusque 250 % avec les simulations de dynamique moléculaire indiquent la formation d'interfaces résistantes à de plus grandes contraintes de cisaillement à la suite de leur plastification.

Récemment, un travail de thèse conséquent a été réalisé portant sur la compréhension des interactions fibre/matrice au sein de composites à matrice polysulfure de phénylène (PPS), renforcée de fibres de carbone ou de basalte¹⁵⁰. Dans le cadre de cette étude, la recherche d'une optimisation de ces interactions a conduit à l'introduction de liquides ioniques en tant que compatibilisant au sein de la matrice. La présence de groupements réactifs capables d'interagir entre les chaînes polymère de la matrice et les groupements en surface des fibres, que ce soit par π -stacking ou par liaisons covalentes, semble améliorer de manière très importante le transfert de contraintes interfaciales des différents systèmes, jusque 25 % d'augmentation de l'IFSS mesuré par pull-out dans le cas des fibres de carbone, et jusque 55 % pour les fibres de basalte.

Ce sont ces différents travaux et résultats qui ont suscité l'utilisation de liquides ioniques comme agents de compatibilisation pour le système PP/fibre de verre.

Démarche expérimentale

Trois liquides ioniques fournis par CYTEC ont été sélectionnés, composés de cations phosphonium combinés à des anions type chlorure, bromure, et tosylate, représentés en figure IV.8. Ceux-ci sont incorporés à hauteur de 5 et 10% massique, par extrusion. Les effets des LI sur les propriétés thermiques sont étudiés, avant de mesurer l'impact sur l'adhésion fibre/matrice par des essais de pull-out.

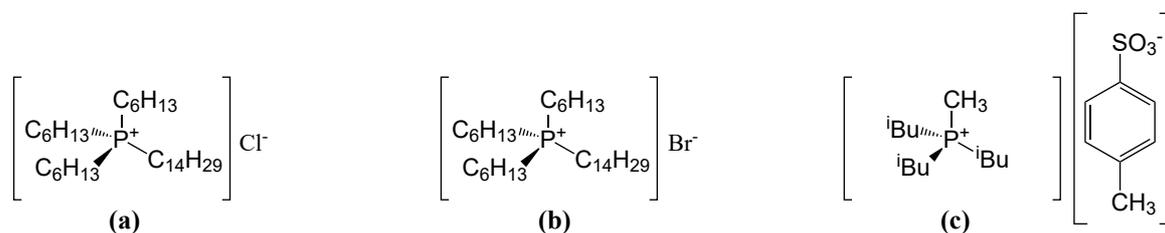


Figure IV.8 – Liquides ioniques choisis : trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride (a), trihexyl(tetradecyl)phosphonium bromide (b), et triisobutyl(methyl)phosphonium tosylate (c).

2.1.2 Voie compatibilisant à chaînes courtes

Dans une même approche que les LI capables de diffuser à l'interface fibre/matrice, de la plastifier et conduire à l'augmentation de sa résistance au cisaillement, des courtes chaînes de PE immiscibles avec le PP pourront peut-être diffuser à l'interface fibre/matrice et la compatibiliser.

Ainsi, une cire PE ($M_w < 1000 \text{ g.mol}^{-1}$) fournie par Sigma Aldrich a été incorporée dans la matrice à hauteur de 1 et 2 % massique par extrusion. De la même manière, ces additifs sur les propriétés thermiques sont étudiés, et l'impact sur l'adhésion fibre/matrice sera évalué par des essais de pull-out.

2.2 Effets sur le comportement thermique de la matrice

2.2.1 Effets provoqués par les ajouts de liquides ioniques

L'impact de l'ajout de LIs en différentes quantités dans la matrice sur ses températures de fusion et de cristallisation est mesuré par DSC, afin de déterminer si la durée de mobilité des chaînes macromoléculaires est affectée (thermogramme reporté en figure IV.9).

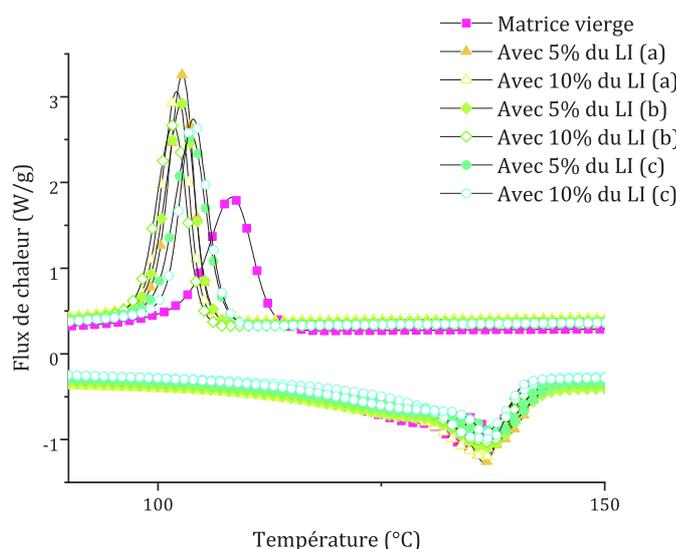


Figure IV.9 – Thermogrammes obtenus par DSC des différents mélanges "matrice-LIs", avec une rampe de température de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'ajout de LIs sur la cristallisation de la matrice semble clairement la retarder d'une dizaine de degrés, puisque l'exotherme de cristallisation des matrices modifiées est toujours décalé vers les basses températures par rapport à l'exotherme de cristallisation de la matrice vierge. Quant à la fusion, les thermogrammes reportés sur la figure IV.9 ne permettent pas de déterminer un quelconque effet. C'est pourquoi une analyse des taux de transformation est nécessaire.

L'effet retardateur des LIs sur la cristallisation de la matrice se trouve bien confirmé par les tracés des taux de transformation des différents mélanges "matrice-liquides ioniques" reportés sur la figure IV.10. Le début de la cristallisation est retardé d'environ 10 °C , ce qui permet d'augmenter d'autant la durée de mobilité des chaînes lors du refroidissement de la matrice. Cependant, la cinétique des phénomènes de cristallisation associés semble plus importante en présence de LIs, ce qui peut induire une contraction plus importante de la matrice, et ainsi une compression plus importante sur les fibres de renfort.

Les tracés des taux de transformation lors de la fusion des différents mélanges "matrice-LIs" reportés en figure IV.11 ne semblent pas montrer de réels effets des LIs sur la fusion de la matrice, voir même un léger retard par rapport à la matrice vierge, ce qui n'est pas nécessairement un effet désirable dans notre cas, puisque cela indique une potentielle diminution de la fenêtre temporelle de mobilité des chaînes macromoléculaires.

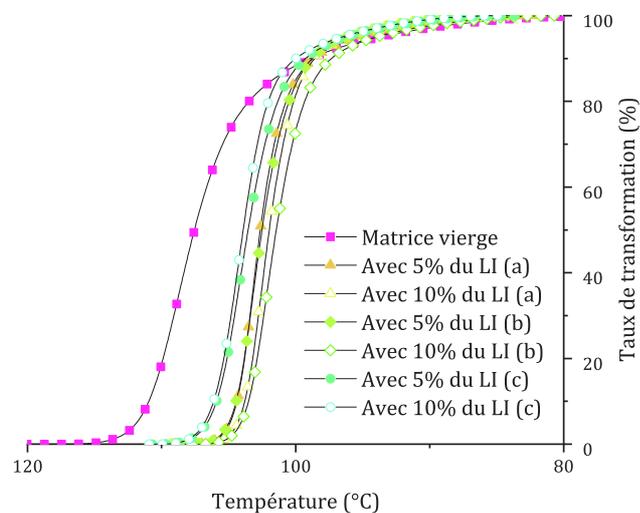


Figure IV.10 – Cinétiques de **cristallisation** correspondant aux thermogrammes des différents mélanges "matrice-LIs", avec une rampe de température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

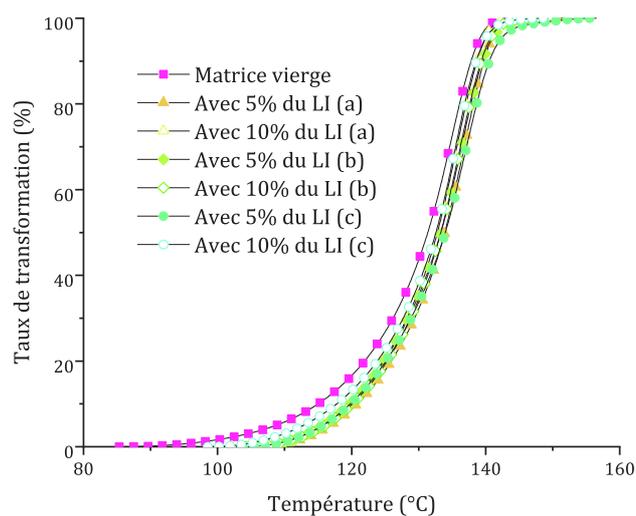


Figure IV.11 – Cinétiques de **fusion** correspondant aux thermogrammes des différents mélanges "matrice-LIs", avec une rampe de température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2.2 Effets provoqués par les ajouts de cire PE

De la même manière qu'avec les liquides ioniques, l'impact de l'ajout de cire PE à différents taux dans la matrice sur ses températures de fusion et de cristallisation est mesuré par DSC, afin de déterminer si la fenêtre de mobilité des chaînes macromoléculaires est affectée (thermogramme reporté en figure IV.12).

Contrairement aux liquides ioniques, l'ajout de cire PE dans la matrice semble avancer sa cristallisation de quelques degrés, les exothermes des matrices modifiées étant décalés vers les hautes températures par rapport à l'exotherme de cristallisation de la matrice vierge. Les thermogrammes ne permettent en revanche pas de tirer de conclusion quant à l'impact de l'ajout de cire PE sur la fusion de la matrice. Une analyse des taux de transformation s'impose alors.

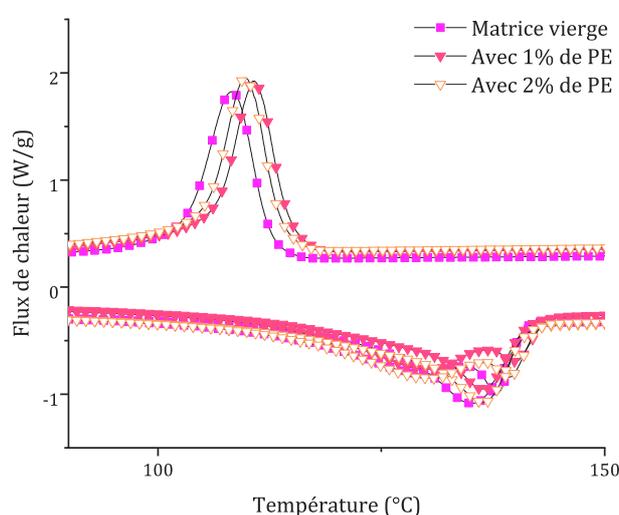


Figure IV.12 – Thermogrammes obtenus par DSC des différents mélanges "matrice-cire PE", avec une rampe de température de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'effet nucléant de la cire polyéthylène sur la cristallisation de la matrice est attesté par les tracés des taux de transformation des mélanges "matrice-cire PE" reportés sur la figure IV.13. La cristallisation est avancée d'environ 5 °C , due à la présence des chaînes plus courtes, entraînant une réduction de la fenêtre de mobilité des chaînes macromoléculaires lors du refroidissement de la matrice.

Les tracés des taux de transformation lors de la fusion des mélanges "matrice-cire PE" reportés sur la figure IV.14 semblent faire apparaître un très léger retard à la fusion par rapport à la matrice vierge, qui pourrait indiquer une éventuelle diminution de la durée de mobilité des chaînes macromoléculaires.

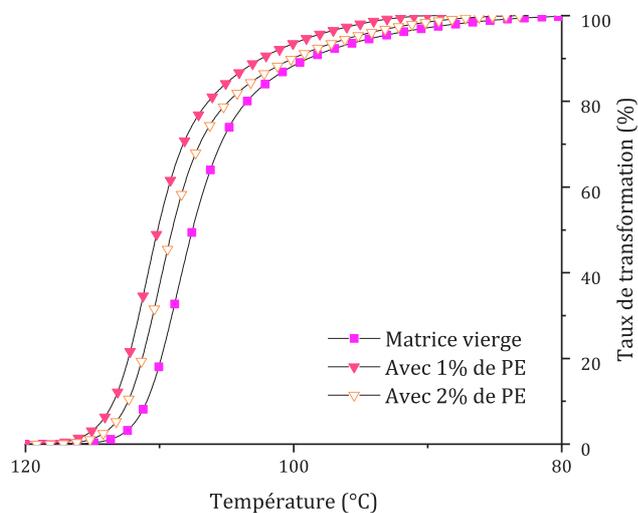


Figure IV.13 – Cinétiques de cristallisation correspondant aux thermogrammes des différents mélanges "matrice-cire PE", avec une rampe de température de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

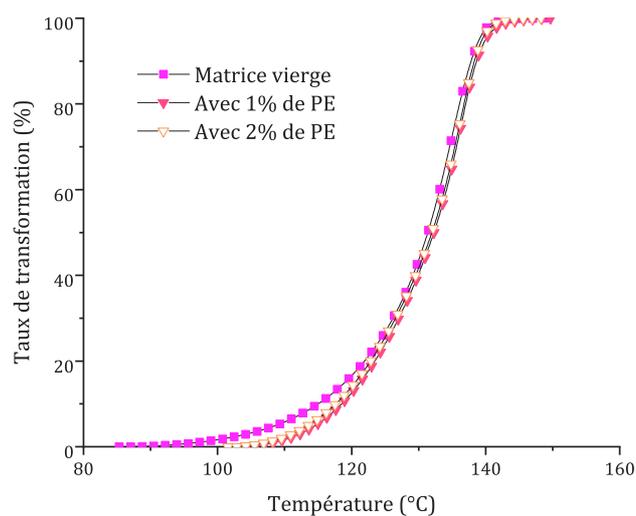


Figure IV.14 – Cinétiques de fusion correspondant aux thermogrammes des différents mélanges "matrice-cire PE", avec une rampe de température de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.3 Essais de pull-out sur système "PP modifié / fibre de verre"

Après avoir caractérisé l'impact de la modification de la matrice sur ses propriétés thermiques, que ce soit en utilisant des liquides ioniques ou une cire PE, l'adhésion fibre/matrice avec des fibres de verre est évaluée grâce à l'essai de pull-out, afin de comparer ces résultats à ceux obtenus dans la partie précédente. Les résultats obtenus sont inventoriés en figure IV.15.

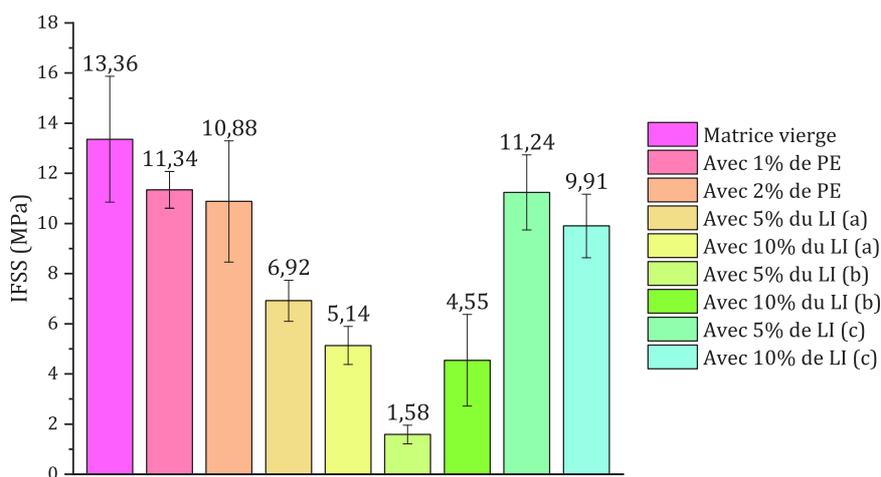


Figure IV.15 – Résultats des essais de pull-out en fonction des modifications de la matrice polypropylène par des ajouts de liquides ioniques ou de cire polyéthylène.

L'ajout des différents liquides ioniques, peu importe le taux d'incorporation, ne semble pas provoquer d'amélioration de l'IFSS. Cependant, ces taux d'incorporation étant élevés, il est possible qu'une couche de faible cohésion se crée à l'interface fibre/matrice, entraînant une diminution de l'adhésion. De plus, une dégradation de la matrice n'est pas à exclure, une légère coloration de celle-ci apparaissant lors de l'élaboration des échantillons (matrice légèrement jaunie).

Il est important de noter que les LIs (a) et (b), associés à des anions chlorure Cl^- et bromure Br^- , semblent être moins intéressants que le LI (c) dont l'anion associé est un tosylate. Ce dernier comportant un cycle aromatique, il est possible que des interactions électrostatiques aient lieu avec l'ensimage présent à la surface des fibres de verre, contenant notamment du glycérol d'après l'analyse réalisée par spectroscopie IR.

Quant à l'ajout de cire PE, l'effet prévu de "réservoir" de chaînes courtes capables d'interdiffuser à l'interface et en améliorer l'adhésion ne semble pas avoir lieu. En revanche, aucune dégradation de la matrice n'est à observer, et l'adhérence ne montre pas non plus de diminution trop importante.

2.4 Conclusion sur la compatibilisation de l'interface PP/verre

La recherche d'une amélioration de la qualité des interfaces fibre/matrice dans le système modèle PP/fibre de verre a conduit à l'introduction de chaînes courtes, que ce soit des liquides ioniques ou une cire PE, dans le but inspiré de la littérature de plastifier les interfaces.

Trois liquides ioniques ont été sélectionnés, comportant des cations phosphonium, et les anions associés chlorure, bromure, et tosylate. Ceux-ci ont été incorporés au sein de la matrice polypropylène par extrusion, à différents taux massiques. De la même manière, une cire PE a été introduite à différents taux massiques dans la matrice PP par extrusion.

L'impact sur les propriétés thermiques de la matrice modifiée a notamment révélé un effet retardant sur la cristallisation des mélanges matrice-LI, laissant espérer une augmentation de la durée de mobilité des chaînes. Cependant, la cinétique de cristallisation étant augmentée, un retrait de la matrice plus brutal peut entraîner une compression plus importante sur les fibres de renfort, et ainsi fragiliser l'interface. Un léger retard à la fusion a également été remarqué, risquant d'affecter négativement la construction de l'interface, puisque cela peut signifier la réduction de la fenêtre de mobilité des chaînes.

Dans la cas de l'incorporation de chaînes courtes polyéthylène dans la matrice, un effet nucléant lors de la cristallisation de celle-ci est observé, ainsi qu'un léger retard à la fusion. Ces deux effets peuvent entraîner la diminution de la durée de mobilité des chaînes, pouvant alors impacter l'interface de manière négative.

Les IFSS obtenus par pull-out pour les différentes interfaces ainsi créées entre les matrices modifiées et des monofilaments de fibre de verre ensimée ne montrent malheureusement aucune amélioration. L'utilisation des liquides ioniques aux ions chlorure et bromure entraînent une dégradation très importante de l'IFSS en comparaison avec l'interface de référence : au mieux un IFSS de moitié est atteint, au pire une diminution de près de 90% de l'IFSS est mesurée. Ceci peut être expliqué par la fragilisation de l'interface due à la cinétique importante de cristallisation. Des diminutions moins importantes des IFSS suite à l'incorporation du LI tosylate ou de la cire PE est à noter, attribuées aux possibles interactions électrostatiques pour le LI tosylate compensant les contraintes physiques de l'interface.

Conclusion

Finalement, l'aptitude au recyclage du SRP a été validée. La miscibilité des phases homopolymère et copolymère suite au passage à l'état fondu du composite par extrusion a pu être démontrée par des analyses DSC et DRX, révélant une cristallisation unique dûe au mélange intime des phases. Le matériau recyclé obtenu est alors considéré comme cohérent, et ses propriétés rhéologiques et mécaniques confirment sa réutilisation, en fonction de l'application visée.

Il aurait été intéressant de réutiliser cette matière recyclée pour de nouveaux composites SRP, en tant que matrice, avec de nouvelles fibres de PP. Ainsi, un nouveau cycle de vie "SRP" aurait été étudié : évaluation du transfert de contraintes avec la matrice recyclée, mais également recyclage de ce second SRP, afin d'évaluer dans quelle mesure le SRP est capable de subir plusieurs "vies".

De l'autre côté, la compatibilisation de la matrice par ajouts de liquides ioniques et de cire PE dans le système PP/verre ne semble pas porter ses fruits : au mieux pas réellement d'amélioration, au pire une dégradation très importante de l'IFSS. Une sélection différente de liquides ioniques plus réactifs, ou encore d'autres taux d'ajouts plus faibles pourraient être étudiés. La voie de la compatibilisation de la surface des fibres n'est pas à écarter, car elle pourrait avoir l'avantage d'avoir un impact plus direct sur l'interface.

Conclusion générale et perspectives

*There's a lot of beauty in ordinary things. Isn't that kind
of the point ?*

Pam Beesly

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse se sont inscrits dans le cadre d'un projet collaboratif à visée industrielle, qui avait pour objectif de développer un composite thermoplastique auto-renforcé en polypropylène mis en forme par thermoformage. L'étude qui nous était confiée avait pour but bien précis de sonder les interfaces fibre/matrice au sein du composite auto-renforcé, depuis la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de leur création, jusqu'à l'observation et la caractérisation des interfaces obtenues. C'est à travers l'étude des relations entre paramètres appliqués, structures obtenues, et propriétés mesurées que ces travaux se sont placés au sein du projet, permettant de comprendre et appréhender certains verrous technologiques dans une approche plus fondamentale.

Une **première** partie a été consacrée à l'étude bibliographique des composites auto-renforcés d'une part, et à la problématique des interfaces et interphases au sein des composites en général d'autre part. La présentation des composites auto-renforcés s'est concentrée sur les polyoléfines, notamment le polyéthylène et le polypropylène, ces derniers étant déjà actuellement commercialisés et en application. La principale difficulté rencontrée dans l'élaboration de matériaux concernent la gestion de la température pilotant compromis entre viscosité de la matrice à l'état fondu, et maintien des propriétés mécaniques des fibres de renfort sensibles à la relaxation thermique. Pour répondre à ce challenge, différentes voies semblent considérées : utilisation de différentes masses molaires, de copolymères, optimisation de l'orientation macromoléculaire ou encore exploitation des différentes formes cristallines.

La question de l'interface au sein de matériaux auto-renforcé semble peu étudiée dans la littérature en revanche. Sur les différents phénomènes mis en jeu lors de la création de l'interface fibre/matrice évoqués, à savoir le mouillage, l'interdiffusion des chaînes ainsi que la cristallisation, seule cette dernière apparaît souvent, révélant la fusion partielle en surface des fibres de renfort qui entraîne l'apparition de zones transcristallines. Quant à la caractérisation mécanique des interfaces, très peu de résultats sont reportés et discutés, sans compter la relation entre paramètres d'élaboration et propriétés mécaniques qui ne semble pas être mise en avant.

Dans la **seconde partie**, nous nous sommes penchés sur les phénomènes entrant en jeu dans la création de l'interface, tout en les mettant en lien autant que possible avec les paramètres appliqués lors du procédé industriel de fabrication du composite. Pour cela, celui-ci a tout d'abord été présenté en détail. Puis une caractérisation des matériaux de l'étude, en lien avec les paramètres du procédé, a été proposée : caractérisations thermiques, rhéologiques, mécaniques, mais également analyses de surface, et observations microscopiques. Ensuite, dans le but de réaliser une analyse structure/propriétés, chacun des éléments acteurs de la création de l'interface a été investigué : énergies de surface des éléments fibres et matrice à l'état fondu, évaluation des valeurs de travail d'adhésion des systèmes, dynamique moléculaire des chaînes polymères, et cristallisation de la matrice.

L'étude du mouillage des fibres de renfort par la matrice à l'état fondu a mis en évidence l'importance de la présence d'ensimage : pour le système d'étude PP/PP, un meilleur travail d'adhésion est obtenu avec les fibres PP ensimées. Le système de référence choisi PP/verre a également fait ressortir la même tendance, tout particulièrement en comparant une surface ensimée avec une surface pyrolysée. En prime, le travail d'adhésion du système PP/PP semble plus important que celui du système PP/verre, laissant présager une meilleure interface pour le système auto-renforcé qui sera quantifiée dans la partie suivante.

L'analyse de la cristallisation de la matrice en présence de fibres, associée à l'évaluation du temps d'interdiffusion des différentes chaînes macromoléculaires à l'interface en fonction des paramètres du procédé, a permis d'évaluer la fenêtre temporelle d'interdiffusion des chaînes et donc de formation de l'interphase. La bonne cicatrisation de celle-ci dépendant de ces paramètres, sa quantification a également fait l'objet de la partie suivante.

La **troisième partie** s'est ensuite concentrée sur la caractérisation des interfaces d'étude PP/PP, et de référence PP/verre. La caractérisation mécanique a été menée à deux échelles, microscopique et macroscopique, afin d'évaluer le transfert de contraintes entre le monofilament de renfort et la matrice dans laquelle il est enchâssé, mais également entre un faisceau de fibres de renfort et la matrice dans un composite unidirectionnel. Dans le but de faire le lien entre structure et propriétés, les composites auront été soumis à différents paramètres de temps et de température, puisque les phénomènes régissant la création de l'interface tels que le mouillage des fibres par la matrice à l'état fondu et le travail d'adhésion, la dynamique moléculaire et l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires, et la cristallisation de la matrice en dépendent.

Ainsi, les valeurs de travail d'adhésion annonçaient une meilleure interface PP/PP avec les fibres ensimées, en accord avec les mesures d'IFSS obtenues à travers les essais de pull-out, malgré la nature chimique de l'ensimage en surface des fibres de PP. En revanche, le vieillissement humide des éprouvettes de pull-out a entraîné des résultats différents, révélant une meilleure interface avec les fibres de polypropylène lavées par extraction Soxhlet. Ceci a été attribué au caractère plus apolaire de l'interface entre la matrice PP et les fibres PP lavées, affranchies de l'ensimage textile présentant un caractère plus polaire, et ne laissant donc pas s'immiscer de molécule d'eau qui entraînerait une dégradation de l'interface. Une autre hypothèse consiste à supposer que les chaînes macromoléculaires pourraient continuer d'interdiffuser à l'interface, la rendant plus robuste avec le temps.

Les paramètres (temps, Température) de cicatrisation lors de l'élaboration des échantillons de pull-out ont été modulés dans la mesure du possible, afin d'évaluer l'influence du phénomène d'interdiffusion des chaînes macromoléculaires à l'interface sur la valeur d'IFSS mesurée. Une déformation plastique des fibres lors des essais de déchaussement a alors été observée, avec une élongation de la longueur enchâssée mesurée, alors que celle-ci était constante à l'élaboration, de

plus en plus importante avec le temps et la température de cicatrisation. Les valeurs d'IFSS ont donc été recalculées avec la longueur enchâssée initiale, et il semble alors que l'IFSS atteint une valeur maximale en accord avec le critère de Von Mises traduisant le transfert de contraintes effectif entre la matrice et le monofilament.

Ensuite, la caractérisation de l'interface à l'échelle macroscopique à travers l'essai de traction hors-axes à 45° a permis d'évaluer le transfert de contraintes au sein du composite unidirectionnel. Les résultats obtenus confrontés au critère de Von Mises semblent alors montrer une mauvaise imprégnation à cœur des faisceaux de fibres, hypothèse en accord avec l'observation de la rupture des éprouvettes lors des essais de traction.

Enfin, la morphologie cristalline des interfaces PP/PP a été observée en utilisant différentes techniques. L'observation par microscopie optique en lumière polarisée de fines lamelles coupées transversalement au monofilament a fait apparaître une zone cristalline importante à l'interface avec la fibre de renfort. Celle-ci a également été observée par microscopie électronique en transmission, révélant une morphologie cristalline orientée à l'interface, différente de la matrice en volume sous forme de sphérolites. Une analyse par microscopie à force atomique a également été menée, sans succès.

La **quatrième et dernière partie** a eu pour objectif de s'intéresser à des axes plus exploratoires autour du composite auto-renforcé. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la fin de vie du composite. L'aptitude au recyclage du composite auto-renforcé a été étudiée dans une démarche de recyclage mécanique par passage à l'état fondu de la matière par extrusion, suivie d'une analyse de miscibilité par DSC et DRX dans le souci d'obtenir un matériau cohérent aux performances maintenues. Ainsi, en fonction de l'application visée, le matériau recyclé obtenu semble viable mécaniquement, ne montrant pas de dégradation rhéologique pour une nouvelle mise en œuvre.

La compatibilisation de l'interface fibre/matrice a ensuite été investiguée, en travaillant sur un système composite modèle PP/fibre de verre, et au moyen d'agents de modification de la matrice, à savoir des liquides ioniques et une cire PE, dans l'idée de transférer ces voies d'amélioration sur des matériaux recyclés. La volonté d'aboutir à une meilleure adhérence au moyen d'interactions plus importantes ou d'un plus grand nombre d'enchevêtrements n'a pas été concluante. Un impact non négligeable sur la thermique des systèmes a été relevé, modulant la durée et la dynamique de cicatrisation des interfaces, les IFSS résultants étant au mieux équivalents à l'interface d'origine non modifiée.

Les résultats obtenus après vieillissement humide lors des essais portant sur l'interface PP/fibres lavées étant intéressants, il aurait été judicieux d'approfondir cette analyse dans le temps afin d'évaluer dans quelle mesure l'interdiffusion des chaînes peut améliorer l'interface fibre/matrice. De plus, la corrélation entre les échelles microscopique et macroscopique n'a pas pu être vérifiée avec les fibres lavées lors d'essais de traction hors-axes, afin d'observer la tendance qu'auraient suivi ces essais.

Des essais de flexion réalisés sur les composites SRP avec des interfaces de qualité différente auraient pu être menés pour évaluer l'aptitude à la déformation des interfaces lors du procédé de thermoformage.

L'exploration du recyclage du composite SRP aurait également mérité de prendre la direction de la réutilisation de cette matière recyclée comme nouvelle matrice dans un nouveau composite SRP, en réalisant de nouveau des essais de pull-out et de traction hors-axes.

La voie de compatibilisation de l'interface pour la valorisation de composites à matrice PP pourrait également être approfondie, que ce soit en utilisant des agents modifiants dans la matrice plus réactifs avec la surface des fibres, et/ou en rendant la surface des fibres elle-même plus à même de créer des interactions plus fortes avec la matrice.

Enfin, pour mieux caractériser les interfaces, le recours à un marqueur et son suivi par des techniques de diffusion aux neutrons aurait permis de quantifier l'épaisseur des interphases générées.

Bibliographie

- [1] N. J. Capiati and R. S. Porter, “The concept of one polymer composites modelled with high density polyethylene,” *Journal of Materials Science*, vol. 10, pp. 1671–1677, oct 1975.
- [2] B. Alcock, N. Cabrera, N. Barkoula, J. Loos, and T. Peijs, “The mechanical properties of unidirectional all-polypropylene composites,” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, no. 5, pp. 716–726, 2006.
- [3] T. Ogawa, H. Mukai, and S. Osawa, “Mechanical properties of ultrahigh-molecular-weight polyethylene fiber-reinforced PE composites,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 68, no. 9, pp. 1431–1439, 1998.
- [4] Y. Cohen, D. M. Rein, and L. Vaykhansky, “A novel composite based on ultra-high-molecular-weight polyethylene,” *Composites Science and Technology*, vol. 57, no. 8, pp. 1149–1154, 1997.
- [5] I. Ward and N. Ladizesky, “Ultra high modulus polyethylene composites Fibre properties is of particular interest to compare the key mechanical properties of UHMPE fibres , i . e . ,” vol. 57, no. 1, 1985.
- [6] N. Cabrera, B. Alcock, J. Loos, and T. Peijs, “Processing of all-polypropylene composites for ultimate recyclability,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L : Journal of Materials : Design and Applications*, vol. 218, no. 2, pp. 145–155, 2004.
- [7] T. Peijs, “Composites for recyclability,” *Materials Today*, vol. 6, no. 4, pp. 30–35, 2003.
- [8] S. Houshyar and R. A. Shanks, “Morphology, thermal and mechanical properties of poly(propylene) fibre-matrix composites,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 288, no. 8, pp. 599–606, 2003.
- [9] K. Banik, T. N. Abraham, and J. Karger-Kocsis, “Flexural Creep Behavior of Unidirectional and Cross-Ply All-Poly(propylene) (PURE®) Composites,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 292, pp. 1280–1288, oct 2007.
- [10] B. Alcock, N. Cabrera, N. Barkoula, A. Spoelstra, J. Loos, and T. Peijs, “The mechanical properties of woven tape all-polypropylene composites,” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, pp. 147–161, jan 2007.

- [11] B. Alcock, N. Cabrera, N. Barkoula, C. Reynolds, L. Govaert, and T. Peijs, "The effect of temperature and strain rate on the mechanical properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 2061–2070, aug 2007.
- [12] B. Alcock, N. Cabrera, N. Barkoula, and T. Peijs, "Low velocity impact performance of recyclable all-polypropylene composites," *Composites Science and Technology*, vol. 66, no. 11-12, pp. 1724–1737, 2006.
- [13] T. Stern, A. Teishev, and G. Marom, "Composites of polyethylene reinforced with chopped polyethylene fibers : Effect of transcrystalline interphase," *Composites Science and Technology*, vol. 57, no. 8, pp. 1009–1015, 1997.
- [14] J. Loos, T. Schimanski, J. Hofman, T. Peijs, and P. Lemstra, "Morphological investigations of polypropylene single-fibre reinforced polypropylene model composites," *Polymer*, vol. 42, no. 8, pp. 3827–3834, 2001.
- [15] N. Barkoula, T. Peijs, T. Schimanski, and J. Loos, "Processing of single polymer composites using the concept of constrained fibers," *Polymer Composites*, vol. 26, no. 1, pp. 114–120, 2005.
- [16] R. Li and D. Yao, "Preparation of single poly(lactic acid) composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107, pp. 2909–2916, mar 2008.
- [17] P. Lemstra and R. Kirschbaum, "Speciality products based on commodity polymers," *Polymer*, vol. 26, pp. 1372–1384, aug 1985.
- [18] P. Smith and P. Lemstra, "Ultra-high strength polyethylene filaments by solution spinning/drawing. 3. Influence of drawing temperature," *Polymer*, vol. 21, pp. 1341–1343, nov 1980.
- [19] C. Cannon, "Orientation processes in the drawing of dry gel films of polyethylene and polypropylene," *Polymer*, vol. 23, pp. 1123–1128, jul 1982.
- [20] M. Mosleh, N. Suh, and J. Arinez, "Manufacture and properties of a polyethylene homocomposite," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 29, no. 5-6, pp. 611–617, 1998.
- [21] B. Gupta, N. Revagade, and J. Hilborn, "Poly(lactic acid) fiber : an overview," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 32, no. 4, pp. 455–482, 2007.
- [22] Z. M. Huang, Y. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 63, no. 15, pp. 2223–2253, 2003.

- [23] F. Lacroix, H. Lu, and K. Schulte, "Wet powder impregnation for polyethylene composites : Preparation and mechanical properties," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, no. 3, pp. 369–373, 1999.
- [24] F. Lacroix, M. Werwer, and K. Schulte, "Solution impregnation of polyethylene fibre/polyethylene matrix composites," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 29, no. 4, pp. 371–376, 1998.
- [25] N. Chand, S. Kreuzberger, and G. Hinrichsen, "Influence of processing conditions on the tensile properties of unidirectional UHMWPE fibre/LDPE composites," *Composites*, vol. 25, no. 9, pp. 878–880, 1994.
- [26] S. Houshyar and R. A. Shanks, "Mechanical and thermal properties of flexible poly(propylene) composites," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 291, no. 1, pp. 59–67, 2006.
- [27] P. Hine, I. Ward, N. Jordan, R. Olley, and D. Bassett, "The hot compaction behaviour of woven oriented polypropylene fibres and tapes. I. Mechanical properties," *Polymer*, vol. 44, pp. 1117–1131, feb 2003.
- [28] P. Hine, I. Ward, R. Olley, and D. Bassett, "The hot compaction of high modulus melt-spun polyethylene fibres," *Journal of Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 316–324, 1993.
- [29] I. Ward and P. Hine, "The science and technology of hot compaction," *Polymer*, vol. 45, no. 5, pp. 1413–1427, 2004.
- [30] M. Kabeel, D. Bassett, R. Olley, P. Hine, and I. Ward, "Compaction of high-modulus melt-spun polyethylene fibres at temperatures above and below the optimum," *Journal of Materials Science*, vol. 29, no. 18, pp. 4694–4699, 1994.
- [31] P. Hine, I. Ward, N. Jordan, R. Olley, and D. Bassett, "A comparison of the hot-compaction behavior of oriented, high-modulus, polyethylene fibers and tapes," *Journal of Macromolecular Science - Physics*, vol. 40 B, no. 5, pp. 959–989, 2001.
- [32] P. Hine and I. Ward, "Hot compaction of woven poly(ethylene terephthalate) multifilaments," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, no. 4, pp. 2223–2233, 2004.
- [33] I. Ward and P. Hine, "Novel composites by hot compaction of fibers," *Polymer Engineering and Science*, vol. 37, no. 11, pp. 1809–1814, 1997.
- [34] I. Ward, "Developments in oriented polymers, 1970-2004," *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 33, no. 5, pp. 189–194, 2004.
- [35] A. Izer and T. Bárány, "Hot consolidated all-PP composites from textile fabrics composed of isotactic PP filaments with different degrees of orientation," *Express Polymer Letters*, vol. 1, no. 12, pp. 790–796, 2007.

- [36] A. Pegoretti, A. Zanolli, and C. Migliaresi, "Preparation and tensile mechanical properties of unidirectional liquid crystalline single-polymer composites," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 1970–1979, oct 2006.
- [37] J. Teckoe, R. Olley, D. Bassett, P. Hine, and I. Ward, "Morphology of woven polypropylene tapes compacted at temperatures above and below optimum," *Journal of Materials Science*, vol. 34, no. 9, pp. 2065–2073, 1999.
- [38] Y. Le Bozec, S. Kaang, P. Hine, and I. Ward, "The thermal-expansion behaviour of hot-compacted polypropylene and polyethylene composites," *Composites Science and Technology*, vol. 60, pp. 333–344, feb 2000.
- [39] N. Jordan, D. Bassett, R. Olley, P. Hine, and I. Ward, "The hot compaction behaviour of woven oriented polypropylene fibres and tapes. II. Morphology of cloths before and after compaction," *Polymer*, vol. 44, pp. 1133–1143, feb 2003.
- [40] P. Hine, R. Olley, and I. Ward, "The use of interleaved films for optimising the production and properties of hot compacted, self reinforced polymer composites," *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 6, pp. 1413–1421, 2008.
- [41] R. Olley, D. Bassett, P. Hine, and I. Ward, "Morphology of compacted polyethylene fibres," *Journal of Materials Science*, vol. 28, no. 4, pp. 1107–1112, 1993.
- [42] S. Morye, P. Hine, R. Duckett, D. Carr, and I. Ward, "A comparison of the properties of hot compacted gel-spun polyethylene fibre composites with conventional gel-spun polyethylene fibre composites," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, pp. 649–660, may 1999.
- [43] F. Lacroix, J. Loos, and K. Schulte, "Morphological investigations of polyethylene fibre reinforced polyethylene," *Polymer*, vol. 40, pp. 843–847, feb 1999.
- [44] B. Alcock, N. Cabrera, N. Barkoula, J. Loos, and T. Peijs, "The mechanical properties of unidirectional all-polypropylene composites," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, pp. 716–726, 2006.
- [45] B. Alcock, N. Cabrera, N. Barkoula, J. Loos, and T. Peijs, "Interfacial properties of highly oriented coextruded polypropylene tapes for the creation of recyclable all-polypropylene composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 104, pp. 118–129, apr 2007.
- [46] Á. Kmetty, T. Bárány, and J. Karger-Kocsis, "Self-reinforced polymeric materials : A review," *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp. 1288–1310, 2010.
- [47] M. Deng and S. W. Shalaby, "Properties of self-reinforced ultra-high-molecular-weight polyethylene composites," *Biomaterials*, vol. 18, pp. 645–655, jan 1997.

- [48] Q. Guan, F. Lai, S. McCarthy, D. Chiu, X. Zhu, and K. Shen, "Morphology and properties of self-reinforced high density polyethylene in oscillating stress field," *Polymer*, vol. 38, no. 20, pp. 5251–5253, 1997.
- [49] J. Lei, C. Jiang, and K. Shen, "Biaxially self-reinforced high-density polyethylene prepared by dynamic packing injection molding. I. Processing parameters and mechanical properties," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 93, no. 4, pp. 1584–1590, 2004.
- [50] J. Lei, C. Jiang, and K. Shen, "Biaxially self-reinforced high-density polyethylene prepared by dynamic packing injection molding. II. Microstructure investigation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 93, no. 4, pp. 1591–1596, 2004.
- [51] M. S. Amer and S. Ganapathiraju, "Effects of processing parameters on axial stiffness of self-reinforced polyethylene composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 81, no. 5, pp. 1136–1141, 2001.
- [52] G. Zhang, L. Jiang, K. Shen, and Q. Guan, "Self-Reinforcement of High-Density Polyethylene / Low-Density Polyethylene Prepared by Oscillating Packing Injection Molding under Low Pressure," pp. 799–804, 1998.
- [53] H. X. Huang, "Continuous extrusion of self-reinforced high density polyethylene," *Polymer Engineering and Science*, vol. 38, no. 11, pp. 1805–1811, 1998.
- [54] D. Chukov, A. Kharitonov, V. Tcherdyntsev, D. Zhrebtsov, and A. Maksimkin, "Structure and mechanical properties of self-reinforced ultra-high molecular weight polyethylene," *Journal of Composite Materials*, vol. 52, pp. 1689–1698, may 2018.
- [55] L. Mészáros, Y. Kara, T. Fekete, and K. Molnár, "Development of self-reinforced low-density polyethylene using γ -irradiation cross-linked polyethylene fibres," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 170, p. 108655, may 2020.
- [56] M. Abo El-Maaty, D. Bassett, R. Olley, J. Thomson, P. Hine, and I. Ward, "The hot compaction of polypropylene fibres," *Journal of Materials Science*, vol. 31, no. 5, pp. 1157–1163, 1996.
- [57] P. Hine, I. Ward, and J. Teckoe, "The hot compaction of woven polypropylene tapes," 1998.
- [58] J. Weng, R. Olley, D. Bassett, and P. Jääskeläinen, "Changes in the melting behavior with the radial distance in isotactic polypropylene spherulites," *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, vol. 41, no. 19, pp. 2342–2354, 2003.
- [59] H. X. Huang, "Self-reinforcement of polypropylene by flow-induced crystallization during continuous extrusion," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 67, no. 12, pp. 2111–2118, 1998.

- [60] Q. Guan, X. Zhu, D. Chiu, K. Shen, F. Lai, and S. McCarthy, "Self-reinforcement of polypropylene by oscillating packing injection molding under low pressure," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 62, no. 5, pp. 755–762, 1996.
- [61] L. M. Chen and K. Shen, "Biaxial self-reinforcement of isotactic polypropylene prepared in uniaxial oscillating stress field by injection molding. I. Processing conditions and mechanical properties," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 78, no. 11, pp. 1906–1910, 2000.
- [62] L. M. Chen and K. Shen, "Biaxial self-reinforcement of isotactic polypropylene prepared in uniaxial oscillating stress field by injection molding. II. Morphology," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 78, no. 11, pp. 1911–1917, 2000.
- [63] S. Houshyar and R. Shanks, "Tensile properties and creep response of polypropylene fibre composites with variation of fibre diameter," *Polymer International*, vol. 53, pp. 1752–1759, nov 2004.
- [64] S. Houshyar, R. A. Shanks, and A. Hodzic, "The effect of fiber concentration on mechanical and thermal properties of fiber-reinforced polypropylene composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 96, no. 6, pp. 2260–2272, 2005.
- [65] T. Kitayama, S. Utsumi, H. Hamada, T. Nishino, T. Kikutani, and H. Ito, "Interfacial properties of PP/PP composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, no. 13, pp. 2875–2883, 2003.
- [66] Y. Swolfs, Q. Zhang, J. Baets, and I. Verpoest, "The influence of process parameters on the properties of hot compacted self-reinforced polypropylene composites," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 65, pp. 38–46, oct 2014.
- [67] M. Biron, "Composites," in *Thermosets and Composites*, pp. 299–473, Elsevier, 2013.
- [68] N. Cabrera, *Recyclable all-polypropylene composites : concept, properties and manufacturing*. PhD thesis, 2004.
- [69] A. Jansson, K. Möller, and T. Gevert, "Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling—mechanical properties," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 82, pp. 37–46, jan 2003.
- [70] J. Aurrekoetxea, M. A. Sarrionandia, I. Urrutibeascoa, and M. L. MasPOCH, "Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene," *Journal of Materials Science*, vol. 36, no. 11, pp. 2607–2613, 2001.
- [71] T. Bárány, A. Izer, and J. Karger-Kocsis, "Impact resistance of all-polypropylene composites composed of alpha and beta modifications," *Polymer Testing*, vol. 28, pp. 176–182, apr 2009.

- [72] D. Riley, P. Hine, M. Bonner, and I. Ward, "CURV™ – A New Lightweight, Recyclable Material for Automotive Applications," No. 724, jul 2002.
- [73] D. M. Rein, L. Vaykhansky, R. Khalfin, and Y. Cohen, "Controlling the properties of single-polymer composites by surface melting of the reinforcing fibers," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 13, no. 10-12, pp. 1046–1054, 2002.
- [74] C. Chamis, "Mechanics of Load Transfer At the Fiber - Matrix Interface," tech. rep., 1972.
- [75] S. Zhandarov, "Characterization of fiber/matrix interface strength : applicability of different tests, approaches and parameters," *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 149–160, jan 2005.
- [76] R. J. Good, "Contact angle, wetting, and adhesion : a critical review," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 6, pp. 1269–1302, jan 1992.
- [77] G. Désarmot and J. Favre, "Advances in pull-out testing and data analysis," *Composites Science and Technology*, vol. 42, no. 1-3, pp. 151–187, 1991.
- [78] M. Nardin and J. Schultz, "Relationship between fibre- matrix adhesion and the interfacial shear strength in polymer-based composites," *Composite Interfaces*, vol. 1, no. 2, pp. 177–192, 1993.
- [79] D. Jesson and J. Watts, "The interface and interphase in polymer matrix composites : effect on mechanical properties and methods for identification," *Polymer Reviews*, vol. 52, no. 3, pp. 321–354, 2012.
- [80] L. H. Sharpe, "Some fundamental issues in adhesion : a conceptual view," *Journal of Adhesion*, vol. 67, no. 1-4, pp. 277–289, 1998.
- [81] V. Cech, E. Palesch, and J. Lukes, "The glass fiber-polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques," *Composites Science and Technology*, vol. 83, pp. 22–26, 2013.
- [82] J. Duchet, J.-P. Chapel, B. Chabert, and J.-F. Gerard, "Effect of the Length of Tethered Chains and the Interphase Structure on Adhesion between Glass and Polyethylene," *Macromolecules*, vol. 31, pp. 8264–8272, nov 1998.
- [83] J. Feller and Y. Grohens, "Coupling ability of silane grafted poly(propene) at glass fibers/poly(propene) interface," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, no. 1, pp. 1–10, 2004.
- [84] E. Mäder, H.-J. Jacobasch, K. Grundke, and T. Gietzelt, "Influence of an optimized interphase on the properties of polypropylene/glass fibre composites," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 27, pp. 907–912, jan 1996.

- [85] M.-B. Heman, *Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre*. PhD thesis, 2008.
- [86] B. Alcock, *Single polymer composites based on polypropylene : processing and properties*. PhD thesis, 2004.
- [87] P. De Gennes, "Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 55, no. 2, pp. 572–579, 1971.
- [88] D. Y. Wu, S. Meure, and D. Solomon, "Self-healing polymeric materials : A review of recent developments," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 33, no. 5, pp. 479–522, 2008.
- [89] J.-F. Lamethe, *Etude de l'adhésion de composites thermoplastiques semi-cristallins ; Application à la mise en oeuvre par soudure*. PhD thesis, 2004.
- [90] A. Turner-Jones, J. Aizlewood, and D. Beckett, "Crystalline forms of isotactic polypropylene," *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 75, pp. 134–158, 1964.
- [91] J. Varga, I. Mudra, and G. W. Ehrenstein, "Highly active thermally stable β -nucleating agents for isotactic polypropylene," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 74, no. 10, pp. 2357–2368, 1999.
- [92] B. Lotz, J. Wittmann, and A. Lovinger, "Structure and morphology of poly(propylenes) : a molecular analysis," *Polymer*, vol. 37, pp. 4979–4992, oct 1996.
- [93] B. Lotz, S. Graff, and J. C. Wittmann, "Crystal morphology of the γ (triclinic) phase of isotactic polypropylene and its relation to the α phase," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 24, pp. 2017–2032, sep 1986.
- [94] P. Zipper, A. Jánosi, W. Geymayer, E. Ingolic, and E. Fleischmann, "Comparative X-ray scattering, microscopical, and mechanical studies on rectangular plates injection molded from different types of isotactic polypropylene," *Polymer Engineering & Science*, vol. 36, pp. 467–482, feb 1996.
- [95] G. Kalay and M. J. Bevis, "Processing and physical property relationships in injection-molded isotactic polypropylene. 2. morphology and crystallinity," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 35, pp. 265–291, jan 1997.
- [96] J. Kressler, "Gamma-phase of isotactic polypropylene," in *Polypropylene*, pp. 267–272, 1999.
- [97] M. Vite, *Relations entre microstructure, propriétés mécaniques et résistance à la rayure du polypropylène injecté*. PhD thesis, 2009.

- [98] T. Labour, *Microstructure et comportement mécanique du polypropylène chargé*. PhD thesis, 1999.
- [99] H. Keith, F. Padden, N. Walter, and H. Wyckoff, "Evidence for a second crystal form of polypropylene," *Journal of Applied Physics*, vol. 30, pp. 1485–1488, oct 1959.
- [100] D. Norton and A. Keller, "The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene," *Polymer*, vol. 26, pp. 704–716, may 1985.
- [101] J. Varga, "Supermolecular structure of isotactic polypropylene," *Journal of Materials Science*, vol. 27, no. 10, pp. 2557–2579, 1992.
- [102] G. Castelein, G. Coulon, and C. G'sell, "Polymers under mechanical stress : Deformation of the nanostructure of isotactic polypropylene revealed by scanning force microscopy," *Polymer Engineering & Science*, vol. 37, pp. 1694–1701, oct 1997.
- [103] F. Detrez and S. Cantournet, "Quantification et modélisation du couplage plasticité endommagement dans les polymères semicristallins à morphologie sphérolitique," no. January, 2011.
- [104] C. Zhang, H. Hu, D. Wang, S. Yan, and C. C. Han, "In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene," *Polymer*, vol. 46, pp. 8157–8161, sep 2005.
- [105] B. Fillon, *Germination provoquée des polymères : cas du polypropylène isotactique*. PhD thesis, Université Louis Pasteur, 1989.
- [106] E. Assouline, S. Pohl, R. Fulchiron, J.-F. Gérard, A. Lustiger, H. Wagner, and G. Marom, "The kinetics of α and β transcrystallization in fibre-reinforced polypropylene," *Polymer*, vol. 41, pp. 7843–7854, oct 2000.
- [107] H. Li, S. Jiang, J. Wang, D. Wang, and S. Yan, "Optical microscopic study on the morphologies of isotactic polypropylene induced by its homogeneity fibers," *Macromolecules*, vol. 36, no. 8, pp. 2802–2807, 2003.
- [108] H. Li, X. Zhang, X. Kuang, J. Wang, D. Wang, L. Li, and S. Yan, "A Scanning Electron Microscopy Study on the Morphologies of Isotactic Polypropylene Induced by Its Own Fibers," *Macromolecules*, vol. 37, no. 8, pp. 2847–2853, 2004.
- [109] J. Varga and J. Karger-Kocsis, "Rules of supermolecular structure formation in sheared isotactic polypropylene melts," *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, vol. 34, no. 4, pp. 657–670, 1996.
- [110] H. Li, X. Zhang, Y. Duan, D. Wang, L. Li, and S. Yan, "Influence of crystallization temperature on the morphologies of isotactic polypropylene single-polymer composite," *Polymer*, vol. 45, no. 23, pp. 8059–8065, 2004.

- [111] M. Sharan Chandran, K. Padmanabhan, D. Dipin Raj, and Y. Chebiyyam, “A comparative investigation of interfacial adhesion behaviour of polyamide based self-reinforced polymer composites by single fibre and multiple fibre pull-out tests,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 34, pp. 511–530, mar 2020.
- [112] M. Sharan Chandran and K. Padmanabhan, “Microbond fibre bundle pullout technique to evaluate the interfacial adhesion of polyethylene and polypropylene self reinforced composites,” *Applied Adhesion Science*, vol. 7, p. 5, dec 2019.
- [113] R. Paukkeri and A. Lehtinen, “Thermal behaviour of polypropylene fractions : 2. The multiple melting peaks,” *Polymer*, vol. 34, no. 19, pp. 4083–4088, 1993.
- [114] H. Zimmermann, “Structural analysis of random propylene-ethylene copolymers,” *Journal of Macromolecular Science , Part B : Physics*, vol. 32, no. 2, pp. 141 – 161, 1993.
- [115] P. Masson, M.-F. Llauro-Darricades, and R. Spitz, “A study of the dispersity of catalytic sites in ethylene/propylene copolymerization through computer-assisted ^{13}C NMR Analysis,” *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 2, pp. 379–393, 1996.
- [116] H. Wagner, “Spreading of liquid droplets on cylindrical surfaces : accurate determination of contact angle,” *Journal of Applied Physics*, vol. 67, no. 3, pp. 1352–1355, 1990.
- [117] F. London, “The general theory of molecular forces,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 33, pp. 8–26, 1937.
- [118] P. H. Blustin, “A floating gaussian orbital calculation on argon hydrochloride,” *Theoretica Chimica Acta*, vol. 47, no. 3, pp. 249–257, 1978.
- [119] V. Magnasco, *Models for bonding in chemistry*. Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, aug 2010.
- [120] F. M. Fowkes and M. A. Mostafa, “Acid-Base Interactions in Polymer Adsorption,” *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 17, pp. 3–7, mar 1978.
- [121] F. M. Fowkes, “Attractive Forces at Interfaces,” *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 56, pp. 40–52, dec 1964.
- [122] D. Owens and R. Wendt, “Estimation of the surface free energy of polymers,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 13, pp. 1741–1747, aug 1969.
- [123] C. Rulison, “Measure surface energy : A tutorial designed to provide basic understanding of the concept of solid surface energy,” tech. rep., 1999.
- [124] K. Van De Velde and P. Kiekens, “Wettability and surface analysis of glass fibres,” *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, vol. 25, pp. 8–13, 2000.

- [125] Y. Yuan and R. T. Lee, *Surface science techniques : contact angle and wetting properties*, vol. 51 of *Springer Series in Surface Sciences*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [126] D. Kwok, L. Cheung, C. Park, and A. Neumann, “Study on the surface tensions of polymer melts using axisymmetric drop shape analysis,” *Polymer Engineering and Science*, vol. 38, no. 5, pp. 757–764, 1998.
- [127] J. C. Moreira and N. R. Demarquette, “Influence of temperature, molecular weight, and molecular weight dispersity on the surface tension of PS, PP, and PE. I. Experimental,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 82, no. 8, pp. 1907–1920, 2001.
- [128] P. Pötschke, J. Pionteck, and H. Stutz, “Surface tension, interfacial tension, and morphology in blends of thermoplastic polyurethanes and polyolefins.,” *Polymer*, vol. 43, no. 25, pp. 6965–6972, 2002.
- [129] T. Young, “An essay on the cohesion of fluids,” in *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* (A. Ashfield and P. de Bolla, eds.), pp. 65–87, Cambridge : Cambridge University Press, 1805.
- [130] W. Zisman, “Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution,” pp. 1–51, jan 1964.
- [131] P. De Gennes, “The Formation of Polymer/Polymer Junctions,” in *Tribology Series*, vol. 7, pp. 355–367, 1981.
- [132] C. Nicodeau, G. Régnier, J. Verdu, F. Chinesta, and J. Cinquin, “Une approche multiphysique du soudage en continu des composites à matrice thermoplastique : vers une modélisation multi-échelles,” in *18e Congrès Français de Mécaniques*, pp. 1–6, 2007.
- [133] F. Bueche, *Physical properties of polymers*. nov 1962.
- [134] J. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*. jun 1980.
- [135] P. Rouse, “A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 7, pp. 1272–1280, 1953.
- [136] C. Nicodeau, *Continuous welding modeling of thermoplastic matrix composites*. PhD thesis, 2005.
- [137] M. Doi and S. Edwards, “The theory of polymer dynamics,” *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Letters*, vol. 27, pp. 239–240, jun 1989.
- [138] W. Cox and E. Merz, “Correlation of dynamic and steady flow viscosities,” *Journal of Polymer Science*, vol. 28, pp. 619–622, apr 1958.
- [139] F. Berzin, B. Vergnes, and L. Delamare, “Rheological behavior of controlled-rheology polypropylenes obtained by peroxide-promoted degradation during extrusion : Comparison

- between homopolymer and copolymer,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 80, no. 8, pp. 1243–1252, 2001.
- [140] C. Chamis and J. Sinclair, “10° Off-Axis Tensile Test for Intralaminar Shear Characterization of Fiber Composites,” Tech. Rep. April 1976, 1976.
- [141] C.-K. Moon, “The effect of interfacial microstructure on the interfacial strength of glass fiber/polypropylene resin composites,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 54, no. 1, pp. 73–82, 1994.
- [142] J. L. Thomason and G. E. Schoolenberg, “An investigation of glass fibre/polypropylene interface strength and its effect on composite properties,” *Composites*, vol. 25, no. 3, pp. 197–203, 1994.
- [143] L. Yang and J. L. Thomason, “Interface strength in glass fibre-polypropylene measured using the fibre pull-out and microbond methods,” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 9, pp. 1077–1083, 2010.
- [144] L. Yang and J. Thomason, “Interface strength in glass fibre-polypropylene measured using the fibre pull-out and microdebond methods,” in *ICCM 17 - 17th International Conference on Composite Materials*, 2009.
- [145] S. L. Gao and E. Mäder, “Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites,” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, pp. 559–576, apr 2002.
- [146] A. Turner-Jones, “Development of the γ -crystal form in random copolymers of propylene and their analysis by dsc and x-ray methods,” *Polymer*, vol. 12, no. 8, pp. 487–508, 1971.
- [147] Y. Zhou, S. Qiu, G. I. Waterhouse, K. Zhang, and J. Xu, “Enhancing the properties of PBAT/PLA composites with novel phosphorus-based ionic liquid compatibilizers,” *Materials Today Communications*, vol. 27, p. 102407, jun 2021.
- [148] M. Yousfi, S. Livi, and J. Duchet-rumeau, “Ionic liquids : A new way for the compatibilization of thermoplastic blends,” *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, vol. 255, pp. 513–524, 2014.
- [149] D. J. Eyckens, L. Servinis, C. Scheffler, E. Wölfel, B. Demir, T. R. Walsh, and L. C. Henderson, “Synergistic interfacial effects of ionic liquids as sizing agents and surface modified carbon fibers,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 10, pp. 4504–4514, 2018.
- [150] B. Gaumont, *Compréhension des interfaces/interphases formées dans les composites PPS/fibres de carbone et PPS/fibres de basalte réalisés à partir de mèches coméleées et retordues*. PhD thesis, 2020.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : TERRAS

DATE de SOUTENANCE : 19/07/2021

Prénoms : Amel

TITRE : Compréhension des interfaces/interphases au sein d'un composite auto-renforcé de polypropylène

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2021LYSEI046

Ecole doctorale n°34

Spécialité : Matériaux

RESUME : Cette thèse porte sur la compréhension et la caractérisation de l'interface fibre-matrice au sein d'un composite auto-renforcé à matrice et fibre polypropylène. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet FUI « Composite2020 » qui vise à développer des composites par imprégnation en voie sèche et mise en forme par thermoformage.

Dans un premier temps, l'étude a porté sur les phénomènes mis en jeu dans la création de l'interface/interphase : i) la mouillabilité de la fibre par la matrice, ii) la mobilité des chaînes macromoléculaires et iii) l'aptitude des chaînes à la cristallisation. Un bon mouillage entraînant un contact intime entre fibre et matrice, la mesure de l'énergie de surface permet d'évaluer les interactions mises en jeu et de déterminer le travail d'adhésion thermodynamique de l'interface résultante. La mobilité des chaînes macromoléculaires présentes à l'interface entre la surface de la matrice et celle des renforts, dépendante de la température et du temps appliqués, induit une interdiffusion des chaînes dont les enchevêtrements vont générer l'interphase et assurer l'auto-adhésion du composite. Enfin, la capacité de cristalliser de la matrice au contact des fibres peut créer une morphologie cristalline locale à l'interface différente de celle au cœur de la matrice.

Dans un second temps, l'interface est caractérisée mécaniquement aux échelles microscopique et macroscopique, au moyen des essais de pull-out et de traction hors-axes respectivement. Les phénomènes mis en jeu dans la création de l'interface/interphase dépendant des conditions (temps- températures) appliqués lors de l'élaboration des échantillons, permettent l'obtention d'interfaces aux propriétés différentes.

Dans un dernier temps, la recyclabilité du composite auto-renforcé est étudiée : la miscibilité des phases en présence est analysée, et les propriétés mécaniques des pièces recyclées (non renforcées) sont testées en comparaison avec celles de la matrice initiale vierge, afin d'attester de la capacité de ce composite à une seconde vie.

MOTS-CLÉS : Composites thermoplastiques, interface, interphase, mouillage, travail d'adhésion, interdiffusion, cristallisation, micromécanique, traction hors-axes, recyclage.

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP – INSA Lyon)

Directeur de thèse: Jannick Duchet-Rumeau et Sébastien Livi (INSA Lyon)

Président de jury :

Composition du jury :

| | | | |
|-----------|-----------|--|-----------------------|
| GONON | Laurent | Professeur (Université Grenoble Alpes) | Examineur |
| CAMPAGNE | Christine | Professeure (ENSAIT) | Rapporteure |
| LE PLUART | Loïc | Professeur (Université Caen Normandie) | Rapporteur |
| RUMEAU | Pascal | Docteur (IFTH) | Examineur |
| BOUZOUITA | Sofien | Docteur (FIBROLINE) | Examineur |
| RUMEAU | Jannick | Professeure (INSA Lyon) | Directrice de thèse |
| LIVI | Sébastien | Maitre de Conférences (INSA Lyon) | Co-encadrant de thèse |