



HAL
open science

Interphases dans des composites époxy/fibres de verre modèles : corrélation entre les propriétés macro/nano et vieillissement humide

Sigrid Assengone Otego Be

► To cite this version:

Sigrid Assengone Otego Be. Interphases dans des composites époxy/fibres de verre modèles : corrélation entre les propriétés macro/nano et vieillissement humide. Chimie. Université de Toulon, 2022. Français. NNT : 2022TOUL0014 . tel-04752283

HAL Id: tel-04752283

<https://theses.hal.science/tel-04752283v1>

Submitted on 24 Oct 2024

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.

ECOLE DOCTORALE MER & SCIENCES (E.D. 548)

Laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin

THÈSE

Présenté par :

Sigrid ASSENGONE OTOGO BE

Soutenue le **13 décembre 2022**

Pour obtenir le grade de Docteur en Chimie

Spécialité : **Physico-chimie des polymères**

**Interphases dans des composites époxy/fibres de verre modèles :
corrélation entre les propriétés macro/nano et vieillissement
humide**

Thèse dirigée par :

Mme Lénaïk BELEC, Maître de conférences, Université de Toulon

Mr Armand FAHS, Ingénieur de recherche, Université de Toulon

Mr Jean-François CHAILAN, Professeur, Université de Toulon

Co-encadrante

Co-encadrant

Directeur de thèse

Jury :

Mr Laurent FERRY, Professeur, IMT Nîmes Alès

Mr Xavier COLIN, Professeur, ENSAM de Paris

Mme Jannick DUCHET-RUMEAU, Professeure, INSA de Lyon

Mme Stéphanie MALLARINO, Maître de conférences, Université de La Rochelle

Président

Rapporteur

Rapporteuse

Examinatrice

Remerciement

Ce travail est l'achèvement de quatre années de thèse qui se sont déroulées au sein du laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin (MAPIEM), à l'Université de Toulon avec l'aide financière de l'Agence Nationale des Bourses du Gabon.

Je tiens dans un premier temps, à exprimer ma plus grande reconnaissance aux Professeurs Hugues BRISSET et Jean-François CHAILAN pour m'avoir accueillie au Laboratoire MAPIEM.

Je tiens tout particulièrement, à exprimer ma profonde gratitude au Professeur Jean François CHAILAN (directeur de thèse) pour avoir accepté de diriger mes recherches, de son soutien et surtout de ses précieux conseils.

Un grand merci à mes deux co-encadrants, les docteurs Armand FAHS et Lénaïk BELEC. Vous m'avez suivie tout au long de cette thèse, vous m'avez énormément apporté sur le plan scientifique, notamment de la rigueur et de l'esprit critique. Merci d'avoir suivi régulièrement mon travail avec intérêt et de m'avoir laissé beaucoup d'autonomie. Merci de m'avoir guidé dans mes expériences et de m'avoir apporté des connaissances et compétences lors de nos échanges réguliers et ce d'autant plus au cours de ces derniers mois. Je pense que je n'aurais pas pu espérer un meilleur encadrement et/ou meilleur soutien. Merci aussi pour tous ces autres moments de complicité en dehors du laboratoire, je n'oublierai jamais votre aide à l'égard de ma personne lors de mon opération, sans oublier pendant ma grossesse et même à la naissance du petit. Oui vos conseils et votre disponibilité à m'aider seront toujours dans mon cœur.

J'adresse de chaleureux remerciements au Professeur Laurent FERRY, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Aussi mes remerciements vont aux Professeurs Xavier COLIN et Jannick DUCHET pour avoir accepté d'évaluer ce travail, ainsi qu'à la Docteure Stéphanie MALLARINO pour sa participation à mon jury de thèse.

Je voudrais remercier l'ANBG pour le financement de ces travaux de thèse. Mes remerciements vont également au Docteur Emmanuel ARAGON pour le financement dans le cadre de son projet.

Merci au Professeur Guy LOUARN pour sa disponibilité et son expertise pour les analyses XPS.

Je remercie également Isabelle MARTIN pour son aide et sa disponibilité pour les analyses de mes échantillons, pour ses conseils dans le cadre de la thèse et en dehors de celle-ci. Merci aux Professeurs Perrin-François XAVIER et Gérald CULIOLI pour leur disponibilité, leurs conseils et l'interprétation de certains de mes résultats en chimie.

Merci aux Docteurs Marlène NOBLET, Armand FAHS, Sophie BERLIOZ et Lénaïk BELEC pour l'aide apportée sur les différents équipements (DSC, ATG, DMA, Traction, IR...). Merci à toute

l'équipe et aux autres membres permanents de MAPIEM notamment pour tous ces bons moments passés autour des apéros, d'une raclette etc.

Un énorme merci à toute l'équipe du SIM et en particulier à Jean-Michel, Mélanie et Lucile, votre aide sur les analyses thermiques m'a été bénéfique.

Merci à mes stagiaires Tuan et Saadia, grâce à votre dévouement et votre motivation associés à mon plaisir de vous former, nous avons pu passer de meilleurs moments sur mes travaux de thèse. Saadia, je te souhaite bon courage pour ta thèse surtout reste concentrée sur ton objectif.

Je ne saurais clore mes remerciements sans témoigner ma plus grande reconnaissance à toutes ces personnes qui m'ont permis de rester moi-même, et de rester bien dans ma tête

Merci à Alessio, Farah, Tanguy, Linh, Nathan, Aurélie, Alexandre (le grand lol), Stéphane, Elliot Abel... aussi les anciens notamment Laure, Elora, Nesrine, William, Isis, Benoit... pour les bons moments que nous avons passés ensemble.

Merci également à Alexandre (le petit lol) affectueusement appelé "collègue de bureau", merci de m'avoir supporté pendant ces quatre années surtout avec mes questions dont tu ne te lassais pas. Merci également à toi Manar pour ta disponibilité tu as toujours su t'adapter avec moi peu importe mon humeur matinale et surtout merci pour tous ces beaux moments partagés. Merci à Vitalys pour ses conseils avant et après son départ de MAPIEM. Tu as toujours su me redonner confiance en moi.

Ma reconnaissance va à l'égard de ma communauté Gabonaise de Toulon notamment Styves, Becky, Mathias, Nathan, Leslie, Chancia, Josepha, Fushia, Mélissa, Yvan, Frédéric (petit joueur), Filias, Verygood, Pirlo, Cédric, Paterne (le PDG), Yohan sans oublier Warren et Rita vous qui répondez toujours présent peu importe le but ou le pourquoi de mon appel.

Grand merci à ma famille, à Jeff, Joey, Olivia, Kendji, Lago, Mémé, maman Péguy, Lisa (Lilou Pinky), miss Deby, Jay, Haziel, Mikaelys, maman Philomène, papa Jean Claude, papa Moïse, papa Joseph, Dania, Reine, Typhane, maman Vida, Copine, Djovania, Claude, Wina, Junior, Papoupou, Fiacre, Diddy Pétrouva etc. en particulier Jean Alphonse BE OTOGO toi qui a toujours cru en moi dans tout ce que j'entreprends.

Merci à mes amis, Rèn-K, Jeanice, Bob, Patricia, Marie Verdier (pour ta disponibilité), Perlette, Prudence (Equilibre), Thaïs, Thaïssa, Prisca Maitre Obame, Félicité Kessany, Thyckick, David Meamo, Hodochrone, Darcial, Joel (K12), Brenda, Bonie Aimée, et les meilleures pour la fin Oxina, maman Mimi et Lydie merci à vous les filles pour tout vous êtes les meilleures.

J'ai une pensée pour ces personnes chères à qui je dédie ce travail OTOGO BE Albert (mon petit papa), à Mintsä Jeannette et Obone Marie (mes petites mamans), Obone Jeanne (ma grand-mère). Elles auraient été fier de moi.

J'adresse enfin mes plus profonds sentiments à mes deux LIVANGA, mon fils que j'appelle affectueusement Waamy et son petit papa Ryn'L. Merci à vous pour votre patience, vos encouragements. Merci à toi Ryn'L pour ta disponibilité, pour ta présence au cours de cette thèse et même durant les épreuves. Vous êtes les meilleurs car vous me poussez toujours à être meilleure et à me battre. Encore merci infiniment !

« **Mbeng Ô ne Midzouk Ayate !** »

Dixit ma grand-mère **Obone Jeanne**.

Pour elle, « le chemin du bonheur est toujours accompagné d'embuches ».

Valorisation des travaux de thèse

Articles scientifiques

Sigrid Assengone Otogo Be, Armand Fahs, Lénaïk Belec, Saadia Belkessam, Guy Louarn, Jean-François Chailan. Multiscale investigation of the effect of sizing chemistry on the adhesion and interfacial properties of glass fiber-reinforced epoxy composites, **Polymer composites 2022, 1-13.**

Présentations orales

Armand Fahs, Sigrid Assengone Otogo Be, Lénaïk Belec, Saadia Belkessam, Guy Louarn, Jean-François Chailan « Multi-scale investigation of the effect of sizing chemistry on adhesion and interfacial properties of glass fibres-reinforced epoxy composites », 20th European Conference on Composite Materials (ECCM20), **Lausanne, Suisse, 26-30 Juin 2022.**

Sigrid Assengone Otogo Be, Lénaïk Belec, Armand Fahs, Isabelle Martin, Jean-François Chailan « Impact of the sizing reactivity of glass fibres on composites hydrothermal ageing », 20th European Conference on Composite Materials (ECCM20), **Lausanne, Suisse, 26-30 Juin 2022.**

Sigrid Assengone Otogo Be, Armand Fahs, Tuan Anh Nguyen Tien, Guy Louarn, Lénaïk Belec, Jean-François Chailan « Caractérisation des interphases et corrélation des propriétés », Journée scientifique de l'USTM, **Franceville Gabon, Edition 26-28 Janvier 2022.**

Sigrid Assengone Otogo Be, Armand Fahs, Tuan Anh Nguyen Tien, Guy Louarn, Lénaïk Belec, Jean-François Chailan « Modulation of the interphase in a glass epoxy system: influence on the sizing chemistry on adhesion and the interfacial properties », International Conference on Composite Science and Technology, **Paris, France, 20 Mai 2021.**

Sigrid Assengone Otogo Be, Armand Fahs, Tuan Anh Nguyen Tien, Guy Louarn, Lénaïk Belec, Jean-François Chailan « Modulation de l'interphase dans un système époxy verre : influence et impact de la chimie sur l'adhésion et les propriétés interfaciales » 20^{ème} Journées d'étude sur l'adhésion (JADH), **Annecy, France, 1-6 décembre 2019.**

Glossaires et symboles

$^1\text{H-NMR}$ Résonance Magnétique Nucléaire du proton
AFM Microscope à force atomique
APTES Amino propyl triéthoxysilane
APTMS 3-aminopropyl-triméthoxysilane
ATG Analyse thermogravimétrie
ATR Réflectance totale atténuée
BGEA Bisphenol A glycerol diéthylamine
CDCl_3 Chloroforme deutéré
DEA Diéthylamine
DETA Diéthylènetriamine
DGEBA DiGlycidylEther de Bisphénol A
DMA Analyse mécanique dynamique
DMT Derjaguin-Muller-Toporov
DSC Calorimétrie différentielle à balayage
E_f Module de flexion
EP-F-APTMS Composite renforcé de fibres ensimées APTMS
EP-F-APTMS-DGEBA Composite renforcé de fibres ensimées APTMS et DGEBA
EP-F-MTES-BGEA Composite renforcé de fibres ensimées MTES et BGEA
IFSS Résistance au cisaillement interfacial
IRTF Infra Rouge à Transformée de Fourier
MEB Microscopie électronique à balayage
MTES Méthyltriéthoxysilane
NaOH Soude
PF-QNM PeakForce Quantitative Nano-Mechanics
R_q Rugosité quadratique
$\text{Tan } \delta$ Facteur de perte
T_g Température de transition vitreuse
T_α Relaxation principale
UD Unidirectionnel
XPS Spectroscopie photo-électronique
γ_D Composante dispersive de l'énergie de surface
γ_S Composante polaire de l'énergie de surface
γ_T Energie libre de surface
ϵ_f Déformation à rupture
ν Coefficient de poisson
ρ Masse volumique
σ_f Contrainte à rupture

Table d'illustrations

<i>Figure 1.1 Synthèse de DGEBA à base de bisphénol A [4].</i>	17
<i>Figure 1.2. Relation structure propriétés [4,12].</i>	18
<i>Figure 1.3. Structure chimique généralisée d'un durcisseur triamine.</i>	18
<i>Figure 1.4. Réaction de polyaddition entre une amine et un groupe oxirane : création d'une amine secondaire [4].</i>	19
<i>Figure 1.5. Réaction de polyaddition entre une amine et un groupe oxirane : création d'une amine tertiaire et de deux alcools secondaires [4].</i>	19
<i>Figure 1.6. Réaction de polyaddition : réaction d'homopolymérisation [4].</i>	20
<i>Figure 1.7. Répartition typique des composants d'un ensimage de fibre de verre [4].</i>	23
<i>Figure 1.8. Mécanisme de greffage des silanes à la surface du verre [39].</i>	24
<i>Figure 1.9. Nature de l'interphase [56].</i>	26
<i>Figure 1.10. Formation de l'interphase [4,58].</i>	27
<i>Figure 1.11. Images MEB obtenues après flexion 3 points : (a) renfort de verre traité (rupture cohésive) et (b) renfort de verre non traité (rupture adhésive) [51].</i>	28
<i>Figure 1.12. Schéma représentatif du test de pull-out.</i>	30
<i>Figure 1.13. Pull-out [78,79] : (a) Méthode d'élaboration de l'échantillon. (b) Courbe force-déplacement.</i>	31
<i>Figure 1.14. (a) Schéma représentatif du test de microgoutte. (b) Courbe force-déplacement [83].</i>	31
<i>Figure 1.15. (a) Graphe de force en fonction du déplacement et (b) image MEB de l'échantillon [84].</i>	32
<i>Figure 1.16. Schéma du test de la microgoutte [86].</i>	32
<i>Figure 1.17. Schéma du test de fragmentation [89].</i>	33
<i>Figure 1.18. Cinétique d'absorption selon le modèle de Fick.</i>	36
<i>Figure 1.19. Allures de diverses cinétiques de diffusion non-Fickienne fréquemment observées, schéma de Weitsman et al. [118] reproduit par Mercier et al. [119].</i>	38
<i>Figure 1.20. Schématisation de la plastification d'un polymère par l'eau [123].</i>	39
<i>Figure 1.21. Mécanisme d'ouverture du cycle oxirane par hydrolyse [126].</i>	40
<i>Figure 1.22. Hydrolyse des cycles oxiranes pour former des diols [25].</i>	40
<i>Figure 1.23. Résumé des allures des courbes de gravimétrie suivant le type d'interaction. a) pas d'interaction, b) absorption résiduelle, c) hydrolyse et lessivage [121].</i>	41
<i>Figure 1.24. (a) variation volumique d'un échantillon de polymère époxy immergé dans l'eau à 40°C en fonction du volume d'eau absorbée [130] ; (b) variation dimensionnelle d'un échantillon de polymère polyester insaturé immergé dans l'eau à 30°C [133].</i>	42
<i>Figure 1.25. Plastification d'une macromolécule [138].</i>	43
<i>Figure 1.26. Évolution de la Tg de composite époxy renforcé de fibres de verre en fonction du temps d'immersion à 60°C [145].</i>	44
<i>Figure 1.27. Représentation schématique de la diffusion de l'ensimage d'une fibre de verre dans une matrice polymère (a) dans un composite à l'état ambiant, (b) après vieillissement hydrique [69].</i>	46

Figure 2.1. Formule développée de la DGEBA.	61
Figure 2.2. Synthèse du prépolymère DGEBA (procédé Taffy) [3].	62
Figure 2.3. Structure d'un motif de répétition de l'époxy.	62
Figure 2.4. Spectre $^1\text{H-NMR}$ de la DGEBA dans CDCl_3	63
Figure 2.5. Spectre IRTF (mode ATR) du prépolymère DGEBA dans la gamme $600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$	64
Figure 2.6. Spectre IRTF du durcisseur DETA dans la gamme $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$	65
Figure 2.7. Synthèse chimique de l'agent filmogène non réactif BGEA (DGEBA neutralisée)..	68
Figure 2.8. Schéma de la synthèse de l'agent filmogène BGEA.	68
Figure 2.9. Comparaison des spectres IRTF de l'agent filmogène DGEBA avant (spectre du bas) et après neutralisation BGEA (spectre du haut).	69
Figure 2.10. Spectre RMN du proton de l'agent filmogène BGEA.	70
Figure 2.11. Morphologie des fibres de verre E brutes.	71
Figure 2.12. Morphologie des fibres de verre E : (a) non nettoyées et (b) nettoyées.	72
Figure 2.13. Images AFM topographiques ($8\times 8\text{ }\mu\text{m}$ pour la fibre et $10\times 10\text{ }\mu\text{m}$ pour la lame) et profils de surface de verre après nettoyage : (a) fibre de verre et (b) lame de verre.	72
Figure 2.14. Spectres XPS de (a) fibre de verre et (b) lame de verre nettoyée.	73
Figure 2.15. Schéma de silanisation des lames de verre. La même méthode de silanisation a été effectuée pour les fibres de verre.	74
Figure 2.16. Schéma illustrant le dépôt des agents filmogènes sur les fibres et les lames de verre.	75
Figure 2.17. Exemples de thermogrammes de DSC de la résine obtenus selon différents cycles de cuisson (DSC, $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).	76
Figure 2.18. Cycle de cuisson des plaques de résine et des composites.	77
Figure 2.19. Méthode d'élaboration des plaques de résine et de composite.	78
Figure 2.20. Présentation d'une courbe de force typique obtenue par AFM en mode PF-QNM et schéma de principe de la microscopie AFM [31].	80
Figure 2.21. Principe du test de flexion 3 points [34].	82
Figure 2.22. Schéma du montage simple poutre encastrée pour le DMA [7].	83
Figure 2.23. (a) Principe de test de fragmentation où la fibre se rompt sur plusieurs endroits. (b et c) Echantillon utilisé pour le test de micro-traction (les fibres de verre ne sont pas visibles).	84
Figure 2.24. Echantillon du test de déchaussement.	85
Figure 2.25. Images représentatives du degré de dégradation et valeurs caractéristiques d'adhérence selon les normes ASTM et ISO [39,40].	86
Figure 3.1. Images topographiques AFM réalisées à différentes échelles et profils de surface. (a-1, a-2) substrat en verre nettoyé, (b-1, b-2) surface APTMS, (c-1, c-2) surface MTES, (d-1, d- 2) surface APTMS+DGEBA et (e-1, e-2, e-4) surface MTES+BGEA. (a-3, b-3, c-3, d-3, d-5, e-3, e- 5) sont les profils de surface obtenus à partir des analyses de section sur les images AFM. ..	95
Figure 3.2. Spectres XPS des différentes surfaces : (a) surface APTMS, (b) surface MTES, (c) APTMS+DGEBA, (d) MTES+BGEA (énergie de liaison dans la gamme $0\text{-}700\text{ eV}$).	96
Figure 3.3. Énergie libre de surface et ses composantes dispersives et polaires (γ_D : composante dispersive ; γ_S : composante polaire ; γ_T : énergie totale) des différents substrats.	99

Figure 3.4. Résultats des tests d'adhérence du revêtement époxy sur les différentes surfaces de verre selon la norme ISO 2409 : (a) surface non traitée, (b) surface APTMS, (c) surface MTES, (d) APTMS+DGEBA (agent filmogène), (e) MTES+BGEA (agent filmogène).....	100
Figure 3.5. Analyse thermogravimétrique des fibres de verre ensimées (vitesse de chauffe $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sous air à $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).	101
Figure 3.6. Images MEB des fibres de verre obtenues à deux grossissements différents : (a) fibres de verre brutes, (b) fibres de verre nettoyées, (c) fibres APTMS, (d) fibres MTES, (e) fibres APTMS+DGEBA et (f) fibres MTES+BGEA.	102
Figure 3.7. Images topographiques AFM en 3D ($8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$), et analyses des sections de surface des fibres de verre : (a) surface nettoyée, (b) APTMS+DGEBA, (c) MTES+BGEA, (d) APTMS.	103
Figure 3.8. Spectres XPS des fibres de verre : (a) nettoyées, (b) APTMS+DGEBA et (c) MTES+BGEA.....	104
Figure 3.9. Spectres XPS de l'azote N1s (à gauche) et de carbone C1s (à droite) pour fibres de verre ensimées avec des agents silanes et filmogènes.	106
Figure 4.1. Thermogramme ATG montrant les étapes de dégradation de la résine à l'état initial (vitesse $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sous air à $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).	111
Figure 4.2. Thermogrammes DSC de la résine à l'état initial (vitesse de chauffe $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).	112
Figure 4.3. Courbe DMA de la résine à l'état initial (amplitude de déformation $20\ \mu\text{m}$, fréquence de sollicitation 1 Hz, vitesse de chauffe $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).....	113
Figure 4.4. Courbe de déconvolution du pic principal de relaxation de la résine.....	113
Figure 4.5. Evolution de la relaxation principale avant et après séchage (déconvolution (figure insérée) de la relaxation après séchage de 2h à 50°C sous vide).	114
Figure 4.6. Comparaison de la stabilité thermique des composites et de la résine à l'état initial (thermogrammes ATG, vitesse de chauffe $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air à $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).....	115
Figure 4.7. Clichés MEB des coupes transverses des composites à deux grossissements différents : (a et b) EP-F-APTMS, (c et d) EP-F-APTMS-DGEBA et (e et f) EP-F-MTES-BGEA. .	117
Figure 4.8. Déconvolution des courbes de relaxation principale des composites (EP-F-APTMS, EP-F-DGEBA et EP-F-BGEA) et de la résine obtenues par DMA (amplitude de déformation $20\ \mu\text{m}$, fréquence 1 Hz, vitesse de chauffe $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).....	118
Figure 4.9. Propriétés mécaniques des composites obtenues par essais de flexion 3 points. (a) module de flexion (GPa), (b) contrainte à rupture (MPa) et (c) déformation à rupture (%)..	121
Figure 4.10. Clichés MEB des composites époxy renforcés avec (a) des fibres traitées APTMS, (b) des fibres traitées APTMS+DGEBA et (c) des fibres traitées MTES+BGEA.	122
Figure 4.11. Courbe force normalisée-déformation du test de déchaussement pour les différents systèmes.....	124
Figure 4.12. Courbes de force normalisée en fonction de la déformation obtenues par le test de micro-traction.....	125
Figure 4.13. Cartographies de module DMT et analyse de sections obtenues pour les composites renforcés avec des fibres traitées (a) APTMS, (b) APTMS-DGEBA, (c) MTES-BGEA. L'analyse des sections montre la variation du module DMT autour des fibres.	127
Figure 5.1. Courbes d'absorption de résine en immersion pour 3 plaques.	134

<i>Figure 5.2. Thermogrammes DSC de la résine à différents temps de vieillissement (10°C.min⁻¹)</i>	135
<i>Figure 5.3. Déconvolution du pic principal (DMA, 20 µm, 1 Hz, 3°C.min⁻¹)</i>	136
<i>Figure 5.4. Évolution de la quantité d'eau désorbée au séchage en fonction de la durée du vieillissement.</i>	138
<i>Figure 5.5. Courbes DMA obtenues après séchage de la résine après 42 jours de vieillissement (DMA, 20 µm, 1 Hz, 3°C.min⁻¹)</i>	138
<i>Figure 5.6. Déconvolution du pic principal de Tan δ après séchage de la résine après 42 jours de vieillissement.</i>	139
<i>Figure 5.7. Propriétés mécaniques en flexion de la résine au cours du vieillissement (a) module de flexion (b) déformation à rupture et (c) contrainte à rupture.</i>	140
<i>Figure 5.8. Absorption d'eau de la résine et des composites pendant l'immersion à 70°C dans de l'eau désionisée, comparée à l'absorption théorique.</i>	141
<i>Figure 5.9. Influence du traitement des fibres sur le module de flexion, la résistance et la déformation à rupture avant et après 28 jours de vieillissement hydrothermique.</i>	144
<i>Figure 5.10. Clichés MEB obtenus après fracture : échantillons non vieillis [(a) EP-F-APTMS, (c) EP-F-APTMS-DGEBA, (e) EP-F-MTES-BGEA] ; échantillons vieillis à 28 jours [(b) EP-F-APTMS, (d) EP-F-APTMS-DGEBA et (f) EP-F-MTES-BGEA].</i>	145
<i>Figure 5.11. Déconvolution par modèle gaussien (ORIGIN) de la relaxation α pour la résine et les composites en fonction du temps de vieillissement (DMA, 1 Hz, 20 µm, 20°C.min⁻¹).</i>	148
<i>Figure 5.12. Évolution des pourcentages des pics de l'interphase (a), de la matrice plastifiée (b) du réseau sec ou séché (c) en fonction de la durée du vieillissement en jours</i>	150
<i>Figure 5.13. Courbe de désorption des échantillons de composites et résine vieillis pendant 42 jours.</i>	152
<i>Figure 5.14. Evolution de la relaxation principale des composites entre le temps initial et après désorption suite à 42 jours de vieillissement (DMA, 20 µm, 1 Hz, 3°C.min⁻¹)</i>	153
<i>Figure 5.15. Évolution des modules DMT des composites modèles en fonction du temps de vieillissement (jours).</i>	155
<i>Figure 5.16. Exemple de profils de modules DMT sur l'échantillon EP-F-APTMS-DGEBA à t₀ et à 42 jours.</i>	156
<i>Figure 5.17. Évolution de l'interphase des composites modèles en fonction du temps de vieillissement (jours).</i>	157

Table des matières

Valorisation des travaux de thèse.....	1
Glossaires et symboles	2
Table d'illustrations	3
INTRODUCTION GENERALE	12
Références.....	15
Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	16
1.1 Généralité sur les matériaux composites	16
1.2 Composite matrice/renfort	16
1.2.1 Le prépolymère époxyde	17
1.2.1.1 Formation du réseau époxy-amine	18
1.2.1.2 Cycle de cuisson	20
1.2.2 Renfort	21
1.2.2.1 Introduction sur les renforts	21
1.2.2.2 Constitution et propriétés de la fibre de verre	21
1.2.2.3 Ensimage	22
1.3 Les interphases matrices époxy/fibre de verre	26
1.3.1 Formation des interphases	26
1.3.2 Rôle des interphases	27
1.4 Caractérisation des interphases	28
1.4.1 Echelles micrométriques et nanométriques	28
1.4.1.1 Test micromécanique de pull-out	29
1.4.1.2 Test de microgoutte	31
1.4.1.3 Fragmentation	32
1.4.2 Echelle macrométrique	33
1.5 Effet du vieillissement hydrothermique sur les systèmes époxy-amine/fibre verre	34
1.5.1 Effet de l'eau à l'échelle macromoléculaire	34
1.5.1.1 Généralités	34
1.5.1.2 Interaction des molécules d'eau avec le réseau époxy	38
1.5.2 Conséquences sur les propriétés	41
1.5.2.1 Gonflement	41
1.5.2.2 Evolution de la température de transition vitreuse (Tg)	42
1.5.2.3 Evolution des propriétés mécaniques	44
1.5.2.4 Réversibilité et irréversibilité des évolutions des propriétés après séchage	45
1.5.3 Conséquences sur les interphases dans le composite	46

1.6	Objectifs de la thèse et stratégie de travail expérimental	47
	Références.....	49
Chapitre 2 : MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE		61
2.1	Introduction	61
2.2	Matériaux utilisés	61
2.2.1	Matrice polymère	61
2.2.1.1	Prépolymère DGEBA	61
2.2.1.2	Durcisseur DETA.....	64
2.2.2	Ensimages modèles.....	66
2.2.2.1	Agent de couplage	66
2.2.2.2	Agents filmogènes	67
2.2.3	Fibres de verre et substrats modèles.....	70
2.2.3.1	Présentation des matériaux	70
2.2.3.2	Préparation des surfaces (fibres et lames de verre).....	71
2.2.3.3	Ensimage des surfaces de verre traitées (fibres et lames).....	73
2.2.4	Méthode d'élaboration des plaques de résine et de composite	75
2.2.4.1	Préparation des mélanges.....	75
2.2.4.2	Optimisation du cycle de cuisson.....	76
2.2.4.3	Elaboration des plaques de résine et des composites	77
2.2.5	Conditionnement des éprouvettes : Vieillissement hydrothermique	78
2.3	Méthodes de caractérisation	78
2.3.1	Analyses chimiques par spectroscopie IRTF et RMN	78
2.3.1.1	Spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée (ATR-IR).....	78
2.3.1.2	Résonance magnétique nucléaire (RMN)	79
2.3.2	Observations microscopiques et analyse de surface.....	79
2.3.2.1	Microscope électronique à balayage (MEB) couplé avec analyse EDX.....	79
2.3.2.2	Microscope à force atomique (AFM)	79
2.3.2.3	Spectroscopie photo-électronique (XPS)	81
2.3.3	Caractérisations thermiques	81
2.3.3.1	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	81
2.3.3.2	Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	81
2.3.4	Caractérisations mécaniques et thermomécaniques à l'échelle macroscopique	82
2.3.4.1	Flexion 3 points.....	82
2.3.4.2	Analyse dynamique mécanique (DMA)	82
2.3.5	Tests mécaniques à l'échelle micrométrique	83

2.3.5.1	Test de micro-traction sur des films microcomposites.	83
2.3.5.2	Test de déchaussement des fibres	84
2.3.6	Test d'adhérence des revêtements époxy sur les lames de verre	85
2.3.7	Suivi gravimétrique	86
2.4	Conclusion	87
	Références	88

Chapitre 3 : DEPOT ET CARACTERISATION DE L'ENSIMAGE A LA SURFACE DES SUBSTRATS ET DES FIBRES DE VERRE..... 92

3.1	Introduction	92
3.2	Résultats et discussion	92
3.2.1	Caractérisation des lames de verre traitées et mesures d'adhérence	92
3.2.1.1	Morphologie et répartition du dépôt de l'ensimage	93
3.2.1.2	Caractérisation chimique des substrats de verre traités	96
3.2.1.3	Mouillabilité de la surface des substrats de verre	98
3.2.1.4	Evaluation de l'adhérence revêtement époxy-surfaces de verre traitées	99
3.2.2	Caractérisation de l'ensimage des fibres de verre	101
3.2.2.1	Caractérisation de l'ensimage par analyse thermogravimétrique	101
3.2.2.2	Morphologie et répartition du dépôt de l'ensimage	102
3.2.2.3	Caractérisation chimique de surface des fibres de verre	104
3.3	Corrélation des résultats micro (résine/fibres de verre) et macro (résine/lame de verre)	106
3.4	Conclusion	107
	Références	108

Chapitre 4 : MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATION DE LA RESINE ET DES INTERPHASES DANS LES COMPOSITES MODELES AVANT VIEILLISSEMENT..... 110

4.1	Introduction	110
4.2	Caractérisation de la résine à l'état initial	110
4.2.1	Propriétés thermiques	110
4.2.2	Propriétés mécaniques et thermomécaniques	112
4.2.3	Conclusion partielle	115
4.3	Caractérisation des composites modèles à l'état initial : mise en évidence des interphases	115
4.3.1	Propriétés thermiques	115
4.3.2	Analyse morphologique	116
4.3.3	Propriétés mécaniques dynamiques des composites modèles	118
4.3.4	Propriétés mécaniques des composites élaborés	120

4.3.5	Tests micromécaniques : mise en évidence de l'effet de l'ensimage sur les propriétés interfaciales.....	123
4.3.6	Propriétés de l'interphase à l'échelle nanomécanique	126
4.4	Corrélation entre propriétés interfaciales aux échelles nano, micro et macroscopique .	128
	Références.....	130
Chapitre 5 : SUIVI DU VIEILLISSEMENT HYDROTHERMIQUE DES MATERIAUX ET DES INTERPHASES		
..... 133		
5.1	Introduction	133
5.2	Comportement et caractérisation de la résine pendant le vieillissement	133
5.2.1	Système DGEBA/DETA : cinétique d'absorption d'eau	133
5.2.2	Propriétés thermiques.....	135
5.2.3	Propriétés mécaniques et dynamiques.....	136
5.2.4	Propriétés mécaniques	139
5.2.5	Conclusion partielle	140
5.3	Effet du vieillissement hydrothermique sur les composites modèles	140
5.3.1	Influence de la présence des fibres de verre : cinétique d'absorption d'eau.....	140
5.3.2	Suivi des propriétés interfaciales par flexion 3 points	143
5.3.3	Adhésion interfaciale par analyse microfractographique	144
5.3.4	Suivi de l'interphase par analyse mécanique dynamique	146
5.4	Etude de la réversibilité.....	151
5.4.1	Cinétique de désorption d'eau	151
5.4.2	Etude de la réversibilité par DMA	152
5.4.3	Effet microscopique AFM	154
5.4.4	Conclusion	158
	Références.....	159
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		
162		

INTRODUCTION GENERALE

L'allègement des structures revêt une grande importance dans le contexte actuel de la recherche de performances. On retrouve cette exigence dans tous les domaines, mais il s'ajoute à la résistance à un milieu agressif quand il s'agit de fonctionner en environnement marin. Le secteur des transports maritimes à travers le nautisme ou les marines marchandes ou militaires, ou encore dans le domaine de l'énergie dans un contexte de croissance importante de l'éolien offshore sont principalement concernés. Le pourtour méditerranéen en général, et en particulier les grands ports comme celui de Toulon, sont directement concernés par ces problématiques en raison de la présence de la plus grande flotte navale en Méditerranée, mais aussi de nombreux chantiers navals pour le nautisme. Par ailleurs plusieurs projets d'éoliennes flottantes offshore sont en cours en région Sud et en Occitanie et la durabilité de structures en mer fait partie des défis à relever. D'une manière générale, ces allègements de structure s'accompagnent de réductions de la consommation d'énergie et donc leurs émissions polluantes. Avec l'arrivée des matériaux composites des améliorations conséquentes ont déjà été réalisées par rapport aux structures métalliques, mais l'utilisation des matières premières non renouvelables (fibres et résines) demande une énorme quantité d'énergie. De nos jours, les législations environnementales forcent les industriels à réduire davantage les impacts environnementaux liés à l'exploitation et à l'emploi de ces matières dans le but de lutter contre le réchauffement climatique.

Pour répondre à ces obligations qui restent encore insuffisantes, les chercheurs s'intéressent de plus en plus à l'usage des fibres dont la maîtrise par l'Homme est connue depuis des décennies en tant que renfort dans les matériaux polymères. Leur utilisation pour l'élaboration de matériaux composites progresse rapidement, offrant ainsi diverses possibilités en tant que structures, formes, propriétés, réduction de masse. Depuis l'apparition des matériaux composites à renfort de fibres notamment les fibres de verre, la plupart des réserves soulevées concernent leur durée de vie et le vieillissement dans un environnement donné, et ce d'un point de vue applicatif et macroscopique. La mise en œuvre de ces matériaux composites doit ainsi tenir compte de l'évolution des propriétés avec le temps et l'environnement auquel il est soumis. Les corrélations entre les différentes études basées sur les vieillissements naturel et artificiel des composites restent difficiles et les prévisions relatives à leur durée de vie incertaines. Aujourd'hui il est admis que les principales faiblesses des matériaux composites résident au sein des interphases au voisinage des fibres. Dans ces zones, le réseau macromoléculaire possède une microstructure et des propriétés différentes de celles de la matrice. Ces interphases dépendent du traitement de surface des fibres. Dans le cas des vieillissements humides, l'accumulation des molécules d'eau dans ces zones est souvent à l'origine des défaillances.

A l'heure actuelle, de nombreux phénomènes liés au vieillissement ont été identifiés à l'aide de différentes techniques et à plusieurs échelles d'analyse. La corrélation entre les résultats reste délicate. Par ailleurs, si les mécanismes de dégradations chimiques et physico-chimiques des matrices thermodurcissables sont souvent abordés, la spécificité du réseau aux abords des fibres est rarement prise en compte dans cette dégradation.

De ce fait, et depuis plusieurs années, le laboratoire MAPIEM a développé une expertise dans le domaine de la durabilité des matériaux. Il propose des solutions et des pistes de compréhension de problèmes liés à l'interphase et au vieillissement dans les matériaux hétérogènes. Des études précédentes [1–5] ont permis de progresser sur la description phénoménologique, la caractérisation à l'échelle locale, la mise en évidence de l'évolution des zones interfaciales et l'étude du vieillissement.

L'objectif majeur de cette thèse est de corréler les propriétés interfaciales des composites à renfort fibres de verre à l'échelle nano, micro et macroscopique et comprendre leur comportement sous un vieillissement hydrothermique. Différents agents filmogènes et agents de couplage ont été sélectionnés dans le but d'obtenir des interphases aux propriétés antagonistes. Afin d'identifier les phénomènes mis en jeu dans la zone interfaciale fibre/matrice lors de la mise en œuvre des composites, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour avoir des informations d'ordre chimique et thermo-mécanique.

Pour cette étude un système composite courant a été choisi dans la mesure où il est représentatif des enjeux industriels et économiques. Une base époxy/amine et des fibres de verre comportant des ensimages modèles ont été sélectionnés. Quatre types de matériaux ont été élaborés : des plaques de matrice epoxy/amine seule et des plaques de composites contenant une faible teneur en fibres de verre avec trois types d'ensimages différents.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

Le chapitre 1 est consacré à l'étude bibliographique sur les généralités des matériaux composites, ainsi qu'à la description fine de l'époxy/amine et des fibres de verre. La mise en œuvre de l'ensimage et le rôle de ses différents constituants sont décrits. Les méthodes de caractérisation de l'interphase entre un renfort et une matrice polymère sont exposées. Le vieillissement humide et ses effets ainsi que les phénomènes de diffusion des molécules d'eau au sein du matériau sont développés.

Dans le chapitre 2, les principaux matériaux (renfort, matrice, composants d'ensimages) ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées au cours de ces travaux sont présentés. Ce chapitre présente la méthode de dépôt des ensimages sur des fibres de verre mis au point au laboratoire. Le protocole de synthèse d'un agent filmogène non réactif est détaillé. Une étude préalable est réalisée sur des lames de verre afin d'optimiser la

méthodologie de traitement de surface et de caractériser l'adhérence époxy-verre. La préparation des échantillons composites renforcés avec les fibres de verre ensimées ainsi que le programme de vieillissement hydrothermique seront également exposés.

Le chapitre 3 présente tout d'abord la caractérisation physico-chimique des surfaces de verre ensimées à différentes échelles. L'objectif est de valider la fonctionnalisation des surfaces et de caractériser les dépôts d'ensimage d'un point de chimique, morphologique et énergétique. L'influence des trois types d'ensimages modèles sur les propriétés interfaciales d'adhésion avec la matrice époxy/amine est présentée. Une corrélation entre les résultats obtenus aux différentes échelles est effectuée dans le but de valider les propriétés d'adhésion époxy/verre.

Le chapitre 4 est consacré aux études approfondies des propriétés respectives de la matrice époxy/amine seule et des différents systèmes composites modèles élaborés. L'objectif est de définir parfaitement l'état initial des matériaux, la matrice époxy/amine et les interphases fibres matrice dans les différents composites. Des moyens de caractérisation thermomécanique, nano et micromécaniques ont été utilisés pour étudier l'influence de l'ensimage sur les propriétés interfaciales. Les faciès de rupture sont analysés et présentés.

Enfin, le dernier chapitre est dédié à l'étude de vieillissement hydrothermique de la résine et des matériaux composites modèles élaborés. La cinétique de prise en eau ainsi que le suivi des propriétés thermiques et mécaniques sont présentés. Les mesures de l'interphase et de son évolution au cours du vieillissement sont effectuées. Une étude de réversibilité des effets de l'eau a été menée. Enfin, les résultats obtenus à plusieurs échelles sur les différents systèmes au cours du vieillissement sont analysés et comparés.

Références

- [1] Lafabrier A, Fahs A, Louarn G, Aragon E, Chailan J-F. Experimental evidence of the interface/interphase formation between powder coating and composite material. *Prog Org Coat* 2014;77:1137–44. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.03.021>.
- [2] Belec L, Nguyen TH, Nguyen DL, Chailan JF. Comparative effects of humid tropical weathering and artificial ageing on a model composite propertie from nano- to macro-scale. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;68:235–41. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.09.028>.
- [3] Joliff Y, Belec L, Heman MB, Chailan JF. Experimental, analytical and numerical study of water diffusion in unidirectional composite materials – Interphase impact. *Comput Mater Sci* 2012;64:141–5. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.05.029>.
- [4] Heman M-B. Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre Thèse Univ Toulon, 2008.
- [5] Nguyen TH. Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre: approche nanoscopique de l'étude des interphases Thèse Univ Toulon, 2013.

Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre débutera par une définition des matériaux composites pour ensuite décrire les principales caractéristiques des composants utilisés, à savoir le système époxy-amine et la fibre de verre. Les problèmes liés aux interphases entre la fibre de verre et la matrice seront évoqués. Les différentes méthodes de caractérisation de l'interphase seront présentées ensuite en mettant en avant leurs intérêts respectifs. Puis, une dernière partie se focalisera sur le vieillissement hydrothermique des polymères en général et du réseau époxy-amine/fibre de verre en particulier. Enfin, ce chapitre se terminera par une présentation des objectifs de cette thèse et une description de la stratégie adoptée pour ce travail.

1.1 Généralité sur les matériaux composites

De nos jours, les composites sont largement utilisés dans les secteurs de l'aéronautique, de l'automobile ou de la construction navale [1–3] du fait de leurs très bonnes propriétés mécaniques spécifiques qui permettent d'alléger les structures. Un matériau composite est défini comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux différents (renfort et matrice) dont l'association finale confère à l'ensemble des propriétés supérieures à celles des matériaux pris séparément. En effet, dans un composite la matrice maintient la cohésion entre les charges et le renfort en passant par la protection de ce dernier, tandis que le renfort assure la résistance mécanique aux efforts et apporte la rigidité à l'ensemble [3,4]. Un tel système comporte une zone de contact appelée «interface (bidimensionnelle) ou interphase (tridimensionnelle)» qui permet d'assurer la compatibilité matrice/renfort, et qui influe fortement sur les propriétés globales du composite [5]. Avant de se focaliser sur les caractéristiques et les problématiques des interphases/interfaces, les composants de base des composites vont être d'abord présentés.

1.2 Composite matrice/renfort

Le rôle de la matrice est important pour la tenue mécanique à long terme (fatigue, fluage) [6]. Les matrices polymères thermodurcissables utilisées dans la majorité des composites (époxydes, vinylesters, phénoliques...) présentent une résistance mécanique et thermique supérieures à celles des matrices thermoplastiques pour un coût raisonnable. Elles sont néanmoins plus fragiles et plus sensibles à l'humidité que les matrices thermoplastiques [7]. Par ailleurs, bien que les matrices thermodurcissables ne puissent pas être recyclées, les

composites peuvent être broyés et ré-utilisés sous forme de granulats dans les matériaux de construction.

Dans notre étude, nous avons choisi une résine époxy associée à des fibres de verre car ce système est très répandu, notamment en milieu marin [8–11]. Le verre est le renfort le plus répandu, abondant et recyclable. Les matrices époxy, présentent une bonne compatibilité avec le verre. Ce sont généralement des systèmes bi-composants dans lesquels le prépolymère époxy est mélangé à un durcisseur qui peut être de différentes natures (polyamine, acide anhydre, etc.). Dans ce travail, nous allons nous limiter aux durcisseurs aminés car ils possèdent des groupements chimiques très réactifs (primaire, secondaire ou tertiaire) plus faciles à mettre en œuvre et bien adaptés aux applications en milieu marin.

1.2.1 Le prépolymère époxyde

Les prépolymères époxy sont issus de la réaction de l'épichlorhydrine avec un monomère, dimère ou oligomère utilisé pour donner la structure située entre les fonctions époxyde. Le DiGlycidylEther de Bisphénol A (DGEBA) est le prépolymère le plus couramment utilisé. Ce prépolymère découle d'une réaction de condensation en milieu alcalin d'épichlorhydrine (chloro-1-époxyde-2,3-propane) avec bisphénol A (diphénylopropane). L'équation est présentée sur la figure suivante :

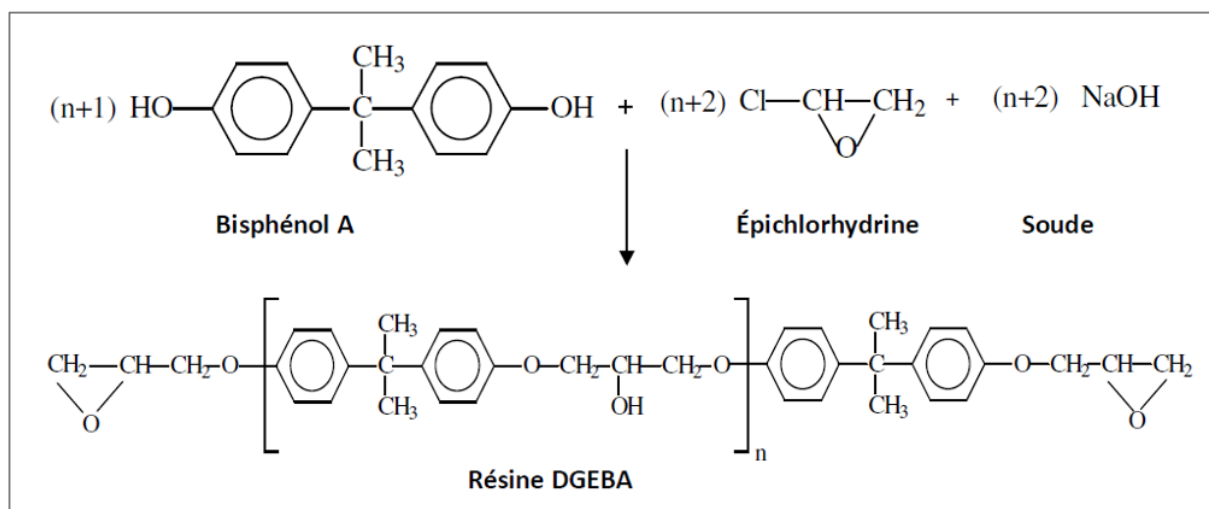


Figure 1.1 Synthèse de DGEBA à base de bisphénol A [4].

Le degré de polymérisation « n » dépend du rapport de quantité d'épichlorhydrine sur le bisphénol A. Ce degré de polymérisation modifie les propriétés du prépolymère DGEBA, notamment en termes de viscosité. Par exemple, à température ambiante le prépolymère sera liquide pour $0 < n < 1$, visqueux pour $1 < n < 1,5$ et solide pour $n > 1,5$. Sa structure moléculaire lui confère une bonne résistance chimique et de bonnes propriétés mécaniques (Figure 1.2) : la résistance thermique, la résistance à la corrosion et la rigidité sont issues des

noyaux aromatiques présent dans la structure. Les fonctions hydroxyle et les ponts éthers génèrent respectivement un pouvoir adhésif et une tenue à l'hydrolyse. [12].

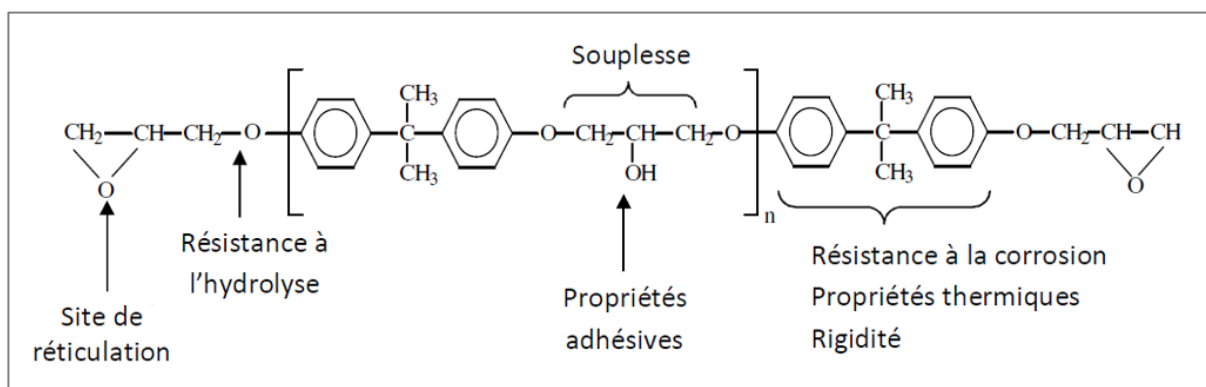


Figure 1.2. Relation structure propriétés [4,12].

Le prépolymère DGEBA comprend deux sites réactifs (les fonctions hydroxyles et les groupes oxiranes). Seuls les anhydrides de diacides et les produits aminés à hydrogènes labiles (de type durcisseur) peuvent ouvrir le cycle oxirane, donnant lieu respectivement à des réactions de polymérisation en chaîne et de polycondensation. Ce travail se concentrera sur les durcisseurs amine de type aliphatique. Ces types de durcisseurs ont pour avantages un faible coût, une faible viscosité et une facilité de mélangeage. Cependant ces composés sont très volatils [13], généralement toxiques, et ont une durée de vie en pot très faible.

Dans ce travail, nous nous intéresserons à l'étude du réseau époxy-triamine. Les amines aliphatiques, uniquement présentes dans l'époxy étudié, procurent plus de souplesse au réseau final et ceci d'autant plus que la séquence aliphatique est longue.

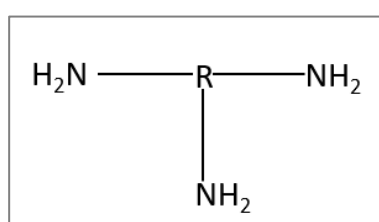


Figure 1.3. Structure chimique généralisée d'un durcisseur triamine.

Afin de comprendre et analyser les propriétés des réseaux époxy-amine, il est nécessaire de voir comment ils réagissent ensemble.

1.2.1.1 Formation du réseau époxy-amine

Les réactions de réticulation entre une résine époxy et une amine a été largement décrit [12,14–18]. Lors de la réticulation par polyaddition, le groupement amine vient réagir avec les

fonctions époxydes de la résine pour former un réseau tridimensionnel. La réaction de réticulation est exothermique et conduit à la transformation d'un liquide visqueux de masse molaire faible (le mélange prépolymère-amine avant réaction) en un solide amorphe viscoélastique de masse molaire presque infinie. Les processus de réaction sont assez complexes et entraînent à plusieurs possibilités. En outre, le grand nombre de composants présents dans les formules commerciales conduit à d'autres réactions de réticulation. [4,19,20]. Trois mécanismes sont principalement considérés :

- ✚ Le premier correspond à l'attaque du carbone le moins encombrant de l'époxyde par le doublet de l'azote de l'amine primaire pour donner une amine secondaire et un alcool secondaire :

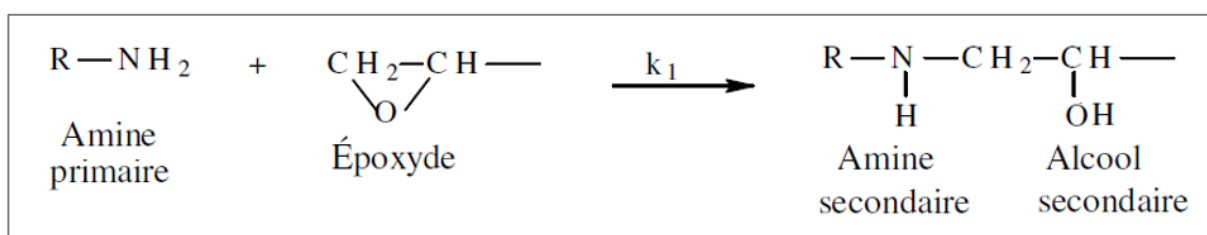


Figure 1.4. Réaction de polyaddition entre une amine et un groupe oxirane : création d'une amine secondaire [4].

- ✚ Le deuxième c'est la réaction entre l'amine secondaire obtenue lors la réaction précédente (figure 4) avec un autre groupe époxy pour conduire à une amine tertiaire et deux alcools secondaires.

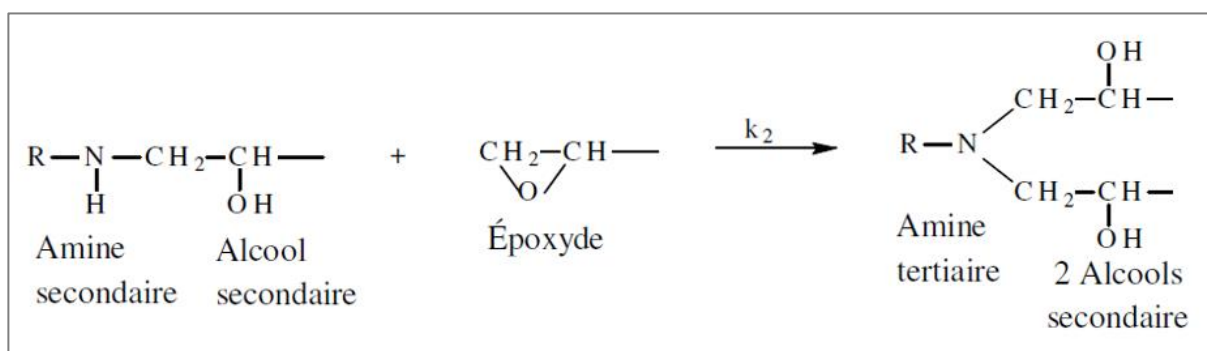


Figure 1.5. Réaction de polyaddition entre une amine et un groupe oxirane : création d'une amine tertiaire et de deux alcools secondaires [4].

- ✚ Une réaction d'homopolymérisation est possible si la réaction se déroule en excès d'époxyde ou avec une catalyse hydroxyle. Lors de la réaction de polyaddition, des groupes hydroxyles sont créés, l'homopolymérisation peut donc potentiellement

toujours avoir lieu, à condition que la température de réticulation soit suffisamment élevée [19,21].

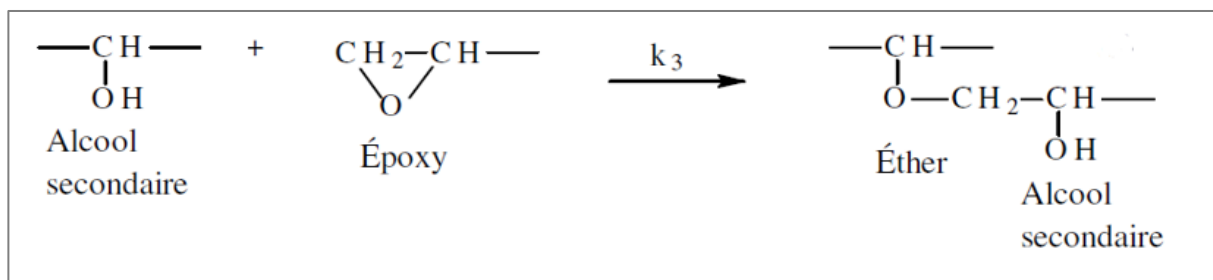


Figure 1.6. Réaction de polyaddition : réaction d'homopolymérisation [4].

1.2.1.2 Cycle de cuisson

Étant donné que les réactions de réticulation sont exothermiques, la quantité de chaleur devrait être dégagée sur une période suffisamment longue [22]. Pour éviter les contraintes thermiques internes, il est nécessaire d'optimiser le temps et les températures de cuisson [12,23–25]. Les analyses mesurées en DSC, permettent de connaître les deux températures correspondant aux deux paliers de cuisson pour les réactions amines primaires ainsi que secondaires.

Si les pics des deux réactions sont présents au même niveau, il est alors primordial de choisir des températures distinctes afin que, la première réaction se fasse à température très basse et ne soit pas en désaccord par la compétition avec la seconde. Tcharkhtchi [25] dans ces recherches a mise au point une méthode empirique pour définir les températures de cuisson des systèmes thermodurcis. La température du premier palier correspond à la température prise à 15 % de la hauteur du pic avant le pic exotherme, et la température du second palier correspond à la température prise à 50 % de la hauteur du pic après l'exotherme [25]. En pratique, la probabilité d'apparition de réactions diminue avec l'augmentation de la viscosité du système due à l'avancement de la réticulation.

Afin d'obtenir une température de transition vitreuse (T_g) maximale, il est souvent nécessaire d'effectuer en plus une post-cuisson à température supérieure. Cependant, la présence d'oxygène à haute température (supérieure ou égale 150°C) peut oxyder la surface, amenant à une coloration brune de la résine liée à la dégradation de celle-ci. Si la température est trop élevée (supérieure à 260°C), des réactions secondaires peuvent conduire à une sur-réticulation (sur les groupes CH_2) ou à des coupures de chaînes y compris au cœur du matériau [26].

1.2.2 Renfort

1.2.2.1 Introduction sur les renforts

Les renforts ont pour rôle d'optimiser la résistance mécanique du matériau en lui conférant leurs caractéristiques mécaniques c'est-à-dire la rigidité, la résistance à la rupture, la dureté. Ces renforts permettent également d'améliorer certaines des propriétés physiques : le comportement thermique, la tenue en température, la tenue au feu, la résistance à l'abrasion, les propriétés électriques, etc. Les caractéristiques à atteindre chez les renforts sont une bonne compatibilité avec les résines, une masse volumique faible, des propriétés mécaniques élevées, une facilité de mise en œuvre et un faible coût. Plusieurs types de renforts peuvent être utilisés en fonction des applications et des besoins auxquels le matériau doit répondre.

Les fibres peuvent être continues, longues ou courtes et peuvent être utilisées sous la forme de mats ou de tissu. Les renforts les plus diffusés sont les fibres de verre, les fibres de carbone ou d'aramide pour des applications à hautes performances, ou encore des renforts en fibres naturelles pour leur légèreté, leur faible coût et leurs propriétés thermiques ou acoustiques.

En raison de leur facilité relative de filage, de leurs propriétés mécaniques intéressantes et leur faible coût, nous nous intéresserons particulièrement aux fibres de verre dont nous allons décrire les différentes familles et leurs différentes caractéristiques.

1.2.2.2 Constitution et propriétés de la fibre de verre

La fibre de verre a été inventée en 1836 par Ignace Dubus-Bonnel, mais malgré son succès la fibre est abandonnée en 1839 en raison de son coût de fabrication élevé [12]. L'utilisation industrielle des matériaux composites après la seconde guerre mondiale a relancé sa production. Aujourd'hui la fibre de verre est très utilisée en tant que matériau de pointe pour ses qualités de renfort spécifiques dans le domaine de l'aéronautique, l'automobile ou le sport, etc. Il existe plusieurs types de fibres de verre identifiés par une lettre E, A, D, R, ... qui se réfère à la propriété majeure apportée par la fibre. Les fibres de verre E qui font l'objet de notre étude sont les plus diffusées pour leurs bonnes propriétés mécaniques et leur coût modéré. La composition chimique du verre E (Tableau 1-1) est celle d'un borosilicate d'alumine à faible taux d'alcalins avec différents additifs qui permettent de diminuer la température de fusion (B_2O_3 , CaO , ...), d'optimiser les propriétés mécaniques (Al_2O_3) ou de lui attribuer des propriétés particulières diélectriques (par exemple avec B_2O_3).

Constituants	% massique
Silice (SiO ₂)	52-56
Alumine (Al ₂ O ₃)	12-16
Oxyde de bore (B ₂ O ₃)	0-10
Chaux (CaO)	16-25
Magnésie (MgO)	0-5
Oxyde de sodium et potassium (Na ₂ O, K ₂ O)	0-2
Oxyde de fer (Fe ₂ O ₃)	0-0,8
Oxyde de titane (TiO ₂)	0-1,5
Difluor (F ₂)	0-1

Tableau 1-1- Composition chimique des fibres de verre (exprimée en % de masse) [4].

Les propriétés mécaniques des fibres de verre E sont à l'origine du développement des composites dans tous les domaines industriels. Ces propriétés sont mesurées sur des monofilaments prélevés en sortie de filière (fibres vierges) (voir tableau 1-2). Il est important de savoir que les fibres de verre E, peuvent conserver leurs propriétés mécaniques même dans le cas des températures relativement élevées d'environ 200°C. Ils peuvent ensuite être utilisés pour le renforcement de résines avec une grande résistance thermique.

Caractéristique	Valeur
Masse volumique ρ_f	2,60 g/cm ³
Module de flexion E_f	73000 MPa
Contrainte à la rupture σ_f	3400 MPa
Allongement à la rupture ε_f	4,5 %
Coefficient de poisson ν_f	0,22

Tableau 1-2- Caractéristiques mécaniques du verre E [4].

Dans un matériau composite de type matrice polymère/fibre de verre, les propriétés de l'interphase sont principalement régies par celles de l'ensimage déposé à la surface des fibres de verre. La partie qui suit présente en détail la composition d'un ensimage ainsi que l'influence de ses composants sur l'adhérence.

1.2.2.3 Ensimage

Les renforts tels que les fibres de verre utilisés pour élaborer les matériaux composites subissent généralement un traitement de surface (ensimage) qui facilite leur manipulation et leur mise en œuvre. Il améliore également l'adhésion de la résine choisie et augmente leur

résistance à l'abrasion. La composition chimique de l'ensimage est complexe et reste propre à chaque fabricant et est maintenue secrète. Il est constitué d'agents filmogènes, d'agents de couplage et d'agents auxiliaires, et joue un rôle primordial dans la nature des interactions interfaciales du composite [27]. Dans son étude, Kuang Hong [28], a montré comment connaître les différents constituants d'un ensimage et leur proportion. L'étude de Gorrova et al. [29] présente les proportions relatives de chaque agent existant dans un ensimage typique des fibres de verre utilisées pour des systèmes thermodurs (figure 1.7). On constate que l'agent filmogène et l'agent couplant sont les deux composants principaux de l'ensimage.

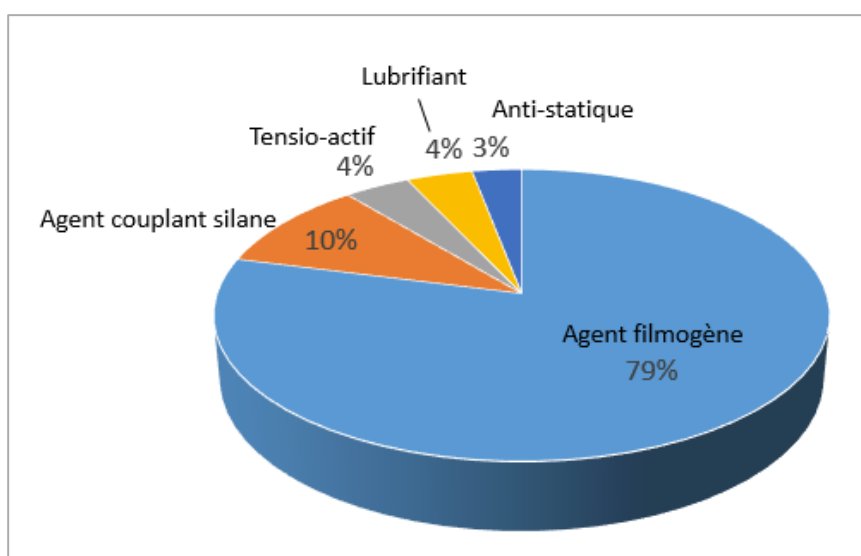


Figure 1.7. Répartition typique des composants d'un ensimage de fibre de verre [4].

Dans l'ensimage chacun des constituants a une fonction bien spécifique :

- ✚ **L'agent filmogène** permet d'assurer la cohésion des filaments entre eux et favorise l'imprégnation par la matrice. Il assure, avec le lubrifiant, une protection des fibres contre l'abrasion. Les plus courants sont généralement des prépolymères à base de polyuréthanes, d'acétate de vinyle et les époxy [30,31]. Dans tous les cas l'agent filmogène doit être compatible et doit créer des liens forts avec la matrice polymère prévue. L'utilisation d'un agent filmogène compatible, ou de même nature que la matrice, améliore l'adhésion à l'interface. Par exemple le greffage d'un amino propyl triéthoxysilane (APTES), de concentration 0,3 %, fournit une résistance au cisaillement interfacial (IFSS) de 56 MPa avec une matrice époxy qui est réduite de 13 % avec l'ajout d'un agent filmogène polyuréthane, alors qu'il est augmenté de 23 % lorsqu'il est combiné à un agent filmogène époxy [32]. Ce résultat montre que l'utilisation d'un agent filmogène de même type que la matrice apporterait de bien meilleures propriétés mécaniques. Dans la même perspective, l'étude faite par Moutushi Dey et al. [33] a montré que l'utilisation d'une combinaison silane/agent filmogène à base d'azamide augmente la résistance au

cisaillement de l'interface fibre de verre/matrice époxy de 47 %. La combinaison silane/polyuréthane conduit à une rugosité de surface élevée et permet d'augmenter de 45 % la capacité d'absorption d'énergie de l'interface, ce qui peut s'avérer utile pour des applications dynamiques.

✚ **Les agents de couplage** permettent d'établir des liaisons entre la fibre de verre et la matrice organique tout en assurant la protection contre le vieillissement tel que l'hydrolyse. Les plus utilisés sont les organosilanes qui combinent une nature minérale et une nature organique, ce qui leur permet de réagir à la fois avec la silice du verre et avec la matrice ou l'agent filmogène. Ils ont pour structure générale X_3SiR ou les groupes R réagissent avec la matrice et les groupes X avec le verre [34,35]. Les groupes X en présence d'eau forment des silanols. Ces derniers peuvent ainsi condenser avec les hydroxyles existant à la surface du verre pour former des siloxanes via des liaisons covalentes avec le verre [34,36–38]. La condensation peut également se faire au sein de ces groupements pour former des revêtements polymères siloxanes sur la surface par création de liaisons chimiques entre l'ensimage et la fibre de verre [35]. La figure suivante (figure 1.8) montre le mode de greffage des organosilanes à la surface du verre.

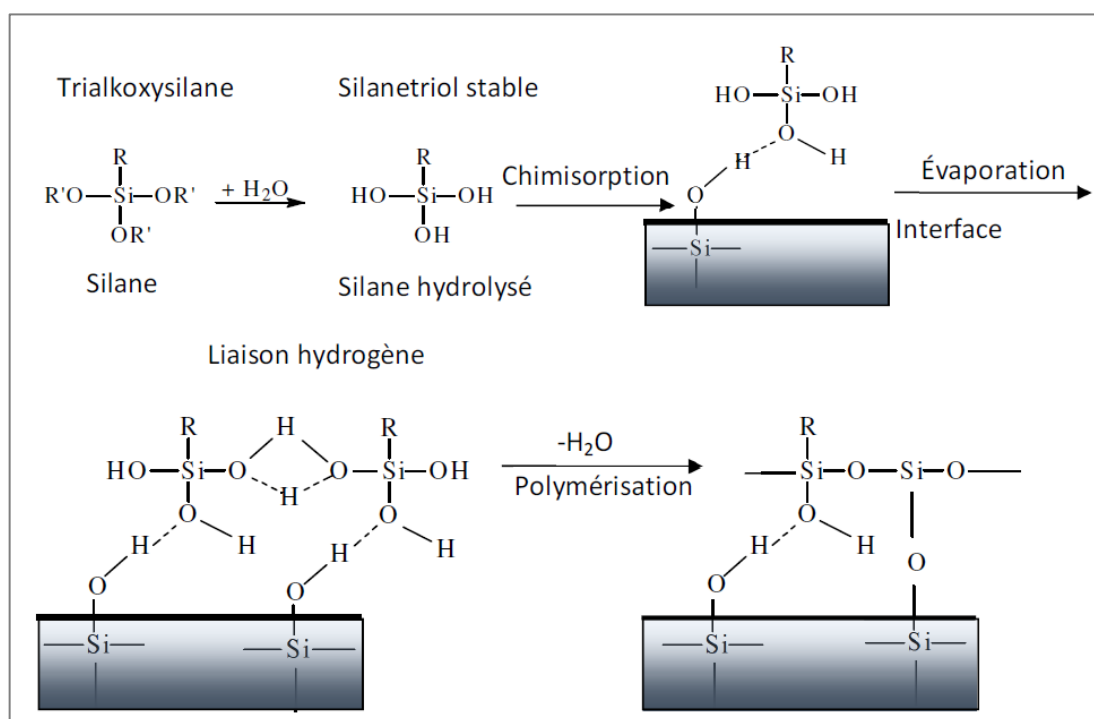


Figure 1.8. Mécanisme de greffage des silanes à la surface du verre [39].

Les silanes peuvent également créer des liaisons hydrogènes avec la surface de verre, on parle ainsi de monocouche par condensation [40]. Les organosilanes sont greffés à la surface du verre à l'aide d'un solvant organique ou par application en phase vapeur [41–44]. Pour obtenir des interactions optimales avec la surface, il est nécessaire d'étudier certains facteurs

réactionnels tels que la concentration, le temps de réaction, le pH, le temps de condensation. Pour le greffage plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature et généralement la solution de silane est préparée dans un solvant avec une concentration comprise entre 0,1 % et 5 %. Le greffage des silanes est réalisé dans un milieu légèrement acide (acide acétique) [45–48]. Certains auteurs tel que Sever et al. [49], ont montré que l'augmentation de la concentration en silane (0,1 - 0,5 %) améliore les propriétés mécaniques de la fibre lors du dépôt des silanes à la surface de cette dernière. L'agent de couplage reste probablement le plus important en termes d'amélioration des performances mécaniques du matériau composite même si l'agent filmogène reste le constituant majoritaire de l'ensimage [29,50]. Le tableau ci-après présente quelques agents de couplage typiques adaptés à différents polymères [51].

Désignation chimique	Formule chimique	Résine thermodurcissable	Polymère thermoplastique
Vinyltrichlorosilane	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_3$	Polyester	-
Vinyltriéthoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Polyester	-
Vinyl-tris(β méthoxy-éthoxy)-silane	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$	Polyester	-
γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$	Polyester	Polystyrène, polyéthylène, polypropylène, ABS
β (3,4-époxy-cyclo-héxyl) éthyl-triméthoxy-silane	$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$	Polyester, époxy	Polystyrène, ABS, SAN
γ -glycidoxypropyl-triméthoxy-silane	$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Polyester, époxy, mélamine, phénolique	ABS, SAN
γ -aminopropyl-triéthoxy-silane	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Époxy, mélamine, phénolique	PVC, polycarbonate, polypropylène, PMMA
N-bis (bêta-hydroxy éthyl) γ -amino propyltriéthoxy-silane	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Époxy	PVC, polyamide, polysulfone
N- β (aminoéthyl) γ -aminopropyltriéthoxy-silane	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Époxy, phénolique	-

Tableau 1-3- Agents de couplage typiques (silane) pour différents systèmes verre/polymère [51].

✚ **Les agents auxiliaires** comme les agents lubrifiants qui protègent la surface des fibres de verre et les agents antistatiques [50].

La quantité d'ensimage déposée à la surface de la fibre de verre est relativement faible, elle est d'environ 1 % pour un ensimage de matériaux composites thermoplastiques et varie de 0,5 à 3 % pour un ensimage de matériaux composites thermodurcissables [51] par rapport à la masse de verre. La quantité d'ensimage étant rapportée à la masse de fibres, son épaisseur à la surface des fibres dépend donc du diamètre de-celles-ci. De plus, sa répartition n'est pas uniforme à la surface des fibres de verre suivant les trois dimensions [29,52,53], ce qui influe sur l'épaisseur de l'interphase qui sera créée entre fibre et matrice.

1.3 Les interphases matrices époxy/fibre de verre

La notion d'interface entre la fibre et la matrice a évolué vers la notion de zone nommée interphase. Cette dernière est une région tridimensionnelle complexe à part entière qui se forme lors de la mise en œuvre d'un composite entre la fibre et la matrice. La prise en compte de cette région reste indispensable pour mieux comprendre le comportement des composites car plusieurs propriétés du matériau lui sont attribuées. Ainsi, il est donc nécessaire de connaître cette région et de comprendre les liens formés entre les constituants. Riaño et al ont simulé avec précision le comportement macroscopique d'un composite fibre de verre/époxy unidirectionnelle UD par une approche multi-échelle considérant les interphases. Ils ont illustré la sensibilité de la réponse mécanique à l'existence d'une interphase à travers une étude expérimentale et une autre numérique à l'aide du logiciel Abaqus [54].

1.3.1 Formation des interphases

Lors de la mise en œuvre d'un composite, plusieurs facteurs peuvent influencer la formation de l'interphase [55] : la nature des matériaux (ensimage et résine) et la mise en œuvre (la température, le temps de cuisson, ...). Le mouillage est le phénomène important intervenant lors de la première étape de la mise en œuvre des composites. On a ensuite l'interphase qui se crée lors de l'adhésion du renfort avec la matrice. Cette adhésion correspond souvent à la synthèse de nombreux mécanismes simultanés (ancrage mécanique, liaisons chimiques, adhésion thermodynamique, inter-diffusion et interactions électrostatiques). L'interphase permet ainsi d'assurer la continuité entre deux matériaux différents, dans ce cas, la fibre et la résine époxy. En général, le matériau composite se trouve constitué de trois phases : la matrice (résine époxy), le renfort (la fibre) et l'interphase qui joue le rôle de zone de liaison entre la fibre et la résine. La figure 1.9 illustre ce système à trois phases.

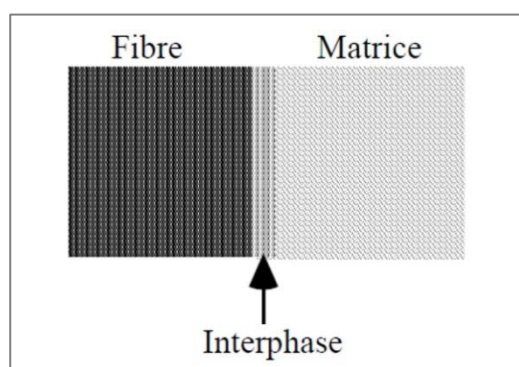


Figure 1.9. Nature de l'interphase [56].

L'interphase est en somme constituée d'un mélange de molécules ou de fonctions chimiques issues de l'ensimage, des fibres et de la matrice. Le groupement organique choisi selon la nature de la matrice va réagir avec celle-ci. Les organosilane peuvent ainsi créer des

interactions stables avec la matrice et le verre. D'après Plueddeman [57], l'interphase est décrite comme une zone de diffusion où l'on retrouve, l'ensimage et le polymère. Sous la forme d'un réseau interpénétré : on observe une diffusion de la résine dans les zones chimisorbées de silane et une miscibilité des molécules chimisorbées de silane dans la matrice (figure 1.10).

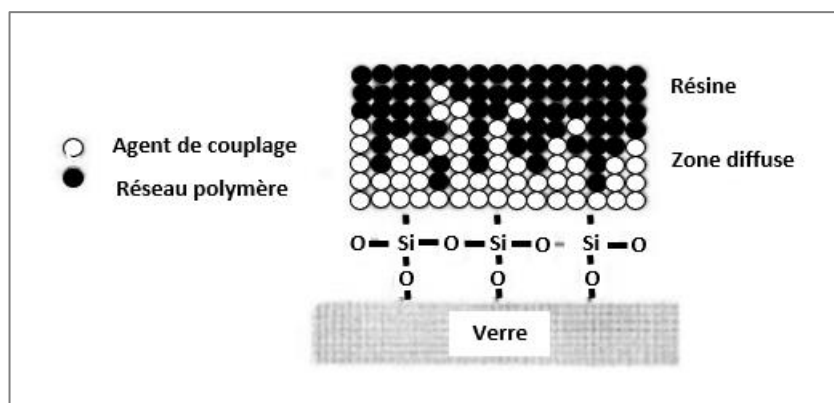


Figure 1.10. Formation de l'interphase [4,58].

1.3.2 Rôle des interphases

Le rôle de l'interphase au sein des matériaux composites reste déterminant, car c'est dans cette région que s'effectue le transfert de charge de la matrice au renfort lorsque le matériau est soumis à une contrainte mécanique. Par ailleurs, les contraintes thermiques générées lors de la cuisson du composite se concentrent dans l'interphase [55]. L'interphase conditionne donc les propriétés des matériaux composite. Toutefois, une forte interphase ne permet pas d'optimiser le transfert de charge. Les liaisons fortes produisent certainement des composites de haute rigidité et de résistance statique élevée, mais participent aussi à une faible ténacité et une faible résistance à la fatigue. Les liaisons faibles permettent d'augmenter la dissipation d'énergie par l'interphase. Le choix d'un agent de couplage approprié constitue donc un compromis entre ces deux aspects. [50].

L'interphase joue également le rôle protecteur contre le vieillissement humide. En effet, les propriétés des interphases sont dépendantes de la nature chimique de chacune des matières premières, dont les agents filmogènes et agents couplants. Suivant la théorie du couplage, si l'interphase a une bonne résistance en milieu humide, cela s'explique du fait que les silanes de l'agent de couplage forment des liaisons chimiques stables ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) avec la surface du verre, ce qui évite l'infiltration des molécules d'eau entre fibre de verre et matrice [59]. L'ensimage des fibres permet donc d'améliorer les différentes propriétés de l'interphase fibre/matrice.

1.4 Caractérisation des interphases

La zone d'interphase reste difficile à étudier en raison de sa taille et des diverses interactions entre ses constituants [60]. Afin d'améliorer l'adhésion fibre/matrice, il est nécessaire de contrôler simultanément la rugosité de la surface et la réactivité chimique entre ses constituants [61,62]. Diverses méthodes de caractérisation de ces propriétés existent que ce soit à l'échelle macroscopique, nanoscopique ou par des tests micromécaniques. Des tests sur substrats modèles de type lame de verre peuvent être réalisés ainsi que sur les monofilaments et les matériaux composites. Plusieurs de ces méthodes vont être décrites dans cette partie et nous discuterons de leurs intérêts et inconvénients.

1.4.1 Echelles micrométriques et nanométriques

L'observation des microfractographies par microscopie électronique à balayage (MEB) peut être utilisée pour évaluer les ruptures interfaciales et les propriétés d'adhésion dans un composite fracturé en traction ou flexion 3 points [63,64]. Différents modes de rupture au niveau de l'interphase verre/époxy sont observés selon les formulations. Il est possible de décrire de façon qualitative les modes de rupture, on parle dans ce cas de rupture cohésive ou adhésive selon l'état de surface des renforts après rupture, et en particulier la présence ou non de résidus de matrice à la surface [51] (figure 1.11).

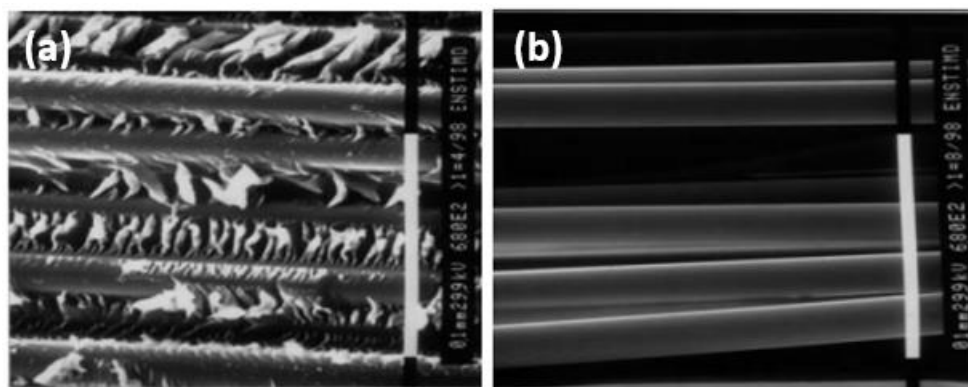


Figure 1.11. Images MEB obtenues après flexion 3 points : (a) renfort de verre traité (rupture cohésive) et (b) renfort de verre non traité (rupture adhésive) [51].

En plus des images topographiques de la surface, la microscopie à force atomique donne des informations sur la rugosité de la surface ainsi que les propriétés de l'interphase matrice/fibre (son épaisseur, sa nature et son mécanisme de rupture) [65] en fonction des modes utilisés.

- ✚ La nano indentation est utilisée depuis de nombreuses années pour la caractérisation micromécanique des interphases. Des pointes en diamant montées sur les leviers de forte rigidité (quelques centaines de N/m) sont utilisées [66]. Une évaluation de la

réponse des interphases dans des systèmes fibres de graphite/matrice polyimide thermoplastique et fibres de carbone/matrice époxy ont par exemple été effectuées via ce mode [65]. Le problème de la nanoindentation est que les zones impactées mécaniquement sont généralement plus grandes que celles des interphases et de nombreux artefacts sont donc générés (réponse de la fibre).

- ✚ Le mode PeakForce permet d'effectuer des cartographies mécaniques avec une résolution de quelques dizaines de nanomètre, compatibles avec les tailles d'interphases. C'est un mode dérivé de la nanoindentation, mais utilisant de très faibles charges permet de rester dans un domaine élastique et donc de réduire les zones impactées mécaniquement [67–69]. Le mode PeakForce QNM™ permet de réaliser des courbes de force à 2 kHz pendant le balayage de la surface avec une force de l'ordre de 20 nN. L'analyse de chaque courbe de séparation des forces en chaque point permet de cartographier la surface en module, force d'adhésion, déformation et dissipation simultanément à l'imagerie topographique [70–73].
- ✚ Le mode modulation de force permet également d'avoir des informations sur l'élasticité locale de la surface de l'échantillon en utilisant un levier oscillant indentant la surface de l'échantillon. Par exemple la rigidité de l'interphase dans un système fibre de carbone/époxy d'une épaisseur de 20-80 nm a été caractérisée par ce mode [74].
- ✚ L'imagerie de phase en mode tapping est utilisée pour différencier des régions de propriétés différentes, indépendamment de leur nature topographique. Wang et Hahn ont utilisé ce mode pour étudier l'interface dans les composites à matrice polymère ayant subi un vieillissement hygrothermique [73].

1.4.1.1 Test micromécanique de pull-out

Ce test a été développé par Broutman puis Favre et Perrin entre 1969 et 1972 [75,76]. Il consiste en l'étude d'une fibre, dont une partie enchâssée dans la matrice est soumise à une contrainte de traction uniaxiale dans la direction de la fibre jusqu'à son arrachement. La force de cisaillement interfacial IFSS dépend du diamètre de la fibre et de sa longueur enchâssée ainsi que de la force nécessaire pour extraire la fibre de la matrice, comme indiqué par la relation de Miller qui suit [77] :

$$IFSS = \frac{F}{\pi \times R \times Le} \quad \text{Équation 1}$$

Avec F : force de déchaussement

R : rayon de la fibre

Le : longueur enchâssée

Ce test de pull-out peut être suivi par la courbe de force appliquée en fonction du déplacement, et qui permet de déterminer :

- ✚ Le domaine linéaire qui correspond à la déformation élastique de la partie libre de la fibre provoquant la décohésion.
- ✚ Le point de la charge maximale (F_d) qui correspond à la décohésion complète c'est-à-dire à la séparation de la fibre et la matrice.
- ✚ La décohésion qui est suivie par une chute de la force avant l'arrachement de la fibre à partir de la force (F_d), mettant en jeu un frottement.
- ✚ L'extraction de la fibre de la matrice qui est accompagnée par une décroissance continue de la force appliquée car l'aire des surfaces en contact diminue [78].

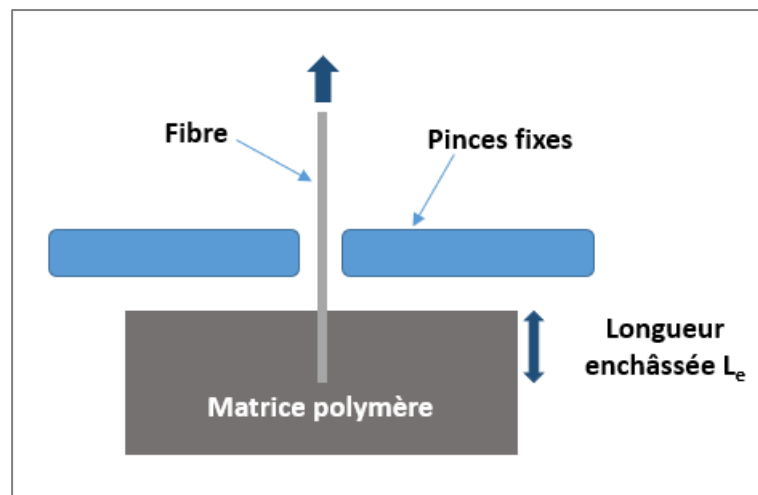


Figure 1.12. Schéma représentatif du test de pull-out.

Kazuto Tanaka et al. ont étudié l'influence de l'absorption d'eau sur les propriétés interfaciales du composite aramide/époxy par ce test d'arrachement, à l'aide d'une machine d'essai hydraulique pilotée à une vitesse de déplacement de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ [79]. Ils ont utilisé un système spécifique pour l'élaboration des composites et l'imprégnation verticale des fibres dans la résine.

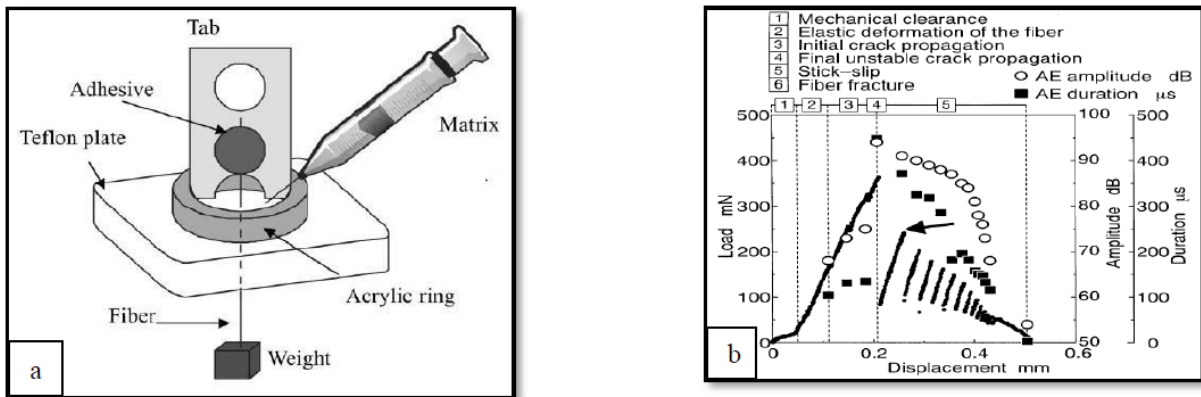


Figure 1.13. Pull-out [78,79] : (a) Méthode d'élaboration de l'échantillon. (b) Courbe force-déplacement.

1.4.1.2 Test de microgoutte

Ce test consiste à déposer une goutte de résine autour d'une fibre puis à positionner le tout au niveau d'un mors mobile sur une machine de traction [80]. Enfin, la fibre est soumise à un effort de traction jusqu'à déchaussement de la goutte de résine (Figure 1.14). Pour réussir ce test, il faut que la force nécessaire pour le déchaussement soit inférieure à la force nécessaire pour casser la fibre. Le processus de déchaussement se déroule en 4 étapes [81,82] :

1. Déplacement des mors avant initiation du déchaussement ;
2. Propagation d'une fissure ;
3. Fin de la propagation de la fissure et début du déchaussement ou de la décohésion entre la fibre et la goutte ;
4. Frottements le long de la surface de la fibre.

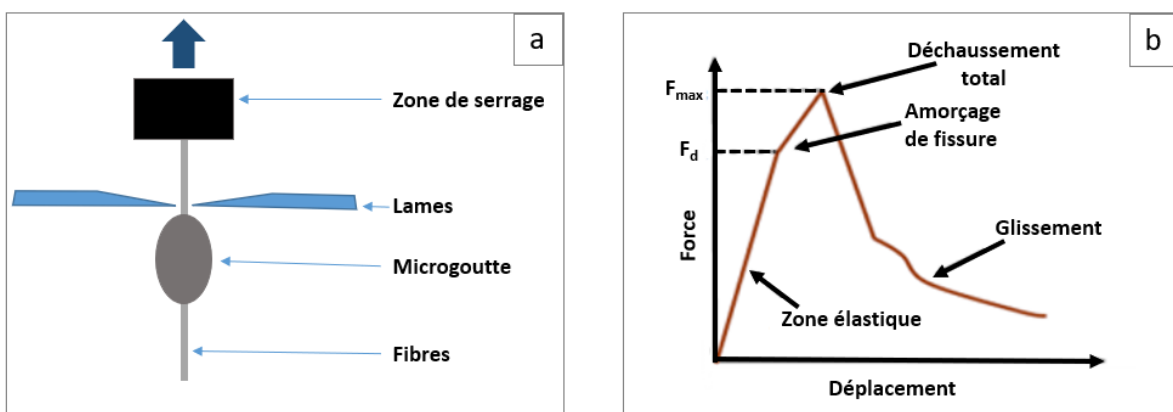


Figure 1.14. (a) Schéma représentatif du test de microgoutte. (b) Courbe force-déplacement [83].

Wang et al. [84] ont étudié le test d'arrachement en faisant varier le nombre de filaments entre 1 et 5. Les charges d'arrachement augmentent fortement avec le temps de chargement, puis chutent à une valeur spécifique après le décollement complet à L_{max} . Ce L_{max} augmente avec l'augmentation de la teneur de fibres. Le mécanisme d'endommagement est précisé par observation après rupture au MEB (figure 1.15).

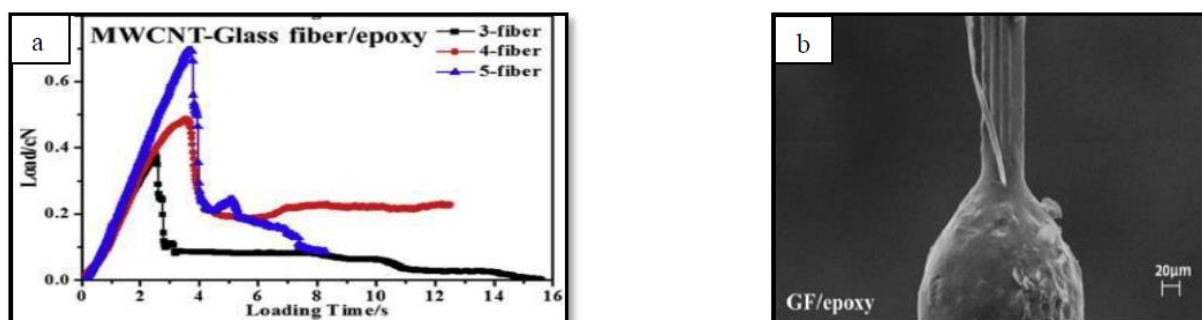


Figure 1.15. (a) Graphe de force en fonction du déplacement et (b) image MEB de l'échantillon [84].

Dans leur étude, Ramanathan et al. ont mis en place cet essai sur des composites en polysulfure de phénylène avec des fibres de carbone [85]. Ils ont noyé partiellement la fibre dans un polymère sous forme hémisphérique et l'ont orienté perpendiculairement à la surface du polymère. La fibre est maintenue dans le mors par une colle pour limiter leur rupture fragile lors du serrage.

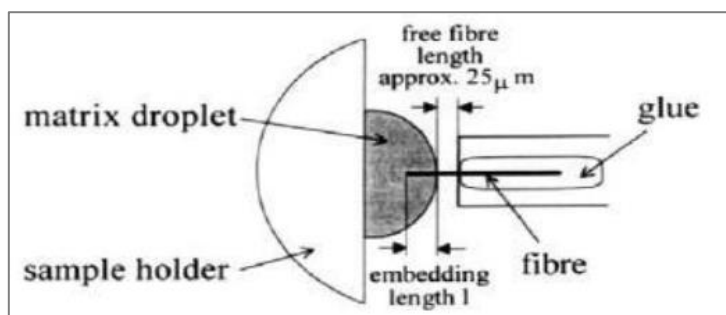


Figure 1.16. Schéma du test de la microgoutte [86].

1.4.1.3 Fragmentation

Contrairement aux tests précédents où une partie réduite de la fibre est enchâssée dans la matrice, le test de fragmentation consiste en l'incorporation totale d'une fibre dans la matrice. L'échantillon subit une contrainte de traction dans la direction parallèle à la fibre (figure 1.17). La charge se transfère de la matrice à la fibre par les forces de cisaillement interfaciales jusqu'à atteindre la contrainte limite de traction de la fibre. Cette dernière se rompt en plusieurs

endroits et plus il y a de fragments, plus l'interface fibre/matrice est résistante (IFSS élevée [87]). La longueur des segments obtenus tend vers la longueur critique et permet le calcul de la résistance au cisaillement à l'interface via la relation de Kelly-Tyson entre la résistance interfaciale et la longueur critique selon l'expression suivante [88] :

$$IFSS = \frac{(\sigma \times d)}{2 \times L_c} \quad \text{Équation 2}$$

Avec σ : Contrainte limite en traction

d : Diamètre de la fibre

L_c : Longueur critique

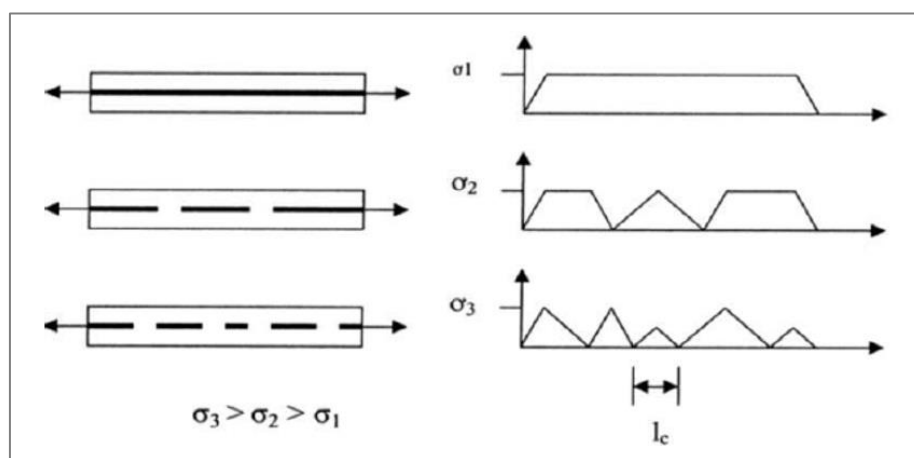


Figure 1.17. Schéma du test de fragmentation [89].

Tripathi et al ont mis en évidence les complexités de la corrélation des résultats micromécaniques avec les propriétés macroscopiques des composites. Dans leur revue [90], ils ont évoqué le test de fragmentation d'une seule fibre pour évaluer l'adhésion dans les composites renforcés de fibres. Pegoretti et al. ont utilisé ce test pour évaluer la ténacité à la rupture interfaciale des composites à matrice de nylon-6 et à fibre de verre E de différentes tailles [91].

1.4.2 Echelle macroscopique

De nombreuses études ont montré l'intérêt de l'analyse mécanique dynamique (DMA) pour la mise en évidence d'interphases dans les composites [3,92–94]. Dans son analyse, Thomason [92] montre qu'il est possible de faire une distinction entre l'interphase et la relaxation dans le cas d'agents filmogènes différents de la matrice. Aucune relaxation supplémentaire n'a été observée pour les composites polyépoxyde renforcé de fibres portant des ensimages commerciaux compatibles. Chateaubinois [95] a montré l'influence des conditions expérimentales en particulier la vitesse de balayage en température sur les relaxations. Malgré ces artefacts de mesure, la technique DMA est très sensible à la détection

d'hétérogénéités et d'interphases, en particulier avec quelques précautions dans l'interprétation des résultats. Par exemple Keusch [94], dans son étude sur l'influence du traitement de surface des fibres de verre de composites à base de résine époxyde, a montré que l'amélioration des liaisons interfaciales est issue de la baisse de l'amplitude de $\tan \delta$ pendant la relaxation α .

1.5 Effet du vieillissement hydrothermique sur les systèmes époxy-amine/fibre verre

Les effets du vieillissement hydrothermique sur ces systèmes ont été et sont encore largement étudiés [96–100]. Rocha et al. [101] ont étudié les processus de dégradation induits par l'infiltration d'eau dans un système de matériaux verre/époxy utilisé dans les pales d'éoliennes. Des échantillons de composite ont été conditionnés dans de l'eau déminéralisée à 50°C pendant 4800 h puis testés. Pour eux, les composites ont subi une dégradation significative, avec une baisse de la résistance au cisaillement statique jusqu'à 36 % et une durée de vie en fatigue plus courte. Dans cette étude, ils ont pu observer les différences d'ampleur et de réversibilité de la dégradation entre les composites et la résine pure, qui laissent supposer que la dégradation de la matrice s'accompagne de contraintes de gonflement différentiel élevées et de dommages à l'interface (interphase) fibre/matrice dans les composites. Dimitrios et al. [10] ont étudié l'effet du vieillissement en eau de mer sur les propriétés mécaniques de différents composites à base d'époxy renforcé par différents types de fibres de carbone unidirectionnelles. Les tests de résistance à la rupture interlaminaire ont révélé que les différences d'adhésion interfaciale pouvaient modifier la résistance à la rupture des composites au cours de l'immersion. L'effet de l'eau sur les interphases et par conséquent, sur les propriétés thermiques et mécaniques des composites a donné lieu à de nombreuses études. Pourtant, la corrélation entre la nature et la force des liaisons interfaciales et la résistance en milieu humide des composites n'est pas claire.

1.5.1 Effet de l'eau à l'échelle macromoléculaire

Une assez grande diversité des effets de l'eau sur le réseau polymère au cours du vieillissement est observée.

1.5.1.1 Généralités

Le phénomène de diffusion est le déplacement de matière à la suite du mouvement thermique aléatoire des particules (atomes ou molécules) qui tend à en uniformiser la distribution, donc s'effectuant dans le sens des concentrations décroissantes [102]. En ce qui concerne cette étude et pour le vieillissement hydrothermique, ce phénomène décrit la pénétration de l'eau dans les films polymères.

Parmi les modèles de diffusion des molécules d'eau dans les réseaux polymères, ceux de Fick et de Langmuir sont les plus souvent appliqués dans le cas des réseaux époxy [103–105].

✚ Diffusion Fickienne :

La Diffusion d'un solvant dans un matériau dépend fortement de la répartition hétérogène de son potentiel chimique entre le cœur de l'échantillon et la surface extérieure. Le déplacement de l'espèce pénétrante est régi par la pente du potentiel chimique. Ce gradient peut provenir des variations de diverses grandeurs dans l'échantillon (une différence de concentration ΔC , de pression ΔP , de température ΔT) ou bien d'autres variables thermodynamiques [106]. La vitesse de diffusion est définie par le coefficient de diffusion D . Le modèle de Fick estime que le flux d'eau dépend du gradient de concentration présent dans une direction donnée [107]. Fick a rédigé sa première loi selon l'équation suivante (Equation 3) :

$$J_x = -D_x \text{grad}[H_2O] \quad \text{Équation 3}$$

Avec J_x : le flux d'eau en la direction x ,

D_x : le coefficient de diffusion en sens x ,

$\text{grad}[H_2O]$: le gradient de concentration de l'eau dans le sens de diffusion.

Le *signe négatif* : indique que le flux est orienté des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration.

Selon la deuxième loi de Fick, le coefficient de diffusion D ne dépend pas de la concentration du solvant et la diffusion est unidirectionnelle en fonction de x . Cela implique la notion du temps. Le solvant est considéré comme traversant l'échantillon librement et sans interaction avec ses constituants. La deuxième loi de Fick reflète le fait que l'écart de concentration de l'eau en fonction du temps est proportionnel au deuxième dérivé de la concentration par rapport à la dimension de diffusion x . (Equation 4).

$$\frac{\partial[H_2O]}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2[H_2O]}{\partial x^2} \quad \text{Équation 4}$$

Avec $[H_2O]$: la concentration d'eau à l'intérieur de l'échantillon,

t : indice de temps,

D_x : le coefficient de diffusion dans le sens x ,

x : la dimension du sens de diffusion..

Pour expliquer l'expression de la deuxième loi de Fick, Crank et al [107] ont résolu le problème de la diffusion selon la géométrie du milieu et les conditions aux limites. Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle préférentielle dans une plaque mince (de très faible épaisseur h devant la longueur L et la largeur l), l'évolution de la concentration moyenne d'eau dans la plaque en fonction du temps est décrite par l'équation 5.

$$\frac{m_t}{m_s} = 1 - \left[\frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{h^2}\right) \right] \quad \text{Équation 5}$$

Avec m_t : la masse moyenne d'eau dans l'échantillon au temps t ,
 m_s : la masse d'eau dans l'échantillon à l'équilibre,
 D : le coefficient de diffusion,
 t : indice de temps,
 h : l'épaisseur de la plaque presque infinie.

La figure 1.18 représente schématiquement la courbe $\frac{m_t}{m_s} = f(\sqrt{t})$ en deux parties :

- 1) une partie linéaire est expliquée dans l'équation 6 $\frac{m_t}{m_s} < 0,5$ pour le comportement aux courtes durées (utilisée pour la détermination du coefficient D) ;
- 2) une partie ayant un passage vers une valeur plateau (état saturé) est présentée dans l'équation 7 pour les durées longues $\frac{m_t}{m_s} > 0,5$.

La mesure expérimentale de M_t dans le temps permet le calcul du coefficient de diffusion D et la masse (M_s) d'eau absorbée à saturation.

$$\frac{m_t}{m_s} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \quad \text{Équation 6}$$

$$\frac{m_t}{m_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{D\pi^2 t}{h^2}\right) \quad \text{Équation 7}$$

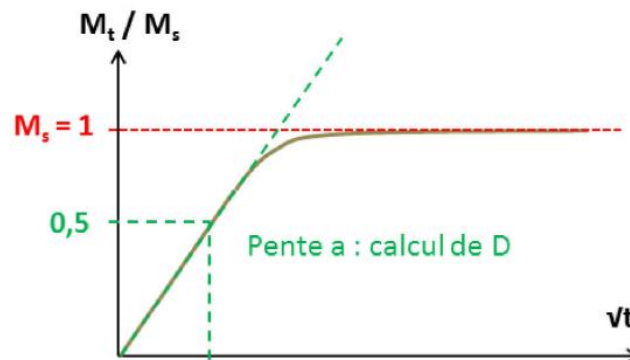


Figure 1.18. Cinétique d'absorption selon le modèle de Fick.

Ce modèle avec ses hypothèses simplificatrices ne parvient pas à rendre compte de nombreuses cinétiques de diffusion d'eau dans les matrices polymères.

✚ Diffusion non-Fickienne :

Plusieurs cas de figures ont montré que, la cinétique de diffusion d'eau dans les polymères ou les composites à matrice polymère peut s'écarter du comportement Fickien, dans ce cas on le qualifie de comportement non-Fickian. Cette différence indique l'activation de mécanismes physico-chimiques et/ou de dégradation perturbant la diffusion de l'eau.

La figure 1.19 illustre les diverses cinétiques de diffusion observées dans la littérature :

- (0) : diffusion Fickienne [108] ;

- (1) : Diffusion biphasée : modèle Langmuir[107].

Lorsque le comportement n'est pas Fickien, Le modèle de Langmuir est le plus souvent utilisé. Il repose sur le fait que l'eau se trouve à la fois sous forme libre et sous forme liée au sein du polymère. Cela signifie que les molécules d'eau (libres ou liées) ont une probabilité distincte de liaison ou de libération de la structure moléculaire. [109,110]. Le modèle de Langmuir se rapproche beaucoup du model de Fick, mais il passe par un état intermédiaire (état stationnaire) avant la saturation du polymère et ce par le moyen de la notion de probabilité citée précédemment ;

- (2) : diffusion à double paliers

La cinétique de sorption suit dans un premier temps un comportement Fickien, puis présente une réabsorption vers un second niveau. Le comportement Fickien est décrit en fonction d'une absorption physique. En revanche, le second niveau d'absorption peut avoir pour origine diverses phénomènes :

- une réaction chimique irréversible [111,112],
- une relaxation du polymère vitreux (propriétés viscoélastique) [113] ;
- un couplage contrainte-diffusion lié aux contraintes mécaniques dans le matériau polymère (gonflement hydrique, viscoélasticité, contraintes mécaniques) [112].

- (3) : diffusion Fickienne suivie par une accélération de la cinétique

Cet écart par rapport au comportement Fickien est habituellement lié à la dégradation et à l'endommagement des matériaux, avec l'apparition de microfissures ou de micropores. La prise de masse s'accompagne souvent d'une perte de masse : la fusion du réseau de fissuration leur permet de s'ouvrir dans le bain d'immersion et favorise la lixiviation des produits d'hydrolyse. [95,114–116];

- (4) : diffusion Fickienne suivie par d'une forte perte de masse du matériau

Cette perte de masse importante est associée à une dégradation chimique irréversible du matériau causé par les phénomènes de lixiviations et d'hydrolyse. Ce comportement s'observe généralement en cas de vieillissement sévère ou de contraintes externes élevées. [25,117].

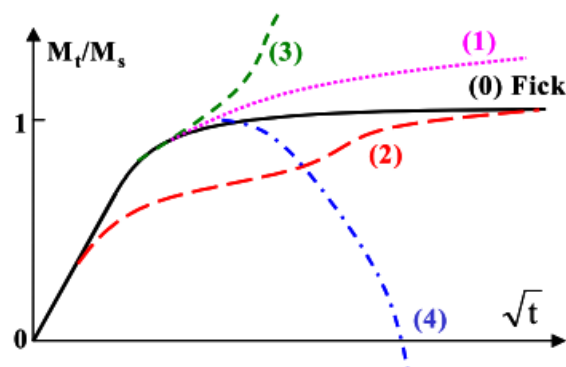


Figure 1.19. Allures de diverses cinétiques de diffusion non-Fickienne fréquemment observées, schéma de Weitsman et al. [118] reproduit par Mercier et al. [119].

1.5.1.2 Interaction des molécules d'eau avec le réseau époxy

✚ Vieillessement physique

Le vieillissement physique inclut les phénomènes qui ne modifient pas la structure chimique du polymère [120]. Il s'agit essentiellement de la plastification. La plastification est le résultat d'une réorganisation morphologique du réseau et de la mise en place d'interactions secondaires (liaisons hydrogène) entre les molécules d'eau et le polymère [50] supprimant ainsi les interactions entre les chaînes macromoléculaires.

Cet effet de l'eau est lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère. Les chaînes macromoléculaires possèdent des groupements plus ou moins polaires. Les molécules d'eau pénètrent dans le réseau polymère en s'insérant entre les chaînes, et elles établissent alors des liaisons préférentielles avec les groupes polaires (figure 1.20). Les liaisons secondaires (liaisons hydrogènes, liaisons Van der Waals) formées précédemment entre ces groupes polaires lors de la formation du réseau sont ainsi rompues [119,121] entraînant une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Les propriétés mécaniques et physico-chimiques du polymère sont alors affectées de manière réversible. Ce phénomène de plastification se traduit par une baisse de la température de transition vitreuse (T_g) [122].

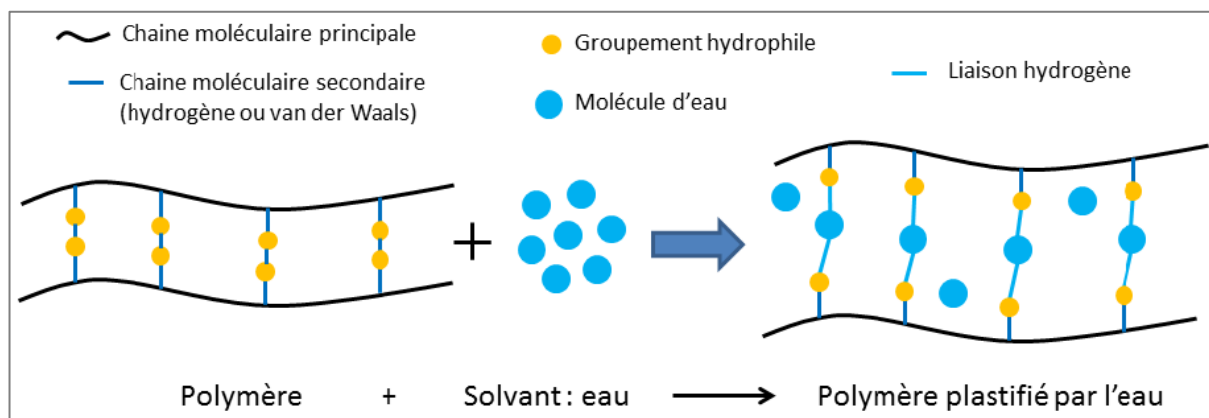


Figure 1.20. Schématisation de la plastification d'un polymère par l'eau [123].

Dans le cas de plastification par l'eau, les caractéristiques initiales du matériau sont restaurées après séchage.

✚ Vieillessement chimique

On appelle vieillissement chimique tout phénomène impliquant une modification de la structure chimique du polymère sous l'action de l'environnement de vieillissement. Pour les réseaux sous-réticulés, lors du vieillissement hydrothermique, la mobilité des chaînes augmente, favorisant la réaction des groupements qui n'ont pas encore réagi. Donc, le taux de réticulation de ces réseaux augmente. Ce phénomène est appelé réticulation secondaire. Les modifications sont souvent mises en évidence par spectroscopie infrarouge. Par ailleurs, l'évolution des propriétés thermomécaniques ou spectroscopiques induites par ce vieillissement est souvent observée par analyses thermogravimétriques, analyses mécaniques, spectro-fluorescence. Contrairement aux phénomènes décrits précédemment, ce type de vieillissement est irréversible. Dans ce cas, il s'agit essentiellement de l'hydrolyse, des réactions entre les molécules d'eau et le polymère. Ce type de réaction est décrit ci-dessous :



Les principaux groupements chimiques hydrolysables sont connus, il s'agit des groupements esters, amides, imides. Les systèmes époxy-amine stœchiométriques et totalement réticulés sont considérés comme non réactifs vis-à-vis de l'hydrolyse car ils ne comportent pas ces groupements chimiques. Les groupements éthers de DGEBA se classent parmi les dérivés aromatiques stables [124].

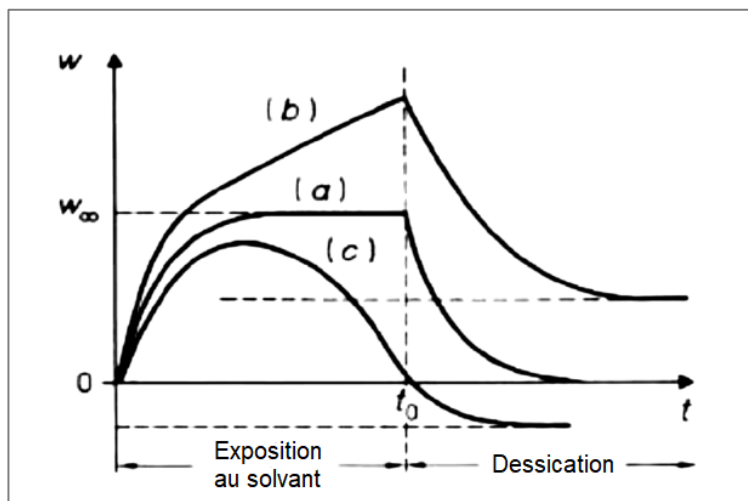


Figure 1.23. Résumé des allures des courbes de gravimétrie suivant le type d'interaction. a) pas d'interaction, b) absorption résiduelle, c) hydrolyse et lessivage [121].

1.5.2 Conséquences sur les propriétés

1.5.2.1 Gonflement

Certains auteurs supposent que la première étape d'absorption de l'eau se produit à travers les volumes libres, la présence des molécules d'eau entraînant alors très peu, voire pas du tout, de gonflement ou de contrainte [130]. Ce n'est que lors de la deuxième étape de sorption, une fois que le volume libre est saturé, que le phénomène de plastification entre en jeu et entraîne de forts gonflements et génère des contraintes internes. Autrement dit, l'eau libre influence très peu voire pas du tout le gonflement, tandis que l'eau liée, qui plastifie le système, a une forte influence sur le gonflement.

Il est possible de supposer que la variation de volume est égale au volume d'eau absorbée conformément à une loi additive de volumes ou, en règle générale, le volume d'eau absorbée est plus important que le gonflement mesuré. [130–132]. Les travaux (figure 1.24) de Adamson et al. [130] et Bélan [133], montrent l'effet de l'eau liée sur le gonflement volumique du matériau. Il en ressort différents comportements du gonflement : une première phase où l'eau est absorbée principalement dans les pores (faible gonflement) et une deuxième phase où l'eau s'insère progressivement dans la structure moléculaire (gonflement de plus en plus conséquent).

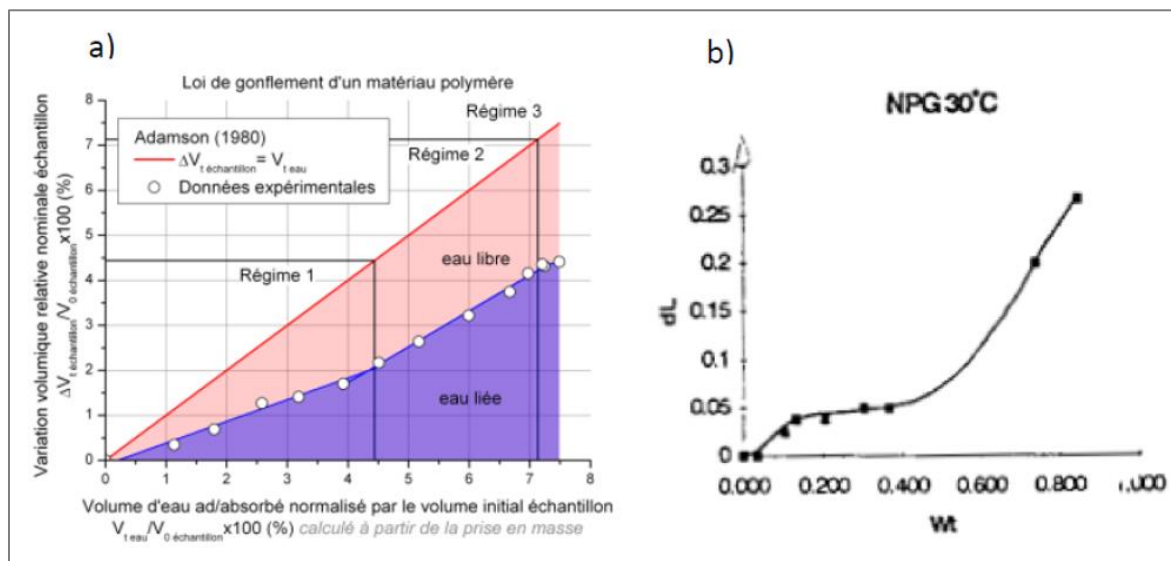


Figure 1.24. (a) variation volumique d'un échantillon de polymère époxy immergé dans l'eau à 40°C en fonction du volume d'eau absorbée [130] ; (b) variation dimensionnelle d'un échantillon de polymère polyester insaturé immergé dans l'eau à 30°C [133].

Ce phénomène est réversible [130] dans la mesure où, une fois l'eau désorbée, le gonflement volumique est supposé disparaître en même temps que le mécanisme de plastification. Néanmoins, le phénomène de gonflement engendre d'autres mécanismes de vieillissement comme la déformation inélastique de la structure, l'augmentation du volume libre et le vieillissement osmotique. De plus, dans le cas des composites l'association de différents constituants aux caractères hydrophiles différents entraîne un gonflement différentiel qui génère des contraintes internes [134,135], essentiellement localisées au niveau des interfaces fibres/matrice. Ceci, engendre à son tour une absorption supplémentaire d'eau et une diminution des propriétés mécaniques.

1.5.2.2 Evolution de la température de transition vitreuse (T_g)

Un environnement hydrothermique a généralement pour effet de réduire la T_g du matériau en modifiant sa température de fonctionnement, mais un phénomène antagoniste de post-réticulation peut se survenir.

La plastification est une cause de la diffusion, avec l'effet du vieillissement conduisant à une baisse de T_g . Généralement pour des cas époxy-amine, la baisse de T_g peut atteindre les 30 à 40°C pour des systèmes où l'eau est de 2 à 3 % présent, et dépasser 80°C pour des systèmes où l'eau est présent à plus de 6 % [136,137]. Ainsi une partie de la cohésion mécanique du réseau est détruite, et un accroissement de la distance entre les chaînes et, par conséquent, de la mobilité moléculaire est observé. (figure 1.25) [138]. La modification de la T_g permet

ainsi d'identifier le degré de plastification de la matrice ainsi que les interactions eau/résine présents dans le matériau. Ces effets plastifiants peuvent être réversibles [139].

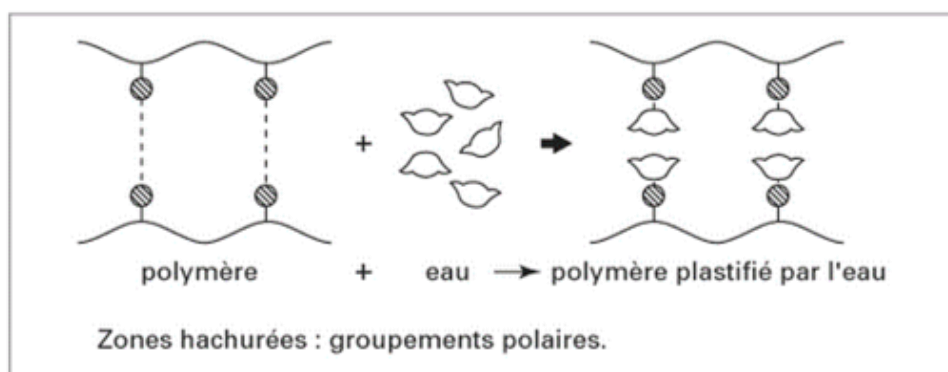


Figure 1.25. Plastification d'une macromolécule [138].

Plusieurs études ont tenté de corrélérer la baisse de la T_g , la quantité d'eau absorbée et la nature du système résine-durcisseur [140–142]. Dans cette même optique, De Neve et al. [143] ont montré que pour 1 % d'eau absorbée dans le système DGEBA/dicyandiamine, on observe une diminution de 8°C de T_g . Pour un système en excès d'amine issue du durcisseur un effet aggravant est remarquable mais pour un système en excès de prépolymère époxyde il n'a que très peu d'influence sur la T_g [144]. En fonction de la durée du vieillissement, pour une matrice époxy seule et renforcée par des fibres de verre, Ghorbel [145] a pu remarquer qu'en présence des fibres le phénomène de plastification s'amplifie. Dans ce cas la diminution de T_g est d'autant plus importante dans le cas du époxy renforcé de fibres de verre que dans le cas de la résine époxy toute seule.

A la fin du processus de cuisson, certains pontages ne peuvent pas être réalisés en raison de l'absence de mobilité moléculaire. Le déplacement des petites molécules est ensuite favorisé par le vieillissement humide qui introduit de la mobilité. Les molécules de prépolymères qui n'avaient pu réagir vont alors pouvoir se combiner [146]. Ce phénomène de post-réticulation sur les systèmes époxy [95] au cours du vieillissement est observé par plusieurs auteurs. Ghorbel [145] a ainsi observé deux faits compétitifs associés à l'écart de la densité de réticulation au sein du système résine époxy renforcés de fibres de verre. La figure 1.26 illustre l'évolution de T_g suivant la durée de vieillissement lors pendant l'immersion à 60°C. Suite à ces diverses observations il est important de bien connaître et bien comprendre l'état initial des matériaux utilisés avant toute étude de vieillissement. Le choix des conditions de stœchiométrie et de cuisson optimisée est particulièrement crucial compte tenu de l'influence de ces derniers paramètres sur l'état de réticulation.

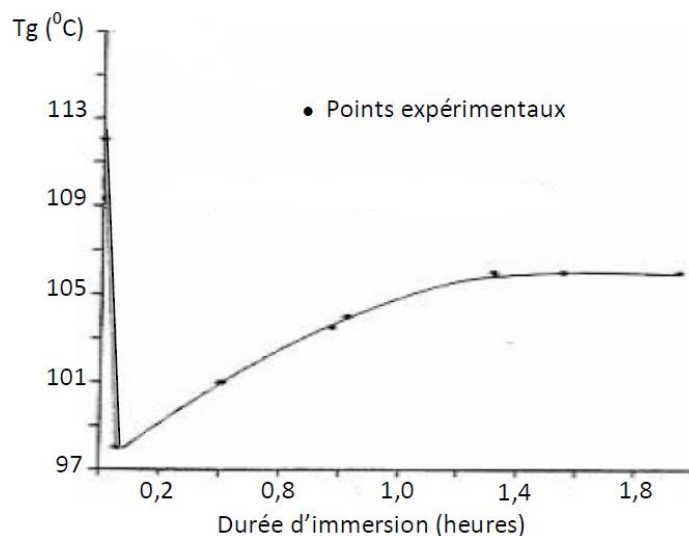


Figure 1.26. Évolution de la T_g de composite époxy renforcé de fibres de verre en fonction du temps d'immersion à 60°C [145].

1.5.2.3 Evolution des propriétés mécaniques

Selon les mécanismes complexes, les effets de l'eau sur le matériau peuvent entraîner des conséquences sur les propriétés mécaniques. Le vieillissement humide influera donc probablement sur chaque propriété (allongement, module ou contrainte) et ce, en fonction du mécanisme. A la suite d'un vieillissement, la durée de vie en fatigue du matériau composite est fortement bas [147,148].

Le vieillissement entraîne habituellement une diminution de la rigidité et de la contrainte à rupture des polymères soumis en traction. Dans le cas des systèmes époxy/fibres de verre, on observe une diminution de la rigidité dans la direction transverse et en cisaillement [145]. Dans un cas, la contrainte à rupture et le module de rigidité peuvent diminuer [149], dans un autres cas, la rigidités demeurent constante et la contrainte à rupture baisse [117]. La variabilité de ces paramètres est donc fonction des conditions de vieillissement. Zinck [23], dans son étude de la température sur la contrainte à la rupture et de l'influence de l'humidité effectués sur des composites à matrice époxy renforcés par des fibres de verre E, suggère que, quel que soit la température, aucun endommagement important du matériau n'est détecté pour une concentration limite en eau, équivalent à des humidités relatives de 60-70 % HR. L'endommagement évolue de manière thermo-activée en fonction du temps en milieu liquide sachant que la concentration limite reste toujours dépassée. En outre, il fait remarquer que la quantité d'eau absorbée ne peut être directement liée au niveau des dommages. L'essai de traction transversale sollicitant la matrice conduit généralement à une baisse de module. On peut donc attribuer à la diminution du module transversal le phénomène de plastification de

la matrice par des molécules d'eau. La chute du module de cisaillement caractérise également la dégradation des liaisons fibre/matrice.

Dewimille [117] s'est penché sur l'évolution des propriétés en flexion dans le sens parallèle aux fibres en fonction de la température et en fonction de la quantité d'eau absorbée au sein des composites à matrice époxy renforcée par des fibres de verre. Dans tous les cas, le module n'est pas sensible à l'immersion ; la rigidité est apportée par les fibres. En revanche, on remarque une diminution de la résistance quasi proportionnelle à la quantité d'eau et pouvant entraîner jusqu'à 25 % perte pour des quantités d'eau absorbées d'environ 2 %. Aussi, pour 0,5 % d'eau absorbée, la résistance baisse jusqu'à 7 % pour températures ne dépassant pas 80°C. Pour Dewimille il faut une concentration suffisante au cœur de l'échantillon.

Suite aux réactions physico-chimiques liées au vieillissement, les conséquences sur les propriétés des matériaux présentent un intérêt majeur pour évaluer l'importance des effets du vieillissement. Plus localement, les propriétés mesurées à l'interface fibre/matrice sont également modifiées par le vieillissement hydrothermique.

En traction, dans le sens parallèle aux fibres d'un composite époxy renforcé de fibres de carbone, Selzer et Friedrich [150] montrent que la contrainte, l'allongement à rupture et le module d'Young n'évoluent pas pendant le vieillissement. Dans le sens perpendiculaire aux fibres, ils observent la diminution du module d'environ 30 %, la contrainte et l'allongement à rupture à près de 60% après saturation humide. Des analyses en flexion 3 points sur ces matériaux composites carbone/époxy, [151] montrent une baisse de module d'environ 30 % après 1200h de vieillissement humide avec 2/3 retrouvés après séchage. Une perte au-delà de la moitié de la contrainte à rupture à l'état humide avec 50 % récupérée après séchage.

1.5.2.4 Réversibilité et irréversibilité des évolutions des propriétés après séchage

Lorsque l'eau est éliminée par séchage, les propriétés mécaniques sont majoritairement regagnées. En outre on observe une diminution de la mobilité moléculaire et une augmentation de la cohésion interne. La chute de la Tg est alors totalement réversible [121,152]. A l'inverse, les réactions impliquées telles que la création des défauts, la destruction des liaisons dans le vieillissement chimique sont irréversibles. En réalité, les faibles valeurs de Tg et du module d'Young ne sont alors qu'en partie réversibles en raison de la dégradation du réseau [153,154]. Après élimination des molécules d'eau, un matériau composite ne récupère, le cas échéant, que partiellement ou totalement ses propriétés initiales. [155]. Le taux de récupération est fonction du type et de l'ampleur des dommages irréversibles causés par le vieillissement. L'aspect irréversible de la baisse des propriétés mécaniques est lié à la dégradation chimique (hydrolyse) de la matrice ou aux endommagements issue de l'interphase ou interface fibre/matrice.

1.5.3 Conséquences sur les interphases dans le composite

Dans un composite renforcé avec des fibres de verre, les fibres sont peu concernées par le vieillissement. Le degré de protection dépend de la perméabilité de la résine vis-à-vis des éléments agressifs et de la résistance à la fissuration de l'interphase. Dans le cadre d'un vieillissement en milieu humide, leur sensibilité se situe dans l'interphase. Les fibres n'absorbent pas l'eau mais, un gonflement différentiel a lieu lorsque la matrice absorbe l'eau. Si l'adhérence entre la fibre et la matrice n'est pas suffisante, on a une décohésion par rupture des liaisons chimiques au sein interfaces, augmentant ainsi la vitesse de pénétration de l'eau dans le matériau par les vides qui sont créés, ce qui accélère le mécanisme de dégradation. Hodzic et al. [69] ont montré que l'épaisseur de l'interphase entre des fibres de verre et une matrice polyester ou phénolique augmente avec la durée de vieillissement hydrique, et donc la diffusion de l'eau agit sur l'interphase. Cependant, cela dépend fortement des matrices utilisées, puisque la taille de l'interphase n'est pas modifiée pour une des deux résines phénoliques utilisées dans leur étude.

Certains auteurs ont expliqué l'augmentation de la taille de l'interphase par l'action de l'eau qui provoque une hydrolyse de la région interfaciale, permettant une diffusion plus importante de l'ensimage dans la résine (Figure 1.27).

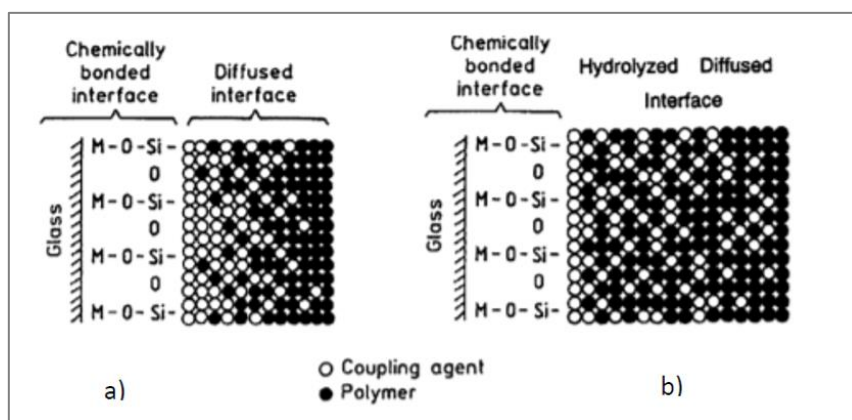


Figure 1.27. Représentation schématique de la diffusion de l'ensimage d'une fibre de verre dans une matrice polymère (a) dans un composite à l'état ambiant, (b) après vieillissement hydrique [69].

Park et al. [156] mesurent avec des tests de déchaussement de microgouttes une baisse de l'IFSS de 5,4 MPa à 2,1 MPa pour des éprouvettes jute/PP après un test à l'eau bouillante d'une heure à 100 °C. La diminution de l'adhésion à l'interface est attribuée principalement à la diminution de la contrainte maximale supportée par les fibres naturelles elles-mêmes. Chen et al. [157] observent grâce à des tests de pull-out que des échantillons de bambou/vinylester présentent une diminution de 38 % de l'IFSS puis une stabilisation avec la durée d'immersion dans de l'eau à température ambiante.

1.6 Objectifs de la thèse et stratégie de travail expérimental

Cette thèse porte sur des composites à matrice polymère en résine époxy (DGEBA) renforcée par des fibres de verre E. Ces dernières présentent des propriétés mécaniques intéressantes et restent peu couteux. La résine époxy, qui est une matrice thermodurcissable avec une possibilité de mise en forme intéressante, présente un intérêt pour l'industrie.

Le premier objectif de ce travail est d'élaborer, au sein du laboratoire, des matériaux composites modèles avec des interphases contrôlées en termes des propriétés mécaniques et adhésives. Le contrôle des propriétés interfaciales fibres/matrice est effectué en modifiant la chimie de l'ensimage appliqué sur les fibres de verre. Des travaux de recherche récents montrent l'importance de la nature l'ensimage des surfaces de fibres sur les propriétés finales des composites [33,158]. La préparation et la caractérisation fine des fibres de verre ensimées du point de vue chimique et morphologique seront des points cruciaux.

Le deuxième objectif consiste à évaluer les propriétés thermomécaniques et structurelles des matériaux composites élaborés. Une attention particulière sera portée sur l'effet de l'ensimage sur les propriétés interfaciales fibres/matrice. La question de l'adhésion interfaciale sera abordée, et le comportement mécanique à l'interface aux échelles nano, micro et macroscopique sera étudié.

Le troisième objectif de ce travail est d'étudier l'influence du vieillissement hydrothermique sur les propriétés des matériaux composites préparés avec des interphases contrôlées. L'originalité consiste à corrélérer l'évolution nanométrique de la zone d'interphase vieillie aux propriétés des composites à l'échelle macroscopique. Le vieillissement sera suivi par voie gravimétrique, essais dynamiques mécaniques et caractérisations à l'échelle locale.

Afin d'atteindre les objectifs fixés pour ce projet de thèse, une stratégie de travail expérimental a été mise en place en commençant par l'étape essentielle de préparation des fibres de verre ensimés, puis la mise en œuvre et la caractérisation des plaques des composites, et en terminant par les campagnes de vieillissement hydrothermiques.

En ce qui est de la première étape d'ensimage, l'idée du choix d'un ensimage réactif formant des liaisons chimiques avec la matrice et le renfort et un ensimage non réactif ne possédant aucune liaison ni avec la matrice ni avec le renfort (pour ce qui est de l'agent filmogène), a été émise afin d'avoir des interphases modèles et contrôlées. Pour l'ensimage réactif, l'agent de couplage APTMS et l'agent filmogène le pré-polymère DGEBA ont été choisis, car ces derniers sont le plus souvent utilisé dans l'industriel. Quant à l'ensimage non réactif, l'agent de couplage MTES et l'agent filmogène Bisphenol A glycerol diethylamine (BGEA) ont été choisis. L'agent filmogène BGEA a été synthétisé au laboratoire avec une chimie proche de l'agent filmogène DGEBA. Avant toute utilisation sur les fibres de verre, les ensimages modèles

réactifs (APTMS-DGEBA) et non-réactifs (MTES-BGEA) ont été vérifiés sur des plaques de verre plus particulièrement en termes d'adhésion vis-à-vis d'un film époxy (matrice dans le composite). Un traitement de surface des fibres de verre a été ensuite effectué dans le but de voir leur influence sur l'interphase fibre/matrice. Les fibres de verre ont été caractérisées morphologiquement par microscopies MEB/AFM, chimiquement par spectroscopie XPS et thermiquement par analyse ATG.

Dans une deuxième étape, les composites renforcés avec des fibres de verre ensimées sont ensuite élaborés et caractérisés. Notre expertise en microscopie à sonde locale AFM (en particulier en mode PeakForce QNM Quantitative Nano-mechanics) et en analyse dynamique mécanique (DMA) ont permis de déterminer l'interphase formée entre les fibres et la matrice. Des tests de micro-mécanique basés sur les méthodes de déchaussement et de fragmentation sont aussi effectués pour étudier l'effet de la chimie d'ensimage sur le transfert de charge entre la matrice et les renforts et mieux comprendre le comportement de l'interface en fonction de l'ensimage. Par ailleurs, la méthode de caractérisation à plusieurs échelles nano, micro et macro reste l'originalité de ce travail, car il n'y a pas ou peu de travaux de manière complète dans la littérature.

Dans une dernière étape, des campagnes de vieillissement hydrothermique ont été réalisées sur des plaques des composites, et un programme de prélèvement des échantillons a été établi pour effectuer les différents tests expérimentaux. Les propriétés des composites ont été suivies et un accent particulier a été mis sur l'évolution de l'interphase en fonction du temps du vieillissement. Une étude de réversibilité a été également menée pour savoir si l'absorption/désorption des molécules d'eau a endommagé le réseau époxy ou si les systèmes retrouvent leurs propriétés initiales.

Références

- [1] Jelmy EJ, Lakshmanan M, Kothurkar NK. Microwave absorbing behavior of glass fiber reinforced MWCNT-PANi/epoxy composite laminates. *Mater Today Proc* 2020;26:36–43. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.203>.
- [2] Castanie B, Bouvet C, Ginot M. Review of composite sandwich structure in aeronautic applications. *Compos Part C Open Access* 2020;1:100004. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2020.100004>.
- [3] Belec L, Nguyen TH, Nguyen DL, Chailan JF. Comparative effects of humid tropical weathering and artificial ageing on a model composite properties from nano- to macro-scale. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;68:235–41. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.09.028>.
- [4] Nguyen TH. Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre: approche nanoscopique de l'étude des interfaces. Thèse Univ Toulon 2013.
- [5] Gu Y, Li M, Wang J, Zhang Z. Characterization of the interphase in carbon fiber/polymer composites using a nanoscale dynamic mechanical imaging technique. *Carbon* 2010;48:3229–35. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.008>.
- [6] Boukehili, Hychem, Zebdi, Oussama. *Cours polymère et composites* 2005.
- [7] Sylvie Beland. *Performance of Thermoplastic Based Composites*. William Andrew Publishing; 1990. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1278-3.50007-5>.
- [8] Li S, Guo S, Yao Y, Jin Z, Shi C, Zhu D. The effects of aging in seawater and SWSSC and strain rate on the tensile performance of GFRP/BFRP composites: A critical review. *Constr Build Mater* 2021;282:122534. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122534>.
- [9] Wang W, Guo X, Zhao D, Liu L, Zhang R, Yu J. Water Absorption and Hygrothermal Aging Behavior of Wood-Polypropylene Composites. *Polymers* 2020;12:782. <https://doi.org/10.3390/polym12040782>.
- [10] Mamalis D, Floreani C, Ó Brádaigh CM. Influence of hygrothermal ageing on the mechanical properties of unidirectional carbon fibre reinforced powder epoxy composites. *Compos Part B Eng* 2021;225:109281. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109281>.
- [11] Dong S, Zhou P, Guo R, Li C, Xian G. Durability study of glass fiber reinforced polypropylene sheet under simulated seawater sea sand concrete environment. *J Mater Res Technol* 2022;20:1079–92. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.097>.
- [12] Barrere C, Dal Maso F. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Rev Inst Fr Pétrole* 1997;52:317–35. <https://doi.org/10.2516/ogst:1997043>.
- [13] Ratna D. *Handbook of thermoset resins*. Shawbury: iSmithers; 2009.
- [14] Bardonnnet P. *Résines époxydes EP - Mise en œuvre et applications* 1992:22.

- [15] Maity T, Samanta BC, Dalai S, Banthia AK. Curing study of epoxy resin by new aromatic amine functional curing agents along with mechanical and thermal evaluation. *Mater Sci Eng A* 2007;464:38–46. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.128>.
- [16] Legrand M, Bellenger V. Estimation of the cross-linking ratio and glass transition temperature during curing of amine-cross-linked epoxies. *Compos Sci Technol* 2001;61:1485–9. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00040-9](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00040-9).
- [17] Wang X, Gillham JK. Competitive primary amine/epoxy and secondary amine/epoxy reactions: Effect on the isothermal time-to-vitrify. *J Appl Polym Sci* 1991;43:2267–77. <https://doi.org/10.1002/app.1991.070431216>.
- [18] Rozenberg BA. Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines. In: Dušek K, editor. *Epoxy Resins Compos. II*, Berlin, Heidelberg: Springer; 1986, p. 113–65. <https://doi.org/10.1007/BFb0017916>.
- [19] Lee. Henry, Neville. Kris. *Epoxy Resins. Their Applications & Technology* 1957.
- [20] Dušek K. Network formation in curing of epoxy resins. In: Dušek K, editor. *Epoxy Resins Compos. III*, Berlin, Heidelberg: Springer; 1986, p. 1–59. <https://doi.org/10.1007/BFb0035356>.
- [21] Mounif E. Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif: étude de la rhéocinétique et simulation numérique de l'écoulement. Thèse Arts Métiers ParisTech 2008.
- [22] BARDONNET P. Résines époxydes (EP) - Composants et propriétés : Chimie des résines époxydes | Techniques de l'Ingénieur 1992.
- [23] Philippe ZINCK. De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxydes-fibres de verre au comportement du composite unidirectionnel. Relations entre les échelles micro et macro. Thèse INSA Lyon 1999.
- [24] Garcia FG, Soares BG, Pita VJRR, Sánchez R, Rieumont J. Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. *J Appl Polym Sci* 2007;106:2047–55. <https://doi.org/10.1002/app.24895>.
- [25] Tcharkhtchi A, Bronnec PY, Verdu J. Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks. *Polymer* 2000;41:5777–85. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00801-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00801-0).
- [26] Tonnelier A. Elaboration de réseaux polyuréthanes hybrides réparants et thermoformables. Thèse Univ Sorbone 2018.
- [27] Karger-Kocsis J, Mahmood H, Pegoretti A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. *Prog Mater Sci* 2015;73:1–43. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.003>.
- [28] Kuang-Hong,. Glass fibers having a size composition containing the reaction product of an acid and/or alcohol with the terminal epoxy groups of a diglycidyl ether of a bisphenol. U.S. Department of Commerce, Patent and Trademark Office; 1997.
- [29] Gorowara RL, Kosik WE, McKnight SH, McCullough RL. Molecular characterization of glass fiber surface coatings for thermosetting polymer matrix/glass fiber composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2001;32:323–9. <https://doi.org/10.1016/S1359->

- 835X(00)00112-3.
- [30] Plueddemann EP. *Silane Coupling Agents*. 2nd ed. Springer US; 1991.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2070-6>.
- [31] Thomason JL. *Interfaces and interfacial effects in glass reinforced thermoplastics*. Univ Strathclyde Dep Mech Eng n.d.
- [32] Plonka R, Mäder E, Gao SL, Bellmann C, Dutschk V, Zhandarov S. Adhesion of epoxy/glass fibre composites influenced by aging effects on sizings. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2004;35:1207–16. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.03.005>.
- [33] Dey M, Deitzel JM, Gillespie JW, Schweiger S. Influence of sizing formulations on glass/epoxy interphase properties. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2014;63:59–67. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.04.006>.
- [34] Morgan RJ, Eugene Shin E, Rosenberg B, Jurek A. Characterization of the cure reactions of bismaleimide composite matrices. *Polymer* 1997;38:639–46.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00542-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00542-3).
- [35] Jones FR. Interphase Formation and Control in Fibre Composite Materials. *Key Eng Mater* 1995;116–117:41–60. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.116-117.41>.
- [36] Drown EK, Al Moussawi H, Drzal LT. Glass fiber “sizings” and their role in fiber-matrix adhesion. *J Adhes Sci Technol* 1991;5:865–81.
<https://doi.org/10.1163/156856191X00260>.
- [37] Perret P, Gerard JF, Chabert B. A new method to study the fiber-matrix interface in unidirectional composite materials: Application for carbon fiber-epoxy composites. *Polym Test* 1987;7:405–18. [https://doi.org/10.1016/0142-9418\(87\)90042-0](https://doi.org/10.1016/0142-9418(87)90042-0).
- [38] Wang D, Jones FR. TOF SIMS and XPS study of the interaction of silanized E-glass with epoxy resin. *J Mater Sci* 1993;28:1396–408. <https://doi.org/10.1007/BF01191984>.
- [39] Witucki G. A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes. *J Coat Technol* 1993;65.
- [40] Chua PS, Dai SR, Piggott MR. Mechanical properties of the glass fibre-polyester interphase: Part I Effects due to silanes. *J Mater Sci* 1992;27:913–8.
<https://doi.org/10.1007/BF01197641>.
- [41] Ozkoc G, Bayram G, Bayramli E. Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach. *Polymer* 2004;45:8957–66.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.026>.
- [42] Cras JJ, Rowe-Taitt CA, Nivens DA, Ligler FS. Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization. *Biosens Bioelectron* 1999;14:683–8.
[https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(99\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(99)00043-3).
- [43] Fadeev AY, McCarthy TJ. Trialkylsilane Monolayers Covalently Attached to Silicon Surfaces: Wettability Studies Indicating that Molecular Topography Contributes to Contact Angle Hysteresis. *Langmuir* 1999;15:3759–66.
<https://doi.org/10.1021/la981486o>.

- [44] Metwalli E, Haines D, Becker O, Conzone S, Pantano CG. Surface characterizations of mono-, di-, and tri-aminosilane treated glass substrates. *J Colloid Interface Sci* 2006;298:825–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.045>.
- [45] Matisons JG. Silanes and Siloxanes as Coupling Agents to Glass: A Perspective. In: Owen MJ, Dvornic PR, editors. *Silicone Surf. Sci.*, Dordrecht: Springer Netherlands; 2012, p. 281–98. https://doi.org/10.1007/978-94-007-3876-8_10.
- [46] Ishida H, Naviroj S, Koenig JL. The Influence of a Substrate on the Surface Characteristics of Silane Layers. In: Mittal KL, editor. *Physicochem. Asp. Polym. Surf. Vol. 1*, Boston, MA: Springer US; 1983, p. 91–104. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7584-9_6.
- [47] Eckstein Y, Berger EJ. Effect of Silane on Glass/Resin Adhesion Strength. In: Lee L-H, editor. *Adhes. Chem. Dev. Trends*, Boston, MA: Springer US; 1984, p. 139–63. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2435-5_6.
- [48] Grey PJ. Polymerisation and Surface Interaction of a Silane Coupling Agent. In: Allen KW, editor. *Adhes. 12*, Dordrecht: Springer Netherlands; 1988, p. 106–20. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1349-3_7.
- [49] Sever Kutlay, Sarikanat Mehmet, Seki Yoldas, Tavman Ismail H. Concentration effect of γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane on the mechanical properties of glass fiber–epoxy composites. *Polym Compos* 2008;30:1251–7. <https://doi.org/10.1002/pc.20686>.
- [50] Heman M-B. Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre. Thèse Univ Toulon 2008.
- [51] BERGERET A, KRAWCZAK P. Liaison renfort/matrice - Définition et caractérisation. *Plast Compos* 2006.
- [52] Thomason JL, Dwight DW. The use of XPS for characterisation of glass fibre coatings. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1999;30:1401–13. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00042-1](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00042-1).
- [53] Wu HF, Dwight DW, Huff NT. Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass-fiber-reinforced polymer composites. *Compos Sci Technol* 1997;57:975–83. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(97\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(97)00033-X).
- [54] Riaño L, Belec L, Chailan J-F, Joliff Y. Effect of interphase region on the elastic behavior of unidirectional glass-fiber/epoxy composites. *Compos Struct* 2018;198:109–16. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.05.039>.
- [55] Mallarino S, Chailan J-F, Vernet J-L. Interphase study in cyanate/glass fibre composites using thermomechanical analysis and micro-thermal analysis. *Compos Sci Technol* 2009;69:28–32. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.10.043>.
- [56] Ibrahim MH. Elaboration de matériaux composites modèles unifilamentaires à fibres longues SIC et matrice silice sol-gel et caractérisation micromécanique de l'interface. Thèse INSA Lyon 1997.
- [57] Plueddemann EP. Nature of Adhesion Through Silane Coupling Agents. *Silane Coupling Agents*, Boston, MA: Springer US; 1991, p. 115–52. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2070-6_5.

- [58] Ishida H. Interfaces in polymer, ceramic, and metal matrix composites; Proceedings of the Second International Conference on Composite Interfaces (ICCI-II), Cleveland, OH 1988.
- [59] Angst DL, Simmons GW. Moisture absorption characteristics of organosiloxane self-assembled monolayers. *Langmuir* 1991;7:2236–42. <https://doi.org/10.1021/la00058a043>.
- [60] Gao S-L, Mäder E. Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2002;33:559–76. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00134-8](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00134-8).
- [61] Gao X, Jensen RE, McKnight SH, Gillespie JW. Effect of colloidal silica on the strength and energy absorption of glass fiber/epoxy interphases. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2011;42:1738–47. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.07.029>.
- [62] Jensen R, Mcknight S. Inorganic–organic fiber sizings for enhanced energy absorption in glass fiber-reinforced composites intended for structural applications. *Compos Sci Technol* 2006;66:509–21. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.06.004>.
- [63] Tiwari S, Bijwe J, Panier S. Optimization of surface treatment to enhance fiber–matrix interface and performance of composites. *Wear* 2012;274–275:326–34. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.09.014>.
- [64] Park S-J, Jin J-S. Effect of Silane Coupling Agent on Interphase and Performance of Glass Fibers/Unsaturated Polyester Composites. *J Colloid Interface Sci* 2001;242:174–9. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7788>.
- [65] Vanlandingham MR, McKnight SH, Palmese GR, Bogetti TA, Eduljee RF, Gillespie JW. Characterization of Interphase Regions Using Atomic Force Microscopy. *MRS Proc* 1996;458:313. <https://doi.org/10.1557/PROC-458-313>.
- [66] VanLandingham MR, Dagastine RR, Eduljee RF, McCullough RL, Gillespie JW. Characterization of nanoscale property variations in polymer composite systems: 1. Experimental results. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1999;30:75–83. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00098-0](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00098-0).
- [67] Cheng X, Putz KW, Wood CD, Brinson LC. Characterization of Local Elastic Modulus in Confined Polymer Films via AFM Indentation. *Macromol Rapid Commun* 2015;36:391–7. <https://doi.org/10.1002/marc.201400487>.
- [68] Hodzic A, Stachurski ZH, Kim JK. Nano-indentation of polymer–glass interfaces Part I. Experimental and mechanical analysis. *Polymer* 2000;41:6895–905. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00890-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00890-3).
- [69] Hodzic A, Kim JK, Stachurski ZH. Nano-indentation and nano-scratch of polymer/glass interfaces. II: model of interphases in water aged composite materials. *Polymer* 2001;42:5701–10. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00029-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00029-5).
- [70] Niu Y-F, Yan Y, Yao J-W. Hygrothermal aging mechanism of carbon fiber/epoxy resin composites based on quantitative characterization of interface structure. *Polym Test* 2021;94:107019. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.107019>.

- [71] Qi Y, Jiang D, Ju S, Zhang J, Cui X. Determining the interphase thickness and properties in carbon fiber reinforced fast and conventional curing epoxy matrix composites using peak force atomic force microscopy. *Compos Sci Technol* 2019;184:107877. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107877>.
- [72] Adamcik J, Lara C, Usov I, Jeong JS, Ruggeri FS, Dietler G, et al. Measurement of intrinsic properties of amyloid fibrils by the peak force QNM method. *Nanoscale* 2012;4:4426. <https://doi.org/10.1039/c2nr30768e>.
- [73] Wang Y, Hahn TH. AFM characterization of the interfacial properties of carbon fiber reinforced polymer composites subjected to hygrothermal treatments. *Compos Sci Technol* 2007;67:92–101. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.03.030>.
- [74] Munz M, Sturm H, Schulz E, Hinrichsen G. The scanning force microscope as a tool for the detection of local mechanical properties within the interphase of fibre reinforced polymers. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1998;29:1251–9. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00077-3](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00077-3).
- [75] L.J. Broutman. Measurement of the Fiber-Polymer Matrix Interfacial Strength interfaces in composites, ASTM STP 452, American Society for Testing and Materials, 1969, pp. 27-41.
- [76] J.P. Favre, J. Perrin. Carbon fibre adhesion to organic matrices. *Composites* 1973;4:143. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(73\)90601-0](https://doi.org/10.1016/0010-4361(73)90601-0).
- [77] Miller B, Muri P, Rebenfeld L. A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface. *Compos Sci Technol* 1987;28:17–32. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(87\)90059-5](https://doi.org/10.1016/0266-3538(87)90059-5).
- [78] HOUIDEG Abdellah. Transfert De Charge Et Frottement Fibre/ Matrice D Un Matériau Composite Thèses de Université de Sciences et Tech Mohamed Boudiaf 2012.
- [79] Tanaka K, Minoshima K, Grela W, Komai K. Characterization of the aramid/epoxy interfacial properties by means of pull-out test and influence of water absorption. *Compos Sci Technol* 2002;62:2169–77. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00147-1](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00147-1).
- [80] Herrera-Franco PJ, Drzal LT. Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites. *Composites* 1992;23:2–27. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(92\)90282-Y](https://doi.org/10.1016/0010-4361(92)90282-Y).
- [81] Pisanova E, Zhandarov S, Mäder E, Ahmad I, Young RJ. Three techniques of interfacial bond strength estimation from direct observation of crack initiation and propagation in polymer–fibre systems. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2001;32:435–43. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00054-3).
- [82] Sockalingam S, Dey M, Gillespie JW, Keefe M. Finite element analysis of the microdroplet test method using cohesive zone model of the fiber/matrix interface. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2014;56:239–47. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.10.021>.
- [83] Gabet Y. Study and optimisation of fibre-polymer matrix interfaces of thermoplastic-based structural composites. Thèse Univ Claude Bernard Lyon 1 2018.

- [84] Wang Z, Yang B, Xian G, Tian Z, Weng J, Zhang F, et al. An effective method to improve the interfacial shear strength in GF/CF reinforced epoxy composites characterized by fiber pull-out test. *Compos Commun* 2020;19:168–72. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.03.013>.
- [85] Ramanathan T, Bismarck A, Schulz E, Subramanian K. The use of a single-fibre pull-out test to investigate the influence of acidic and basic surface groups on carbon fibres on the adhesion to poly(phenylene sulfide) and matrix-morphology-dependent fracture behaviour. *Compos Sci Technol* 2001;61:1703–10. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00069-0](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00069-0).
- [86] Hampe A, Kalinka G, Meretz S, Schulz E. An advanced equipment for single-fibre pull-out test designed to monitor the fracture process. *Composites* 1995;26:40–6. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(94\)P3628-E](https://doi.org/10.1016/0010-4361(94)P3628-E).
- [87] Piggott MR. Why interface testing by single-fibre methods can be misleading. *Compos Sci Technol* 1997;57:965–74. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(97\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(97)00036-5).
- [88] Kelly A, Tyson WR. Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum. *J Mech Phys Solids* 1965;13:329–50. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(65\)90035-9](https://doi.org/10.1016/0022-5096(65)90035-9).
- [89] Huber T, Müssig J. Fibre matrix adhesion of natural fibres cotton, flax and hemp in polymeric matrices analyzed with the single fibre fragmentation test. *Compos Interfaces* 2008;15:335–49. <https://doi.org/10.1163/156855408783810948>.
- [90] Tripathi D, Jones FR. Review Single fibre fragmentation test for assessing adhesion in fibre reinforced composites 1998.
- [91] Pegoretti A, Fidanza M, Migliaresi C, DiBenedetto AT. Toughness of the fiber/matrix interface in nylon-6/glass fiber composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1998;29:283–91. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00079-1](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00079-1).
- [92] Thomason JL. Investigation of composite interphase using dynamic mechanical analysis: Artifacts and reality. *Polym Compos* 1990;11:105–13. <https://doi.org/10.1002/pc.750110206>.
- [93] J.L. Thomason. A note on the investigation of the composite interphase by means of thermal analysis. *Composites Science and Technology* 1992;44:87-90.
- [94] Keusch S, Haessler R. Influence of surface treatment of glass fibres on the dynamic mechanical properties of epoxy resin composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1999;30:997–1002. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00007-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00007-X).
- [95] Chateauminois A, Chabert B, Soulier JP, Vincent L. Dynamic mechanical analysis of epoxy composites plasticized by water: Artifact and reality. *Polym Compos* 1995;16:288–96. <https://doi.org/10.1002/pc.750160405>.
- [96] Trabelsi W. Vieillissement de matériaux composites carbone/époxy pour applications aéronautiques. Thèse ENSAM Paris, 2006.
- [97] Brun E. Vieillissement hygrothermique d'un composite résine époxyde silice et impact sur sa rigidité diélectrique. Thèse Univ Joseph Fourier Grenoble, 2009.

- [98] Chowdhury IR, O'Dowd NP, Comer AJ. Experimental study of hygrothermal ageing effects on failure modes of non-crimp basalt fibre-reinforced epoxy composite. *Compos Struct* 2021;275:114415. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114415>.
- [99] Laplante G, Landry B. The Effect of Hygrothermal Aging on Mode I Fatigue Delamination Growth in a Carbon/Epoxy Composites. *J Adanced Mater* 2011;43:79–86.
- [100] Xu A, Roland S, Colin X. Thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with an excess of Irganox 1076®. *Polym Degrad Stab* 2021;189:109597. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109597>.
- [101] Rocha IBCM, Raijmaekers S, Nijssen RPL, van der Meer FP, Sluys LJ. Hygrothermal ageing behaviour of a glass/epoxy composite used in wind turbine blades. *Compos Struct* 2017;174:110–22. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.04.028>.
- [102] Daintith J. *The Facts on File Dictionary of Inorganic Chemistry*. Infobase Publishing; 2014.
- [103] Thomason JL. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 3. Characterization of fibre surface coatings and the interphase. *Composites* 1995;26:487–98. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(95\)96806-H](https://doi.org/10.1016/0010-4361(95)96806-H).
- [104] Woo M, Piggott. *Water Absorption of Resins and Composites: IV. Water Transport in Fiber Reinforced Plastics* 1988. <https://doi.org/10.1520/CTR10271J>.
- [105] Carter HG, Kibler KG. Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *J Compos Mater* 1978;12:118–31. <https://doi.org/10.1177/002199837801200201>.
- [106] Sar BE, Fréour S, Davies P, Jacquemin F. Couplage diffusion d'humidité/ états mécaniques internes dans les polymères et composites - une approche thermodynamique. In: AMAC, editor. 17èmes Journ. Natl. Sur Compos. JNC17, Poitiers-Futuroscope, France: 2011, p. 46.
- [107] Crank J. *The mathematics of diffusion*. 2d ed. Oxford, [Eng]: Clarendon Press; 1975.
- [108] Fick A. V. *On liquid diffusion*. Lond Edinb Dublin Philos Mag J Sci 1855;10:30–9. <https://doi.org/10.1080/14786445508641925>.
- [109] Placet V, Trivaudey F, Cissé O, Boubakar L. What are the possible origins of the nonlinear tensile behaviour of hemp fibres ? 19th Int. Conf. Compos. Mater. ICCM, France: 2013, p. 1–8.
- [110] Nilsson T, Gustafsson PJ. Influence of dislocations and plasticity on the tensile behaviour of flax and hemp fibres. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2007;38:1722–8. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.01.018>.
- [111] El Yagoubi J, Lubineau G, Roger F, Verdu J. A fully coupled diffusion-reaction scheme for moisture sorption–desorption in an anhydride-cured epoxy resin. *Polymer* 2012;53:5582–95. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.09.037>.
- [112] Sar BE, Fréour S, Davies P, Jacquemin F. Coupling moisture diffusion and internal mechanical states in polymers – A thermodynamical approach. *Eur J Mech - ASolids* 2012;36:38–43. <https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2012.02.009>.

- [113] Piccinini E, Gardini D, Doghieri F. Stress effects on mass transport in polymers: a model for volume relaxation. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2006;37:546–55.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.001>.
- [114] Léger R. Contribution à l'étude de la durabilité des structures collées soumises à des efforts mécaniques après vieillissement humide. Thèse ENSMA Poitiers 2010.
- [115] Gupta VB, Drzal LT, Rich MJ. The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin system. *J Appl Polym Sci* 1985;30:4467–93.
<https://doi.org/10.1002/app.1985.070301120>.
- [116] Visco AM, Calabrese L, Cianciafara P. Modification of polyester resin based composites induced by seawater absorption. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2008;39:805–14.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.01.008>.
- [117] Dewimille B, Bunsell AR. The modelling of hydrothermal aging in glass fibre reinforced epoxy composites. *J Phys Appl Phys* 1982;15:2079–91. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/15/10/026>.
- [118] Weitsman Y. Chapter 9 - Moisture in Composites: Sorption and Damage. In: Reifsnider KL, editor. *Compos. Mater. Ser.*, vol. 4, Elsevier; 1991, p. 385–429.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-70507-5.50013-5>.
- [119] Mercier J. Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites. Thèse Ecole Mines Paris 2006.
- [120] Mortaigne B. Vieillissement des composites - Évolution des propriétés et modélisation, *Techniques de l'Ingénieur COR113V1*, 2005.
- [121] Popineau S. Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite. Thèse Ecole Mines Paris 2005.
- [122] Nogueira P, Ramirez C, Torres A, Abad MJ, Cano J, Lopez J, et al. Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system. *J Appl Polym Sci* 2001;80:71–80.
[https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010404\)80:1<71::AID-APP1077>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010404)80:1<71::AID-APP1077>3.0.CO;2-H).
- [123] Rouch M. Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin. Thèse Univ Normandie 2018.
- [124] Dallemagne G. Hydraulic fluids. Hydrocarbons and esters-polyesters; Fluides hydrauliques. Hydrocarbures et esters-polyesters. *Tech Ing Genie Mec* 2003.
- [125] Arvanitopoulos CD, Koenig JL. An NMR Imaging Study of the Interface of Epoxy Resin-Glass Fiber Reinforced Composites. *J Adhes* 1995;53:15–31.
<https://doi.org/10.1080/00218469508014369>.
- [126] Noobut W, Koenig JL. Interfacial behavior of epoxy/E-glass fiber composites under wet-dry cycles by fourier transform infrared microspectroscopy. *Polym Compos* 1999;20:38–47. <https://doi.org/10.1002/pc.10333>.
- [127] Mijovic J, Miura N, Soni S. Local Dynamics of Adhesives in Aggressive Environment in the Pre-Damage Stage. *J Adhes* 2001;76:123–50.

- <https://doi.org/10.1080/00218460108029621>.
- [128] El-Sa'ad L, Darby MI, Yates B. Moisture absorption by epoxy resins: The reverse thermal effect. *J Mater Sci n.d.*;25:3577–82. <https://doi.org/10.1007/BF00575392>.
- [129] Neve BD, Shanahan MER. Physical and Chemical Effects in An Epoxy Resin Exposed to Water Vapour. *J Adhes* 1995;49:165–76. <https://doi.org/10.1080/00218469508014353>.
- [130] Adamson MJ. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *J Mater Sci* 1980;15:1736–45. <https://doi.org/10.1007/BF00550593>.
- [131] Xiao GZ, Shanahan MER. Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing. *Polymer* 1998;39:3253–60. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10060-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10060-X).
- [132] Fernández-García M, Chiang MYM. Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy-based adhesive. *J Appl Polym Sci* 2002;84:1581–91. <https://doi.org/10.1002/app.10447>.
- [133] BELAN F. Amélioration de la résistance à l'hydrolyse de résines polyester. Thèse de doctorat. Paris, ENSAM, 1995.
- [134] Azwa ZN, Yousif BF, Manalo AC, Karunasena W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Mater Des* 2013;47:424–42. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.025>.
- [135] Le Duigou A, Davies P, Baley C. Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;48:121–8. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.01.010>.
- [136] Browning CE. The mechanisms of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposures to high humidity environments. *Polym Eng Sci* 1978;18:16–24. <https://doi.org/10.1002/pen.760180104>.
- [137] McKague Jr. EL, Reynolds JD, Halkias JE. Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments. *J Appl Polym Sci* 1978;22:1643–54. <https://doi.org/10.1002/app.1978.070220615>.
- [138] Jacques VERDU. Action de l'eau sur les plastiques. *Tech Ing* 2000.
- [139] LE HUY HM. Vieillissement d'un réseau epoxy-anhydride. These de doctorat. Paris, ENSAM, 1990.
- [140] Apicella A, Nicolais L, Astarita G, Drioli E. Effect of thermal history on water sorption, elastic properties and the glass transition of epoxy resins. *Polymer* 1979;20:1143–8. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(79\)90307-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90307-0).
- [141] Ivanova KI, Pethrick RA, Affrossman S. Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy. *Polymer* 2000;41:6787–96. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00042-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00042-2).
- [142] Smith LSA, Schmitz V. The effect of water on the glass transition temperature of poly(methyl methacrylate). *Polymer* 1988;29:1871–8. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90405-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90405-3).

- [143] De'Nève B, Shanahan MER. Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra. *Polymer* 1993;34:5099–105. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90254-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90254-8).
- [144] Grave C, McEwan I, Pethrick RA. Influence of stoichiometric ratio on water absorption in epoxy resins. *J Appl Polym Sci* 1998;69:2369–76. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980919\)69:12<2369::AID-APP8>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980919)69:12<2369::AID-APP8>3.0.CO;2-6).
- [145] Ghorbel I. Mécanismes d'endommagement des tubes verre-resine pour le transport d'eau chaude : influence de la ductilité de la matrice 1990.
- [146] Lévêque D, Schieffer A, Mavel A, Maire J-F. Analysis of how thermal aging affects the long-term mechanical behavior and strength of polymer–matrix composites. *Compos Sci Technol* 2005;65:395–401. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.09.016>.
- [147] Afaghi-Khatibi A, Mai Y-W. Characterisation of fibre/matrix interfacial degradation under cyclic fatigue loading using dynamic mechanical analysis. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2002;33:1585–92. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00117-3](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00117-3).
- [148] Chateauminois A, Chabert B, Soulier JP, Vincent L. Hygrothermal ageing effects on the static fatigue of glass/epoxy composites. *Composites* 1993;24:547–55. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(93\)90268-D](https://doi.org/10.1016/0010-4361(93)90268-D).
- [149] Morgan RJ, O'neal JE, Fanter DL. The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies. *J Mater Sci* 1980;15:751–64. <https://doi.org/10.1007/BF00551743>.
- [150] Selzer R, Friedrich K. Mechanical properties and failure behaviour of carbon fibre-reinforced polymer composites under the influence of moisture. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1997;28:595–604. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(96\)00154-6](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(96)00154-6).
- [151] Buehler FU, Seferis JC. Effect of reinforcement and solvent content on moisture absorption in epoxy composite materials. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2000;31:741–8. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00036-1](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00036-1).
- [152] Maggana C, Pissis P. TSDC studies of the effects of plasticizer and water on the sub-T g relaxations of an epoxy resin system. *J Macromol Sci Part B* 1997;36:749–72. <https://doi.org/10.1080/00222349708212400>.
- [153] Bao L-R, Yee AF, Lee CY-C. Moisture absorption and hygrothermal aging in a bismaleimide resin. *Polymer* 2001;42:7327–33. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00238-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00238-5).
- [154] Ivanova KI, Pethrick RA, Affrossman S. Hygrothermal aging of rubber-modified and mineral-filled dicyandiamide-cured DGEBA epoxy resin. II. Dynamic mechanical thermal analysis. *J Appl Polym Sci* 2001;82:3477–85. <https://doi.org/10.1002/app.2209>.
- [155] Drzal LT, Rich MJ, Koenig MF. Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices. III. The Effect of Hygrothermal Exposure. *J Adhes* 1985;18:49–72. <https://doi.org/10.1080/00218468508074936>.
- [156] Park J-M, Kim P-G, Jang J-H, Wang Z, Hwang B-S, DeVries KL. Interfacial evaluation and durability of modified Jute fibers/polypropylene (PP) composites using micromechanical test and acoustic emission. *Compos Part B Eng* 2008;39:1042–61. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2007.11.004>.

- [157] Chen H, Miao M, Ding X. Influence of moisture absorption on the interfacial strength of bamboo/vinyl ester composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2009;40:2013–9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.09.003>.
- [158] Yang T, Zhao Y, Liu H, Sun M, Xiong S. Effect of Sizing Agents on Surface Properties of Carbon Fibers and Interfacial Adhesion of Carbon Fiber/Bismaleimide Composites. *ACS Omega* 2021;6:23028–37. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01103>.

Chapitre 2 : MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux matériaux et aux techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Nous présenterons tout d'abord la composition et les propriétés de chaque matériau utilisé, puis le protocole d'élaboration des plaques de résine et des composites. Nous détaillerons ensuite, les différentes techniques de caractérisation et les paramètres expérimentaux choisis. Les propriétés des composites unidirectionnels élaborés ont été caractérisées à différentes échelles à l'état initial et au cours du vieillissement hydrothermique.

2.2 Matériaux utilisés

2.2.1 Matrice polymère

2.2.1.1 Prépolymère DGEBA

La résine époxy est un système bi-composant thermodurcissable formant une structure tridimensionnelle après réticulation. Celle-ci est produite par réaction entre un prépolymère présentant des fonctions époxydes et un durcisseur à la suite d'un cycle thermique adapté. Le prépolymère utilisé dans cette étude est une DGEBA (DiGlycidyl Ether de Bisphénol A) avec un $n = 0$, se présentant sous la forme d'un liquide visqueux. Cette résine est fournie par Sigma Aldrich sous la référence 31185. Sa structure chimique possède deux sites réactifs et ses caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant (tableau 2-1) ci-après [1,2].

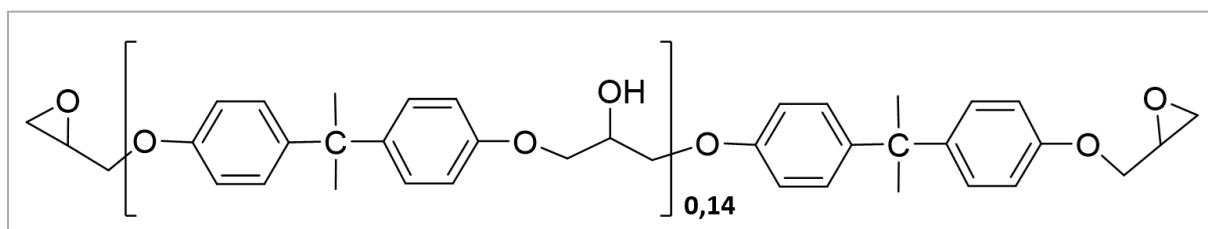


Figure 2.1. Formule développée de la DGEBA.

Nom chimique	Formule brute	Nom usuel	Masse molaire	Etat à 25°C	Fonctionnalité
Poly (Bisphenol A-co-épichlorohydrin), glycidyl end-capped	$C_{21}H_{24}O_4$	Diglycidyl Ether de Bisphénol A	$340,41 \text{ g.mol}^{-1}$ (Pour $n = 0,14$)	Liquide transparent visqueux, $d = 1,16 \text{ g.mL}^{-1}$	2

Tableau 2-1. Caractéristiques physico-chimiques de la DGEBA utilisée.

La synthèse de la DGEBA repose sur la réaction entre le diphénylopropane et l'épichlorohydrine en présence de soude (NaOH). La réaction est présentée dans la figure 2.2.

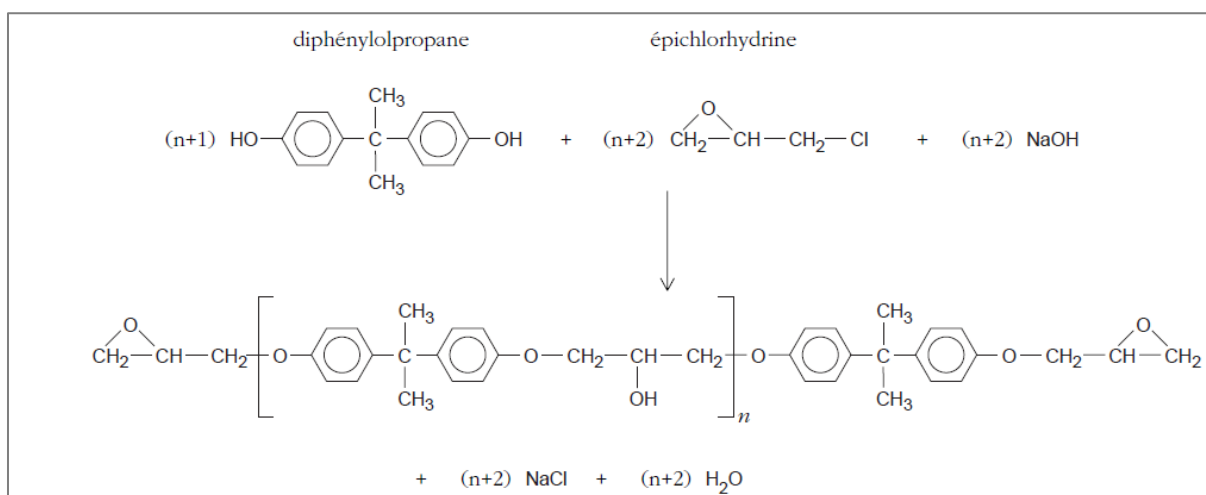


Figure 2.2. Synthèse du prépolymère DGEBA (procédé Taffy) [3].

L'indice de polymérisation n est déterminé par la méthode de Résonance Magnétique Nucléaire du proton ($^1\text{H-NMR}$) [1,2]. Cette valeur s'obtient facilement en utilisant les relations suivantes :

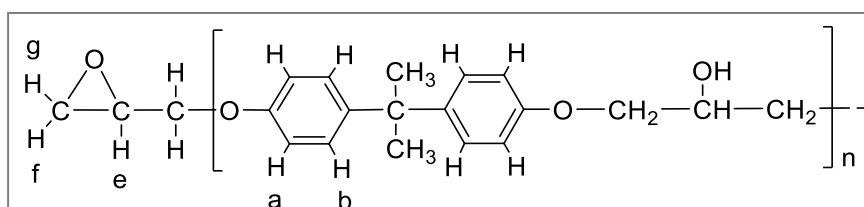


Figure 2.3. Structure d'un motif de répétition de l'époxy.

$$n = \frac{(R_p - R_t)}{R_t} \quad \text{Équation 8}$$

$$\text{Avec } R_p = \frac{\text{Somme des intégrations des pics a et b}}{\text{Somme des intégrations des pics e, f et g}}$$

$$\text{Et } R_t = \frac{\text{Nombre de protons aromatiques dans DGEBA}}{\text{Nombre de protons dans les cycles époxydes, pour DGEBA}} = \frac{8}{6}$$

$$M_n = 340 + n \times 284 \quad \text{Équation 9}$$

M_n sera donc la masse molaire moyenne du prépolymère.

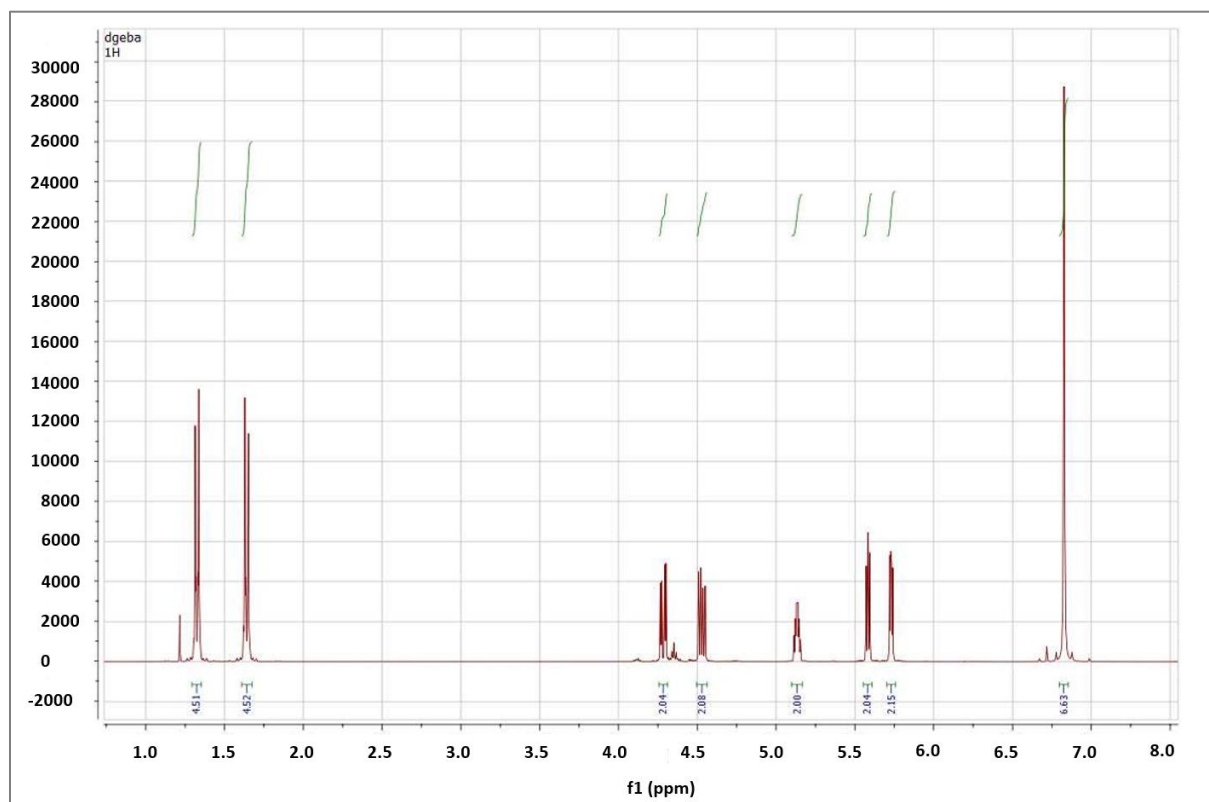


Figure 2.4. Spectre $^1\text{H-NMR}$ de la DGEBA dans CDCl_3 .

D'après les mesures et les informations (figure 2.4), le prépolymère DGEBA utilisé dans cette étude possède un indice n très faible $1,4 \times 10^{-3}$ donc proche de 0, ce qui est conforme à la masse molaire donnée dans le tableau 2-1. Par ailleurs, pour identifier de manière distincte les principales fonctions chimiques du bisphénol A, le prépolymère a été analysé par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), en mode réflectance totale atténuée (ATR). Le spectre est enregistré avec 64 balayages et une résolution de 4 cm^{-1} .

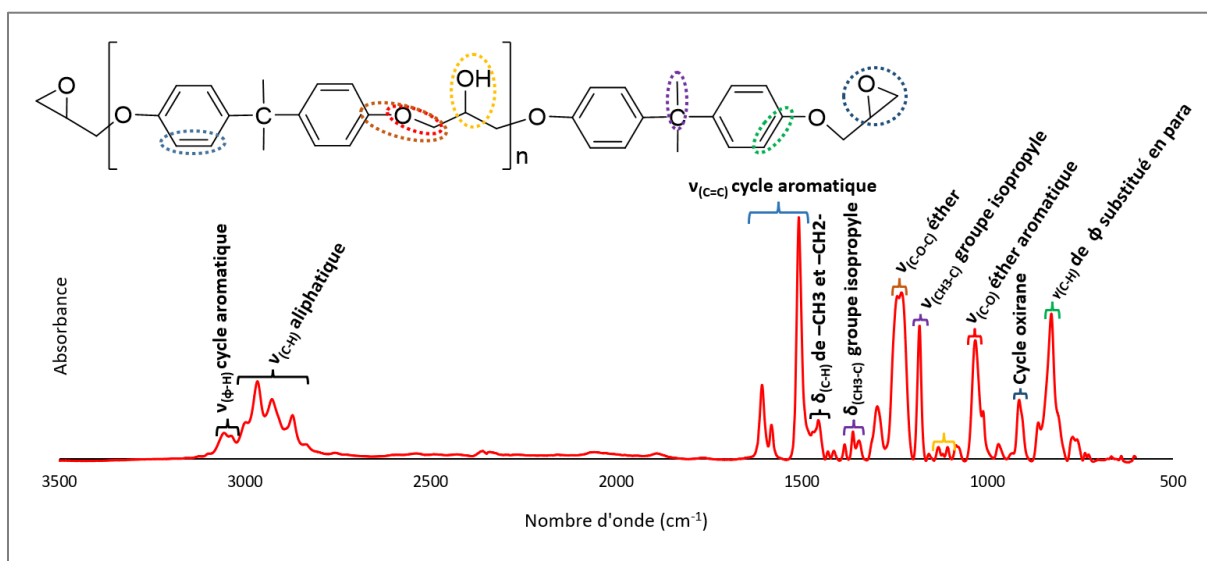


Figure 2.5. Spectre IRTF (mode ATR) du prépolymère DGEBA dans la gamme 600-3500 cm^{-1} .

Les pics observés pour les différents groupes fonctionnels sont attribués en fonction des valeurs rapportées dans la littérature et sont regroupés dans le tableau suivant (Tableau 2-2) :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration
3055	$\nu_{(\phi-H)}$ cycle aromatique
2965 ; 2926 ; 2871	$\nu_{(C-H)}$ cycle aliphatique
1606 ; 1581 ; 1507	$\nu_{(C=C)}$ cycle aromatique
1455	$\delta_{(C-H)}$ de $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-$
1384 ; 1361	$\delta_{(\text{CH}_3-C)}$ groupe isopropyle
1231	$\nu_{(C-O-C)}$ éther
1182	$\nu_{(C=C)}$ groupe isopropyle
1106	$\nu_{(C-O-)}$ alcool secondaire
1032	$\nu_{(C-O-)}$ éther aromatique
914	δ cycle oxirane
827	$\gamma_{(C-H)}$ de ϕ substitué en para

Tableau 2-2. Attribution des principaux pics caractéristiques du prépolymère DGEBA [4–6].

2.2.1.2 Durcisseur DETA

Dans le cas d'une résine époxy bifonctionnelle comme la DGEBA, le durcisseur doit être une molécule avec une fonctionnalité supérieure à 2 afin d'obtenir après réaction un réseau tridimensionnel, c'est-à-dire un polymère thermodurci. La réaction durcisseur-époxy se fait

par ouverture du cycle oxirane. Le choix du durcisseur pour polymériser le monomère époxyde est très vaste. Il dépend des conditions de réticulation et des propriétés souhaitées pour le matériau époxy (ténacité, résistance chimique, propriétés mécaniques, etc.). Dans cette étude, nous avons choisi comme agent de réticulation une amine aliphatique, la diéthylènetriamine (DETA), pour son utilisation courante en industrie (durcisseur de colles Araldite par exemple), pour sa faible masse moléculaire, mais aussi pour ses nombreux autres avantages (faible coût, facilité de mélangeage, bonne réactivité à température ambiante...). Le DETA utilisée dans cette étude est fournie par Acros Organics avec un numéro d'enregistrement REACH de 01-2119473793-27. Sa formule chimique et ses caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-après.

Nom usuel et chimique	Formule brute	Abréviation	Masse molaire	Etat à 25°C	Fonctionnalité
Diéthylène-triamine	$C_4H_{13}N_4$	DETA	103,17 $g.mol^{-1}$	Liquide transparent, $d = 0,96 g.mL^{-1}$	5

Tableau 2-3- Caractéristiques physico-chimiques du durcisseur DETA utilisé.

Pour identifier les différentes principales fonctions chimiques du DETA, une caractérisation est effectuée par IRTF en mode ATR. Le spectre est enregistré avec 64 balayages et une résolution de $4 cm^{-1}$.

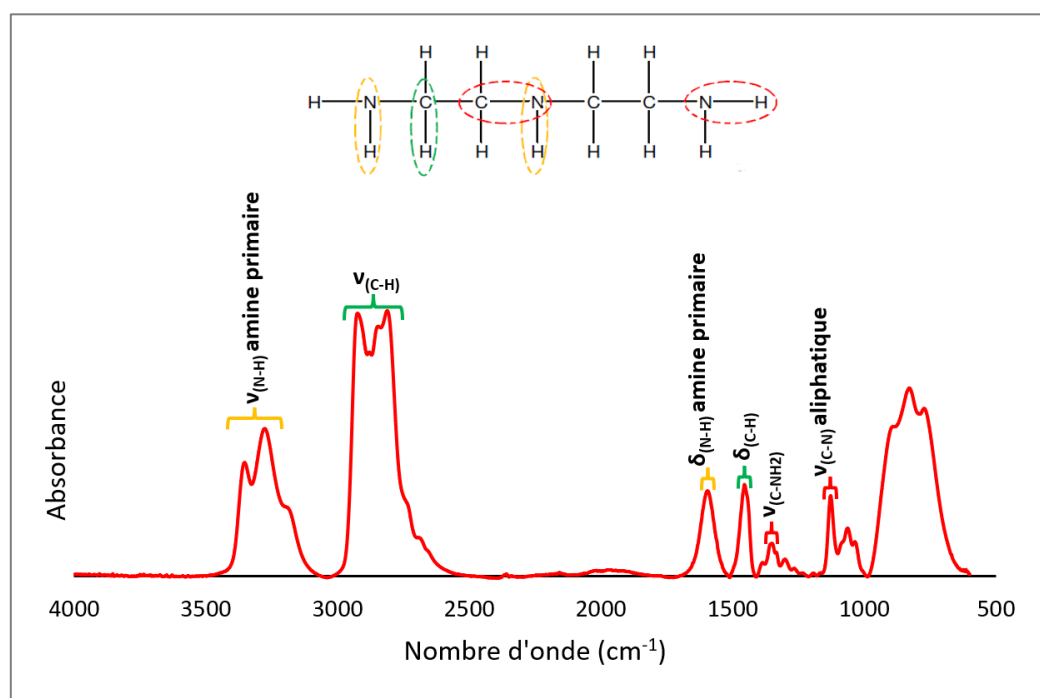


Figure 2.6. Spectre IRTF du durcisseur DETA dans la gamme $600-4000 cm^{-1}$.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3353 ; 3276	$\nu_{(N-H)}$ amine primaire
2924 ; 2811	$\nu_{(C-H)}$ de -CH ₂ -
1595	$\delta_{(N-H)}$ amine primaire
1455	$\delta_{(C-H)}$ -CH ₂ -
1351	$\nu_{(C-N)}$ -C-NH ₂ -
1128	$\nu_{(C-N)}$ amine aliphatique

Tableau 2-4- Attribution des principaux pics caractéristiques du DETA [7].

2.2.2 Ensimages modèles

L'ensimage est un mélange complexe et sa composition chimique est propre à chaque fabricant. D'une manière générale, l'ensimage est constitué d'un agent de couplage, d'un agent filmogène et d'agents auxiliaires (lubrifiant et agents antistatiques). Dans cette partie nous présenterons les principaux composants de l'ensimage qui sont utilisés. A savoir, l'agent de couplage et l'agent filmogène. Dans le cadre de notre étude, un ensimage optimisé a été choisi pour la compatibilité de la fibre de verre avec la résine de type époxy. Les propriétés de ces agents et leur influence dans l'ensimage vis-à-vis de la matrice et des substrats en verre seront abordées.

2.2.2.1 Agent de couplage

La première fonction d'un agent de couplage est d'améliorer l'adhésion fibre/matrice tout en assurant la protection contre les actions de vieillissement telle que la dégradation par l'eau. Les agents de couplage les plus utilisés aujourd'hui sont les organo-silanes. Deux agents organo-silanes, différents par leur fonctionnalité terminale et/ou leur longueur de chaîne, ont été sélectionnés (cf. tableau 2-5) :

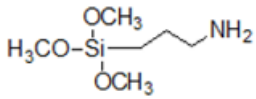
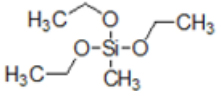
Nom	Abréviation	Formule chimique	Pureté	Densité
3-aminopropyl-triméthoxysilane	APTMS		97 %	1,02
Méthyltriéthoxysilane	MTES		98 %	0,95

Tableau 2-5. Organo-silanes utilisés.

- ✚ Le 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS), un agent réactif avec la résine par le biais des fonctions chimiques aminées, et réactif avec la surface du verre par le biais des fonctions méthoxysilanes.
- ✚ Le méthyltriéthoxysilane (MTES), un agent réactif uniquement avec la surface du verre par le biais des fonctions éthoxysilanes, et non-réactif avec la résine car il possède uniquement des groupes méthyles et pas de fonctions aminées.

2.2.2.2 Agents filmogènes

La fonction principale de l'agent filmogène est d'assurer la protection de la fibre contre l'abrasion. Il est choisi pour être compatible avec la matrice prévue dans la fabrication du composite. Dans notre étude deux agents filmogènes (un agent réactif avec la matrice et l'autre agent non réactif ni avec la matrice ni avec le renfort) sont utilisés pour comprendre les propriétés au sein de l'interphase. Leurs caractéristiques sont présentées ci-après.

2.2.2.2.1 Agent filmogène réactif DGEBA

L'agent filmogène époxy utilisé est une DGEBA liquide visqueuse ou Diglycidyl Éther de Bisphénol A fournie par Sigma Aldrich sous la référence 31185, identique au prépolymère utilisé pour former la matrice époxy de nos plaques de composite. L'utilisation de cet agent filmogène va permettre de créer des liaisons hydrogènes et des liaisons covalentes avec la matrice et le durcisseur dans le but d'atteindre de meilleures propriétés interfaciales.

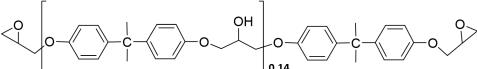
Nom	Abréviation	Formule chimique	Pureté	Densité
Diglycidyl Ether de Bisphénol A	DGEBA		≤100 %	1,16

Tableau 2-6- Caractéristiques de l'agent filmogène DGEBA.

2.2.2.2.2 Agent filmogène non réactif BGEA

✚ Synthèse de l'agent filmogène

L'agent filmogène non réactif a été synthétisé au laboratoire. La méthode de synthèse se fait par une réaction en une étape entre le prépolymère DGEBA et la diéthylamine pour former le Bisphénol A glycerol diethylamine (BGEA) [8] (figure 2.7).

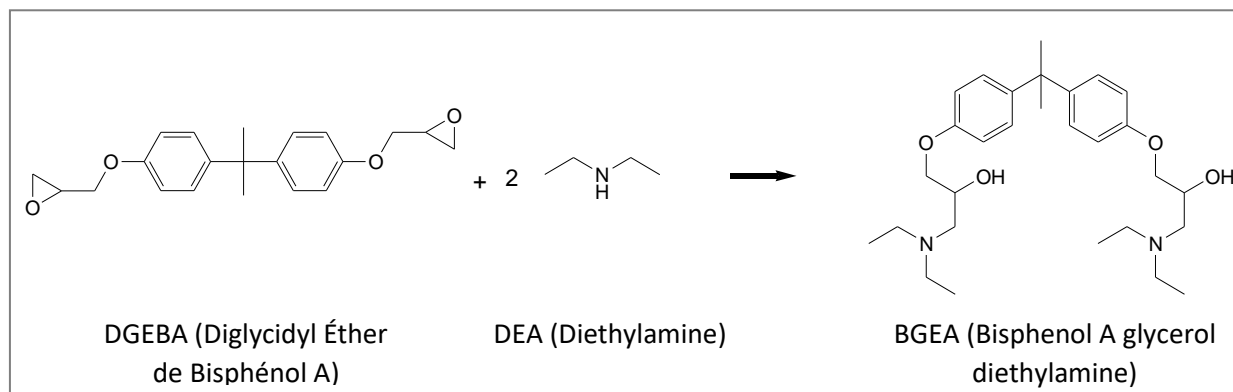


Figure 2.7. Synthèse chimique de l'agent filmogène non réactif BGEA (DGEBA neutralisée).

Dans un ballon contenant 10 mL de dichlorométhane équipé d'un réfrigérant, 6,4 g de DGEBA sont dissous, puis 5,92 g de diéthylamine sont ajoutés après une dissolution totale. Après 8 heures d'agitation à 80°C, la solution est refroidie à température ambiante, puis passée sous un évaporateur rotatif à 40°C pour éliminer les résidus de dichlorométhane et de diéthylamine (DEA). Le produit visqueux obtenu est finalement séché sous vide pendant 48 heures à 50°C (figure 2.8).

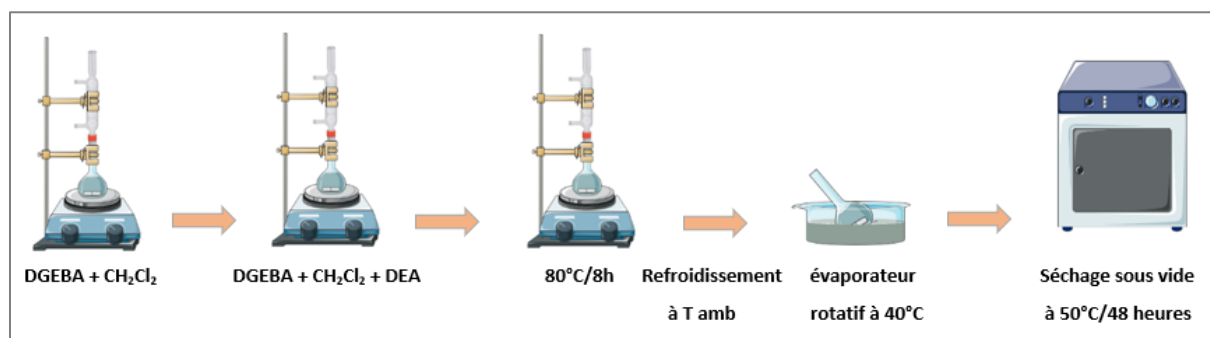


Figure 2.8. Schéma de la synthèse de l'agent filmogène BGEA.

✚ Identification de la molécule BGEA

Comme décrit précédemment, l'agent filmogène BGEA a été synthétisé à partir du prépolymère DGEBA. La superposition des spectres IRTF des agents filmogènes DGEBA et BGEA (figure 2.9) permet donc de vérifier l'efficacité de la réaction. Pendant la réaction du DGEBA avec la diéthylamine, l'apparition d'une bande autour de 3400 cm⁻¹ sur le spectre du BGEA indique la formation des groupes OH. Ces derniers sont générés lors de l'ouverture des

cycles oxiranes, eux-mêmes présents dans la DGEBA et mis en évidence par un pic à 914 cm^{-1} . La disparition de ce pic sur le spectre du DGEBA confirme ainsi l'ouverture des cycles oxiranes et par conséquent la neutralisation du BGEA [8,9].

De multiples bandes dues aux vibrations d'allongement de CH, CH₂ et CH₃ (composés aromatiques et aliphatiques) ont été détectées dans la plage de $2815\text{--}3036\text{ cm}^{-1}$ [9–11]. En comparaison avec la DGEBA, l'intensité du pic à 2970 cm^{-1} dû à l'allongement aliphatique CH₃ est remarquablement augmentée dans le cas de l'agent filmogène BGEA ; ce qui confirme la modification chimique de la DGEBA. La bande à 1581 cm^{-1} est liée à l'allongement C=C du cycle aromatique du prépolymère BGEA et DGEBA [9,12]. On note également l'apparition de la bande à 3400 cm^{-1} liée aux fonctions hydroxyles formées à la suite de l'ouverture du cycle oxirane.

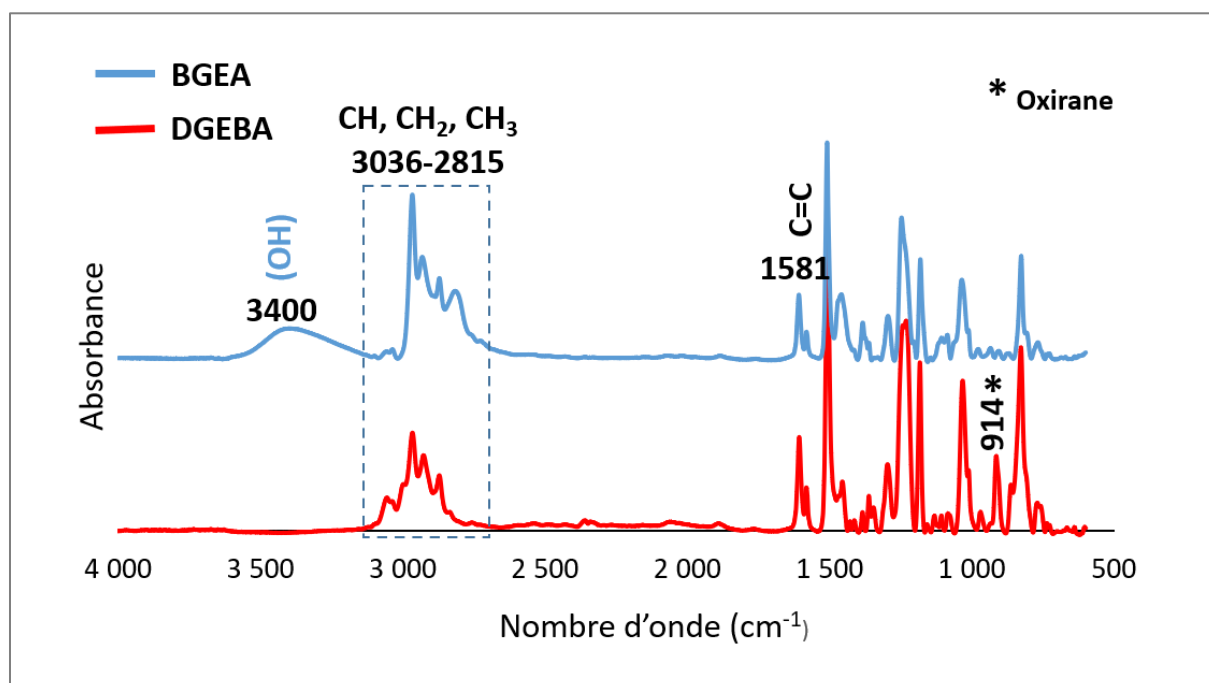


Figure 2.9. Comparaison des spectres IRTF de l'agent filmogène DGEBA avant (spectre du bas) et après neutralisation BGEA (spectre du haut).

L'agent filmogène BGEA a été également analysé par RMN du proton ¹H et le spectre correspondant est présenté dans la figure 2.10. Les attributions des pics du spectre RMN ¹H de la BGEA sont : 1,05 (12H, t, CH₃CH₂N), 1,62 (6H, s, (CH₃)₂C), 2,61 (12H, m, CH₂N), 3,98 (6H, m, OCH₂CHOH), 6,83 (4H, d, CH), 7,13 (4H, d, CH). La présence de ces pics confirme la formation du produit BGEA [8]. Les résultats de la spectroscopie IRTF et de la RMN ¹H montrent que la DGEBA a été neutralisée avec succès.

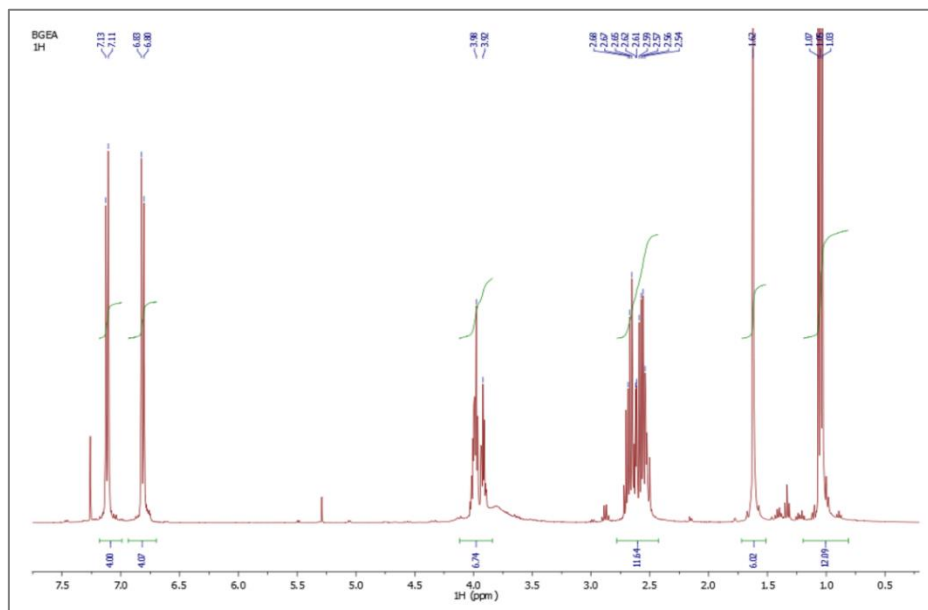


Figure 2.10. Spectre RMN du proton de l'agent filmogène BGEA.

2.2.3 Fibres de verre et substrats modèles

2.2.3.1 Présentation des matériaux

L'utilisation des fibres de verre pour renforcer une matrice polymère permet d'augmenter sensiblement les propriétés mécaniques de celle-ci, en maintenant la masse volumique et le coût des matériaux composites à des valeurs raisonnables. La composition, les propriétés ainsi que le rôle des fibres de verre ont été présentés dans le chapitre 1. Dans notre étude, nous avons utilisé des fibres de verre E fournies par Owens Corning Reinforcement (OCV™ Reinforcement) sous forme de roving. Elles ont été choisies du fait de leur utilisation courante dans les laboratoires ainsi que dans les industries de matériaux composites. La figure 2.11 montre des fibres de verre brutes observées au microscope électronique à balayage. Le diamètre des fibres varie entre 16 et 20 μm . La composition de l'ensimage à la surface des fibres reste peu connu. L'ensimage initial des fibres de verre a été éliminé par pyrolyse afin que les fibres puissent être traitées par l'ensimage choisi pour la suite de l'étude.

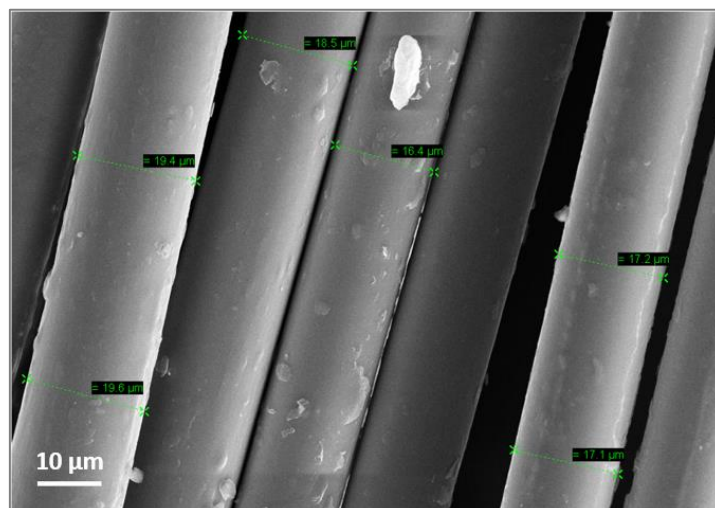


Figure 2.11. Morphologie des fibres de verre E brutes.

Des lames de verre ont également été utilisées comme substrat de référence pour les études spécifiques d'adhérence des revêtements similaires à ceux déposés sur les fibres de verre. Cette étude est réalisée dans le but de vérifier le rôle des ensimages réactifs et non réactifs en termes d'adhésion époxy-verre. Ces lames de verre de dimension $76 \times 26 \times 1,1 \text{ mm}^3$ fournies par Fisher sont en verre de type sodocalcique. Elles ont été choisies pour des raisons de disponibilité et de coût.

2.2.3.2 Préparation des surfaces (fibres et lames de verre)

La littérature recense différents types de préparation de surface permettant de nettoyer et d'activer la surface du verre. L'objectif ici étant de traiter la surface des fibres de verre avec un ensimage propre au laboratoire, il a donc été nécessaire de débarrasser la surface des fibres de verre de leur ensimage initial. Ainsi, le nettoyage et l'activation des fibres de verre par extraction et dégradation ont été décrits par S. Safi et Al [13] comme une technique de préparation de surface avant greffage d'agents de couplage. Les fibres sont mises dans une solution d'acétone en ébullition à 56°C pendant 5 heures, puis elles sont rincées pendant 10 minutes à l'acétone à température ambiante, et enfin séchées à 110°C pendant 1 heure. Cette étape permet de débarrasser la surface des fibres de toutes les traces de poussière présentes ainsi qu'une partie de la couche organique. Les fibres sont ensuite traitées dans un four à pyrolyse à 625°C pendant 90 min pour éliminer l'ensimage organique à la surface des fibres de verre, puis conservées dans un dessiccateur avant utilisation.

En ce qui concerne la préparation des lames de verre, elles ont été traitées par ultrasons dans différents solvants : acétone, éthanol et eau distillée. La durée du traitement par ultrasons dans chaque solvant est de 15 min. Les substrats ont été ensuite rincés 2 fois avec de l'eau, puis conservés dans de l'eau distillée avant d'être utilisés.

Les surfaces des fibres et des lames ont été analysées immédiatement après leur nettoyage pour éviter toute contamination de la surface par l'environnement, en raison de la grande réactivité des groupements fonctionnels Si-OH. La comparaison des morphologies de surface (figure 2.12) des fibres avant et après nettoyage montre l'efficacité de l'étape de nettoyage suivie.

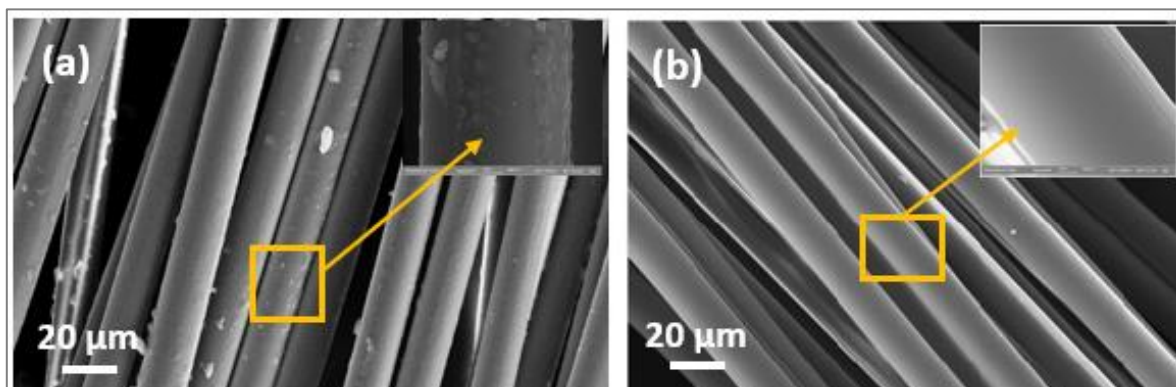


Figure 2.12. Morphologie des fibres de verre E : (a) non nettoyées et (b) nettoyées.

Afin de vérifier la qualité des surfaces de verre préparées, une analyse AFM est effectuée sur ces substrats. Les images topographiques ainsi que les analyses de profil sont présentées dans la figure 2.13.

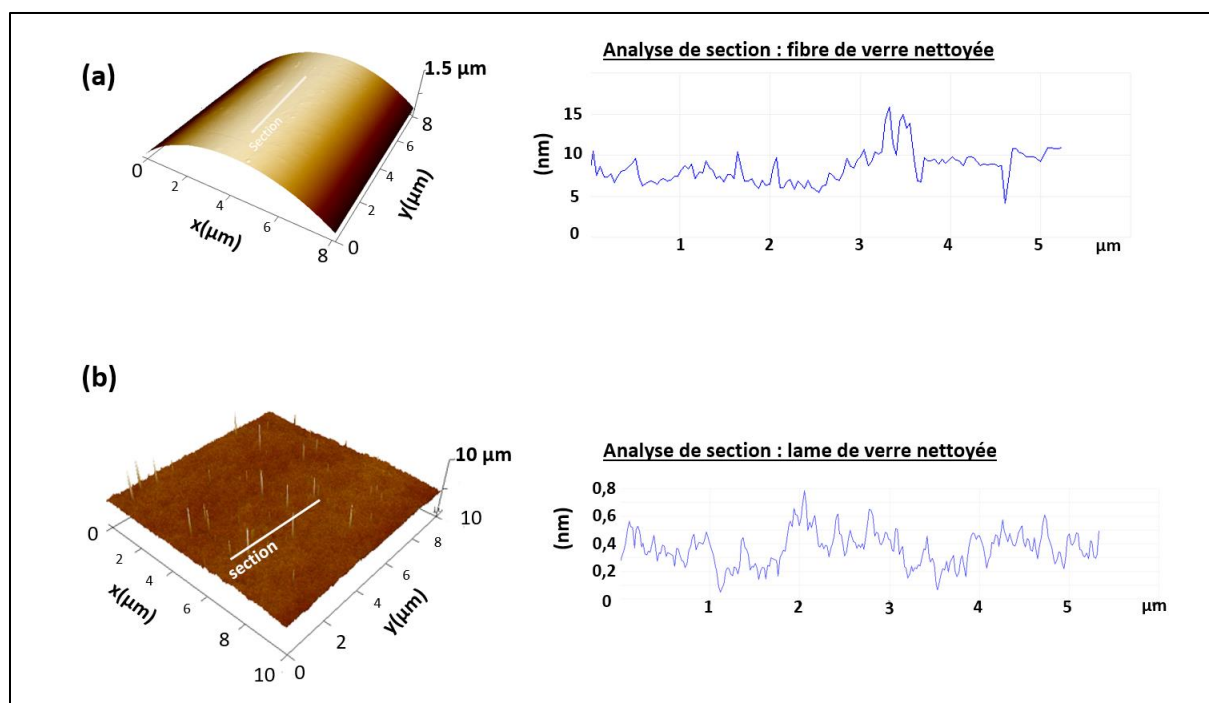


Figure 2.13. Images AFM topographiques (8×8 μm pour la fibre et 10×10 μm pour la lame) et profils de surface de verre après nettoyage : (a) fibre de verre et (b) lame de verre.

Les images topographiques montrent des surfaces assez homogènes et lisses. Les valeurs de rugosité sont en effet relativement faibles (< 1 nm pour la lame de verre et < 5 nm pour la fibre de verre).

Du point de vue chimique, les résultats d'analyse XPS des surfaces de verre sont présentées sur les spectres suivants (figure 2.14) :

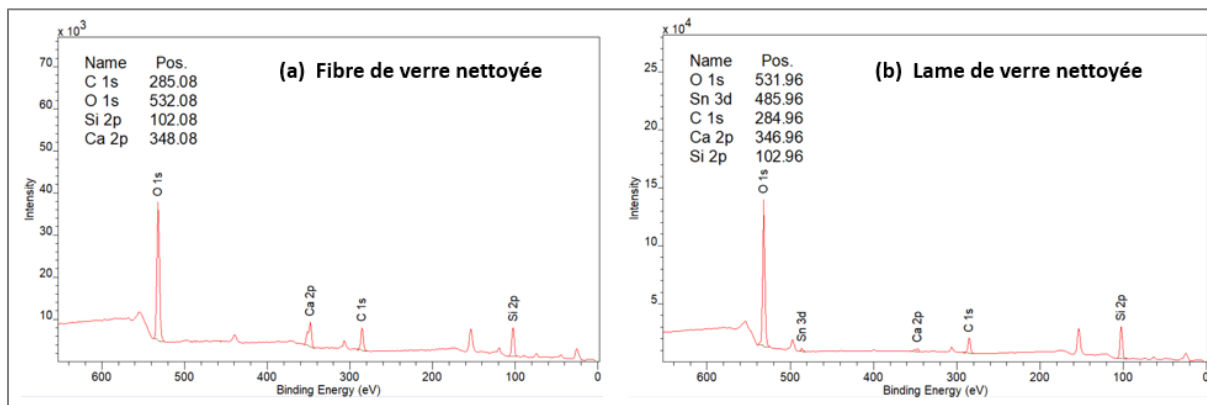


Figure 2.14. Spectres XPS de (a) fibre de verre et (b) lame de verre nettoyée.

Aussi bien pour les lames de verre que pour les fibres nettoyées, plusieurs éléments entrants dans la constitution du verre sont observés : la silice (Si), mais aussi le carbone, le calcium (Ca), et l'oxygène (O), ont été détectés respectivement à environ 102 eV, 285 eV, 348 eV et 532 eV. Il semblerait que le dépôt organique de la fibre nettoyée ait bien été éliminé car on retrouve la signature du verre après traitement. Aucun autre signal n'est présent à la surface de ces substrats. Ces résultats sont conformes à ceux observés par d'autres auteurs qui ont étudié des substrats de verre avant et après traitement [14–16].

2.2.3.3 Ensimage des surfaces de verre traitées (fibres et lames)

Le traitement de surface de verre s'effectue généralement par une application d'ensimage à la surface sur un temps très court. L'ensimage reste une formulation assez complexe dont le choix des composants permet d'ajuster la qualité des interactions physiques et chimiques entre la matrice et le renfort. Les ensimages ont principalement été développés pour une utilisation avec des matrices thermodurcissables afin d'améliorer la résistance mécanique entre le substrat de verre et la matrice. L'ensimage devra remplir plusieurs rôles : augmenter les propriétés mécaniques du substrat de verre en améliorant sa résistance, optimiser l'adhérence de la matrice pour permettre une bonne transmission d'effort, protéger le substrat de verre contre l'abrasion mais aussi contre les agressions extérieures, et assurer une bonne cohésion entre le substrat et la matrice.

La quantité d'ensimage à la surface des substrats de verre est généralement comprise entre 0,5 et 3 % en masse du renfort [17]. De plus, la distribution de la couche d'ensimage n'est pas uniforme à la surface de ces substrats suivant les trois dimensions [12,18,19]. Dans cette étude, seuls les constituants de base de l'ensimage (agent filmogène et agent de couplage) sont utilisés. Afin de mieux comprendre et contrôler les propriétés au sein des interphases, deux agents silanes (3-aminopropyltriméthoxysilane APTMS et méthyltriéthoxysilane MTES) et deux agents filmogènes (Diglycidyl Éther de Bisphénol A DGEBA et Bisphenol A glycerol diéthylamine BGEA) ont été choisis dans le but de jouer des rôles antagonistes. Ceci permettra d'élaborer des composites modèles en générant une interphase réactive entre les fibres et la matrice époxy dans le cas d'ensimage avec APTMS-DGEBA, et une interphase non-réactive dans le cas d'ensimage MTES-BGEA. Des fibres de verre traitées seulement par APTMS sont aussi utilisées dans la préparation des composites, et l'interphase générée est considérée comme réactive dans ce cas.

2.2.3.3.1 Silanisation des surfaces des fibres et des lames de verre

Pour greffer les agents silanes avec des interactions optimales sur la surface, certains facteurs réactionnels tels que la concentration, le temps de réaction, le pH et le temps de condensation ont été optimisés. Le greffage du silane APTMS est réalisé dans un milieu légèrement acide (acide acétique) [20–23]. Les solutions de silane APTMS et MTES ont été préparées à une concentration de 1 % en masse dans l'éthanol. Pour la solution d'APTMS, quelques gouttes d'acide acétique ont été ajoutées pour éviter la condensation. Les fibres de verre ont été immergées dans les solutions d'APTMS ou de MTES pendant 1h à température ambiante. Ensuite, les fibres ont été retirées, rincées avec de l'éthanol, et traitées pendant 30 minutes à 110°C dans le four, suivies d'une réaction de condensation pendant une nuit à température ambiante (figure 2.15) [24].

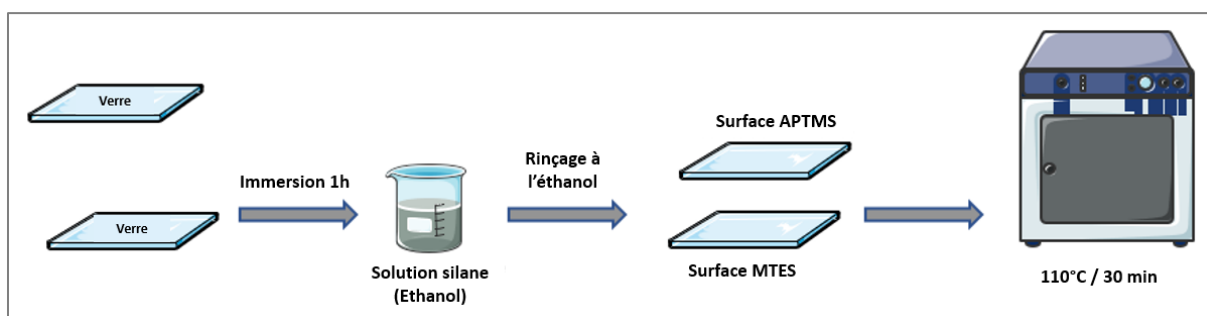


Figure 2.15. Schéma de silanisation des lames de verre. La même méthode de silanisation a été effectuée pour les fibres de verre.

2.2.3.3.2 Dépôt de l'agent filmogène

En ce qui concerne les agents filmogènes, la concentration, le solvant et le temps d'immersion ont tous été optimisés. Les paramètres retenus sont les suivants : les fibres greffées par silanes d'APTMS et de MTES ont été immergées pendant 20 minutes dans les solutions filmogènes de DGEBA et de BGEA respectivement, à une concentration de $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ dans de l'acétone. Les fibres de verre ont été ensuite retirées et séchées pendant une nuit dans une étuve à 60°C (figure 2.16).

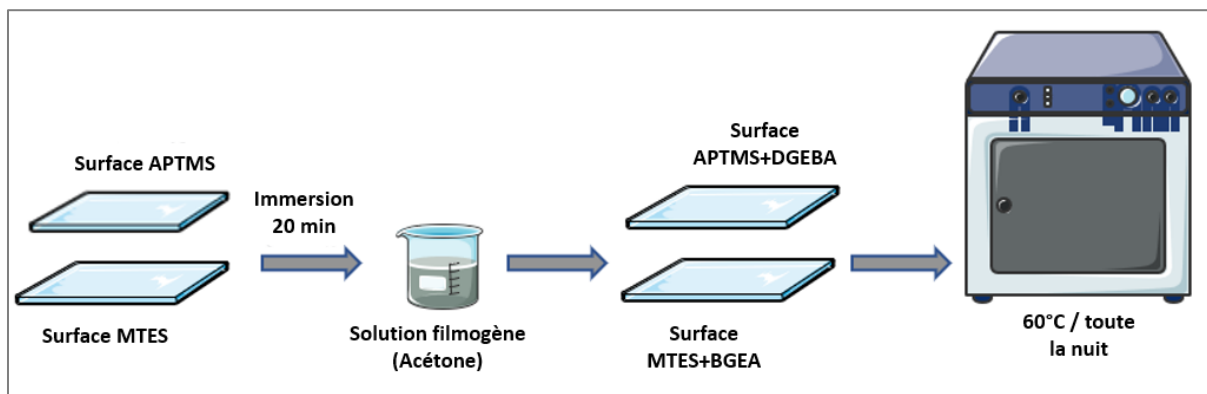


Figure 2.16. Schéma illustrant le dépôt des agents filmogènes sur les fibres et les lames de verre.

Remarque : Le même protocole a été utilisé pour la silanisation et le dépôt d'agent filmogène sur les lames de verre et sur les fibres de verre.

2.2.4 Méthode d'élaboration des plaques de résine et de composite

Les plaques de composites et les plaques de résine ont été réalisées au laboratoire selon des méthodes identiques.

2.2.4.1 Préparation des mélanges

Plusieurs études [25–27] ont montré que le choix d'un rapport stœchiométrique r égal à 1 permet d'obtenir un taux de réticulation maximal (température de transition vitreuse maximale), après un cycle de polymérisation judicieusement choisi. Ce rapport est défini par l'équation suivante :

$$r = \frac{a}{e} = \frac{F(\text{amine}) \times N(\text{amine})}{F(\text{époxyde}) \times N(\text{époxyde})} \quad \text{Équation 10}$$

Avec a : nombre de moles de fonctions amine

e : nombre de moles de fonctions époxyde

F : fonctionnalité

N : nombre de moles de molécules

En se basant sur la relation ci-dessus, le prépolymère et le durcisseur sont mélangés selon un rapport DGEBA/DETA de 10/1,09 en masse pour obtenir des échantillons avec une proportion stœchiométrique $r=1$. En ce qui concerne les composites renforcés, les fibres de verre représentent environ 25-30 % en masse, et les rapports massiques de DGEBA/verre/DETA sont de 10/4,75/1,09.

2.2.4.2 Optimisation du cycle de cuisson

Les paramètres de mises en œuvre, et en particulier le cycle de réticulation, doivent être optimisés afin d'obtenir un réseau totalement réticulé. Pour optimiser la réticulation de la résine époxy, une étape de post-cuisson s'est avérée nécessaire, mais un compromis doit être trouvé entre le degré de réticulation maximal et le risque de dégradation thermique du réseau associé [28]. Dans cette analyse, différents paramètres ont été ajustés pour optimiser le cycle de cuisson : le temps, la température, le temps de repos, le dégazage et l'agitation. Plusieurs cycles ont été effectués pour la réticulation de la résine. Grâce à l'analyse thermique DSC (figure 2.17), la température de transition vitreuse T_g a été mesurée pour sélectionner le cycle de cuisson final (tableau 2-7).

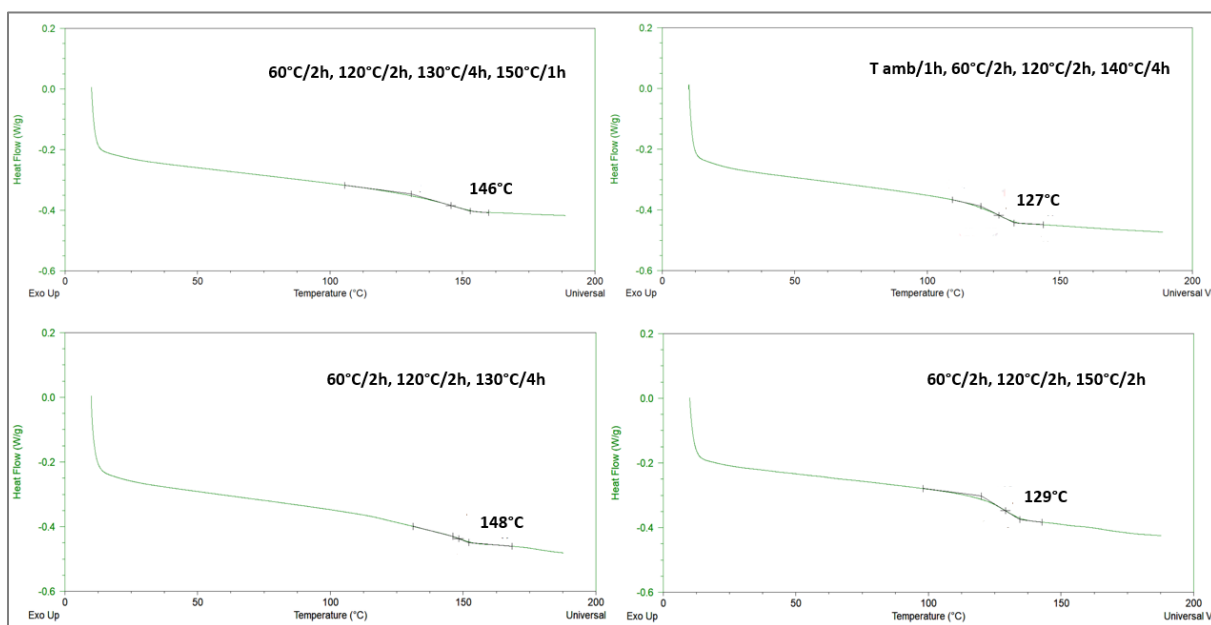


Figure 2.17. Exemples de thermogrammes de DSC de la résine obtenus selon différents cycles de cuisson (DSC, $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Cycle de cuisson	Tg (°C)
60°C/2h, 120°C/2h, 130°C/4h, 150°C/1h	142 – 149
Température ambiante/1h, 60°C/2h, 120°C/2h, 140°C/4h	122 – 130
60°C/2h, 120°C/2h, 130°C/4h	143 – 150
60°C/2h, 120°C/2h, 150°C/2h	120 – 129

Tableau 2-7. Cycles de cuisson effectués pour le système époxy-amine et valeurs des Tg correspondantes.

La température de post-cuisson retenue pour les plaques de résine et de composite est de 130°C suivant des durées précisées sur la figure 2.18. Ce sont des températures maximales pour lesquelles aucune oxydation n'est visible. Au-delà de ces températures, on observe un jaunissement des plaques lié à une thermo-oxydation [29].

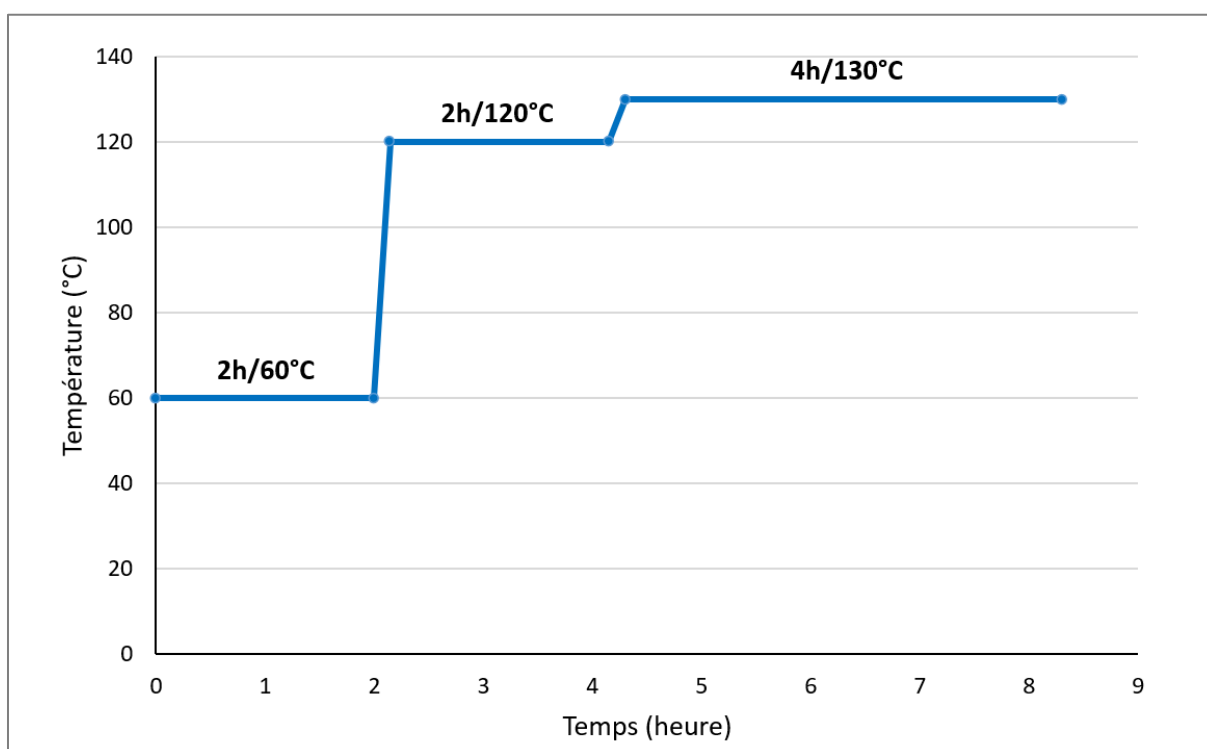


Figure 2.18. Cycle de cuisson des plaques de résine et des composites.

2.2.4.3 Elaboration des plaques de résine et des composites

Le mélange DGEBA-DETA a été agité jusqu'à ce qu'il devienne homogène. Pour élaborer la résine et les plaques composites, le mélange DGEBA-DETA a été déposé respectivement dans des moules vides et des moules contenant les fibres traitées avec les trois ensimages

différents. Tous les échantillons ont subi le même cycle de réticulation dans une étuve : 2 h à 60°C puis 2 h à 120°C et enfin 4 h à 130°C (voir figure 2.19). Toutes les plaques d'échantillons sont faites dans un moule en silicone de dimensions 49 x 27 x 2 mm³.

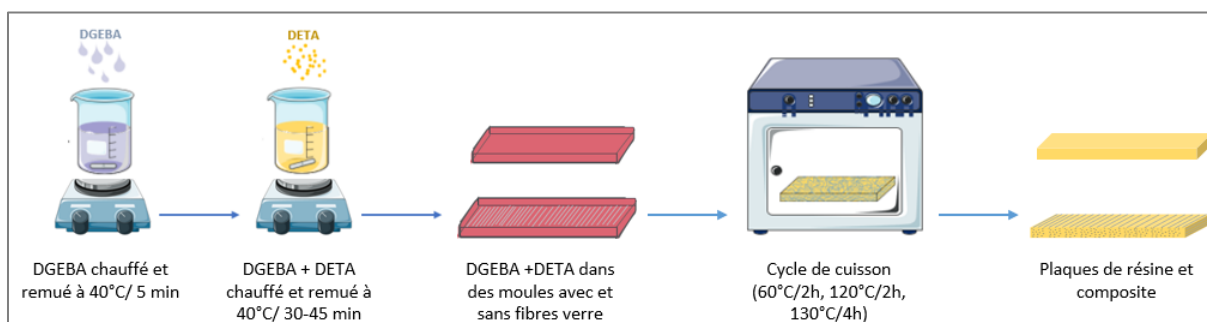


Figure 2.19. Méthode d'élaboration des plaques de résine et de composite.

Pour des études comparatives, le même protocole a été appliqué sur les lames de verre. Le mélange DGEBA-DETA a été directement déposé sur les surfaces traitées avec les trois solutions d'ensimage. Ensuite, une deuxième plaque recouverte par un ruban en téflon est appliquée jusqu'à ce que la résine époxy se répande sur toute la surface. Les échantillons ont été réticulés suivant le même cycle utilisé pour les plaques de composite (60°C/2h ; 120°C/2h et 130°C/4h).

2.2.5 Conditionnement des éprouvettes : Vieillessement hydrothermique

Le vieillissement hydrothermique a été effectué à 70°C afin d'accélérer les phénomènes comme la diffusion des molécules d'eau, sans risque de dépasser la Tg humide des échantillons, et en évitant de dégrader les propriétés de manière trop importante. Les échantillons sont immergés dans des récipients hermétiques remplis d'eau distillée et placés dans une étuve à 70°C. Des prélèvements réguliers ont été effectués à 14 jours, 28 jours et à 42 jours.

2.3 Méthodes de caractérisation

2.3.1 Analyses chimiques par spectroscopie IRTF et RMN

2.3.1.1 Spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée (ATR-IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les liaisons interatomiques. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration caractéristique et permet donc d'accéder à la nature chimique des matériaux analysés [30].

Dans cette étude, les échantillons sont caractérisés par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de marque Nicolet IS50 en mode réflexion totale atténuée (ATR) avec un cristal de diamant. Les spectres sont enregistrés avec 64 balayages et une résolution de 4 cm^{-1} .

2.3.1.2 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN du proton a été utilisée pour l'analyse chimique et structurale de nos matières premières. Les spectres ont été réalisés à 400,13 MHz sur un appareil de type Bruker Avance III, le solvant utilisé était le chloroforme deutéré (CDCl_3).

2.3.2 Observations microscopiques et analyse de surface

2.3.2.1 Microscope électronique à balayage (MEB) couplé avec analyse EDX

Les surfaces de fibres de verre brutes (industrielles) dé-ensimées et ré-ensimées ainsi que les composites élaborés ont été caractérisés par un microscope électronique à balayage (MEB) ZEISS-SUPRA 40 VP/GEMINI COLUMN sous une tension allant de 3 à 15 kV en fonction des échantillons et un diaphragme de $30\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. Avant observation, les fibres de verre sont fixées sur un adhésif en carbone et métallisées par une couche d'or. L'analyse EDX a été réalisée pour les échantillons des fibres ensimées afin de confirmer la présence du dépôt d'ensimage avec des agents silanes et filmogènes.

En ce qui concerne l'observation MEB des composites, des tranches en sens transverse d'environ $10 \times 2\text{ mm}^2$ sont découpées et polies avec des papiers en carbure de silicium de grain 600 et 1200. Puis, elles ont été polies avec des suspensions de diamant de 9, 3 et $1\text{ }\mu\text{m}$, ensuite avec des suspensions d'oxyde d'alumine de 0,3 et $0,04\text{ }\mu\text{m}$ et nettoyées à l'eau. Enfin, les échantillons ont été nettoyés à l'air sec et conservés dans un environnement à l'abri des poussières.

Des microfractographies par microscopie MEB ont également été effectuées après des essais de flexion 3 points en sens longitudinal. Compte tenu de la non-conductivité électrique des échantillons de composite, les surfaces sont préalablement métallisées à l'or avant observation.

2.3.2.2 Microscope à force atomique (AFM)

L'imagerie AFM de la surface des fibres de verre traitées et non traitées est effectuée en utilisant un microscope Multimode 8 (Bruker). Les images obtenues ont permis de distinguer les profils en hauteur et de déterminer la valeur de nano-rugosité de ces surfaces.

Pour la caractérisation nano-mécanique des interphases, le mode PeakForce Quantitative Nano-Mechanics (PF-QNM) a été utilisé. Ce mode réalise des courbes de force à 2 kHz pendant le balayage de la surface avec une force maximale de consigne de l'ordre de 20 nN. L'analyse de chaque courbe de forces permet de calculer le module de la surface, la force d'adhésion, la déformation et la dissipation simultanément à l'imagerie topographique. La force appliquée sur la sonde est calculée par la déflexion et la constante de raideur du cantilever après plusieurs étapes de calibration sur un échantillon de saphir et un échantillon de référence de module connu. Une courbe typique de force pendant un seul cycle en mode PF-QNM est présentée dans la figure 2.20. Dans l'analyse PF-QNM, le module réduit peut être ajusté selon le modèle de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [31,32], où $F(N)$ est la force maximale, $F_{adh}(N)$ est l'adhésion maximale entre la pointe et la surface de l'échantillon. E_r (MPa) le module d'Young, $R(mm)$ est le rayon de courbure de la pointe, $d(mm)$ est le déplacement de la cale piézoélectrique, $d_0(mm)$ est la déformation du cantilever de la sonde, $d - d_0$ est la déformation de l'échantillon. ν_m et ν_i sont le coefficient de Poisson de l'échantillon et de la sonde respectivement ; $E_m(MPa)$ et $E_i(MPa)$ sont respectivement le module élastique de l'échantillon et de la sonde.

$$F = \frac{4}{3} E_r \sqrt{R(d - d_0)^3} + F_{adh} \quad \text{Équation 11}$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_m^2}{E_m} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad \text{Équation 12}$$

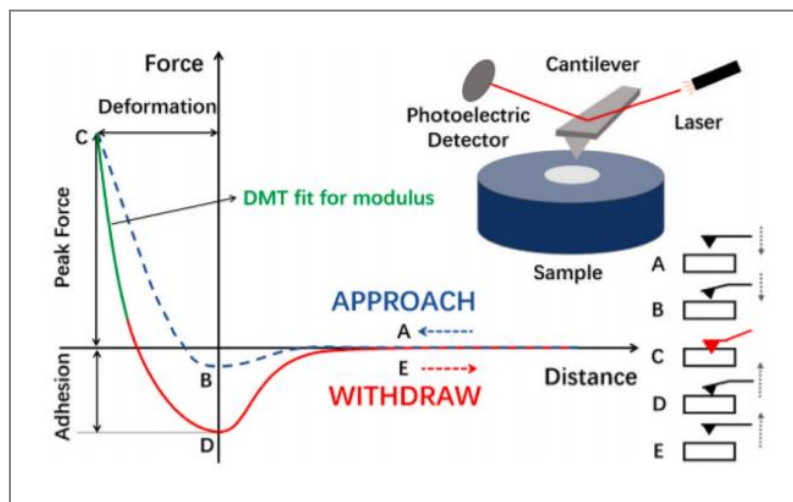


Figure 2.20. Présentation d'une courbe de force typique obtenue par AFM en mode PF-QNM et schéma de principe de la microscopie AFM [31].

Dans cette étude, les mesures ont été effectuées avec une sonde RTESPA-300 (constante de raideur k 40 $N.m^{-1}$) à une résolution de 256×256 pixels. Le coefficient de Poisson de la pointe est de 0,30 et le module d'Young de la pointe étant supposé être infiniment grand par rapport à celui de l'échantillon. Le coefficient de Poisson de l'échantillon est de 0,33. La constante de raideur du cantilever a été précisément déterminée par la méthode SADER [33]. Une fois ces

calibrations effectuées, le rayon de la pointe peut être déterminé en mesurant le module d'un échantillon de référence de module connu et du même ordre de grandeur que celui de l'échantillon mesuré. Dans notre cas, un échantillon de polystyrène de module 2,8 GPa a été choisi.

La préparation des échantillons de composites renforcés de fibres de verre est une étape très importante avant les caractérisations nano-mécaniques AFM. Les sections transversales ont été polies mécaniquement avec des papiers en carbure de silicium de grain 600 et 1200 à une vitesse de rotation de 55,20 Tr.min⁻¹. Ensuite, elles ont été polies avec des suspensions de diamant de 9, 3 et 1 µm, puis avec des suspensions d'oxyde d'alumine de 0,3 et 0,04 µm. Enfin, les échantillons ont été nettoyés à l'eau puis à l'air sec et stockés dans un environnement propre.

2.3.2.3 Spectroscopie photo-électronique (XPS)

Les expériences XPS ont été réalisées en collaboration avec l'Institut de Matériaux de Nantes sur un spectromètre Kratos Nova. Le but est de déterminer les compositions chimiques élémentaires de surface des fibres de verre. L'analyse a été effectuée sur une zone d'environ 300 µm × 700 µm au centre de la zone irradiée, et l'énergie de liaison a été recueillie dans la plage de 0-700 eV. Les spectres des niveaux de noyau N 1s et C 1s ont été acquis avec un pas d'énergie de 0,1 eV et en utilisant un mode d'énergie de passage constant de 20 eV (résolution énergétique de ~ 0,5 eV). La composition chimique de la surface (exprimée en pourcentage atomique) a été déterminée en utilisant les aires de pic intégrées. Aucun nettoyage de surface n'a été effectué avant l'analyse, la contamination atmosphérique carbonée peut être présente sur le matériau. La quantification des photo-pics expérimentaux a été effectuée à l'aide du logiciel CasaXPS.

2.3.3 Caractérisations thermiques

2.3.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Ces expériences ont été réalisées à l'aide d'une ATG couplée à une DSC de type Q600 de TA Instruments. Les rampes comprises entre 25°C à 800°C ont été effectuées à une vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹ sous un flux d'air de 100 mL.min⁻¹. Environ 5 à 10 mg d'échantillon ont été utilisés pour chaque expérience.

2.3.3.2 Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC utilisée est un appareil de type Q100 de TA Instruments. Les échantillons de masse 5-10 mg sont placés dans des creusets standards en aluminium. Les mesures sont réalisées sous atmosphère inerte (flux d'azote) avec un débit de 50 mL.min⁻¹ et une vitesse de balayage de

10°C.min⁻¹ de la température ambiante jusqu'à 200°C. D'autres analyses ont été effectuées en deux rampes : la première pour éliminer l'effet de relaxation sur une gamme de température de 40°C à 200°C à une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10°C.min⁻¹, et la deuxième pour déterminer la température de transition vitreuse suivant la méthode des tangentes.

2.3.4 Caractérisations mécaniques et thermomécaniques à l'échelle macroscopique

2.3.4.1 Flexion 3 points

Les essais mécaniques ont été réalisés sur des plaques de résine et de composite selon la norme NF EN 2746, à l'aide d'une machine INSTRON équipée d'un capteur de force de 100kN (figure 2.21). Les éprouvettes de dimensions 40 x 15 x 2 mm³ (longueur x largeur x épaisseur) ont été découpées avec une scie diamantée perpendiculaire aux fibres des composites. La distance entre les supports est fixée à seize fois l'épaisseur, soit 32 mm, et l'éprouvette a été sollicitée à une vitesse d'essai constante de 1 mm.min⁻¹. Les courbes de charge ou de déplacement et les résultats comme le module d'élasticité, la résistance, la contrainte, l'allongement et la déformation à la rupture ont été enregistrés et analysés à l'aide du logiciel BlueHill. Chaque résultat est une moyenne sur cinq éprouvettes d'essai.

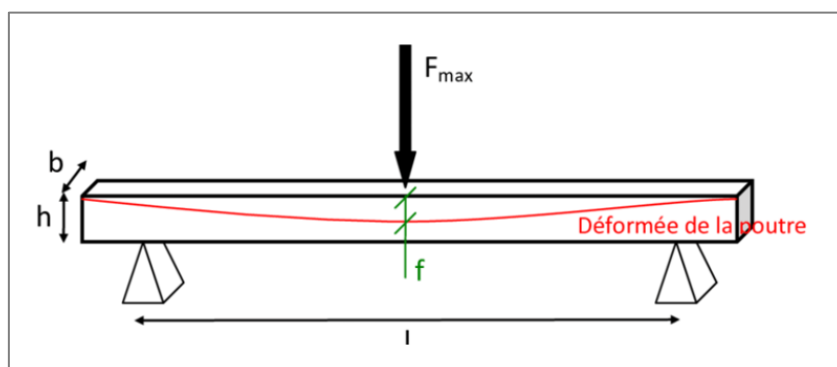


Figure 2.21. Principe du test de flexion 3 points [34].

2.3.4.2 Analyse dynamique mécanique (DMA)

Les propriétés thermomécaniques des plaques de résine et de composites renforcées de fibres de verre traitées ont été étudiées à l'aide de l'analyse mécanique dynamique DMA Q800 (TA Instruments). Des éprouvettes d'environ 40 × 25 × 2 mm³ de dimensions sont découpées perpendiculairement aux fibres (figure 2.22) dans le but de solliciter les zones interfaciales dans les matériaux composites. Le mode de flexion simple poutre encastree (single cantilever) est choisi avec une vitesse de chauffage de 3°C.min⁻¹ allant de la température ambiante jusqu'à 200°C. L'amplitude de la déformation sinusoïdale est de 20 μm et la fréquence est fixée à 1 Hz. Afin de limiter les dispersions, le serrage des mors est effectué avec une clé dynamométrique [35]. La température de la relaxation principale (T_α) est assimilée à la

température de transition vitreuse (T_g), et elle est mesurée au maximum du pic d'amortissement $\tan \delta$ [36].

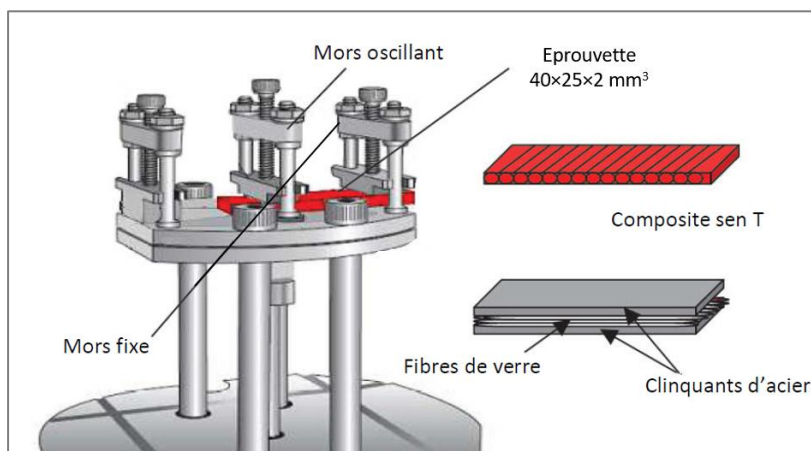


Figure 2.22. Schéma du montage simple poutre encastree pour le DMA [7].

2.3.5 Tests micromécaniques

Deux types d'essais basés sur les méthodes de fragmentation et de pull-out (déchaussement) ont été réalisés pour montrer l'influence de la chimie d'ensimage sur les propriétés mécaniques et la résistance interfaciale entre les fibres et la matrice. Ces essais ont été réalisés avec la machine DMA sur des micro-composites unidirectionnels sous tension longitudinale, ce qui permet de détecter de faibles forces [16,37]. Dans l'objectif d'augmenter la sensibilité et de moyennner les résultats, 5 à 10 fibres de verre ensimées ont été utilisées au lieu d'une seule. Le capteur de force (18N) de DMA est adaptée pour effectuer ces tests micromécaniques.

2.3.5.1 Test de micro-traction sur des films microcomposites.

Ce test est basé sur le test de fragmentation (figure 2.23) [38]. Il consiste en l'incorporation totale de plusieurs fibres dans la matrice (sous forme d'un film libre). L'échantillon subit une contrainte de traction dans la direction parallèle aux fibres. La charge se transfère de la matrice aux fibres par des forces de cisaillement interfacial jusqu'à atteindre la contrainte limite de traction des fibres.

Pour préparer les échantillons de micro-traction sur des films composites, les fibres ensimées ont été alignées sur des lames de verre recouvertes d'un ruban anti-adhésif. Ensuite, le mélange DGEBA-DETA a été versé sur les fibres, et une seconde lame anti-adhésive a été appliquée pour étaler la résine sur toute la surface. Les échantillons ont ensuite été exposés au même cycle de cuisson que celui utilisé pour les plaques de composites, c'est-à-dire 2h à 60°C, 2h à 120°C et 4h à 130°C. Les films durcis avec les fibres incorporées ont été collectés et découpés en forme rectangulaire de 30 mm x 3 mm et d'une épaisseur approximative de 0,25

mm. Les expériences ont été effectuées avec une précharge de 0,1 N et une vitesse d'essai de 0,5 %.min⁻¹.

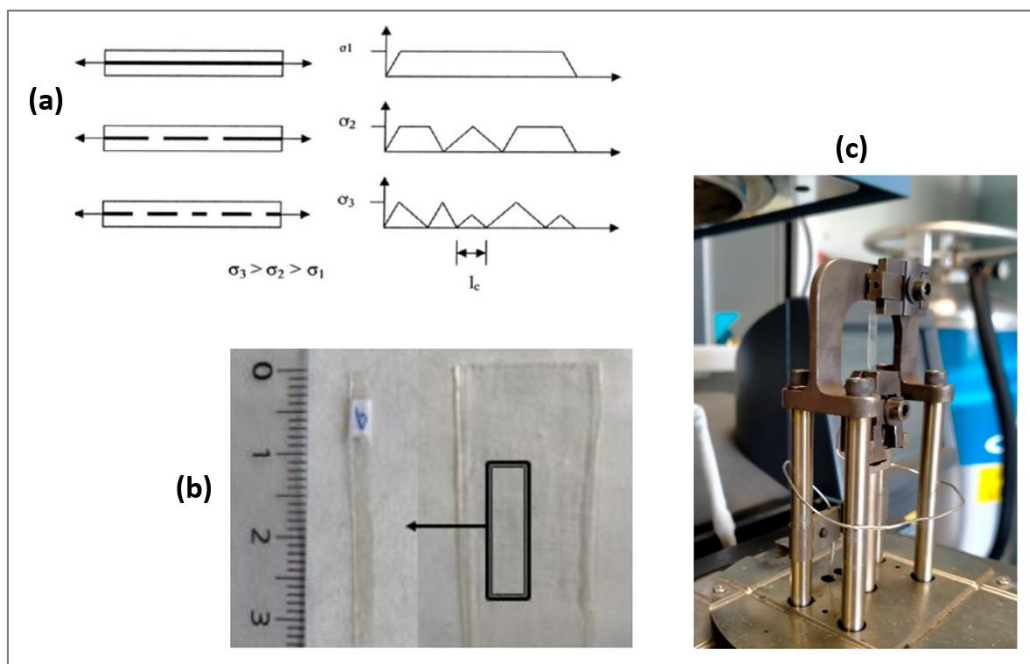


Figure 2.23. (a) Principe de test de fragmentation où la fibre se rompt sur plusieurs endroits. (b et c) Echantillon utilisé pour le test de micro-traction (les fibres de verre ne sont pas visibles).

2.3.5.2 Test de déchaussement des fibres

Ce test est inspiré du test de pull-out. Pour préparer les échantillons pour le test de micro-traction, des fibres ont été fixées sur des supports en verre. Puis, une goutte de solution de résine époxy a été déposée au milieu des fibres. Les échantillons ont ensuite été exposés au même cycle de cuisson que celui utilisé pour les plaques de composites. Les extrémités des fibres ont été collées sur un carton pour mieux maintenir les fibres dans la pince mobile et les protéger de la rupture. Les échantillons des tests de déchaussement ont été manipulés avec soin et au moins 10 échantillons (voir figure 2.24) ont été analysés pour chaque test. La vitesse de traction utilisée est 0,5 %.min⁻¹.

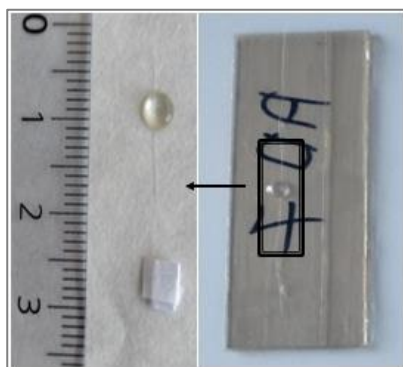


Figure 2.24. Echantillon du test de déchaussement.

2.3.6 Test d'adhérence des revêtements époxy sur les lames de verre

L'adhérence du revêtement époxy sur les substrats en verre traités a été évaluée par un test de quadrillage. L'essai de quadrillage permet ainsi d'estimer la résistance du décollement d'un film de polymère sur un substrat. Il consiste à inciser le film à l'aide d'un outil coupant et de vérifier si les fragments de revêtement se décollent après collage d'un ruban adhésif et arrachage de celui-ci. Les surfaces sont ensuite brossées en diagonale 5 fois à l'aide d'une brosse. L'adhésion est évaluée par la zone où le revêtement s'est détaché de la surface correspondante à l'échelle de 5 niveaux selon la norme ISO 2409 (de la classe 0 à la classe 4 ; 0 étant la meilleure et 4 la plus mauvaise adhésion ; équivalent à la classe 5 B - 1 B de la norme ASTM 3359) [39]. Pour chaque test d'adhésion, au moins trois échantillons ont été réalisés pour la répétabilité. La figure 2.25 illustre les résultats des essais de test d'adhérence et leur classification.

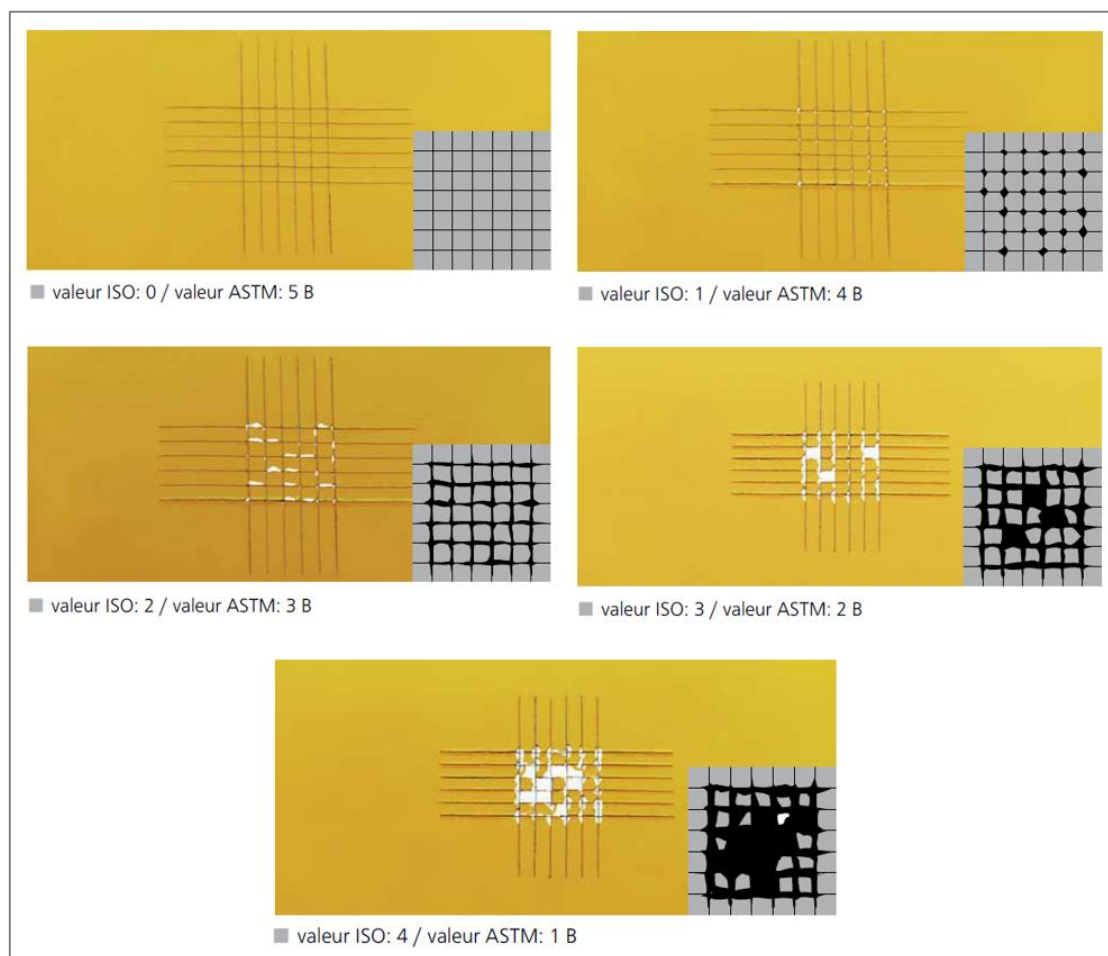


Figure 2.25. Images représentatives du degré de dégradation et valeurs caractéristiques d'adhérence selon les normes ASTM et ISO [39,40].

2.3.7 Suivi gravimétrique

Pour chaque système (résine seule et 3 types de composites), un suivi gravimétrique est effectué depuis l'état initial jusqu'à la saturation sur 4 échantillons de dimensions 49 x 27 x 2 mm³ immergés à 70°C.

Le suivi gravimétrique est effectué à l'aide d'une balance numérique ACCU 124 de Fisher avec une précision de 0,1 mg. Les échantillons sont prélevés et pesés après un séchage rapide en surface avec du papier absorbant. La teneur en eau m_t à l'instant t est évaluée à l'aide de l'équation suivante :

$$m_t(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Équation 13}$$

Où m_0 et m_t sont respectivement la masse initiale et la masse de l'échantillon au temps t.

2.4 Conclusion

Les différentes configurations d'échantillons décrites dans cette partie et les techniques de caractérisation sélectionnées, doivent permettre de comprendre l'influence des silanes et/ou des agents filmogènes, appliqués à la surface fibres de verre sur les propriétés des composites initiaux et sur leur résistance au vieillissement hydrothermique. Ces caractérisations se situent donc à plusieurs échelles (échelles macro, micro et nanométriques) et concernent des propriétés thermiques, physicochimiques et mécaniques.

Références

- [1] Garea S-A, Corbu A-C, Deleanu C, Iovu H. Determination of the epoxide equivalent weight (EEW) of epoxy resins with different chemical structure and functionality using GPC and ¹H-NMR. *Polym Test* 2006;25:107–13.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.09.003>.
- [2] Garcia FG, Soares BG. Determination of the epoxide equivalent weight of epoxy resins based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) by proton nuclear magnetic resonance. *Polym Test* 2003;22:51–6. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00048-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00048-X).
- [3] Barrere C, Dal Maso F. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Rev Inst Fr Pétrole* 1997;52:317–35. <https://doi.org/10.2516/ogst:1997043>.
- [4] Wang Q, Storm BK, Houmøller LP. Study of the isothermal curing of an epoxy prepreg by near-infrared spectroscopy: Isothermal Curing of an Epoxy Prepreg. *J Appl Polym Sci* 2003;87:2295–305. <https://doi.org/10.1002/app.11711>.
- [5] Kortaberria G, Arruti P, Gabilondo N, Mondragon I. Curing of an epoxy resin modified with poly(methylmethacrylate) monitored by simultaneous dielectric/near infrared spectroscopies. *Eur Polym J* 2004;40:129–36.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.09.009>.
- [6] Heman M-B. Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre. Thèse Univ Toulon, 2008.
- [7] Nguyen TH. Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre: approche nanoscopique de l'étude des interphases. Thèse Univ Toulon 2013.
- [8] Makvandi P, Ghaemy M, Mohseni M. Synthesis and characterization of photo-curable bis-quaternary ammonium dimethacrylate with antimicrobial activity for dental restoration materials. *Eur Polym J* 2016;74:81–90.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.011>.
- [9] González MG, Cabanelas JC, Baselga J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. *Infrared Spectrosc - Mater Sci Eng Technol* 2012:261–84.
<https://doi.org/10.5772/36323>.
- [10] Zhuang R-C, Burghardt T, Mäder E. Study on interfacial adhesion strength of single glass fibre/polypropylene model composites by altering the nature of the surface of sized glass fibres. *Compos Sci Technol* 2010;70:1523–9.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.05.009>.
- [11] Öhman M, Persson D. ATR-FTIR Kretschmann spectroscopy for interfacial studies of a hidden aluminum surface coated with a silane film and epoxy I. Characterization by IRRAS and ATR-FTIR. *Surf Interface Anal* 2012;44:133–43.
<https://doi.org/10.1002/sia.3779>.

- [12] Gorowara RL, Kosik WE, McKnight SH, McCullough RL. Molecular characterization of glass fiber surface coatings for thermosetting polymer matrix/glass fiber composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2001;32:323–9. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00112-3](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00112-3).
- [13] Safi S, Zadhoush A, Masoomi M. Effects of chemical surface pretreatment on tensile properties of a single glass fiber and the glass fiber reinforced epoxy composite. *Polym Compos* 2016;37:91–100. <https://doi.org/10.1002/pc.23158>.
- [14] Zhang F, Sautter K, Larsen AM, Findley DA, Davis RC, Samha H, et al. Chemical Vapor Deposition of Three Aminosilanes on Silicon Dioxide: Surface Characterization, Stability, Effects of Silane Concentration, and Cyanine Dye Adsorption. *Langmuir* 2010;26:14648–54. <https://doi.org/10.1021/la102447y>.
- [15] Stewart A, Schlosser B, Douglas EP. Surface Modification of Cured Cement Pastes by Silane Coupling Agents. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5:1218–25. <https://doi.org/10.1021/am301967v>.
- [16] Wang Z, Yang B, Xian G, Tian Z, Weng J, Zhang F, et al. An effective method to improve the interfacial shear strength in GF/CF reinforced epoxy composites characterized by fiber pull-out test. *Compos Commun* 2020;19:168–72. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.03.013>.
- [17] Mallarino S, Chailan J-F, Vernet J-L. Interphase study in cyanate/glass fibre composites using thermomechanical analysis and micro-thermal analysis. *Compos Sci Technol* 2009;69:28–32. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.10.043>.
- [18] Thomason JL, Dwight DW. The use of XPS for characterisation of glass fibre coatings. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1999;30:1401–13. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00042-1](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00042-1).
- [19] Wu HF, Dwight DW, Huff NT. Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass-fiber-reinforced polymer composites. *Compos Sci Technol* 1997;57:975–83. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(97\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(97)00033-X).
- [20] Matisons JG. Silanes and Siloxanes as Coupling Agents to Glass: A Perspective. In: Owen MJ, Dvornic PR, editors. *Silicone Surf. Sci.*, Dordrecht: Springer Netherlands; 2012, p. 281–98. https://doi.org/10.1007/978-94-007-3876-8_10.
- [21] Ishida H, Naviroj S, Koenig JL. The Influence of a Substrate on the Surface Characteristics of Silane Layers. In: Mittal KL, editor. *Physicochem. Asp. Polym. Surf. Vol. 1*, Boston, MA: Springer US; 1983, p. 91–104. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7584-9_6.
- [22] Eckstein Y, Berger EJ. Effect of Silane on Glass/Resin Adhesion Strength. In: Lee L-H, editor. *Adhes. Chem. Dev. Trends*, Boston, MA: Springer US; 1984, p. 139–63. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2435-5_6.
- [23] Grey PJ. Polymerisation and Surface Interaction of a Silane Coupling Agent. In: Allen KW, editor. *Adhes. 12*, Dordrecht: Springer Netherlands; 1988, p. 106–20. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1349-3_7.

- [24] Luo N, Xu R, Yang M, Yuan X, Zhong H, Fan Y. Preparation and characterization of PVDF-glass fiber composite membrane reinforced by interfacial UV-grafting copolymerization. *J Environ Sci China* 2015;38:24–35.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.04.027>.
- [25] Bellenger V, Decelle J, Huet N. Ageing of a carbon epoxy composite for aeronautic applications. *Compos Part B Eng* 2005;36:189–94.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2004.04.016>.
- [26] Bellenger V, Verdu J. Photooxidation of amine crosslinked epoxies II. Influence of structure. *J Appl Polym Sci* 1983;28:2677–88.
<https://doi.org/10.1002/app.1983.070280901>.
- [27] Bellenger V, Verdu J, Morel E. Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures: Part 2 Water absorption and diffusion. *J Mater Sci* 1989;24:63–8.
<https://doi.org/10.1007/BF00660933>.
- [28] Pang KP, Gillham JK. Competition between cure and thermal degradation in a high T_g epoxy system: Effect of time and temperature of isothermal cure on the glass transition temperature. *J Appl Polym Sci* 1990;39:909–33.
<https://doi.org/10.1002/app.1990.070390411>.
- [29] Tonnelier A. Elaboration de réseaux polyuréthanes hybrides réparants et thermoformables. Thèse Univ Sorbone 2018.
- [30] Larkin P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier; 2017.
- [31] Niu Y-F, Yan Y, Yao J-W. Hygrothermal aging mechanism of carbon fiber/epoxy resin composites based on quantitative characterization of interface structure. *Polym Test* 2021;94:107019. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.107019>.
- [32] Qi Y, Jiang D, Ju S, Zhang J, Cui X. Determining the interphase thickness and properties in carbon fiber reinforced fast and conventional curing epoxy matrix composites using peak force atomic force microscopy. *Compos Sci Technol* 2019;184:107877. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107877>.
- [33] Sader JE, Sanelli JA, Adamson BD, Monty JP, Wei X, Crawford SA, et al. Spring constant calibration of atomic force microscope cantilevers of arbitrary shape. *Rev Sci Instrum* 2012;83:103705. <https://doi.org/10.1063/1.4757398>.
- [34] Candelier K. Caractérisation des transformations physico-chimiques intervenant lors de la thermodégradation du bois. Influence de l'intensité de traitement, de l'essence et de l'atmosphère. Thèse Univ de Lorraine, 2013.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1083.0889>.
- [35] Keusch S, Queck H, Gliesche K. Influence of glass fibre/epoxy resin interface on static mechanical properties of unidirectional composites and on fatigue performance of cross ply composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1998;29:701–5.
[https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00106-1](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00106-1).

- [36] Wang Z, Xian G, Zhao X-L. Effects of hydrothermal aging on carbon fibre/epoxy composites with different interfacial bonding strength. *Constr Build Mater* 2018;161:634–48. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.171>.
- [37] Tanaka K, Minoshima K, Grela W, Komai K. Characterization of the aramid/epoxy interfacial properties by means of pull-out test and influence of water absorption. *Compos Sci Technol* 2002;62:2169–77. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00147-1](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00147-1).
- [38] Piggott MR. Why interface testing by single-fibre methods can be misleading. *Compos Sci Technol* 1997;57:965–74. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(97\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(97)00036-5).
- [39] D01 Committee. Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. ASTM International; 2010. <https://doi.org/10.1520/D3359-09>.
- [40] ISO 2409:2013 (fr). Peintures et vernis - Essai de quadrillage.

Chapitre 3 : DEPOT ET CARACTERISATION DE L'ENSIMAGE A LA SURFACE DES SUBSTRATS ET DES FIBRES DE VERRE

3.1 Introduction

Les propriétés des composites dépendent fortement de celles des interfaces et interphases formées entre le renfort et la matrice. Dans les composites renforcés par des fibres de verre, la modification et le contrôle de la surface de verre via le dépôt d'ensimages sont notamment étudiés [1–3]. De nombreuses études [4–7] ont été publiées dans ce domaine avec des conclusions divergentes quant aux propriétés de l'interface/interphase et aux conséquences sur les propriétés finales du composite. Les propriétés de surface des fibres sont difficiles à étudier en raison de la complexité des ensimages (nature et concentration des constituants), et de nombreux facteurs extérieurs qui influent sur ces derniers, tels que la température, le pH, le temps de séchage, l'hygrométrie au moment de l'application, etc.

Ce chapitre sera donc consacré à la caractérisation des surfaces de verre par des ensimages modèles. Il s'agit d'un ensimage réactif et d'un ensimage non réactif (c'est-à-dire avec un agent filmogène ne réagissant ni avec l'agent silane ni avec la matrice lors de leur utilisation dans les matériaux composites). Les différents dépôts d'ensimage sur les surfaces de verre seront analysés à l'aide de techniques de caractérisation chimique et physique avant de mesurer l'adhérence entre la fibre et la matrice selon les configurations. Au préalable, une étude sur des substrats de verre (sous forme de lames) a été menée afin de vérifier les fonctionnalités des ensimages modèles utilisés dans ce travail. Enfin, des fibres de verre traitées par des ensimages modèles ont été utilisées pour élaborer les plaques de composites.

3.2 Résultats et discussion

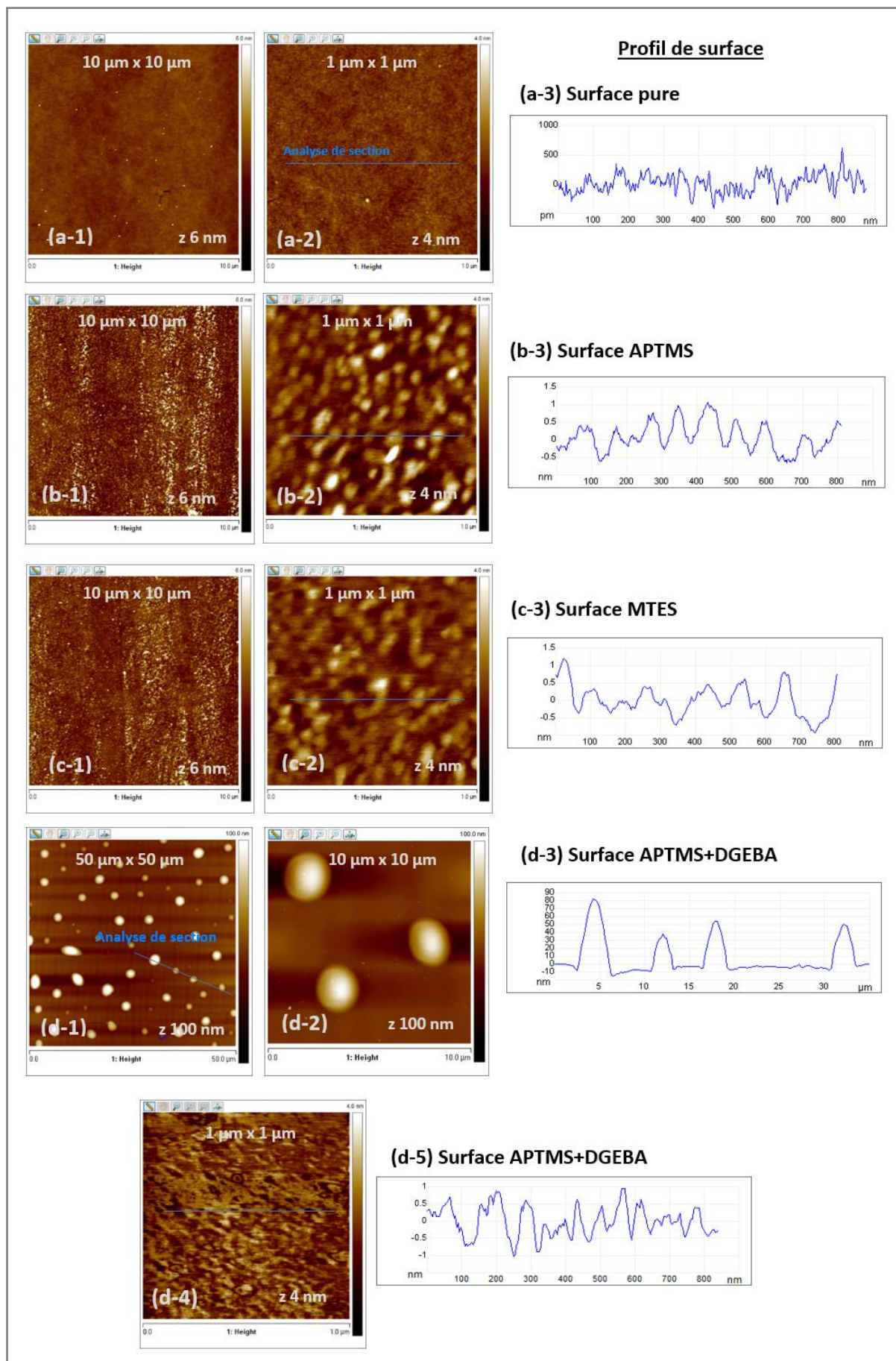
3.2.1 Caractérisation des lames de verre traitées et mesures d'adhérence

L'étude du système revêtement époxy sur substrats de verre vise à transposer la caractérisation de l'interface résine/fibre de verre à celle des propriétés interfaciales entre un substrat plat en verre et la résine époxy. Des substrats modèles sont élaborés en utilisant un traitement similaire à celui de l'ensimage de fibres de verre (agent de couplage, agent filmogène). Les caractéristiques de la surface sont étudiées par la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie de photo-électrons (XPS) et la mouillabilité. Enfin, des mesures d'adhérence revêtement/substrats traités sont effectuées afin d'évaluer l'influence des traitements modèles sur les propriétés d'adhérence entre le revêtement époxy et la surface de verre à l'échelle macroscopique.

3.2.1.1 Morphologie et répartition du dépôt de l'ensimage

Afin de caractériser la morphologie des surfaces traitées par les silanes et les agents filmogènes, les surfaces des substrats de verre ont été caractérisées par AFM. La figure 3.1 montre des images topographiques des substrats de verre à différentes échelles. La surface nettoyée (images a-1) est très lisse et propre. Les surfaces d'APTMS et de MTES (images b-1 et c-1) semblent lisses, mais à l'échelle de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, des domaines de taille nanométrique sont observés (rugosité de surface de l'ordre du nanomètre). Comme le montrent ces images à l'échelle $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ et l'analyse de la section (b-3 et c-3), les silanes sont donc bien présents sur les surfaces. Le silane APTMS devrait donc pouvoir jouer son rôle d'agent de couplage avec la matrice époxy du revêtement. Ce résultat a été observé par Zhuang et Al. [8], où dans leur étude, la surface APS (Amino Propyl Siloxane) présentait une surface assez lisse avec une rugosité de taille nanométrique (soit 0,8 nm) et des îlots de polysiloxane issue de l'agent silane γ -APS.

L'image (3.1d-1) montre la topographie de la surface APTMS+DGEBA. Des microgouttelettes de diamètre d'environ $3\ \mu\text{m}$ sont présentes et distribuées sur toute la surface et distantes d'environ $10\ \mu\text{m}$. La hauteur des microgouttelettes varie de 30 à 150 nm et la rugosité moyenne de la surface est de $11 \pm 2\ \text{nm}$. L'analyse AFM entre les microgouttelettes montre également la présence d'un dépôt à la surface (image 3.1.d-4). Un dépôt de DGEBA a donc bien été appliqué au-dessus de la couche de silane. Dans le cas du substrat MTES+BGEA, l'analyse AFM montre un film discontinu (présence de creux) à la surface (images 3.1.e-1 et e-2). Compte tenu du profil et des analyses en effectuant une rayure à la surface de lame (image 3.1.e-4 et e-5), on estime l'épaisseur du film comprise entre 50 et 100 nm. La rugosité moyenne de la surface est de $15 \pm 5\ \text{nm}$. Le taux de recouvrement est donc maximal pour ce traitement.



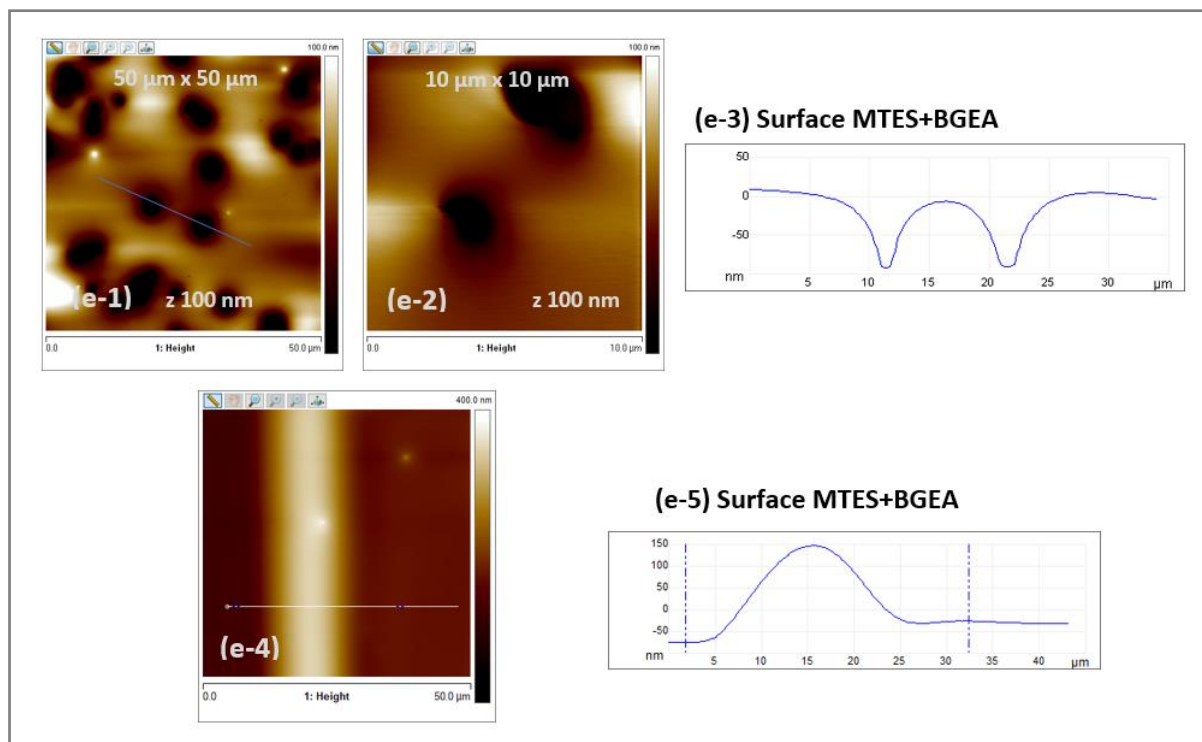


Figure 3.1. Images topographiques AFM réalisées à différentes échelles et profils de surface. (a-1, a-2) substrat en verre nettoyé, (b-1, b-2) surface APTMS, (c-1, c-2) surface MTES, (d-1, d-2) surface APTMS+DGEBA et (e-1, e-2, e-4) surface MTES+BGEA. (a-3, b-3, c-3, d-3, d-5, e-3, e-5) sont les profils de surface obtenus à partir des analyses de section sur les images AFM.

La rugosité des deux surfaces comprenant des agents filmogènes est également beaucoup plus élevée que celle de la surface pure et greffée par des silanes (Tableau 3-1).

Substrat de verre	Rugosité Rq (nm)
Surface nettoyée	< 1 nm
Surface APTMS (silane)	< 1 nm
Surface MTES (silane)	< 1 nm
Surface APTMS+DGEBA	11 ± 2
Surface MTES+BGEA	15 ± 5

Tableau 3-1. Rugosités Rq des surfaces calculées à partir des analyses AFM. Les mesures des rugosités ont été obtenues à partir des images 10 μm pour la surface nettoyée et greffée silanes, et à partir des images 50 μm pour les surfaces traitées avec des agents filmogènes.

3.2.1.2 Caractérisation chimique des substrats de verre traités

Afin de mettre en évidence le greffage chimique des silanes et le dépôt des agents filmogènes sur les substrats de verre, des mesures XPS ont été effectuées sur les différents échantillons dans la gamme de 0-700 eV. La figure 3.2 et le tableau 3-2 montrent respectivement les spectres et les compositions chimiques élémentaires des différents substrats.

Les analyses XPS révèlent la présence de C, O, Si, N ainsi que d'autres éléments chimiques sur les surfaces. L'augmentation de l'intensité du pic de C (à environ 284 eV) pour les substrats traités, par rapport à celui non traité, confirme le dépôt des composés organiques. Les pics non attribués dans les spectres XPS correspondent à d'autres transitions pour les éléments chimiques détectés. Par exemple, le pic à 154 eV correspond à Si(2s) et celui à 25 eV à O(2s). L'analyse quantitative a été effectuée en utilisant d'autres transitions pour ces éléments (Si(2p) et O(1s)) en raison de leur signal plus ou moins fort par rapport aux autres transitions.

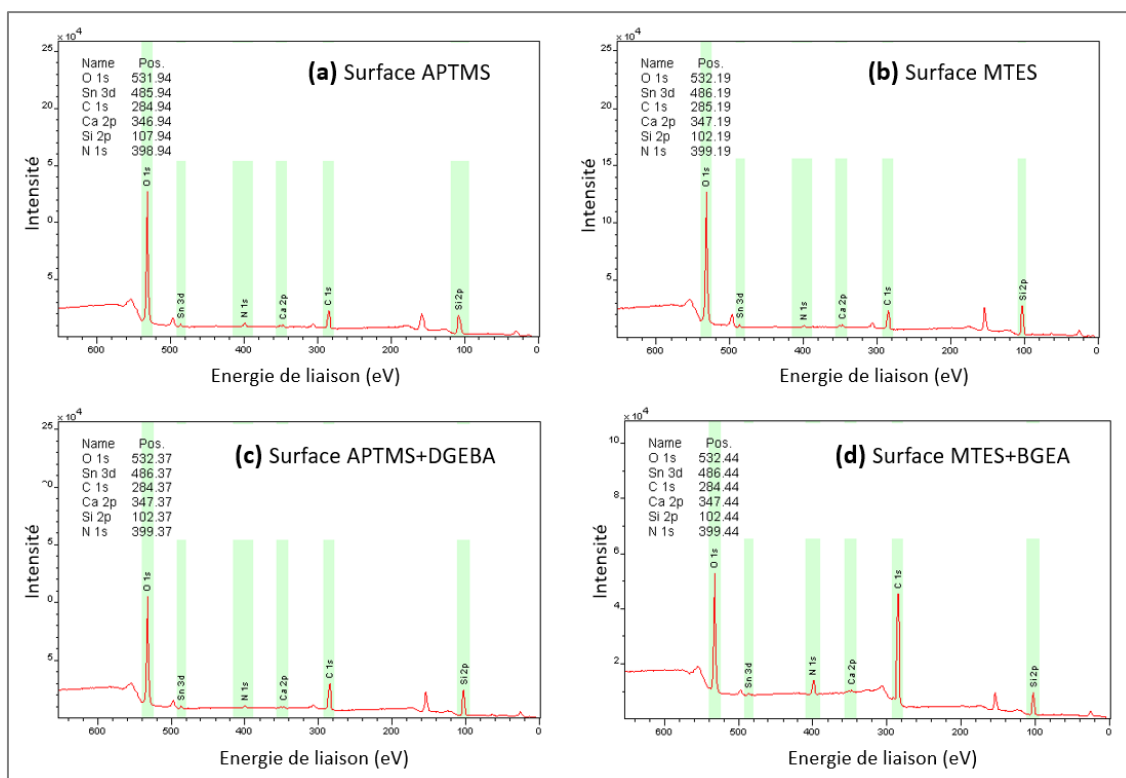


Figure 3.2. Spectres XPS des différentes surfaces : (a) surface APTMS, (b) surface MTES, (c) APTMS+DGEBA, (d) MTES+BGEA (énergie de liaison dans la gamme 0-700 eV).

Composition des éléments (%)	C	O	N	Si	Ca	Sn
Surface nettoyée	*	68,6	0	30,5	0,8	0,1
Surface APTMS	22,1	52,2	2,3	22,8	0,5	0,1
Surface MTES	22,2	53,8	0,5	22,6	0,8	0,1
Surface APTMS+DGEBA	32,1	44,9	1,7	20,7	0,5	0,1
Surface MTES+BGEA	63,4	23,7	4,3	8,3	0,3	0

Tableau 3-2. Pourcentages des éléments chimiques détectés par analyse XPS pour les différentes surfaces. * Présence d'une contamination atmosphérique.

L'analyse XPS des surfaces greffées par des silanes (APTMS et MTES) montre que la quantité de carbone est de $\sim 22\%$, alors que celle de silicium a légèrement diminué (de $30,5\%$ à $22,8\%$ et $22,6\%$). Notons que le carbone détecté sur la lame nettoyée provient de la contamination atmosphérique lors de la manipulation. Cette tendance a été constatée par d'autres auteurs qui ont étudié les dépôts de silane [9,10]. Ce résultat suggère donc que les silanes se sont greffés aux substrats de verre. L'analyse AFM a montré des nano-domaines pouvant expliquer la présence de silicium malgré le dépôt qui, par ailleurs, doit être de faible épaisseur. Sur la surface greffée avec de l'APTMS, la présence de l'azote N ($2,3\%$) due aux groupements amines confirme la présence de ce silane à la surface. Les traces d'azote détectées sur la surface traitée avec du MTES ($0,5\%$) sont sans doute dues à des contaminations.

Lorsque les agents filmogènes sont ajoutés, la quantité de carbone augmente fortement, jusqu'à plus de 32% et 63% pour les surfaces APTMS+DGEBA et MTES+BGEA respectivement. Ceci confirme bien le recouvrement par les agents filmogènes. Dans le cas du système MTES+BGEA, la morphologie observée par microscopie AFM, ainsi que le nombre plus important d'atomes de carbone dans le motif par rapport à la DGEBA, explique la plus forte proportion de carbone mesurée. Simultanément, les proportions de silicium et de calcium diminuent, et ce d'autant plus pour le système avec l'agent filmogène BGEA ce qui s'explique par un meilleur recouvrement de la surface. Du fait de la discontinuité du film pour le système APTMS+DGEBA, une certaine quantité d'azote provenant du silane APTMS reste détectable ($1,7\%$).

Les résultats XPS valident donc le greffage des silanes à la surface du verre d'une part, et le dépôt des agents filmogènes sur ces surfaces d'autre part. Ces résultats sont complémentaires aux analyses précédentes et cohérents avec les résultats obtenus par AFM.

3.2.1.3 Mouillabilité de la surface des substrats de verre

Pour compléter la caractérisation des surfaces des substrats de verre, des mesures d'angle de contact des surfaces traitées ont été effectuées avec trois liquides différents afin d'obtenir les composantes polaires, dispersives et l'énergie totale de ces surfaces. Les données obtenues sont présentées dans le tableau 3-3.

L'angle de contact avec l'eau de la surface greffée APTMS ($56^{\circ} \pm 1^{\circ}$) est supérieur à celui de la surface nettoyée ($43^{\circ} \pm 2^{\circ}$). Le groupe amine de l'APTMS peut en effet se lier à la surface par liaisons hydrogènes, ce qui rend la surface plus hydrophobe. Ce résultat est compatible avec les valeurs de la littérature [11,12]. Bien que l'agent silane MTES présente un groupe méthyl hydrophobe, le caractère hydrophobe de la surface MTES augmente légèrement par rapport à la surface non traitée. Ce résultat pourrait être dû aux groupes hydroxyles résiduels (non condensés) du MTES et/ou à la présence de zones de surface non greffées [13,14].

Angle de contact	θ° (eau)	θ° (α -bromonaphtalène)	θ° (diiodométhane)
Surface nettoyée	43 ± 2	31 ± 2	40 ± 2
Surface APTMS	56 ± 1	16 ± 1	33 ± 1
Surface MTES	49 ± 1	30 ± 1	47 ± 1
APTMS+DGEBA (agent filmogène)	66 ± 1	16 ± 3	33 ± 1
MTES+BGEA (agent filmogène)	21 ± 3	19 ± 3	23 ± 2

Tableau 3-3. Valeurs de l'angle de contact des surfaces de verre avec des liquides polaires et dispersifs.

Les propriétés de surface sont remarquablement modifiées lorsque les agents filmogènes ont été déposés sur les substrats traités silanes. En effet, la surface APTMS+DGEBA est plus hydrophobe que celle du silane correspondant (augmentation de 10°). En revanche, l'agent filmogène BGEA est plus polaire grâce à la présence de deux groupes hydroxyles (suite à l'ouverture des cycles oxiranes), et fait diminuer fortement l'angle de contact de la surface (de 49° sur la surface greffée de silane MTES, à 21° sur celle de silane et agent filmogène BGEA).

La figure 3.3 montre les composantes dispersives, polaires et l'énergie libre de surface des différents substrats traités. Par comparaison entre la surface nettoyée et les surfaces greffées silanes, on constate que la composante polaire diminue de 29 à 15 mN/m dans le cas de la surface APTMS et à 23 mN/m dans le cas de MTES. Ce résultat est expliqué par la réduction du nombre de groupes hydroxyles de la surface de verre nettoyée en raison de la

fonctionnalisation par des silanes. Dans le cas des surfaces traitées avec des silanes et agents filmogènes, cette composante diminue un peu dans le cas de DGEBA, mais augmente jusqu'à 37 mN/m pour le BGEA du fait de la présence des fonctions –OH.

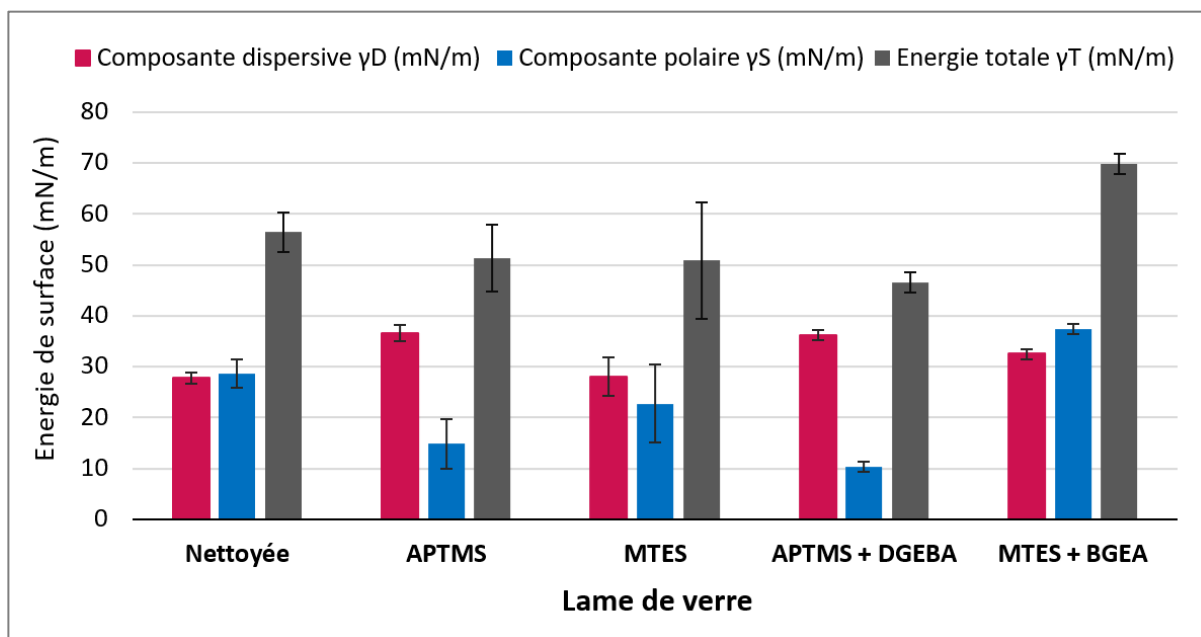


Figure 3.3. Énergie libre de surface et ses composantes dispersives et polaires (γ_D : composante dispersive ; γ_S : composante polaire ; γ_T : énergie totale) des différents substrats.

En termes d'énergie libre totale, la différence entre la surface nettoyée et les surfaces greffées silanes est négligeable. Cependant, l'énergie de surface APTMS+DGEBA est diminuée par rapport à la surface nettoyée (environ 10 %). En ce qui concerne la surface MTES+BGEA, l'énergie libre de surface a fortement augmenté (70 mN/m) en raison de la présence de groupes hydroxyles de l'agent filmogène BGEA.

Ces résultats sont complémentaires aux analyses précédentes obtenus par spectroscopie XPS et microscopie AFM. La nature des agents silanes et filmogènes a bien modifié les propriétés de la surface du verre. La surface MTES+BGEA présente une énergie libre de surface élevée en raison des groupes hydroxyles.

Les différents substrats de verre traités ont ensuite été recouverts d'un revêtement époxy afin de simuler l'interface entre une fibre de verre et la résine dans le composite en fonction des différentes configurations.

3.2.1.4 Évaluation de l'adhérence revêtement époxy-surfaces de verre traitées

Afin de caractériser l'influence de la nature du traitement de surface du verre sur l'adhérence avec la résine, des tests de quadrillage ont été effectués sur les différentes configurations

(figure 3.4). Le revêtement époxy appliqué sur les lames de verre greffées APTMS a logiquement une meilleure adhérence que celui appliqué sur la surface nettoyée (classe 1 par rapport à la classe 2). Le silane avec des groupes amines peut réagir avec la résine en ouvrant le cycle oxirane. Le revêtement appliqué sur la surface traitée avec du MTES (figure 3.4.c) présente une adhérence plus faible (classe 3) par rapport à la surface nettoyée, confirmant que le MTES est un silane non réactif (figure 3.4.e) vis-à-vis de la résine.

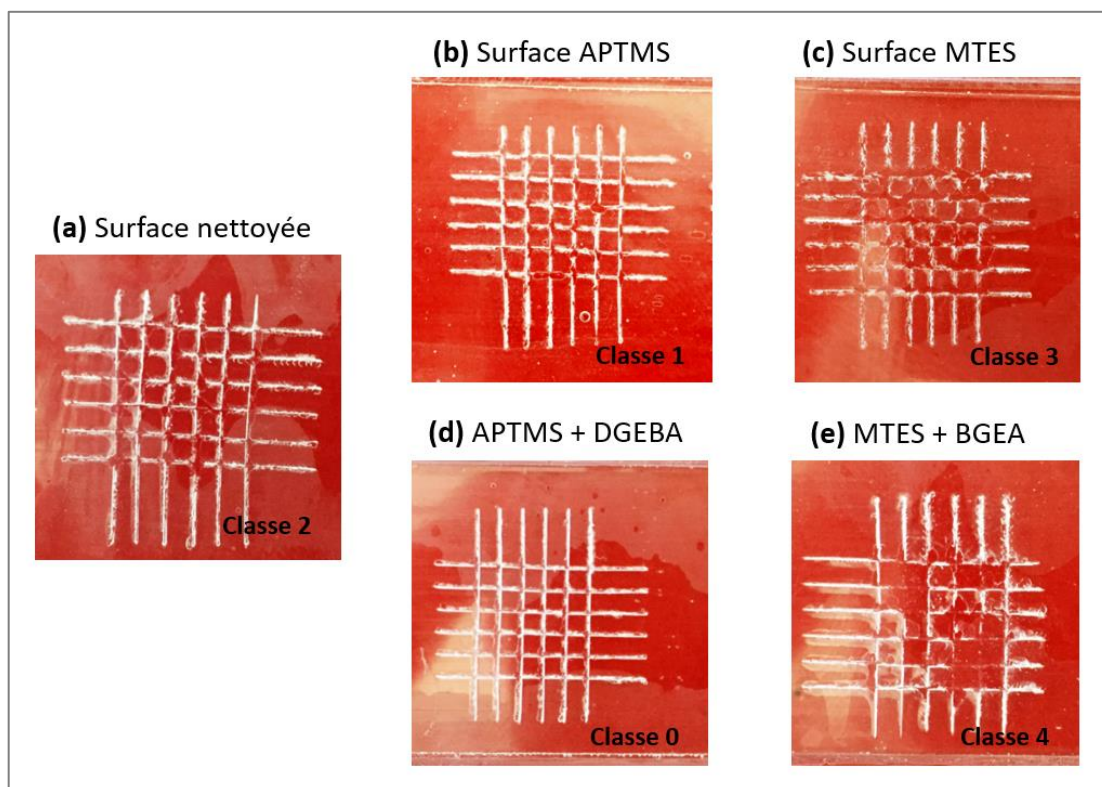


Figure 3.4. Résultats des tests d'adhérence du revêtement époxy sur les différentes surfaces de verre selon la norme ISO 2409 : (a) surface non traitée, (b) surface APTMS, (c) surface MTES, (d) APTMS+DGEBA (agent filmogène), (e) MTES+BGEA (agent filmogène).

L'agent filmogène DGEBA, qui est compatible chimiquement avec l'APTMS et le revêtement époxy, améliore clairement l'adhérence mesurée par le test de quadrillage (classe 0, figure 3.4.d). A l'inverse, comme cela était attendu, la surface de MTES+BGEA présente la plus faible adhérence (classe 4, figure 3.4.e). L'agent filmogène BGEA dont la réactivité des amines a été neutralisée, forme une couche supplémentaire non adhérente à la surface du verre traitée par MTES et la résine. Malgré son énergie de surface élevée par rapport aux autres substrats, l'adhérence avec la résine est faible ce qui montre que, les groupes hydroxyles du BGEA n'ont pas contribué à l'adhésion résine-surface et l'agent filmogène synthétisé. D'autre part, ces résultats confirment que le groupe fonctionnel NH_2 du DGEBA joue un rôle déterminant sur l'adhérence entre la résine et le verre.

La morphologie du dépôt formé par l'agent filmogène peut également influencer les performances d'adhésion. Dans cette étude, il n'a pas été possible d'obtenir la même morphologie de surface pour les deux agents filmogènes DGEBA et BGEA sur les plaques de verre.

3.2.2 Caractérisation de l'ensimage des fibres de verre

3.2.2.1 Caractérisation de l'ensimage par analyse thermogravimétrique

Dans le but de déterminer la proportion d'ensimage déposée à la surface des fibres, ces dernières ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG). Les mesures sont réalisées sous air depuis la température ambiante jusqu'à 600°C à 10°C.min⁻¹. Les thermogrammes obtenus sont présentés dans la figure 3.5.

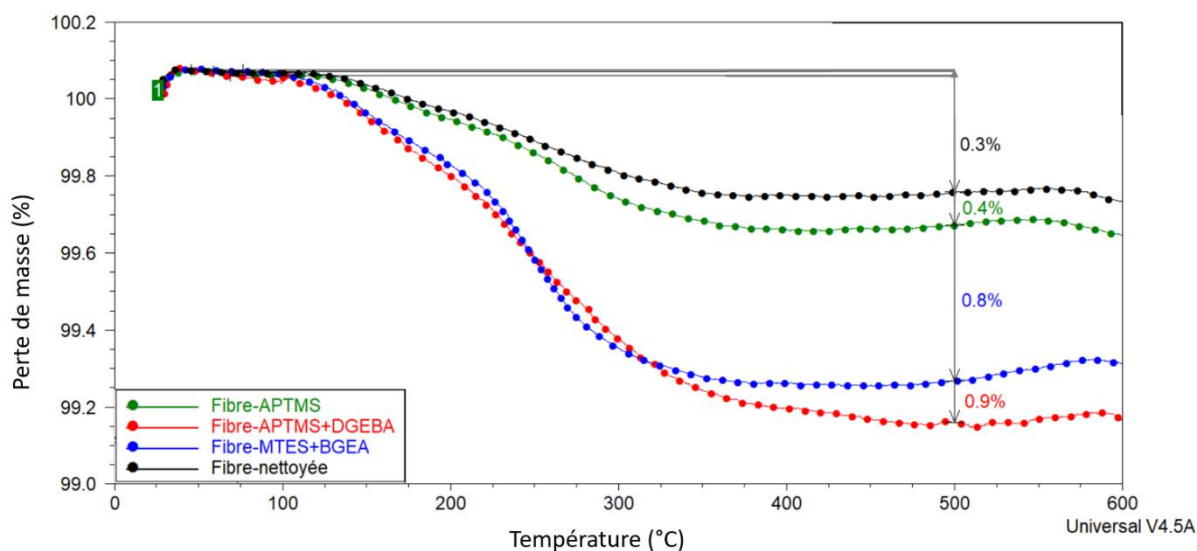


Figure 3.5. Analyse thermogravimétrique des fibres de verre ensimées (vitesse de chauffe 10°C.min⁻¹, sous air à 100 mL.min⁻¹).

La figure 3.5 montre une perte de masse de 0,3 % pour les fibres nettoyées. Les 0,3 % mesurés peuvent correspondre à des pollutions de surface ou à des résidus de l'ensimage initial. Ceci montre donc la sensibilité de la mesure par ATG. Les fibres étant relativement hydrophiles, elles ont été conservées à l'abri des poussières et de l'humidité dans un dessiccateur. Quant à l'analyse des fibres ensimées (par APTMS, MTES+BGEA et APTMS+DGEBA), la perte en masse est respectivement de 0,4 %, 0,8 % et 0,9 %, ce qui correspondrait donc à un taux d'ensimage de 0,1 % pour l'APTMS, 0,5 % pour le MTES+BGEA et 0,6 % pour l'APTMS+DGEBA déposé sur les fibres de verre. L'analyse ATG a permis de mettre en évidence l'ensimage et d'estimer le taux des matières organiques sur les fibres de verre préparées.

Pour compléter la caractérisation de l'ensimage, la morphologie des différentes fibres de verre a été observée.

3.2.2.2 Morphologie et répartition du dépôt de l'ensimage

La morphologie de la surface des fibres de verre nettoyées et des fibres ensimées a été observée par microscopie électronique à balayage (figure 3.6). La surface des fibres nettoyées est plus propre que celle des fibres initiales avec un ensimage industriel (figure 3.6.a et 3.6.b). Cette observation montre l'efficacité de l'étape de nettoyage. Les images des fibres traitées par les silanes et les agents filmogènes montrent la présence de dépôts à la surface (figures 3.6.c, 3.6.d, 3.6.e et 3.6.f).

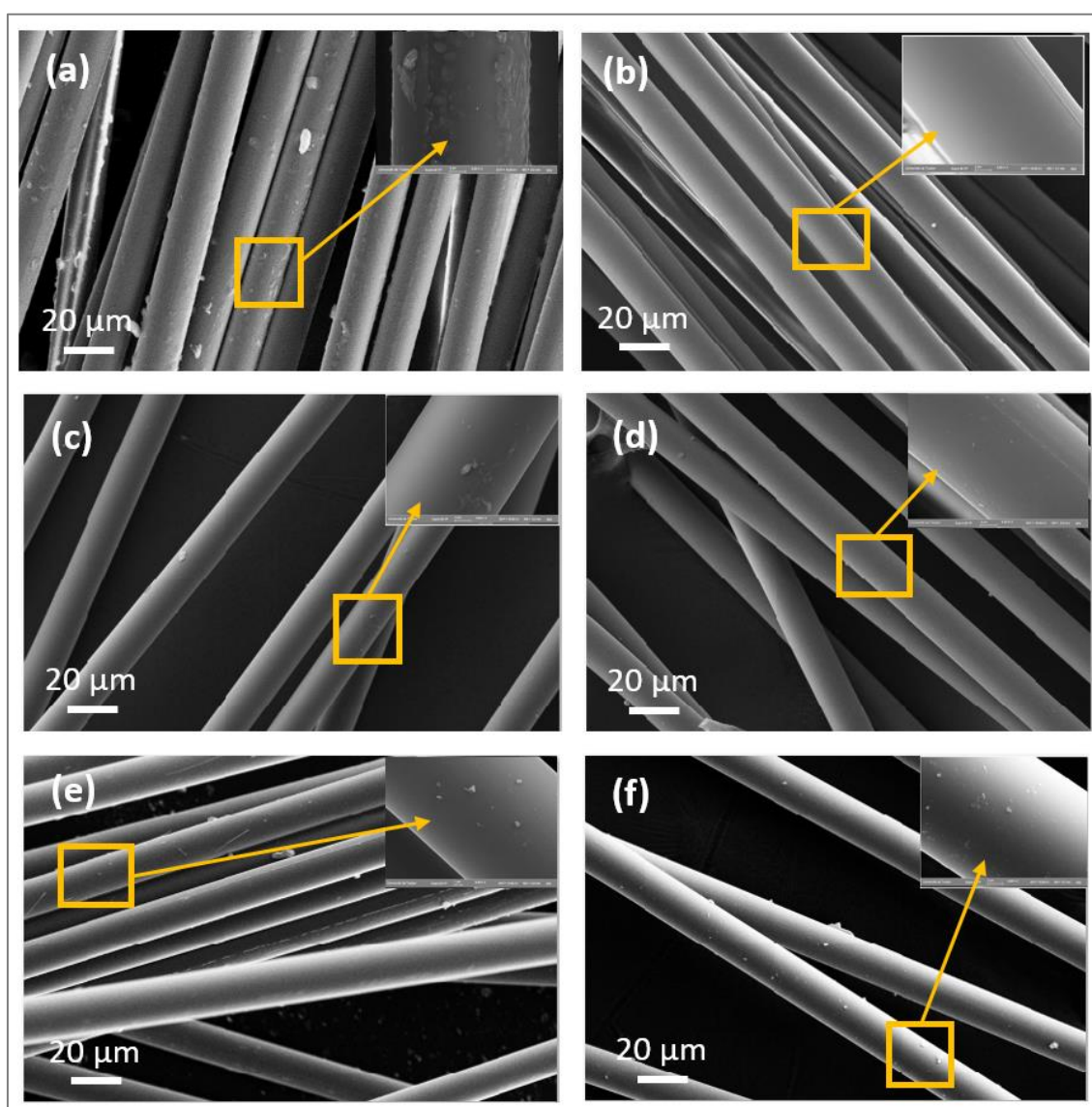


Figure 3.6. Images MEB des fibres de verre obtenues à deux grossissements différents : (a) fibres de verre brutes, (b) fibres de verre nettoyées, (c) fibres APTMS, (d) fibres MTES, (e) fibres APTMS+DGEBA et (f) fibres MTES+BGEA.

La figure 3.7 montre des images topographiques ($8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$) des fibres de verre obtenues par microscopie AFM. La surface des fibres de verre nettoyées est relativement lisse, comme l'ont montré les images MEB (figure 3.6.b), même si des dépôts sont visibles à cette échelle. Il s'agit probablement de contaminants adsorbés car l'étape de nettoyage de la surface rend la fibre électrostatique et plus hydrophile [4].

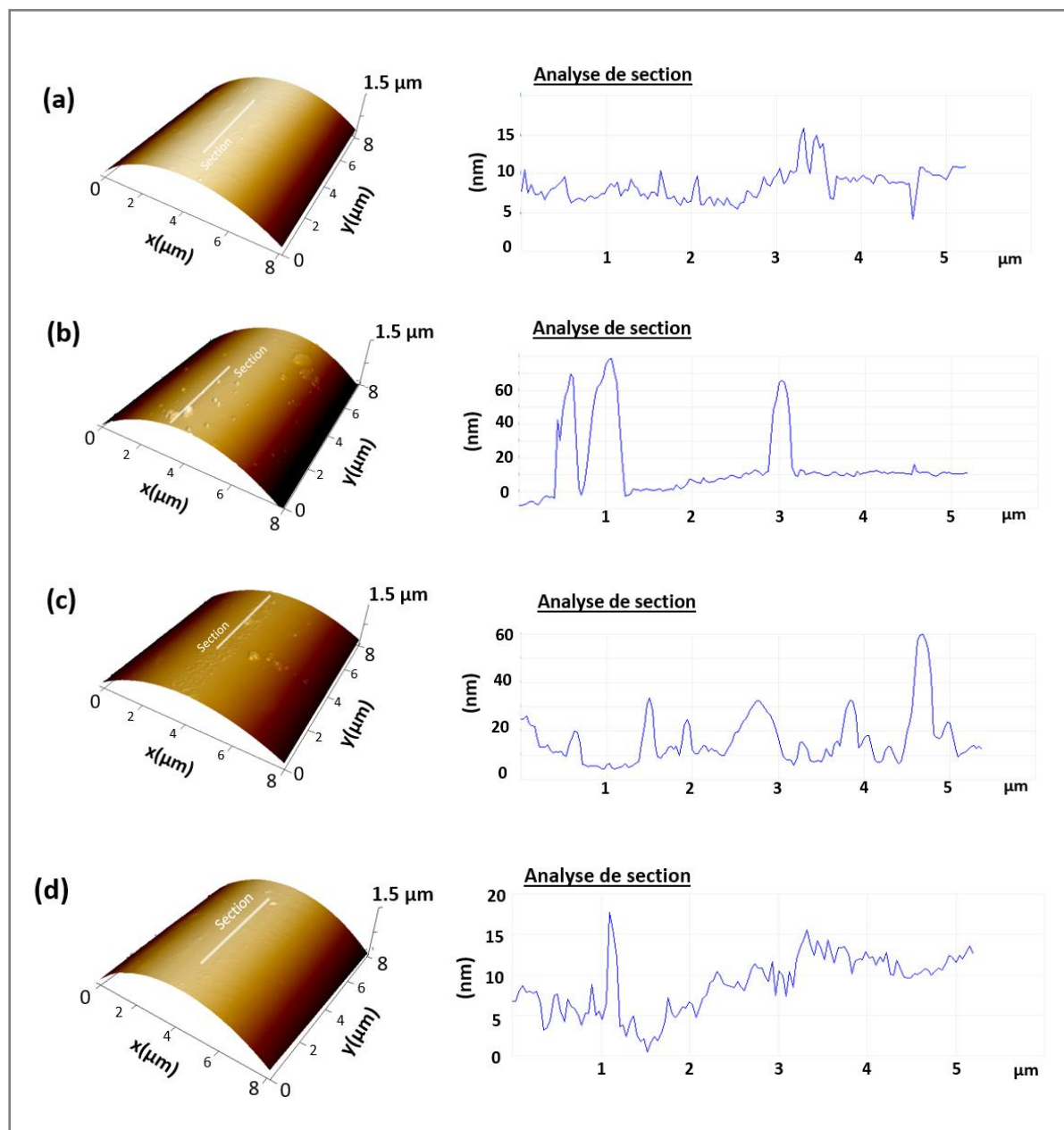


Figure 3.7. Images topographiques AFM en 3D ($8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$), et analyses des sections de surface des fibres de verre : (a) surface nettoyée, (b) APTMS+DGEBA, (c) MTES+BGEA, (d) APTMS.

Après le dépôt d'ensimage, un changement de morphologie de la surface est observé pour les fibres ensimées (fibre APTMS+DGEBA et fibre MTES+BGEA). L'aspect de surface est similaire

pour les deux types d'ensimage (figure 3.7.b et figure 3.7.c). L'analyse AFM des fibres traitées par les agents silanes et agents filmogènes montre un dépôt d'ensimage hétérogène ce qui est cohérent avec les observations obtenues par observation MEB. La taille des particules organiques déposées, estimée à partir de l'analyse des sections, varie de 200 à 500 nm avec une hauteur allant jusqu'à 80 nm. Compte tenu du dépôt du silane APTMS (figure 3.7.d) il est difficile d'observer une différence entre cette surface et celle de la surface de fibre de verre nettoyée. Ces résultats sont également compatibles avec ceux observés par plusieurs études AFM [8,15,16].

3.2.2.3 Caractérisation chimique de surface des fibres de verre

Comme pour les plaques de verre, des mesures XPS ont été effectuées sur les différents échantillons afin de valider le greffage des silanes et le dépôt des agents filmogènes sur les fibres de verre. La Figure 3.8 montre les spectres XPS des surfaces des fibres de verre avant et après traitement avec APTMS+DGEBA et MTES+BGEEA. Dans la gamme de 0 à 650 eV, les éléments C, O, Si, N et Ca peuvent être détectés, et leurs proportions respectives varient après le dépôt de l'ensimage. Les pics non attribués dans les spectres XPS correspondent à des transitions secondaires pour les éléments chimiques détectés. Les compositions moyennes des surfaces en C, N, O, Ca et Si (en %) des différents échantillons sont listés dans le tableau 3-4.

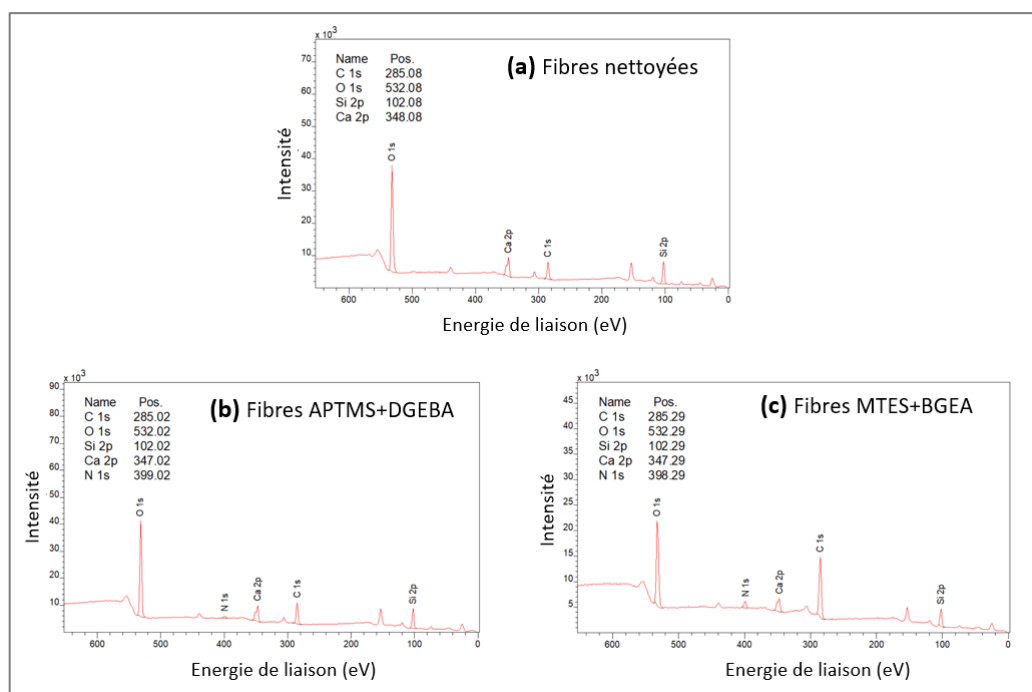


Figure 3.8. Spectres XPS des fibres de verre : (a) nettoyées, (b) APTMS+DGEBA et (c) MTES+BGEEA.

L'objectif de l'analyse XPS est de mettre en évidence les éléments qui sont spécifiques de l'ensimage ou du verre. Les éléments Si ne sont pas caractéristiques dans la plupart des cas puisqu'ils sont présents à la fois dans les silanes d'APTMS et de MTES, bien que l'on s'attende à ce que la plupart des molécules de silane se condensent sur la surface du verre, ce qui peut conduire à une couche superficielle riche en silicium. Il est également possible qu'une partie du silane ait réagi ou se soit mélangée physiquement avec les composants organiques de l'ensimage [17].

Composition des éléments (%)	C	O	N	Si	Ca
Fibres de verre nettoyées	*	68,1	0	25,6	6,3
Fibres APTMS	29,8	45,2	2,8	18,4	3,8
Fibres MTES	13,7	62,2	0	21,5	2,6
Fibres de verre traitées APTMS+DGEBA	26,6	48,1	2	19,1	4,2
Fibres de verre traitées MTES+BGEA	54,4	29,3	3,7	10,2	2,4

Tableau 3-4. Compositions chimiques des surfaces des fibres de verre caractérisées par spectroscopie XPS (énergie de liaison dans la gamme de 0-700 eV). * Présence d'une contamination par hydrocarbures.

L'analyse des fibres nettoyées montre la présence des principaux éléments du verre (Si, O, Ca...). Il faut souligner ici que l'élément C observé sur ces fibres provient de la contamination atmosphérique carbonée [4,18]. L'intensité du pic C (à environ 285 eV) augmente significativement pour les échantillons préparés avec les agents filmogènes, ce qui valide le dépôt d'ensimage. L'apparition des pics d'azote (à environ 399 eV) à hauteur de 2 % et 3,7 %, attribués aux groupements amines de l'APTMS et du BGEA respectivement, confirme la présence de l'ensimage également (Figure 3.9). La formation d'un dépôt organique à la surface des fibres diminue légèrement le pourcentage apparent de Si (19,1 %) et de Ca (4,2 %).

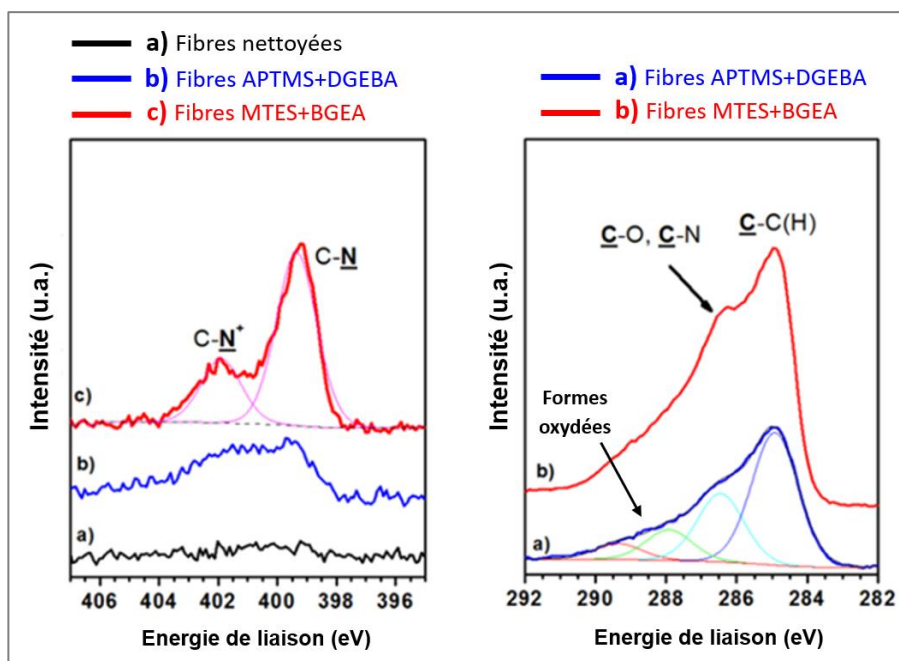


Figure 3.9. Spectres XPS de l'azote N1s (à gauche) et de carbone C1s (à droite) pour fibres de verre ensimées avec des agents silanes et filmogènes.

Dans le cas des fibres de verre traitées MTES+BGEA, la forte augmentation de la proportion de C (54,4 %) et de N (3,7 %) associée à la diminution de Si (10,2 %) et de Ca (2,4 %) peut être expliquée par la proportion plus élevée des groupes amines et des éléments C dans la structure chimique de l'agent filmogène BGEA par rapport à l'agent de couplage APTMS et à l'agent filmogène DGEBA.

Les analyses chimiques XPS confirment donc que les silanes APTMS et MTES ont bien été déposés sur les fibres de verre et que les agents filmogènes sont présents dans les deux systèmes (APTMS+DGEBA et MTES+BGEA).

3.3 Corrélation des résultats micro (résine/fibres de verre) et macro (résine/lame de verre)

Les résultats macro et micro renseignent sur les propriétés de l'ensimage des lames et des fibres de verre. Les observations AFM des lames et des fibres montrent un dépôt d'ensimage qui diffère selon les systèmes. Les résultats des tests d'adhérence sur les lames confirment une meilleure adhérence substrat/époxy pour les ensimages réactifs par rapport à l'ensimage non réactif. Au niveau des systèmes réactifs, l'ensimage APTMS+DGEBA est plus performant que l'ensimage avec APTMS seul. Cette adhérence est liée au fait que le silane avec des groupes amines peut réagir d'une part avec l'agent filmogène pour ouvrir les cycles époxy et, d'autre part, que les silanols créent des liaisons siloxane Si-O-Si (liaisons covalentes) ou des liaisons hydrogènes avec les silanols présents sur le verre [19] [20]. Le MTES+BGEA est moins

réactif ou inactif vis-à-vis de la résine même s'il possède des groupes hydroxyles pouvant créer des liaisons hydrogènes. Ce type de liaison n'est cependant pas suffisant pour maintenir une bonne cohésion du système fibre/matrice et obtenir une bonne adhésion. Les cycles époxy du BGEA sont déjà neutralisés et ne peuvent donc pas réagir, seules des liaisons hydrogène et des interactions de Van Der Waals peuvent être créées.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, la caractérisation de surface des fibres et des substrats en verre a été présentée d'un point de vue morphologique, chimique et en termes d'énergie de surface. Les ensimages présents sur les substrats de verre contribuent clairement aux propriétés d'adhérence verre/matrice. Les ensimages modèles et simplifiés mis en œuvre dans ce travail ont permis de montrer l'influence de la composition chimique sur les propriétés interfaciales d'adhésion entre le verre et la résine époxy.

Les ensimages ne sont pas déposés de manière homogène et constituent environ 0,6 % de la masse totale, que ce soit sur les lames ou sur les fibres de verre. L'analyse chimique par spectroscopie XPS montre une forte augmentation des éléments caractéristiques des ensimages pour les deux types de substrat. La forte augmentation de la proportion de C et de N associée à la diminution de Si et de Ca est due à la proportion plus élevée des groupes amines et des éléments C dans la structure chimique des silanes et des agents filmogènes. La morphologie du dépôt formé par les agents filmogènes et les silanes influence les performances d'adhésion. Dans le cas des substrats de verre, l'agent filmogène DGEBA, qui est compatible chimiquement avec l'APTMS et le revêtement époxy, a clairement amélioré l'adhérence époxy-verre mesurée par le test de quadrillage. En revanche, la surface MTES+BGEA présente la plus faible adhérence. L'agent filmogène BGEA dont la réactivité des amines a été neutralisée, forme une couche non adhérente à la surface du verre traitée par MTES et la résine. Ces résultats confirment que les groupes fonctionnels NH_2 du DGEBA joue un rôle déterminant sur l'adhérence entre la résine et le verre. Les ensimages étudiés peuvent alors être considérés comme modèles, et permettent d'élaborer des composites renforcés avec des fibres de verre ayant des propriétés interfaciales contrôlées.

La suite de ce travail va donc porter sur l'élaboration, l'étude et la caractérisation des propriétés mécaniques à différentes échelles des composites modèles élaborés à partir de ces fibres de verre ensimées.

Références

- [1] Kostikov VI, editor. *Fibre Science and Technology*. Springer Netherlands; 1995. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-0565-1>.
- [2] Plueddemann EP. *Silane Coupling Agents*. 2nd ed. Springer US; 1991. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2070-6>.
- [3] McMican R. Sizing stability is a key element for glass fibre manufacturing. *Reinf Plast* 2012;56:29–32. [https://doi.org/10.1016/S0034-3617\(12\)70110-8](https://doi.org/10.1016/S0034-3617(12)70110-8).
- [4] Gao S-L, Mäder E. Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2002;33:559–76. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00134-8](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00134-8).
- [5] Jones FR. Interphase Formation and Control in Fibre Composite Materials. *Key Eng Mater* 1995;116–117:41–60. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.116-117.41>.
- [6] Mallarino S, Chailan J-F, Vernet J-L. Interphase study in cyanate/glass fibre composites using thermomechanical analysis and micro-thermal analysis. *Compos Sci Technol* 2009;69:28–32. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.10.043>.
- [7] Mäder E, Grundke K, Jacobasch H-J, Wachinger G. Surface, interphase and composite property relations in fibre-reinforced polymers. *Composites* 1994;25:739–44.
- [8] Zhuang R-C, Burghardt T, Plonka R, Liu J-W, Maeder E. Affecting glass fibre surfaces and composite properties by two stage sizing application. *Express Polym Lett* 2010;4:798–808. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.96>.
- [9] Tran NT, Flanagan DP, Orlicki JA, Lenhart JL, Proctor KL, Knorr DB. Polydopamine and Polydopamine–Silane Hybrid Surface Treatments in Structural Adhesive Applications. *Langmuir* 2018;34:1274–86. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03178>.
- [10] Iglesias JG, González-Benito J, Aznar AJ, Bravo J, Baselga J. Effect of Glass Fiber Surface Treatments on Mechanical Strength of Epoxy Based Composite Materials. *J Colloid Interface Sci* 2002;250:251–60. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8332>.
- [11] Petersen HN. Investigation of sizing - from glass fibre surface to composite interface. Thesis Tech Univ Den, 2017.
- [12] Araujo YC, Toledo PG, Leon V, Gonzalez HY. Wettability of Silane-Treated Glass Slides as Determined from X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J Colloid Interface Sci* 1995;176:485–90. <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.9942>.
- [13] Yang J, Chen J. Surface free energies and steam stability of methyl-modified silica membranes. *J Porous Mater* 2009;16:737–44. <https://doi.org/10.1007/s10934-008-9256-1>.
- [14] Dey T, Naughton D. Cleaning and anti-reflective (AR) hydrophobic coating of glass surface: a review from materials science perspective. *J Sol-Gel Sci Technol* 2016;77:1–27. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3879-x>.

- [15] Dey M, Deitzel JM, Gillespie JW, Schweiger S. Influence of sizing formulations on glass/epoxy interphase properties. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2014;63:59–67. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.04.006>.
- [16] Barraza HJ, Hwa MJ, Blakley K, O’Rear EA, Grady BP. Wetting Behavior of Elastomer-Modified Glass Fibers. *Langmuir* 2001;17:5288–96. <https://doi.org/10.1021/la010207l>.
- [17] Thomason JL, Dwight DW. The use of XPS for characterisation of glass fibre coatings. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1999;30:1401–13. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00042-1](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00042-1).
- [18] Stewart A, Schlosser B, Douglas EP. Surface Modification of Cured Cement Pastes by Silane Coupling Agents. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5:1218–25. <https://doi.org/10.1021/am301967v>.
- [19] Gabet Y. Study and optimisation of fibre-polymer matrix interfaces of thermoplastic-based structural composites. Thèse Univ Claude Bernard Lyon 1, 2018.
- [20] Nguyen TH. Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre: approche nanoscopique de l’étude des interphases. Thèse Univ Toulon, 2013.

Chapitre 4 : MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATION DE LA RESINE ET DES INTERPHASES DANS LES COMPOSITES

MODELES AVANT VIEILLISSEMENT

4.1 Introduction

Les propriétés des matériaux composites sont intimement liées à la nature des interphases [1–5]. Cela nécessite de bien connaître les caractéristiques de chaque constituant à l'état initial, et en particulier celles du réseau de la résine seule avant son utilisation dans le composite. La mise en œuvre de composites modèles participe à la compréhension des mécanismes de formation de l'interphase, car elle permet de préciser l'influence de la nature des différents constituants tels que la résine, l'ensimage ou le type de fibres. Ce chapitre vise à comprendre comment les principaux constituants de l'ensimage modifient la résistance interfaciale, et par conséquent les propriétés mécaniques macroscopiques des composites. Les échantillons ont donc été analysés à différentes échelles avant vieillissement.

4.2 Caractérisation de la résine à l'état initial

Cette partie est consacrée à la caractérisation précise de la résine époxy/amine après réticulation. L'objectif est de pouvoir ensuite identifier l'impact de l'introduction des renforts et de la nature de l'ensimage sur ces propriétés. Les échantillons de résines sont élaborés dans les mêmes conditions que les composites (Cf § Chapitre 2).

4.2.1 Propriétés thermiques

Dans le but de connaître les températures de dégradation et de transition vitreuse (T_g), les propriétés thermiques de la résine seule sont étudiées. La stabilité thermique de la résine et sa décomposition ont été déterminées par l'analyse thermogravimétrique (ATG) sous un flux d'air.

Comme on peut le voir sur la figure 4.1, la résine ne subit pas de perte gravimétrique significative avant 250°C, à l'exception d'une perte inférieure à 1 % à partir de 50°C attribuée à l'évaporation de l'eau liée ou faiblement liée dans le réseau. Elle se dégrade ensuite de manière conséquente en trois étapes jusqu'à la perte totale de sa masse initiale à 700°C. La première perte de masse correspondant au pic à 307°C peut être expliquée par la dégradation du groupe hydroxyle secondaire de la chaîne propyle de la résine époxy pour former des oléfines [6]. Le pic à 366°C avec une perte en masse associée de 68 % est attribué à la dégradation du groupe bisphénol-A. Les études de Learmonth et al. [7] sur la stabilité

thermique des résines phénoliques à base de phénol et de bisphénol-A ont démontré que la liaison isopropylidène du bisphénol-A est thermiquement moins stable que la liaison méthylène de la résine phénolique. Enfin, la perte de masse qui se produit dans la gamme de températures entre 410 et 580°C peut être due à la rupture des liaisons du groupe méthylène [7], et la dégradation totale qui a lieu à des températures supérieures à 580°C s'explique par des réactions thermo-oxydatives comme rapporté par Rao et al. [8].

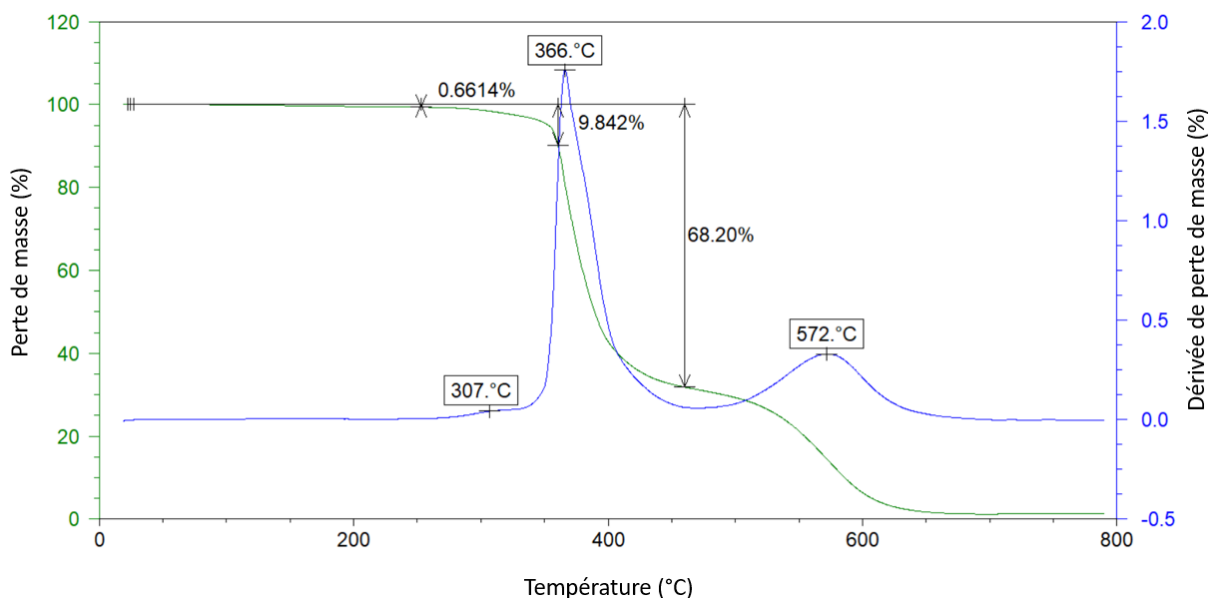


Figure 4.1. Thermogramme ATG montrant les étapes de dégradation de la résine à l'état initial (vitesse $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sous air à $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Le thermogramme de la figure 4.2, représente l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température en analyse DSC pour un échantillon de résine. Le 1^{er} cycle présente un léger endotherme au passage de la T_g correspondant à une relaxation enthalpique liée au vieillissement physique du réseau. La 1^{ère} rampe jusqu'à 200°C effaçant l'histoire thermique, la 2^{ème} rampe ne présente donc plus que la T_g à une température similaire à celle du 1^{er} cycle, à 145°C et 143°C respectivement, confirmant la bonne réticulation du réseau époxy de l'échantillon de résine initial.

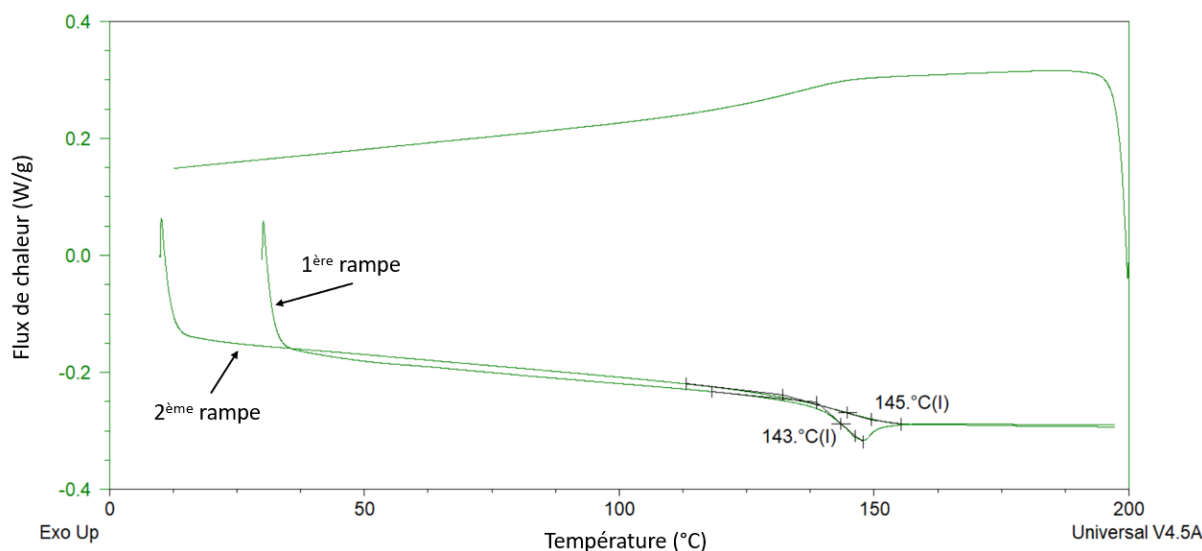


Figure 4.2. Thermogrammes DSC de la résine à l'état initial (vitesse de chauffe $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

4.2.2 Propriétés thermomécaniques

Afin de vérifier l'homogénéité du réseau, une analyse mécanique dynamique a été effectuée sur un échantillon de plaque de résine. Les thermogrammes de la figure 4.3 montrent l'évolution du module de stockage (E'), et du facteur de perte ($\text{Tan } \delta$) en fonction de la température.

La courbe de module de stockage de la résine présente une allure similaire à celle que l'on peut trouver dans la littérature pour les résines époxy DGEBA [9,10]. A l'état vitreux, le module d'environ 2400 MPa à la température ambiante subit une faible diminution aux alentours de 50°C , ce qui correspond à la relaxation β de la résine [11–13]. On note ensuite une chute brutale entre 140 et 160°C , puis une stabilisation sur un plateau à température plus élevée à une valeur d'environ 10 MPa. La chute importante du module s'accompagne sur le spectre de tangente δ d'un pic à 154°C , caractéristique de la relaxation principale α et associé à la transition vitreuse de la résine. On note un épaulement aux basses températures (vers 120°C) qui peut être attribué à la non-homogénéité des entités relaxantes dans le réseau.

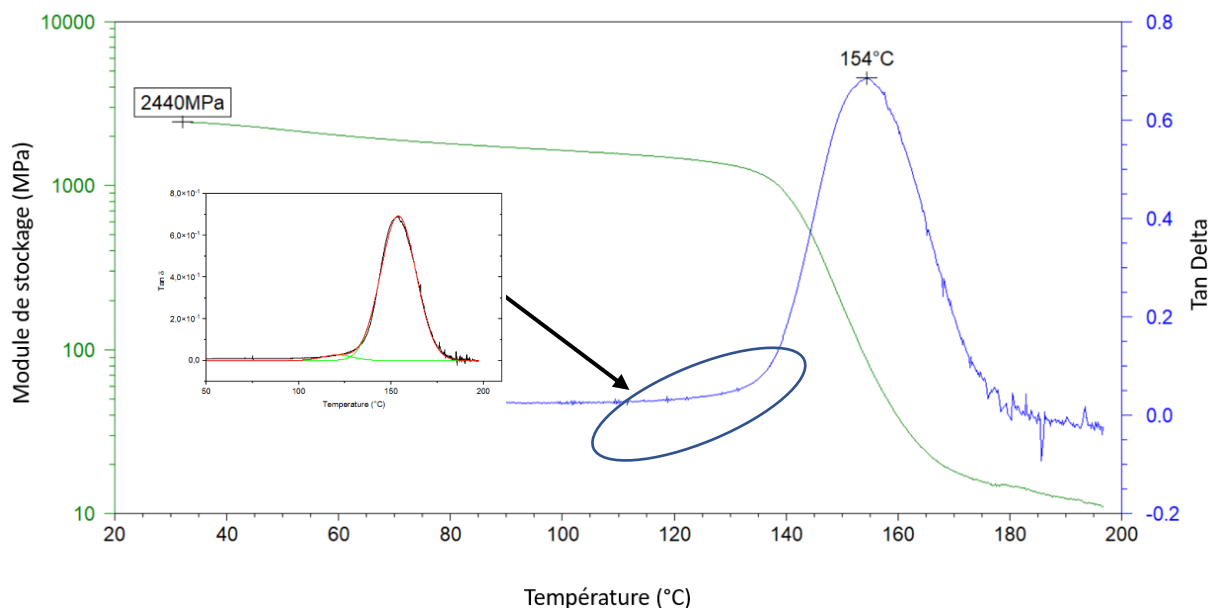


Figure 4.3. Courbe DMA de la résine à l'état initial (amplitude de déformation $20 \mu\text{m}$, fréquence de sollicitation 1 Hz , vitesse de chauffe $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Cet épaulement à la relaxation principale à basse température traduit la présence d'une fraction du réseau plus mobile. Pour quantifier et qualifier cette fraction de réseau, une déconvolution de la courbe de $\text{Tan } \delta$ a été effectuée à l'aide du logiciel *Origin*. En supposant qu'un réseau parfait donne lieu à un pic de relaxation de forme gaussienne avec un maximum à 154°C , la déconvolution du pic permet d'identifier une relaxation entre 80 et 130°C comme étant responsable de l'épaulement (figure 4.4).

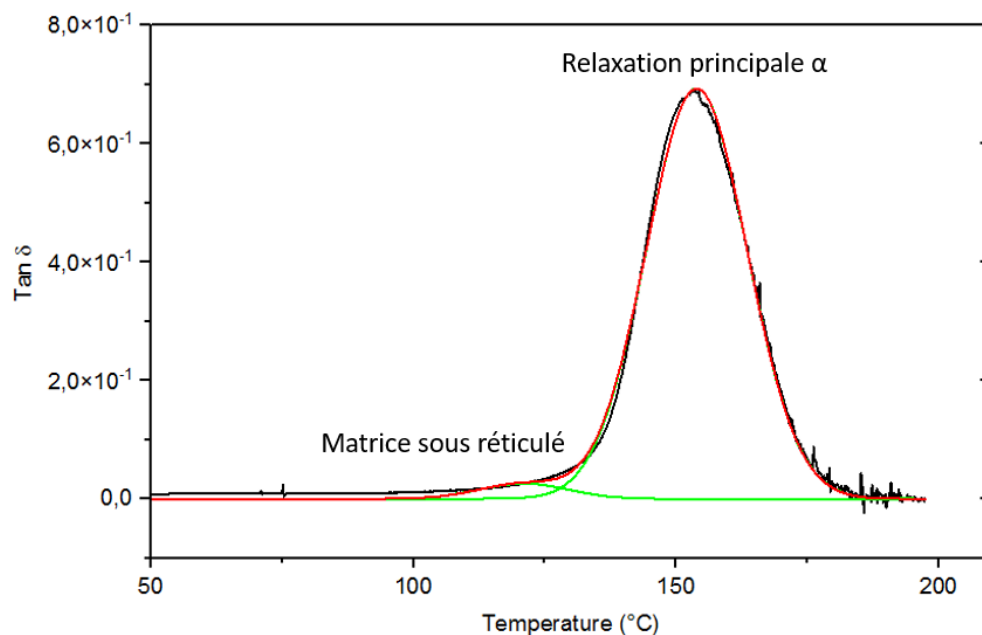


Figure 4.4. Courbe de déconvolution du pic principal de relaxation de la résine.

Cette relaxation à basse température peut être attribuée à la plastification d'une partie du réseau du fait de la présence des molécules d'eau initialement présentes dans la résine, et/ou à une hétérogénéité de réticulation du réseau. Afin de distinguer l'origine de cet épaulement, une analyse de la relaxation principale avant et après séchage de 2h à 50°C sous vide a été effectuée, et les thermogrammes sont présentés dans la figure 4.5. Le résultat montre une légère augmentation de la température de relaxation T_{α} après séchage du fait de l'évaporation des molécules d'eau initialement présentes dans le réseau. Néanmoins, après séchage, l'épaulement subsiste, ce qui montre qu'une fraction du réseau ($2,17 \% \pm 1,12$) présente bien un état de réticulation différent à l'état initial.

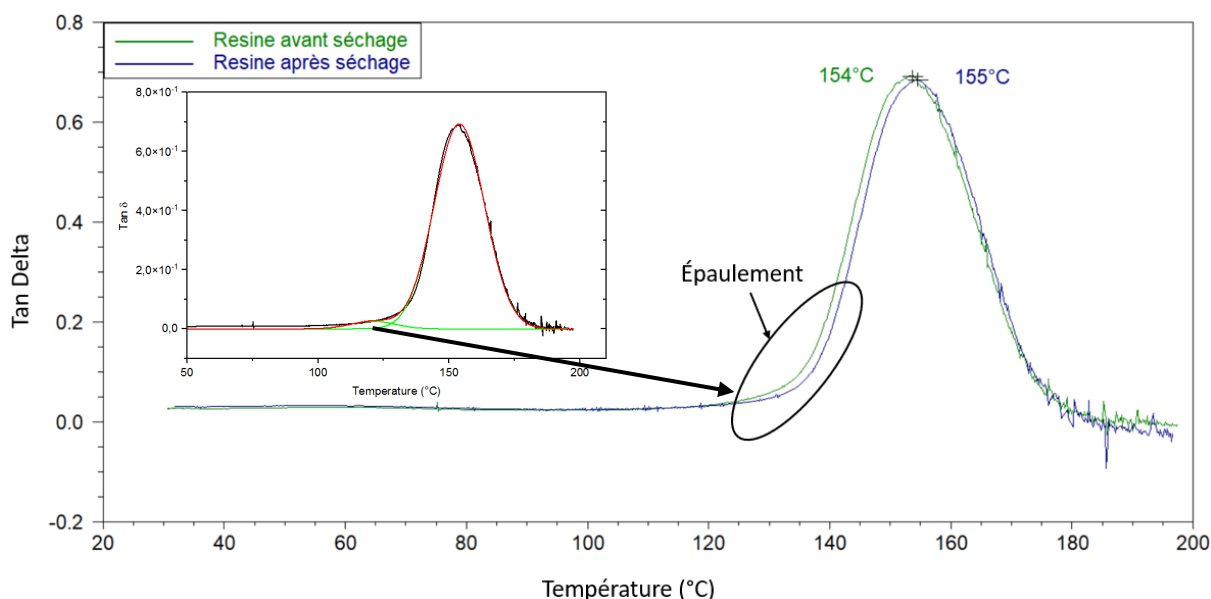


Figure 4.5. Evolution de la relaxation principale avant et après séchage (déconvolution (figure insérée) de la relaxation après séchage de 2h à 50°C sous vide).

Les plaques de résines ont été également caractérisées en flexion trois points. Les caractéristiques moyennes de ces plaques sont données dans le tableau 4-1. Le comportement est élastique avec une faible déformation plastique.

Module de flexion (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
2530 ± 250	90 ± 27	3,3 ± 1,2

Tableau 4-1. Caractéristiques de la résine en flexion 3 points (vitesse d'essai $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$).

4.2.3 Conclusion partielle

Les caractérisations thermiques et thermomécaniques des plaques de résine seule révèlent la présence d'une faible quantité d'humidité à l'état initial (<1 %). Elles confirment aussi la présence d'une fraction de réseau époxy sous-réticulée. En effet, l'épaulement du pic de relaxation à basse température est attribué à la relaxation des zones sous-réticulées qui pourraient être liées à un défaut d'amine dans l'épaisseur de la plaque de résine [14,15]. Le module de flexion et la température de relaxation présentent des valeurs proches à celles trouvées dans la littérature pour des systèmes époxy à base de DGEBA. L'impact des fibres ensimées sur le réseau époxy peut à présent être caractérisé.

4.3 Caractérisation des interphases modèles à l'état initial

4.3.1 Propriétés thermiques

L'objectif ici est de connaître non seulement la température de dégradation des composites, mais aussi de vérifier le taux massique de fibres de verre initialement utilisé (compris entre 25 et 30 %) pour préparer les plaques des composites. Des analyses ATG ont été effectuées plusieurs fois à différentes zones et les résultats sont présentés dans la figure 4.6 et le tableau 4-2.

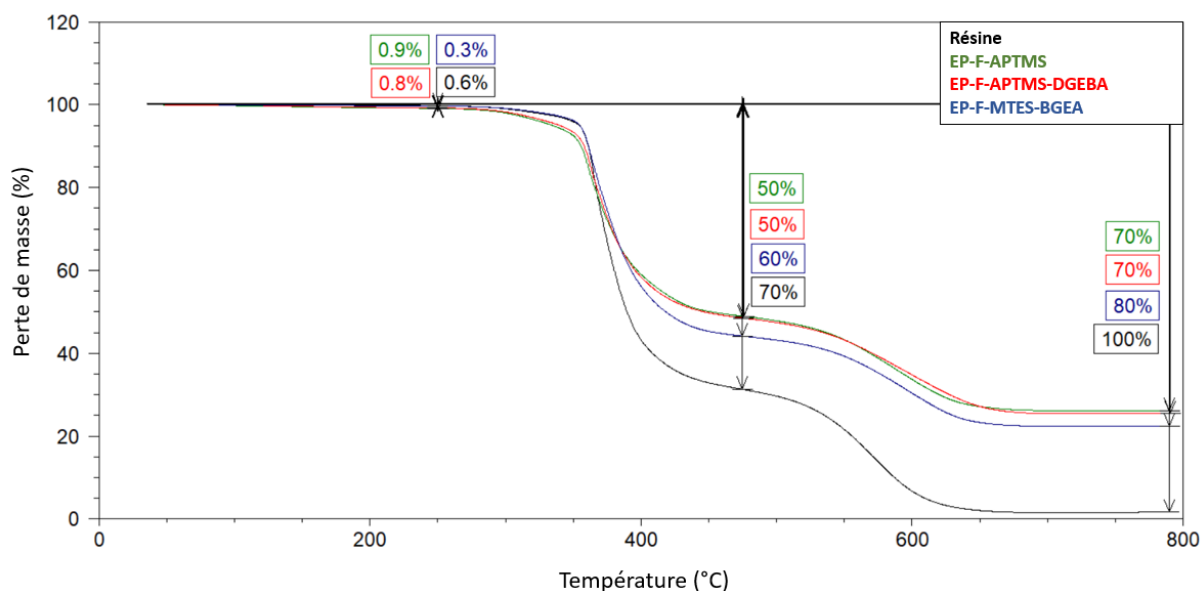


Figure 4.6. Comparaison de la stabilité thermique des composites et de la résine à l'état initial (thermogrammes ATG, vitesse de chauffe $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air à $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Les résultats ATG des composites (systèmes EP-F-APTMS, EP-F-APTMS-DGEBA et EP-F-MTES-BGEA) montrent une bonne stabilité thermique jusqu'à environ 250°C , avec une matrice totalement dégradée à partir de 650°C (figure 4.6). D'après le tableau 4-2, le taux massique

des fibres dans les composites se situe aux environs de 26 ± 4 % pour EP-F-APTMS, 25 ± 5 % EP-F-APTMS-DGEBA, et de 24 ± 4 % pour EP-F-MTES-BGEA.

Composite	Taux des fibres (%)/échantillon	Taux moyen de fibres (%)
EP-F-APTMS	27	$26,3 \pm 4$
	22	
	30	
EP-F-APTMS-DGEBA	26	$25,3 \pm 5$
	20	
	30	
EP-F-MTES-BGEA	25	$23,7 \pm 3$
	26	
	20	

Tableau 4-2. Taux de fibres dans les différents composites préparés.

La stabilité thermique de la matrice dans le composite a été comparée à celle de la résine seule à l'état initial, en considérant par exemple que 70 % de la matrice du composite correspond à 100 % de la résine. La dégradation de la matrice au sein des composites est plus importante par rapport à celle de la résine seule. Ceci est probablement dû à la présence d'une zone (interphase) qui est perturbée par les fibres. Plusieurs études [9,16] ont montré que cette zone est souvent moins réticulée ou plastifiée par rapport au reste de la résine. Les systèmes époxy amine/fibre de verre ensimées (APTMS et APTMS-DGEBA) montrent aussi que la quantité d'amine active (issue de l'aminosilane) diminue près de la surface des fibres de verre, et qu'il existe un gradient de réticulation à travers l'interphase. Des liaisons hydrogènes peuvent en effet se former entre l'amine du durcisseur et les groupes silanols de la fibre de verre [17] sur les zones où l'agent couplant est non-greffé.

Compte tenu de ces résultats, des analyses morphologiques ont été effectuées pour mettre en évidence la distribution des fibres de verre dans les composites élaborés.

4.3.2 Analyse morphologique

Les analyses effectuées au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur des coupes traverses des composites modèles EP-F-APTMS, EP-F-APTMS-DGEBA et EP-F-MTES-BGEA, et les résultats sont présentés dans la figure 4.7. Ces analyses ont permis de visualiser la répartition des fibres de verre dans les composites modèles élaborés.

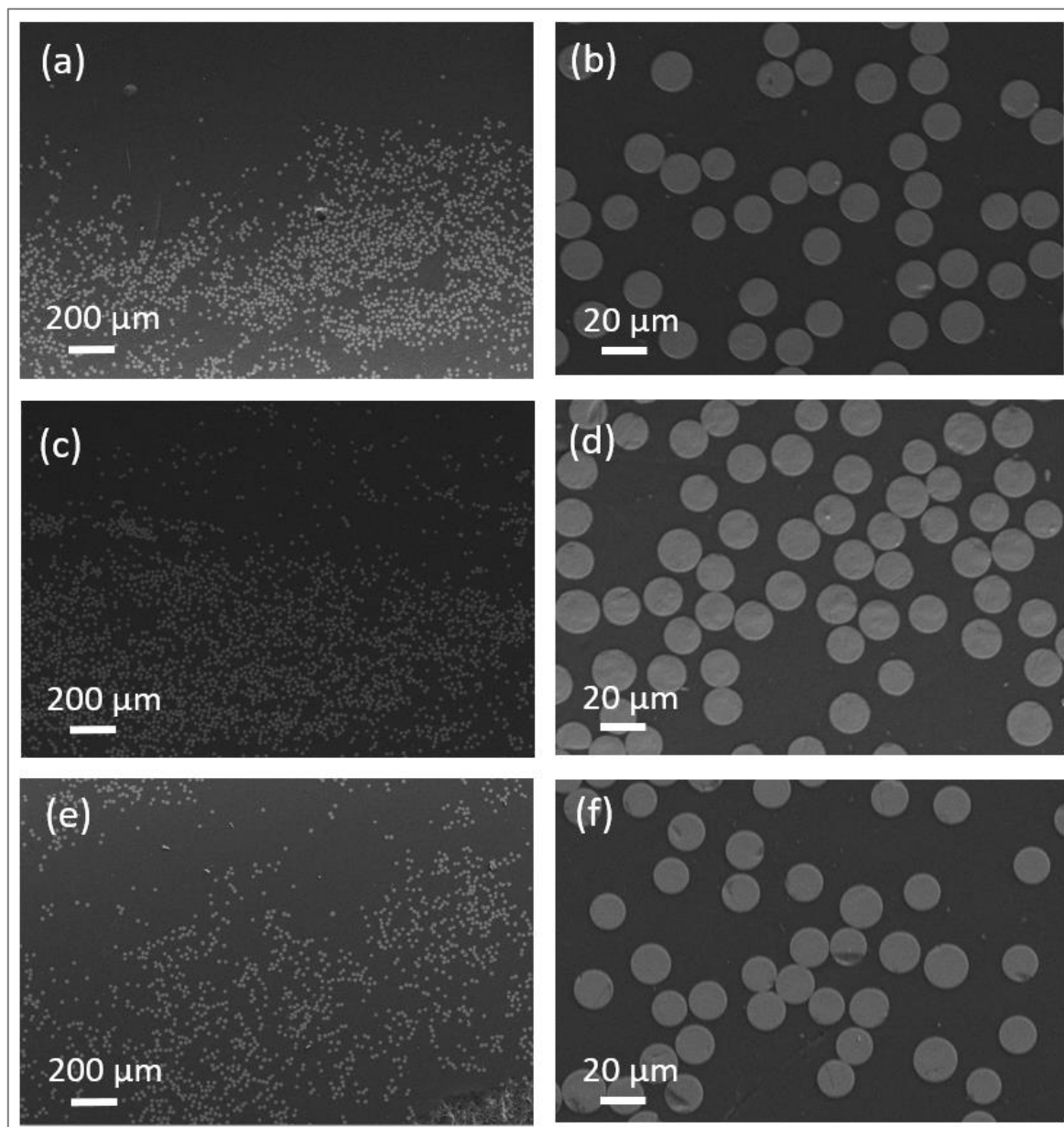


Figure 4.7. Clichés MEB des coupes transverses des composites à deux grossissements différents : (a et b) EP-F-APTMS, (c et d) EP-F-APTMS-DGEBA et (e et f) EP-F-MTES-BGEA.

Les observations des coupes traverses des composites (figure 4.7) montrent une distribution aléatoire des fibres de verre. Cela est souvent le cas sur les composites unidirectionnels, notamment sur des matrices polyépoxydes renforcées de fibres de verre, et ce quelle que soit la fraction volumique des fibres [18]. Les figures 4.7 (a, c et e) nous montrent une densité de fibres plus forte sur la face du composite côté moule (bas de la photo) que sur la face en contact avec l'air (haut de la photo). Cette hétérogénéité de la répartition des fibres provient des conditions de mise en œuvre du composite et de la faible viscosité de la matrice polymère lors de la coulée dans le moule, qui permet aux fibres de décanter. Au plus fort grossissement (figures 4.7b, d et f), on peut observer une très bonne homogénéité du contact de la matrice autour des fibres, ce qui laisse supposer une bonne cohésion dans l'interphase fibre-matrice.

Pour mieux caractériser ces interphases nous avons utilisé les analyses mécaniques en mode statique et en mode dynamique.

4.3.3 Propriétés mécaniques dynamiques des composites modèles

Les différentes plaques de composites sont analysées en DMA où les échantillons sont sollicités dans le sens transverse par rapport aux fibres de verre afin de favoriser la réponse de l'interphase. Les températures de relaxation principale ($T\alpha$) sont 152°C, 149°C et 151°C pour EP-F-APTMS, EP-F-APTMS-DGEBA et EP-F-MTES-BGEA respectivement (figure 4.8). Comme pour la résine, les courbes de $\text{Tan } \delta$ des trois composites présentent un épaulement à partir de 100°C sur le pic de relaxation principale. Cet épaulement peut être dû à des zones de sous réticulation constatées dans le réseau des différents systèmes.

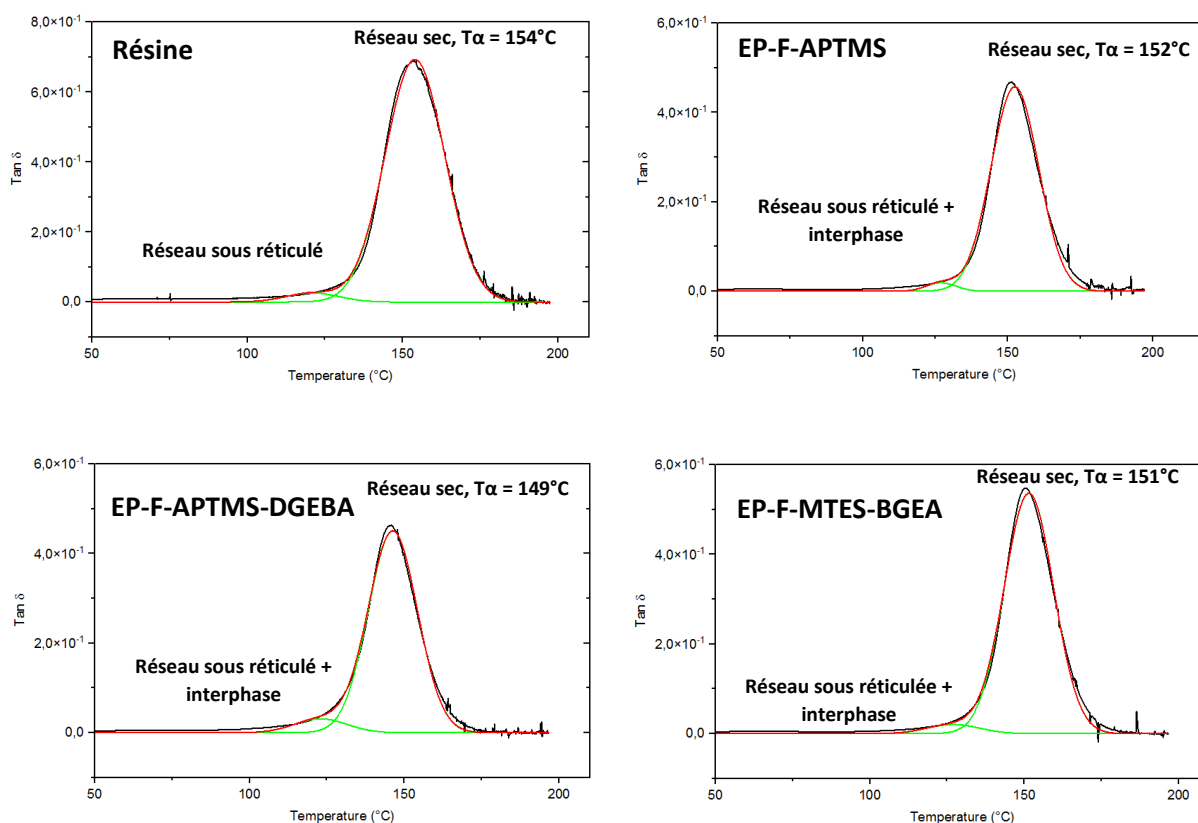


Figure 4.8. Déconvolution des courbes de relaxation principale des composites (EP-F-APTMS, EP-F-DGEBA et EP-F-BGEA) et de la résine obtenues par DMA (amplitude de déformation 20 μm , fréquence 1 Hz, vitesse de chauffe 3°C.min⁻¹).

Comme pour la résine seule, une déconvolution à l'aide du logiciel *Origin* a permis d'isoler le pic responsable de l'épaulement aux basses températures et de quantifier son importance. Le pourcentage de l'aire intégrée de ce pic (tableau 4-3) est plus important dans le cas des échantillons de composites que dans le cas de la résine seule, en particulier pour le composite EP-F-APTMS-DGEBA. En considérant que la fraction sous-réticulée du réseau de la résine seule

est la même dans la matrice des composites, la différence d'aire de cet épaulement peut être attribuée à la présence des fibres dans les composites. Dans ces conditions, la zone de matrice perturbée par les fibres et donnant lieu à une relaxation autour de 115 °C est considérée comme la réponse de l'interphase. L'amplitude du pic et/ou la valeur de la température au sommet du pic déconvolué sont des marqueurs de l'ensimage et/ou des propriétés de l'interface entre la matrice et les fibres [19–21]. En théorie, une interface idéale ne devrait pas entraîner l'apparition d'un pic additionnel [22,23]. Cependant, les ensimages simplifiés à base de silane APTMS utilisé pour nos composites modèles ne permettent pas de créer une interface optimale et la présence des fibres ensimées perturbe la réticulation de la matrice lors de l'élaboration des plaques, comme cela a déjà été observé par d'autres auteurs [24–29]. En effet, les groupements amines de l'agent de couplage peuvent réagir avec les cycles oxirane du prépolymère lors de la mise en œuvre du composite. Ces cycles n'étant plus disponibles, les groupements amines du durcisseur sont probablement en excès au voisinage des renforts puisque le mélange DGEBA/DETA est réalisé en proportion stœchiométrique. Le réseau dans cette zone ne peut donc être réticulé de manière optimale.

Echantillon	Moyenne d'aire de pic intégré (%)
Résine	2,17 ± 1,12
EP-F-APTMS	3,34 ± 1,70
EP-F-APTMS-DGEBA	5,17 ± 2,28
EP-F-MTES-BGEA	3,62 ± 1,70

Tableau 4-3. Pourcentage d'aire de pic intégré pour les composites et la résine à l'état initial.

Concernant le système réactif EP-F-APTMS-DGEBA, le voisinage des renforts est à l'inverse en excès de groupements oxiranes du fait de la présence de l'agent filmogène de même nature que le prépolymère DGEBA présentant aussi des groupes oxiranes. Cet agent peut réagir partiellement avec l'amine de l'agent couplant et/ou du durcisseur. La stœchiométrie n'étant plus respectée autour des renforts du fait de cet excès d'oxirane, le réseau environnant les fibres ne peut, là-encore, être parfaitement réticulé.

Dans le cas du système non réactif EP-F-MTES-BGEA, le mélange DGEBA/DETA de la matrice reste en proportion stœchiométrique au voisinage des renforts lors de la mise en œuvre car aucun groupement amine ou oxirane ne provient du système et ne vient donc modifier la stœchiométrie initiale. En revanche, l'agent filmogène BGEA peut diffuser dans la matrice et la plastifier localement, ce qui peut entraîner un réseau aux propriétés différentes de celui de la matrice loin des fibres.

4.3.4 Propriétés mécaniques des composites élaborés

L'objectif ici est de caractériser l'impact du traitement de surface des fibres de verre sur la résistance interfaciale en flexion transverse. La flexion transverse sollicite la face externe de l'éprouvette, et donc les liaisons interfaciales fibres/matrice, en initiant la rupture du composite unidirectionnel. Les résistances de ces liaisons interfaciales en compression, sur la face interne de l'éprouvette, ou en cisaillement, sur l'axe neutre, sont généralement plus élevées [9].

Les caractéristiques obtenues sont résumées dans la figure 4.9. Pour tous les systèmes composites, le comportement est élastique fragile avec une déformation et une résistance à la flexion inférieures à celles de la résine seule. En effet, la présence des fibres dans le sens transverse fragilise le matériau (fig. 4.9b et 4.9c). Le module d'élasticité des composites est supérieur à celui de la résine car la présence des fibres limite la déformation élastique de la matrice.

Les modules de flexion obtenus sur les trois composites sont plus élevés que celui de la résine seule, comme cela a été observé en DMA (tableau 4-3). Néanmoins, la dispersion est trop élevée pour mettre en évidence des différences entre les systèmes et tirer des conclusions sans ambiguïté. Une augmentation de la quantité de renfort pourrait amplifier l'effet de la nature d'ensimage sur les propriétés mécaniques des composites et mieux les discriminer. Dans notre cas, les plaques des composites étaient renforcées au maximum par 30 % en fibres de verre. Malheureusement, l'élaboration de plaques composites avec un taux plus important en fibres n'était pas possible au laboratoire.

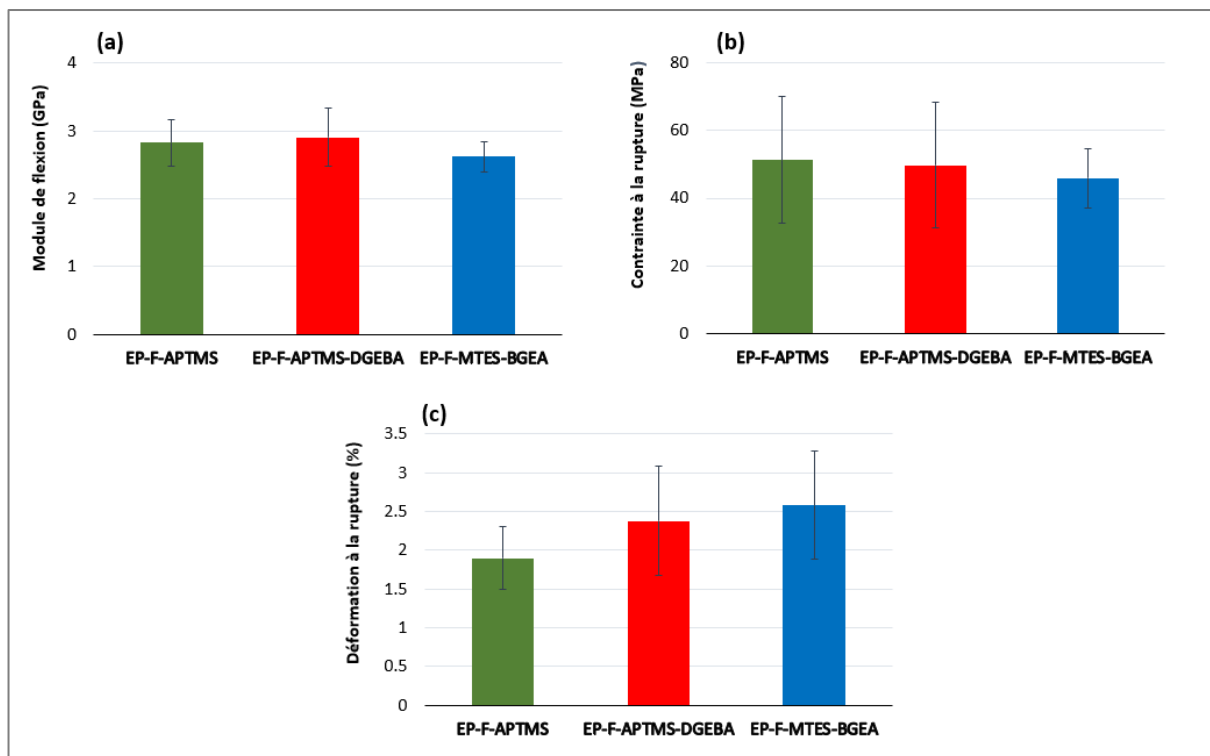


Figure 4.9. Propriétés mécaniques des composites obtenues par essais de flexion 3 points. (a) module de flexion (GPa), (b) contrainte à rupture (MPa) et (c) déformation à rupture (%).

Afin d'étudier les modes de rupture des éprouvettes analysées en flexion 3 points, des observations micro-fractographiques ont été effectuées au MEB. La figure 4.10 montre les faciès de rupture pour les composites époxy élaborés avec des fibres traitées avec des ensimages réactifs (EP-F-APTMS, EP-F-APTMS-DGEBA) et non réactifs (EP-F-MTES-BGEA).

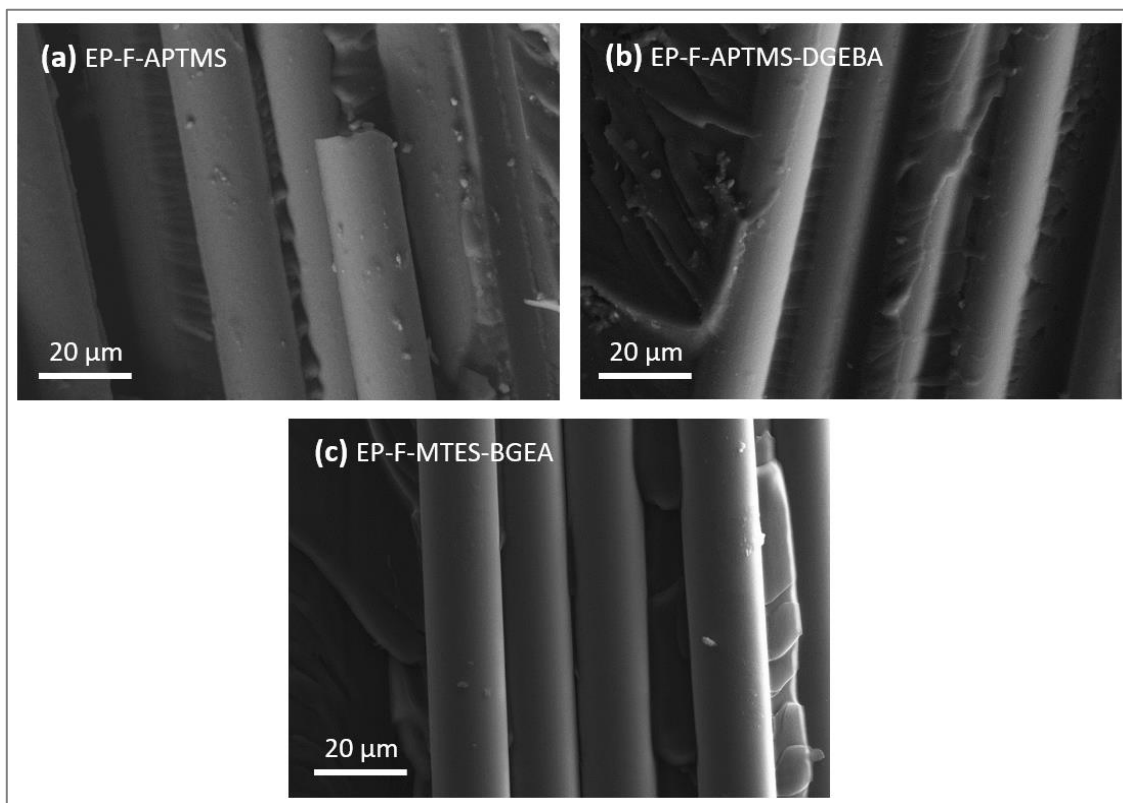


Figure 4.10. Clichés MEB des composites époxy renforcés avec (a) des fibres traitées APTMS, (b) des fibres traitées APTMS+DGEBA et (c) des fibres traitées MTES+BGEA.

L'ensimage ne peut pas être observé compte tenu de sa très faible épaisseur. Les échantillons EP-F-APTMS-DGEBA et EP-F-APTMS présentent une quantité nettement plus importante de matrice adhérente à la surface de la fibre. Ceci correspond donc à une rupture majoritairement cohésive dans la matrice ou dans une interphase. Ceci est cohérent avec la réactivité de l'agent couplant APTMS qui peut former des liaisons avec les groupements oxiranes de l'agent filmogène ou du prépolymère DGEBA d'une part, et avec les groupements silanols du verre d'autre part [14,30]. Dans le cas du système EP-F-APTMS-DGEBA, l'agent filmogène DGEBA peut réagir à la fois avec le groupement amine du durcisseur de la matrice et avec l'amine de l'agent de couplage APTMS.

L'échantillon EP-F-MTES-BGEA présente une surface de fibre plus lisse et sans matrice époxy adhérente a priori, ce qui correspond à une rupture adhésive, soit à l'interface MTES-fibre soit, plus vraisemblablement, à l'interface MTES/matrice puisque le MTES est non-réactif vis-à-vis du système époxy/amine. Ce dernier ne couvre probablement pas totalement la surface des fibres comme cela a été observé après dépôt du MTES au MEB ou en AFM (Cf § chapitre 3). Il est donc possible qu'il y ait des liaisons entre les silanols résiduels et les groupes hydroxyles présents sur la DGEBA ou sur la BGEA. Les fibres et la matrice ne peuvent donc être liées que par des liaisons hydrogène et des interactions de Van Der Waals là où le MTES fait défaut. Ces liaisons ne sont vraisemblablement pas suffisantes pour maintenir la cohésion fibre/matrice.

Les microfractographies révèlent donc des différences sensibles entre les systèmes alors que, les résultats des tests de flexion 3 points en sens transverse demeurent peu discriminants entre les 3 différents types de traitement de fibre. Afin d'améliorer la sensibilité et caractériser les composites préparés avec des interphases modèles, des essais micromécaniques en sens longitudinal ont été développés, dans le but de solliciter l'interface fibre/matrice en cisaillement et non plus en traction.

4.3.5 Tests micromécaniques : mise en évidence de l'effet de l'ensimage sur les propriétés interfaciales

A partir de la recherche bibliographique et compte-tenu des moyens du laboratoire, des essais de micro-traction basé sur le test de déchaussement des fibres et la fragmentation ont été mis au point. Graupner et al. ont étudié l'adhésion des fibres de cellulose avec plusieurs matrices via le test de fragmentation, le test de microgoutte et de déchaussement de fibres [31]. Les tests avec une seule fibre verre sont souvent critiqués car ils ne représentent pas les effets d'interactions entre fibres modifiant le transfert de charge, comme c'est le cas dans un macro-composite. Certaines études présentent des résultats avec plusieurs fibres pour se rapprocher du macro-composite d'une part et moyenniser les résultats souvent dispersés dans la littérature [32] d'autre part.

Test de déchaussement des fibres de verre

Afin d'étudier le transfert de charge fibres/matrice entre les différents systèmes, des essais basés sur le déchaussement ou pull out ont été réalisés en utilisant la machine DMA en mode traction. Comme cela a été mentionné au chapitre 2, le capteur de 18 N est adapté aux micro-échantillons. Le nombre moyen de fibres était respectivement de 4, 5 et 10 pour les systèmes EP-F-APTMS, EP-F-APTMS-DGEBA et EP-F-MTES-BGEA. Pour comparer les trois configurations, la force de traction a été normalisée par rapport au nombre de fibres. Certaines fibres ont donc pu casser avant de se déchausser de la résine. Malgré la dispersion, une différence entre les systèmes est observable sur la figure 4.11 en analysant la courbe de variation de la force normalisée en fonction de la déformation.

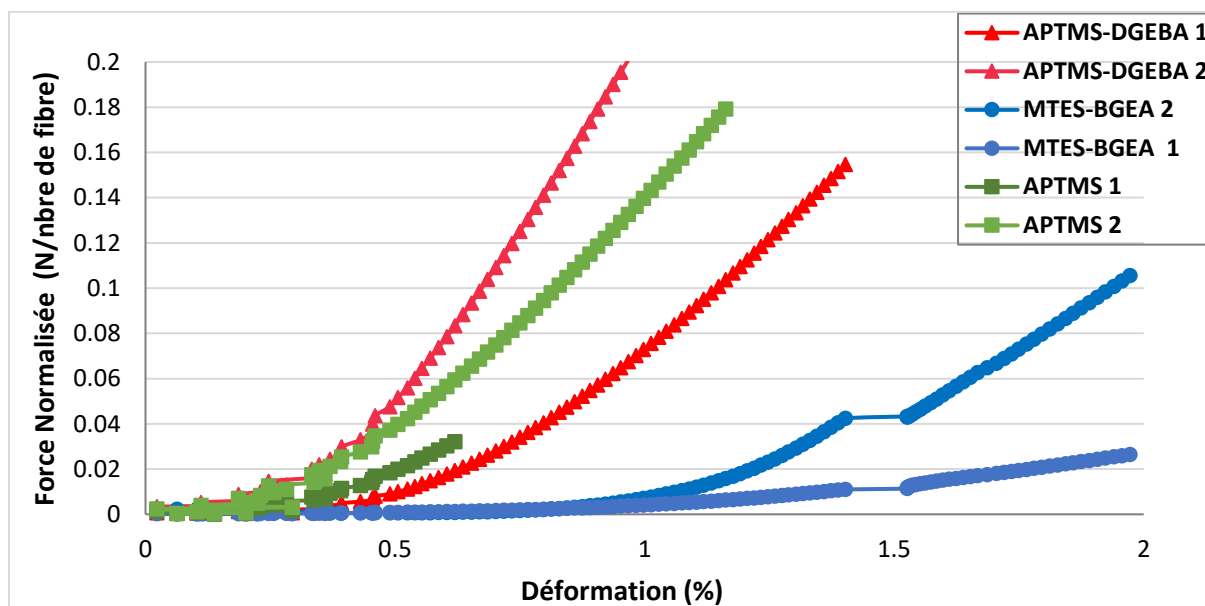


Figure 4.11. Courbe force normalisée-déformation du test de déchaussement pour les différents systèmes.

Pour tous les systèmes, les courbes montrent une pente croissante en fonction de la déformation. Ceci est attribuée à l'alignement des fibres libres avant d'atteindre la déformation élastique et la rupture par cisaillement interfacial [33]. Les courbes des composites EP-F-APTMS et EP-F-APTMS-DGEBA ont des pentes proches, la rupture apparaît néanmoins beaucoup plus tôt pour le composite EP-F-APTMS par rapport au composite EP-F-APTMS-DGEBA (0,18 et 0,20 N/nombre de fibres respectivement). Ces résultats mettent donc en évidence l'effet de l'agent filmogène qui semble autoriser davantage de déformation de cisaillement. Des discontinuités sont observées sur les courbes EP-F-MTES-BGEA autour de 1,4 % de déformation. Pour un même niveau de déformation, les valeurs de force normalisées pour le EP-F-MTES-BGEA sont beaucoup plus faibles que celles de l'EP-F-APTMS-DGEBA sur l'ensemble de la courbe. Ces résultats confirment que l'interface formée est moins résistante avec le système non réactif, malgré la dispersion des courbes.

Les résultats de test de déchaussement des fibres de verre montrent clairement l'influence de la nature du traitement des fibres sur la résistance interfaciale. Ils confirment la meilleure résistance interfaciale des composites élaborés avec des fibres de verre ensimées par APTMS et APTMS-DGEBA, où des liaisons covalentes sont formées entre la matrice et les fibres ensimées par rapport aux composites élaborés avec des fibres de verre ensimées par MTES-BGEA, qui ne permet pas la création des liaisons fortes. Un autre test micromécanique sollicitant un cisaillement interfacial a été comparé. Ce dernier est basé sur le test de micro-traction sur des films composites.

✚ Test de micro-traction sur des films composites

Ce test a été effectué sur des films composites en utilisant la machine de DMA en mode traction dans la direction parallèle aux fibres. La figure 4.12 montre la variation de la force normalisée en fonction de la déformation pour les 3 systèmes. Afin de comparer les résultats, la contrainte mesurée est divisée par le nombre moyen de fibres dans chaque système, qui était respectivement de 6 pour les fibres APTMS-DGEBA, 4 pour les fibres APTMS et 10 pour les fibres ensimées par MTES-BGEA.

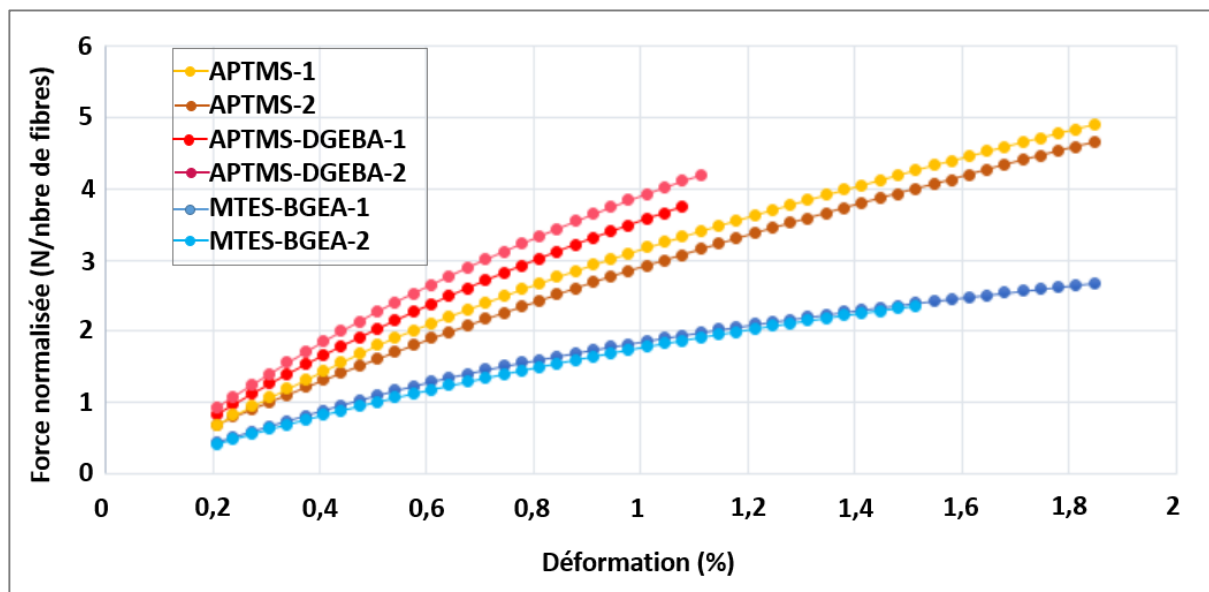


Figure 4.12. Courbes de force normalisée en fonction de la déformation obtenues par le test de micro-traction.

Globalement, l'évolution de la force normalisée en fonction de la déformation est la même pour les 3 systèmes et elle est reproductible. Nous pouvons observer sur l'ensemble des courbes que, quel que soit le niveau de déformation, les valeurs de la force normalisée sont deux fois plus élevées pour les échantillons avec des fibres traitées APTMS-DGEBA que pour les échantillons avec des fibres traitées MTES-BGEA. De plus, la force normalisée des composites EP-F-APTMS-DGEBA est plus élevée que celle des composites EF-F-APTMS qui est elle-même plus élevée que celle des composites MTES-BGEA. Ces résultats sont donc cohérents avec les résultats du test de déchaussement de fibres.

Cette augmentation significative de la force normalisée reflète un transfert de charge plus efficace de la matrice à la fibre en raison d'une adhésion plus élevée lorsque les fibres sont ensimées avec le système réactif. Dans le cas de l'ensimage non-réactif, l'interface fibre/matrice peut-être davantage cisailée du fait de la faible adhérence, ce qui entraîne une déformation beaucoup plus élevée pour une faible force normalisée par rapport aux systèmes réactifs. Le renforcement dans ce cas est beaucoup plus faible.

Afin d'étudier plus finement les caractéristiques de la zone d'interphase, des essais à l'échelle nanométrique doivent être réalisés compte-tenu des dimensions usuelles de ces zones [9,14,15,34].

4.3.6 Propriétés de l'interphase à l'échelle nanomécanique

Considérant que les images de microfractographie et les propriétés thermomécaniques ne permettent pas d'obtenir des informations directes sur l'interface fibre de verre/matrice polymère à l'échelle nanométrique, des mesures nano-mécaniques ont été réalisées dans cette zone par AFM PeakForce.

La figure 4.13 présente les cartographies nano-mécaniques les plus représentatives obtenues pour les systèmes EP-F-APTMS, EP-F-APTMS-DGEBA et EP-F-MTES-BGEA, ainsi que les profils d'analyse de section du module. Dans les cas des composites renforcés avec des fibres ensimées au système réactif EP-F-APTMS et EP-F-APTMS-DGEBA (figure 4.13a et b), l'analyse nanomécanique AFM montre une interface clairement définie entre la fibre et la matrice. Une observation approfondie des cartographies du module DMT révèle la présence de plusieurs zones autour des fibres où le module élastique est plus faible que celui de la matrice éloignée du renfort. Ce critère nous permet de définir le périmètre des interphases. Ces dernières ont une largeur d'environ 200 nm avec des valeurs de module plus faibles que celui de la matrice mesurée au-delà de 1 μm de la fibre.

Dans le cas des fibres ensimées avec le système non réactif EP-F-MTES-BGEA, l'interface n'est pas toujours clairement identifiable. Cela peut provenir d'un recouvrement des fibres par la résine pendant le polissage de la section transversale. Lorsqu'elle est détectée, la largeur de l'interphase peut atteindre là aussi environ 200 nm avec une valeur de module voisin de 2 GPa. L'écart entre le module de l'interphase et le module de la matrice est alors plus faible que celui observé dans le système réactif.

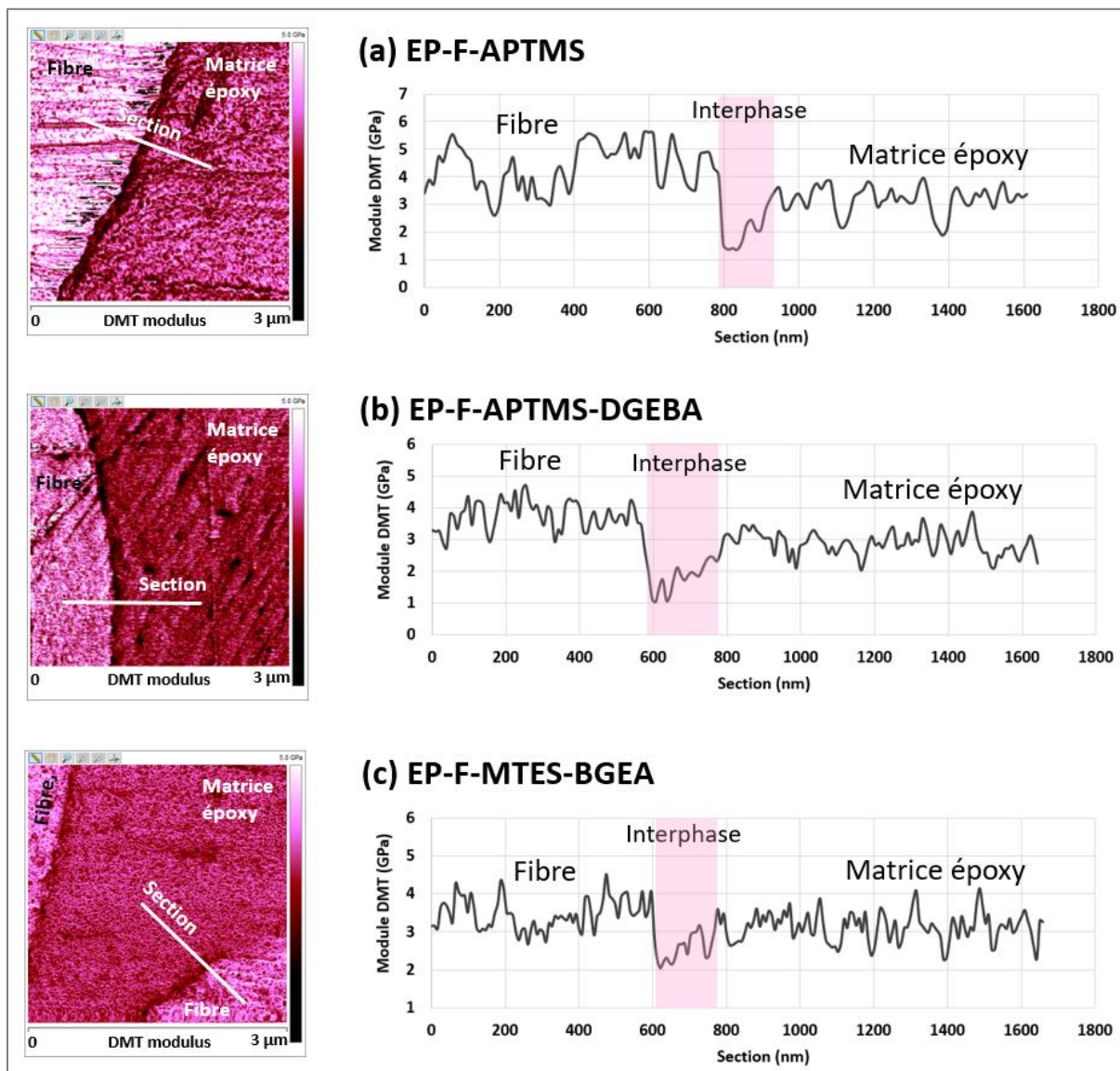


Figure 4.13. Cartographies de module DMT et analyse de sections obtenues pour les composites renforcés avec des fibres traitées (a) APTMS, (b) APTMS-DGEBA, (c) MTES-BGEA. L'analyse des sections montre la variation du module DMT autour des fibres.

Dans le cas de l'ensimage non réactif (MTES-BGEA), la cohésion entre la matrice et les fibres est faible, et l'agent filmogène plastifie librement le système. Ceci peut expliquer le comportement particulier d'étalement de la matrice sur les fibres. Malgré ce phénomène, une interphase est également observée. Dans ce cas, elle peut donc résulter des effets plastifiants du BGEA non réactif qui diffuse à l'intérieur de la matrice au voisinage des fibres lors de l'élaboration du composite. Les valeurs du module de la matrice au-delà de 1 μm de la surface des fibres sont similaires entre les deux systèmes, ce qui est cohérent avec les résultats de la DMA.

4.4 Corrélation entre propriétés interfaciales aux échelles nano, micro et macroscopique

Les tests micromécaniques renseignent sur les propriétés de l'interface sollicitée sous cisaillement dans les micro-composites. Les tests de micro-traction de déchaussement des fibres et mis au point sur des films composites montrent la même tendance en termes de transfert de charge fibres/matrice. Les deux tests mettent clairement en évidence une influence de la nature de l'ensimage sur la réponse mécanique en cisaillement [31,32].

La résistance au cisaillement interfacial des micro-composites avec des fibres ensimées APTMS-DGEBA est logiquement plus élevée que celles des composites avec des fibres ensimées MTES-BGEA en raison de la réactivité et de la compatibilité entre les fibres ensimées et la matrice [15,30]. La comparaison entre les deux systèmes réactifs, avec ou sans agent filmogène, est plus délicate. Le test basé sur le déchaussement montre une capacité moindre de déformation sans agent filmogène alors que celui basé sur la micro-traction montre plutôt un module plus faible, mais une rupture retardée. On peut s'attendre à ce que l'agent filmogène répartisse mieux les contraintes et augmente donc les résistances interfaciales. Si l'on compare ces données aux données macroscopiques de flexion, où la sollicitation de l'interface est principalement en traction (compression), la déformation à rupture semble également plus élevée pour le système sans agent filmogène. Le test de déchaussement, présentant pourtant plus de dispersion, serait donc plus discriminant que celui de la micro-traction.

L'existence de l'interphase où la valeur du module est inférieure de près de 20 % à celle de la matrice peut expliquer la fracture cohésive près de la surface des fibres sur les images MEB de microfractographie pour le système réactif (figure 4.10). Dans le cas du système non réactif, la faible résistance interfaciale mise en évidence par les tests micromécaniques conduit à une fracture adhésive à l'interface fibre/matrice. Dans le cas du DMA, les niveaux de déformation et les fractions volumiques des fibres sont probablement trop faibles pour mettre en évidence un impact de l'adhérence fibre/matrice sur les propriétés mécaniques mesurées. La réponse principale sous sollicitation transverse à ces niveaux de déformation résulte principalement de la réponse viscoélastique de la matrice. En revanche, l'analyse fine de la relaxation principale permet de mettre en évidence par déconvolution, la relaxation propre de l'interphase, attribuée à un gradient de réticulation dans les systèmes réactifs en excès d'amine ou d'oxirane respectivement pour les systèmes sans et avec agent filmogène, et à une plastification du réseau dans le cas du système non-réactif. L'analyse nanomécanique AFM confirme une diminution du module élastique cohérente avec les hypothèses formulées ci-dessus, et est cohérente avec plusieurs études AFM sur les matériaux composites renforcés de fibres [14,35,36].

Les résultats de cette étude sont prometteurs pour évaluer l'efficacité de l'ensimage même si la méthode d'élaboration des composites nécessite des améliorations en termes de

préparation des échantillons, notamment par rapport au contrôle du dépôt de l'ensimage sur les fibres et du taux de fibres dans les composites. Le contrôle des propriétés interfaciales est déterminant dans les matériaux composites renforcés de fibres de verre. La caractérisation à différentes échelles (macro et nano) de la résine seule et du composite suite à la mise en œuvre des plaques permet de mieux connaître leur microstructure et leurs propriétés respectives.

Références

- [1] Sharma B, Chhibber R, Mehta R. Curing studies and mechanical properties of glass fiber reinforced composites based on silanized clay minerals. *Appl Clay Sci* 2017;138:89–99. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.038>.
- [2] Sharma M, Gao S, Mäder E, Sharma H, Wei LY, Bijwe J. Carbon fiber surfaces and composite interphases. *Compos Sci Technol* 2014;102:35–50. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.005>.
- [3] Rocha IBCM, Raijmaekers S, Nijssen RPL, van der Meer FP, Sluys LJ. Hygrothermal ageing behaviour of a glass/epoxy composite used in wind turbine blades. *Compos Struct* 2017;174:110–22. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.04.028>.
- [4] Thomason JL, Nagel U, Yang L, Bryce D. A study of the thermal degradation of glass fibre sizings at composite processing temperatures. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2019;121:56–63. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.03.013>.
- [5] Zaheer U, Khurram AA, Subhani T. A treatise on multiscale glass fiber epoxy matrix composites containing graphene nanoplatelets. *Adv Compos Hybrid Mater* 2018;1:705–21. <https://doi.org/10.1007/s42114-018-0057-y>.
- [6] Huu Nieu N, That Minh Tan T, Le Huong N. Epoxy-phenol-cardanol-formaldehyde systems: Thermogravimetry analysis and their carbon-fiber composites. *J Appl Polym Sci* 1996;61:2259–64. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960926\)61:13<2259::AID-APP3>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960926)61:13<2259::AID-APP3>3.0.CO;2-B).
- [7] Learmonth GS, Searle DP. Thermal degradation of phenolic resins. V. *J Appl Polym Sci* 1969;13:437–43. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130304>.
- [8] Rao MPR, Rao BSM, Rajan CR, Ghadage RS. Thermal degradation kinetics of phenol–crotonaldehyde resins. *Polym Degrad Stab* 1998;61:283–8. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00210-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00210-3).
- [9] Heman M-B. Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre. Thèse Univ Toulon, 2008.
- [10] Mallarino S, Chailan JF, Vernet JL. Sizing effects on main relaxation process of cyanate ester glass fiber composites using dynamic mechanical and microthermal analyses. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2006;44:205–14. <https://doi.org/10.1002/polb.20685>.
- [11] Lionel V. Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation. Thèse INSA Lyon, 2001.
- [12] Chevalier M. Vieillissement hygrothermique d'assemblages structuraux polyepoxy : analyse de la mobilité moléculaire par spectroscopie diélectrique dynamique. Thèse Univ Toulouse III - Paul Sabatier, 2008.
- [13] Ochi M, Zhu S, Shimbo M. Mechanical relaxation properties of spiro-type epoxide resins cured with acid anhydrides. *Polymer* 1986;27:1569–73. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90106-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90106-0).

- [14] Belec L, Nguyen TH, Nguyen DL, Chailan JF. Comparative effects of humid tropical weathering and artificial ageing on a model composite properties from nano- to macro-scale. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;68:235–41. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.09.028>.
- [15] Nguyen TH. Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre: approche nanoscopique de l'étude des interphases. Thèse Univ Toulon, 2013.
- [16] Thomason JL. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 1. Sample preparation, void content and interfacial strength. *Composites* 1995;26:467–75. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(95\)96804-F](https://doi.org/10.1016/0010-4361(95)96804-F).
- [17] González-Benito J. The nature of the structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging. *J Colloid Interface Sci* 2003;267:326–32. [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00550-2](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00550-2).
- [18] Alberola ND, Merle G, Benzarti K. Unidirectional fibre-reinforced polymers: analytical morphology approach and mechanical modelling based on the percolation concept. *Polymer* 1999;40:315–28. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00195-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00195-5).
- [19] Ziegel KD. Role of the interface in mechanical energy dissipation of composites. *J Colloid Interface Sci* 1969;29:72–80. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(69\)90348-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90348-8).
- [20] Kubát J, Rigdahl M, Welander M. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis. *J Appl Polym Sci* 1990;39:1527–39. <https://doi.org/10.1002/app.1990.070390711>.
- [21] Feng J, Wang H, Guo Z, Hu H, Zhang J. Effect of Cryogenic Cycles on Mechanical Behavior of Glass/Epoxy Composite. *Polym Compos* 2014;22:135–40. <https://doi.org/10.1177/096739111402200208>.
- [22] Thomason JL. Investigation of composite interphase using dynamic mechanical analysis: Artifacts and reality. *Polym Compos* 1990;11:105–13. <https://doi.org/10.1002/pc.750110206>.
- [23] J.L. Thomason. A note on the investigation of the composite interphase by means of thermal analysis. *Composites Science and Technology* 1992.
- [24] Cross WM, Johnson F, Mathison J, Griswold C, Kellar JJ, Kjerengtroen L. The effect of interphase curing on interphase properties and formation. *J Adhes* 2002;78:571–90. <https://doi.org/10.1080/00218460213736>.
- [25] Joliff Y, Belec L, Chailan JF. Influence of epoxy/glass fibres interface/interphase on water diffusion kinetics: experimental and numerical approach. *ECCM16* 2014:5.
- [26] Mallarino S, Chailan J-F, Vernet J-L. Interphase study in cyanate/glass fibre composites using thermomechanical analysis and micro-thermal analysis. *Compos Sci Technol* 2009;69:28–32. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.10.043>.
- [27] Tillman MS, Hayes BS, Seferis JC. Examination of interphase thermal property variance in glass fiber composites. *Thermochim Acta* 2002;392–393:299–302. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00113-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00113-2).

- [28] Mäder E, Pisanova E. Interfacial design in fiber reinforced polymers. *Macromol Symp* 2001;163:189–212.
[https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200101\)163:1<189::AID-MASY189>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200101)163:1<189::AID-MASY189>3.0.CO;2-8).
- [29] Schadler LS, Galiotis C. Fundamentals and applications of micro Raman spectroscopy to strain measurements in fibre reinforced composites. *Int Mater Rev* 1995;40:116–34.
<https://doi.org/10.1179/imr.1995.40.3.116>.
- [30] Gabet Y. Study and optimisation of fibre-polymer matrix interfaces of thermoplastic-based structural composites. Thèse Univ Claude Bernard Lyon 1, 2018.
- [31] Graupner N, Rößler J, Ziegmann G, Müssig J. Fibre/matrix adhesion of cellulose fibres in PLA, PP and MAPP: A critical review of pull-out test, microbond test and single fibre fragmentation test results. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2014;63:133–48.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.04.011>.
- [32] Wang Z, Yang B, Xian G, Tian Z, Weng J, Zhang F, et al. An effective method to improve the interfacial shear strength in GF/CF reinforced epoxy composites characterized by fiber pull-out test. *Compos Commun* 2020;19:168–72.
<https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.03.013>.
- [33] Tanaka K, Minoshima K, Grela W, Komai K. Characterization of the aramid/epoxy interfacial properties by means of pull-out test and influence of water absorption. *Compos Sci Technol* 2002;62:2169–77. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00147-1](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00147-1).
- [34] Joliff Y, Belec L, Heman MB, Chailan JF. Experimental, analytical and numerical study of water diffusion in unidirectional composite materials – Interphase impact. *Comput Mater Sci* 2012;64:141–5. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.05.029>.
- [35] Cross WM, Kjerengtroen L, Kallar JJ. Interphase variation in silane-treated glass-fiber-reinforced epoxy composites. *J Adhes Sci Technol* 2005;19:279–90.
<https://doi.org/10.1163/1568561054352649>.
- [36] Qi Y, Jiang D, Ju S, Zhang J, Cui X. Determining the interphase thickness and properties in carbon fiber reinforced fast and conventional curing epoxy matrix composites using peak force atomic force microscopy. *Compos Sci Technol* 2019;184:107877.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107877>.

Chapitre 5 : SUIVI DU VIEILLISSEMENT HYDROTHERMIQUE DES MATERIAUX ET DES INTERPHASES

5.1 Introduction

Le vieillissement hydrothermique des composites époxy/fibres de verre est largement étudié dans la littérature [1–3], mais on trouve rarement des études pour lesquelles la chimie de l'interphase intervient comme paramètre variable. La particularité de cette étude réside justement dans le fait que les composites présentent plusieurs systèmes d'ensimage avec une réactivité contrôlée.

La résine et les composites de notre étude sont soumis à une température de 70°C en immersion. Il est établi que ce type de vieillissement affecte les propriétés des composites époxy-amine malgré la bonne résistance des résines époxy à ce type de vieillissement [4,5]. Philippe Zinck [6] a néanmoins montré qu'un système à durcisseur amine conduit à des interactions avec les molécules d'eau de plus forte intensité qu'un système époxy/anhydre. Dans les composites, les interfaces ou interphases sous-réticulées ou plastifiées peuvent accentuer les effets du vieillissement hydrothermique [3,7,8].

Dans ce chapitre nous allons tout d'abord suivre l'effet moléculaire de l'eau sur la résine époxy-amine, puis sur les composites afin de montrer l'influence des interphases et donc des ensimages sur le vieillissement. Les effets seront analysés à différentes échelles sur la résine et les différents systèmes de composites afin d'identifier et de quantifier les phénomènes liés aux interphases fibres/matrice. La réversibilité des propriétés sera également étudiée après 42 jours de vieillissement de la résine et des composites.

5.2 Comportement et caractérisation de la résine pendant le vieillissement

Les plaques de résine et composites ont été vieilles en immersion dans de l'eau à 70°C. Les plaques de 49 x 27 x 2 mm³ immergées ont été découpées de façon à favoriser une diffusion unidirectionnelle radiale par rapport aux fibres dans les composites, et non pas longitudinale, de façon à éviter une absorption préférentielle interfaciale. Les échantillons ont été prélevés après 14, 28 et 42 jours de vieillissement.

5.2.1 Système DGEBA/DETA : cinétique d'absorption d'eau

Des suivis gravimétriques ont été réalisés jusqu'à 120 jours d'immersion afin de définir les cinétiques d'adsorption. Les courbes de gain massique sont tracées en fonction de la racine

carrée du temps afin de mettre en évidence une cinétique de type Fick. La prise de masse est calculée selon la formule suivante (Equation 1).

$$M(t)(\%) = \frac{m(t)-m(0)}{m(0)} \times 100 \quad \text{Équation 14}$$

Avec $m(0)$ et $m(t)$ masse de l'éprouvette avant et au temps t d'exposition.

Le suivi gravimétrique effectué sur 3 échantillons (figure 5.1) montre la bonne reproductibilité de la prise en eau de la résine.

Une rapide augmentation de la prise en eau est observée durant les premiers jours avant de ralentir fortement après 8 jours ($\sim 14 \text{ h}^{1/2}$) en immersion. Après 120 jours ($\sim 54 \text{ h}^{1/2}$), la prise en eau relative est de $2,9 \pm 0,06 \%$ et la saturation n'est pas atteinte dans les conditions et sur toute la durée de vieillissement considérée. Ces résultats sont en accord avec la littérature [9–11].

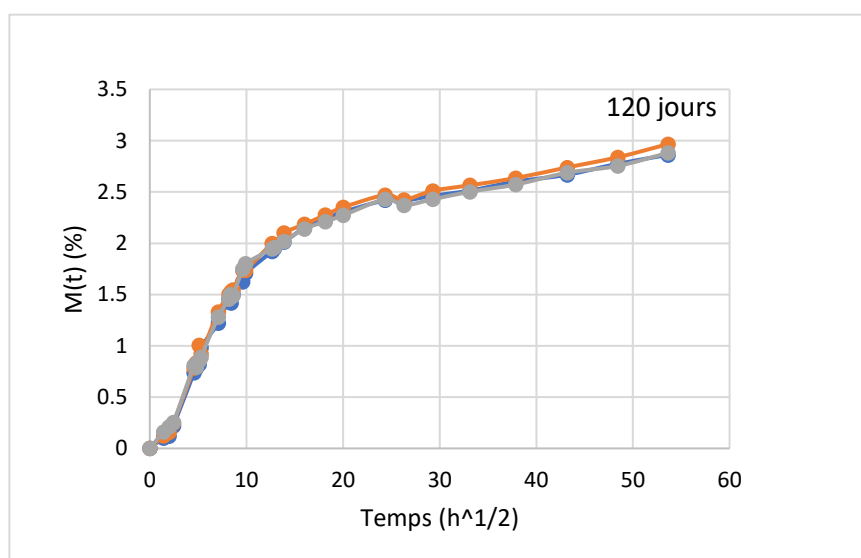


Figure 5.1. Courbes d'absorption de résine en immersion pour 3 plaques.

Néanmoins, en 1^{ère} approximation et en considérant la masse maximale à 120 j (autour de 3 %), les coefficients de diffusion peuvent être estimés à partir de la Figure 5.1 et de l'équation 3 (Cf chapitre 1 §1.5.1.1). Les résultats sont présentés dans le Tableau 5-1.

Echantillon de résine	Masse à saturation Ms (%)	Coefficient de diffusion D (cm ² /s)
1	2,86	$2,246 \times 10^{-6}$
2	2,97	$2,327 \times 10^{-6}$
3	2,88	$2,128 \times 10^{-6}$
Moyenne	2,9	$2,234 \times 10^{-6}$
Ecart-type	$\pm 0,06$	$\pm 9,98 \times 10^{-8}$

Tableau 5-1. Paramètres d'absorption d'eau de la résine

5.2.2 Propriétés thermiques

Sur la résine, des analyses DSC effectuées sur des échantillons vieillis sertis dans des creusets standards montrent une diminution de la température de transition vitreuse, liée à la plastification [12,13] associée à l'évaporation de l'eau au-dessus de 100°C (figure 5.2). Après 14 jours, la résine continue d'absorber de l'eau. Les molécules d'eau provoquent la rupture des liaisons faibles dans le polymère en formant une liaison hydrogène avec les groupements hydroxyles présents dans le réseau et formant ainsi une eau liée de type I [14]. L'eau peut également diffuser sous forme d'eau libre et entraîner un gonflement du réseau agissant alors comme un plastifiant [12,13,15]. Au bout de 42 jours, une légère augmentation de la température de transition vitreuse et un pic endothermique sont observés malgré le fait que l'on n'ait toujours pas atteint la saturation. Le pic endotherme est souvent observé lors du phénomène du vieillissement de la relaxation structurelle dû à la plastification accélérée du réseau [16]. Zhou et al. [17] suggèrent la formation de plusieurs liaisons hydrogènes pour une même molécule d'eau aux temps longs, rigidifiant le réseau (eau doublement liée).

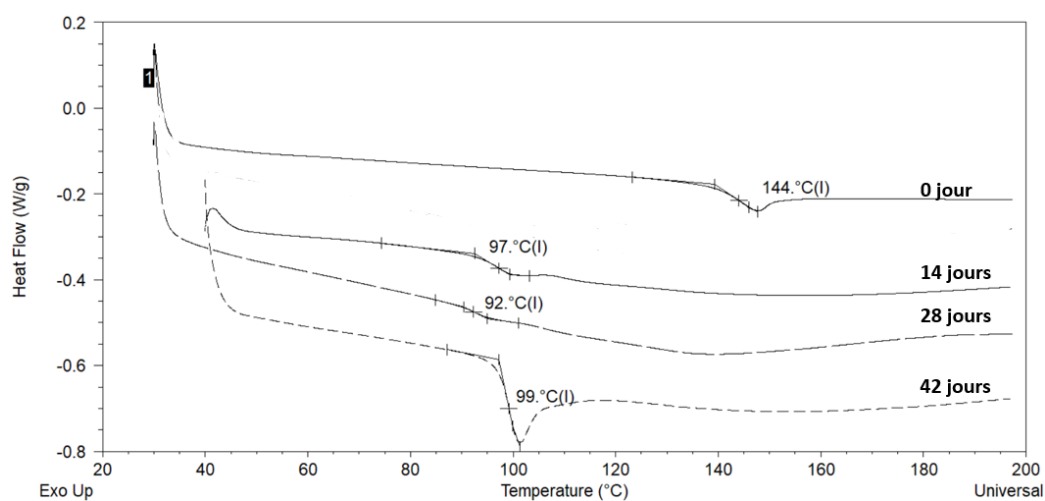


Figure 5.2. Thermogrammes DSC de la résine à différents temps de vieillissement (10°C.min⁻¹)

Afin de mieux distinguer les effets de l'eau sur la mobilité du réseau, des analyses mécaniques dynamiques sont effectuées au cours du vieillissement.

5.2.3 Propriétés mécaniques et dynamiques

Comme on peut l'observer sur la figure 5.3, après immersion pendant 14, 28 et 42 jours, le pic de relaxation principale est décalé vers les basses températures et il se dédouble. Le pic à basse température correspond à la relaxation du réseau humide et le pic à plus haute température est généralement attribué à la relaxation du réseau qui sèche pendant la montée en température imposée par l'essai de DMA. Ce résultat a déjà été décrit par plusieurs chercheurs [1,18–21] dans la littérature et est assimilé aux relaxations successives du réseau plastifié par l'eau et à celui du réseau partiellement ou totalement sec. Néanmoins, dans notre cas, la température de ce réseau « sec » est d'environ 9°C inférieure à celle du réseau initial.

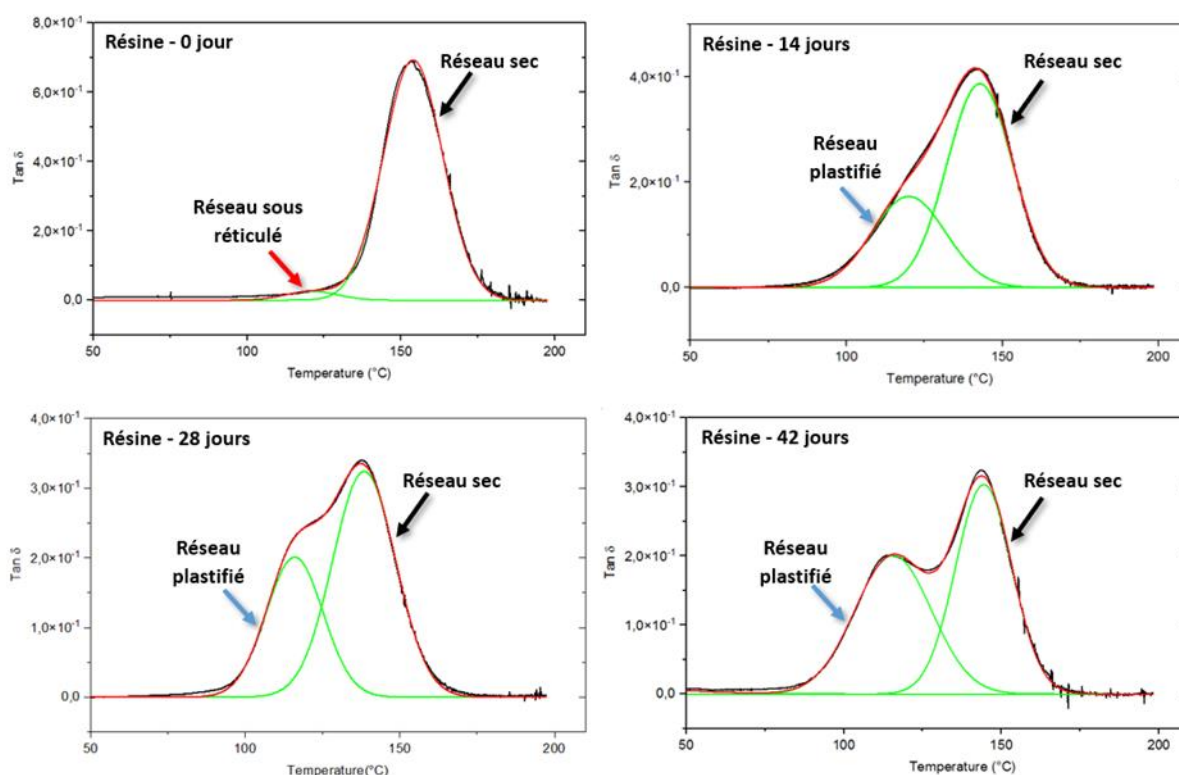


Figure 5.3. Déconvolution du pic principal (DMA, 20 μm , 1 Hz, 3°C.min⁻¹).

Le tableau 5-2 résume les caractéristiques de la relaxation principale sur le spectre de $\tan \delta$ de la résine à l'état initial et après les différents temps de vieillissement.

Temps de vieillissement	$T\alpha$ (°C)		$\text{Tan } \delta_{\text{max}}$	
A t = 0	154		0,69	
A t = 14 jours	120	143	0,17	0,39
A t = 28 jours	116	138	0,20	0,32
A t = 42 jours	116	144	0,20	0,30

Tableau 5-2. Données thermomécaniques de la résine à différentes durées de vieillissement (DMA, 20 μm , 1 Hz, 3°C.min⁻¹).

L'intensité des pics attribués aux réseaux plastifiés et secs est calculée après déconvolution au cours du vieillissement (tableau 5.2). L'intensité du pic à basse température augmente légèrement alors que celle du pic à plus haute température diminue. La partie de la résine affectée par l'eau semble donc augmenter au cours du vieillissement. Il est également possible que l'état de l'eau dans le réseau soit modifié au cours du temps, ce qui impacte la mobilité moléculaire [17]. L'amplitude du pic est liée à la quantité des espèces qui relaxent et à l'intensité de ces relaxations. La diminution de la hauteur du pic à haute température du réseau sec au cours du vieillissement hydrothermique suggère donc que, l'eau limite une partie de ces relaxations, en formant plusieurs liaisons hydrogènes avec le réseau par exemple. Ce phénomène que l'on peut considérer comme une « réticulation » physique devrait s'accompagner d'une augmentation de la $T\alpha$. Or, celle-ci demeure systématiquement inférieure à celle du réseau initial quelle que soit la durée de vieillissement. En conséquence soit la rampe ne permet pas un séchage complet du réseau, soit ce dernier a subi des dégradations.

Afin de vérifier s'il s'agit d'une plastification, d'une « réticulation » physique ou d'une dégradation par hydrolyse, nous avons étudié la réversibilité des effets par séchage des échantillons vieillis 42 jours à 50°C sous vide jusqu'à obtention d'une masse constante au sein de l'échantillon (figure 5.4).

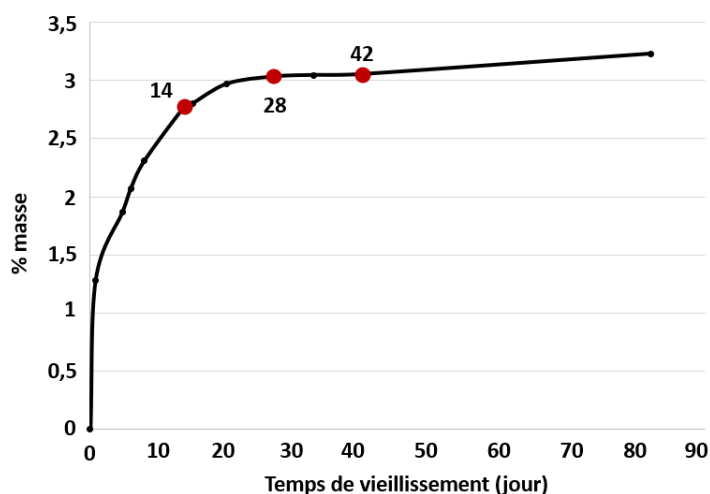


Figure 5.4. Évolution de la quantité d'eau désorbée au séchage en fonction de la durée du vieillissement.

La figure 5.5 montre la relaxation de la résine séchée après 42 jours de vieillissement. La relaxation principale est globalement décalée de -9°C par rapport à celle de la résine initiale et un épaulement large est présent à basse température. La déconvolution (figure 5.6) montre que l'aire de cet épaulement représente 14 % de l'aire globale. Ceci suggère des modifications irréversibles du réseau après les 42 jours de vieillissement, en particulier en ce qui concerne la fraction du réseau sous-réticulé. Pour rappel, la relaxation principale de la résine présente à l'état initial un faible épaulement attribué à des hétérogénéités de réticulation du réseau. Le réseau sous-réticulé semble donc être plus sensible à l'hydrolyse que le réseau initialement bien réticulé

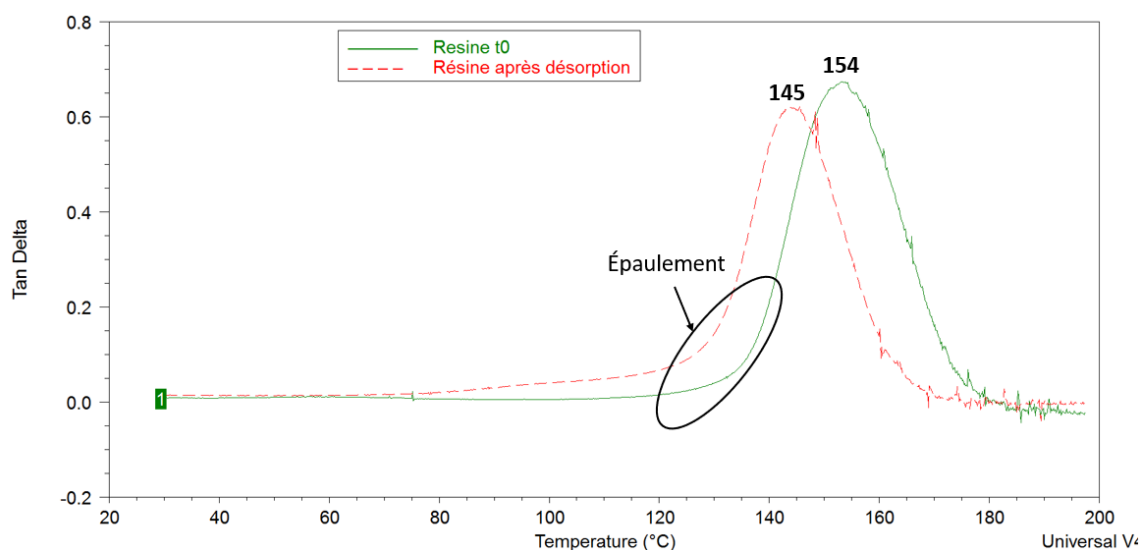


Figure 5.5. Courbes DMA obtenues après séchage de la résine après 42 jours de vieillissement (DMA, $20\ \mu\text{m}$, $1\ \text{Hz}$, $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

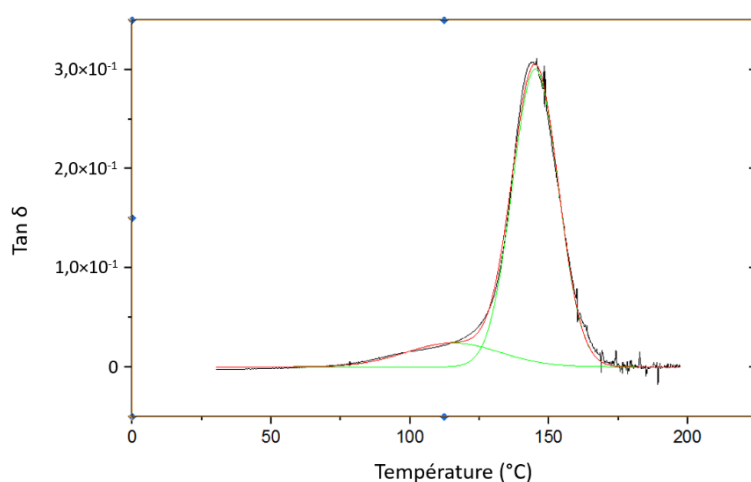


Figure 5.6. Déconvolution du pic principal de $Tan \delta$ après séchage de la résine après 42 jours de vieillissement.

La diminution de la $T\alpha$ est donc due à une plastification par l'eau, comme cela est couramment observé [22,23], ainsi qu'à une dégradation par hydrolyse aux temps longs.

5.2.4 Propriétés mécaniques

Les résines ont été caractérisées par des essais de flexion 3 points. La Figure 5.7 (a, b et c) présente, respectivement, l'évolution du module, de la déformation et la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement pour chaque condition. Le module de flexion diminue dès 14 jours et chute progressivement jusqu'à 1200 MPa au bout de 42 jours, soit une diminution de près de 50 % par rapport à la valeur initiale. Cette chute est associée à une augmentation de la déformation à rupture jusqu'à 28 jours, ce qui est cohérent avec le phénomène de plastification observé en DSC et DMA. A 42 jours, la chute de module est associée à une chute des données à rupture. Ceci pourrait être attribué à l'hydrolyse du réseau [24–27]. Certains auteurs rapportent néanmoins qu'en conditions de vieillissement hygrothermique, l'hydrolyse des réseaux époxy reste très limitée [28]. Les conditions d'immersion à 70°C sont probablement plus agressives, comme le montre l'étude de réversibilité sur la résine.

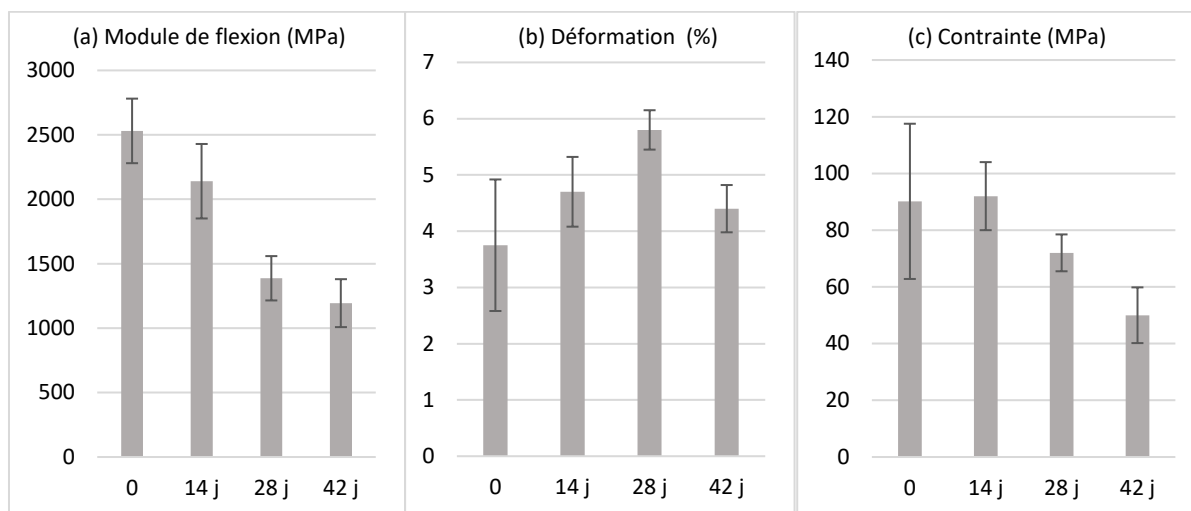


Figure 5.7. Propriétés mécaniques en flexion de la résine au cours du vieillissement (a) module de flexion (b) déformation à rupture et (c) contrainte à rupture.

5.2.5 Conclusion partielle

Les caractérisations thermiques, mécaniques et thermomécaniques effectuées au cours du vieillissement hydrothermique montrent que la résine époxy-DETA subit principalement une plastification dans les premiers temps, suivie par une dégradation chimique observable à 42 jours. La non-réversibilité des propriétés observée en DMA après séchage des échantillons vieillis pendant 42 jours confirme cette hypothèse. Ceci se traduit par une cinétique de prise en eau non Fickienne, sans plateau de saturation jusqu'à plus de 120 jours de vieillissement. L'augmentation continue de la masse suggère en revanche que la dégradation n'entraîne pas de relargage de composés issus de l'hydrolyse ou que ceux-ci restent faibles sur la durée du vieillissement.

5.3 Effet du vieillissement hydrothermique sur les composites modèles

5.3.1 Influence de la présence des fibres de verre : cinétique d'absorption d'eau

Le suivi gravimétrique des différents composites étudiés est illustré par la figure 5.8 en fonction de la racine carrée du temps. Les données présentées sur ce graphique concernent des éprouvettes de géométries similaires ($49 \times 27 \times 2 \text{ mm}^3$), afin de permettre de comparer la prise en eau de la résine et des composites.

Contrairement à la résine, la cinétique d'absorption des composites est Fickienne sur toute la durée de vieillissement. Aucune différence n'est observée entre les différents systèmes quelle que soit la nature de l'ensimage. Les coefficients de diffusion moyens sont calculés à partir de la loi de Fick, et les valeurs sont comparables, aux écarts-types près, entre les différents

systèmes (tableau 5-3). Le taux maximal de fibres de 30 % dans les composites est probablement trop faible pour mettre en évidence des différences en termes d'absorption d'eau au niveau des interphases. De plus, la cinétique d'absorption Fickienne sur toute la durée de vieillissement montre qu'il n'y a pas d'endommagement ni de décohésions importantes dans les composites quel que soit le système. Des durées de vieillissement et des taux de renfort plus élevés devraient permettre de mieux discriminer les systèmes réactifs et non réactifs.

En considérant que seule la matrice absorbe de l'eau et connaissant la fraction massique de fibre (environ 25 %), une simple loi des mélanges est utilisée à partir de la cinétique d'absorption de la résine (équation 2). La figure 5.8 montre une différence de cinétique de diffusion théorique non Fickienne d'une part, ainsi que des valeurs d'absorption théoriques inférieures à celles mesurées sur les 3 composites d'autre part, même si celles-ci tendent à se rapprocher aux temps longs. Les fibres ensimées semblent donc favoriser la prise en eau quel que soit le système d'ensimage par rapport à la résine seule. Il ne semble pas y avoir d'effet barrière dû aux fibres.

$$M_{co}^{theo} = M_{re}^{exp} \times (1 - \Phi_f^m) \quad \text{Équation 15}$$

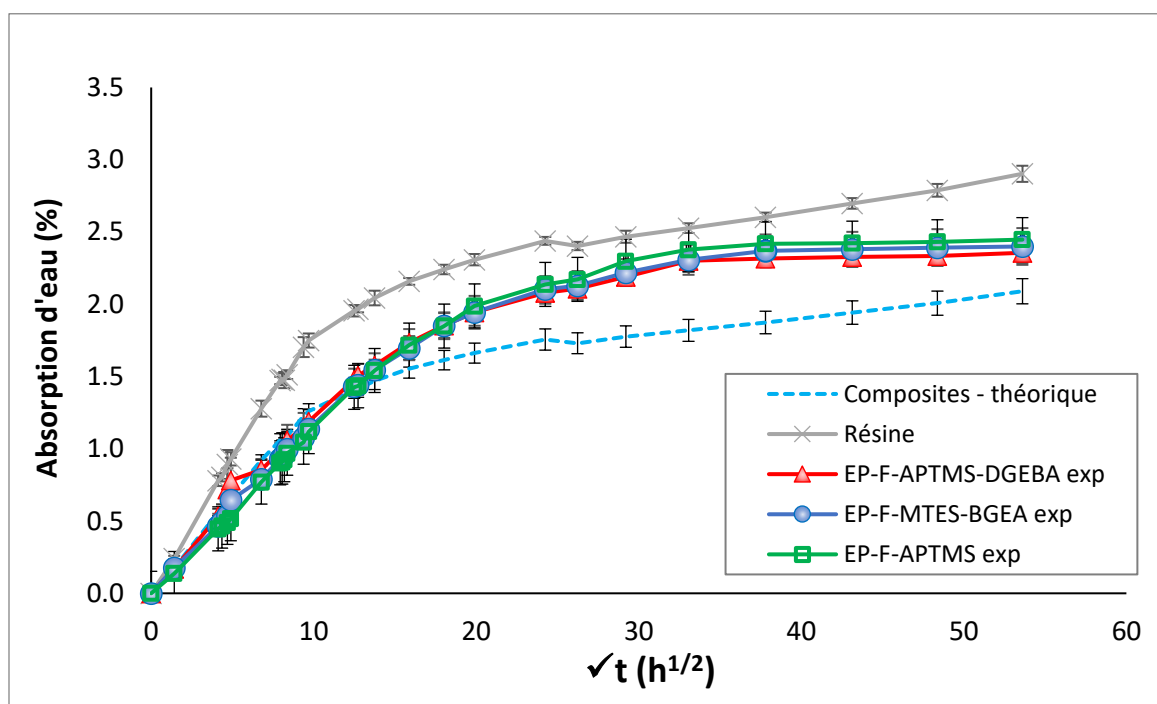


Figure 5.8. Absorption d'eau de la résine et des composites pendant l'immersion à 70°C dans de l'eau désionisée, comparée à l'absorption théorique.

Echantillon	Masse à saturation Ms (%)	Coefficient de diffusion D (cm ² /s)
Résine	2,90 ± 0,06	2,23 × 10 ⁻⁶ (± 1 × 10 ⁻⁷)
Composite EP-F-APTMS	2,45 ± 0,11	1,38 × 10 ⁻⁶ (± 1,19 × 10 ⁻⁷)
Composite EP-F-APTMS-DGEBA	2,36 ± 0,07	1,45 × 10 ⁻⁶ (± 1,01 × 10 ⁻⁷)
Composite EP-F-MTES-BGEA	2,40 ± 0,13	1,40 × 10 ⁻⁶ (± 4,80 × 10 ⁻⁸)

Tableau 5-3. Paramètres d'absorption d'eau des composites et de la résine

On rappelle que l'ensimage APTMS apporte des groupements amines dont une majeure partie sera a priori consommée par les groupements époxy de la matrice lors de l'élaboration du composite. Le mélange prépolymère/durcisseur étant réalisé en proportions stœchiométriques, le voisinage des fibres doit logiquement présenter un excès de groupements amines réactifs compte tenu de la somme de ceux provenant du durcisseur et de l'ensimage. Le réseau autour des fibres ne peut donc être parfaitement réticulé, créant une zone plus souple et plus réactive donc probablement plus hydrophile que la matrice éloignée des fibres.

De la même manière, les fibres ensimées par le système réactif APTMS-DGEBA doivent présenter un excès de groupements oxiranes en surface du fait de la présence de l'agent filmogène. Une partie de ces fonctions est probablement neutralisée par les fonctions amines de l'agent couplant, mais une fois incorporées dans le mélange époxy/amine, les fibres ensimées doivent donc former un réseau sous-réticulé du fait de l'excès de groupements époxy. L'interphase ainsi créée doit par conséquent être plus hydrophile que la matrice du fait de l'augmentation de la mobilité moléculaire au voisinage des renforts et de l'hydrophilie des groupements oxirane.

Concernant le système non-réactif, ni l'agent filmogène BGEA neutralisé, ni l'agent couplant MTES ne peuvent a priori modifier l'équilibre stœchiométrique de la résine lors de la réticulation. Le réseau devrait donc être réticulé au maximum de ses capacités. Néanmoins, l'agent BGEA étant non lié à la fibre ou à la résine, il peut diffuser dans cette dernière et plastifier le réseau en augmentant le volume libre autour des fibres. Par ailleurs, la molécule de BGEA étant plus grosse que celle du prépolymère DGEBA, elle peut potentiellement gêner la réticulation de la résine. L'augmentation de mobilité moléculaire générée dans les deux cas ainsi que l'hydrophilie intrinsèque de cette molécule, démontrée par les mesures de mouillabilité, peuvent contribuer à augmenter l'hydrophilie du réseau au voisinage des renforts.

Les interphases formées dans les systèmes réactifs (APTMS et APTMS-DGEBA) comme celles formées dans le système non réactif (MTES-BGEA) doivent donc former des interphases sous-réticulées ou plastifiées et être plus hydrophiles que la matrice. L'eau peut diffuser préférentiellement dans les interphases et les saturer avant de se stocker dans la matrice. La saturation globale est donc atteinte beaucoup plus rapidement dans les composites avec fibres ensimées que dans le composite théorique.

Si le comportement en absorption ne permet pas de distinguer les différents systèmes, d'autres moyens de caractérisation ont été mis en œuvre à l'échelle macroscopique, tels que les essais mécaniques ou l'analyse mécanique dynamique. La DSC n'ayant rien apporté de plus que le DMA sur la résine seule, ce moyen d'analyse ne sera pas présenté ici.

Afin de caractériser l'impact du vieillissement hydrothermique sur le comportement mécanique des composites, des essais de flexion 3 points en mode transverse sont réalisés au cours de l'immersion.

5.3.2 Suivi des propriétés interfaciales par flexion 3 points

En flexion transverse, les fibres ne contribuent pas au renforcement mécanique du composite. Il s'agit au contraire d'amplifier la réponse interfaciale fibre/matrice, notamment au niveau de la rupture. Le module de flexion traduit principalement la réponse élastique de la matrice et dans une moindre mesure, celle de l'interphase. Les données à rupture reflètent la résistance des liaisons fibre/matrice sollicitées en traction sur la face externe où s'amorce généralement la rupture. Le comportement est ainsi beaucoup plus fragile que celui de la résine en mode transverse (figure 5.9).

Entre 0 et 14 jours de vieillissement, le module diminue pour tous les systèmes et les contraintes et déformations à rupture augmentent. Ceci est cohérent avec une plastification par l'eau de la matrice et de l'interphase. L'effet semble plus marqué sur le module pour les systèmes réactifs. Les composites ont absorbé environ 1,9 % d'eau quel que soit le système. Il semble donc y avoir un impact de la nature de l'ensimage sur les propriétés élastiques des composites.

Entre 14 et 28 jours, les propriétés mécaniques évoluent peu pour les systèmes réactifs. En revanche pour le système non-réactif, on note une diminution importante des contraintes et déformations à rupture et une légère diminution du module. Les 3 systèmes ont pourtant absorbé la même quantité d'eau (soit 0,2 % d'eau entre 14 et 28 jours). L'eau modifie donc les liaisons interfaciales pour le système non réactif EP-F-MTES-BGEA qui ne présente pas de liaisons covalentes entre la fibre et la matrice.

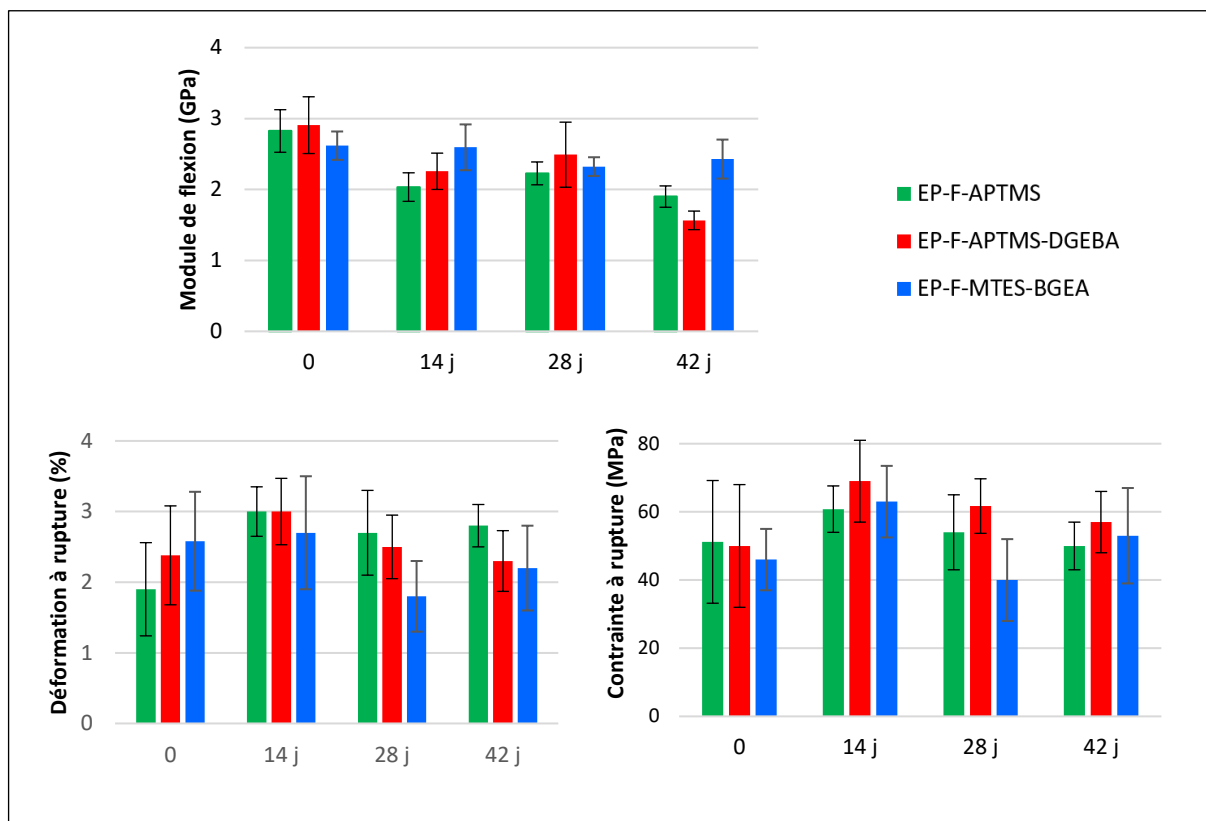


Figure 5.9. Influence du traitement des fibres sur le module de flexion, la résistance et la déformation à rupture avant et après 28 jours de vieillissement hydrothermique.

Entre 28 et 42 jours, tous les composites ont encore absorbé 0,2 % d'eau supplémentaire. Pour les systèmes réactifs, on observe une diminution du module, en particulier pour le système EP-F-APTMS-DGEBA. Ceci est probablement dû à l'hydrolyse de la matrice et de l'interphase. Une hydrolyse de la résine a en effet été démontrée entre 28 et 42 jours de vieillissement. Cependant, le module du système non réactif n'évolue pas dans cette même période. On observe de plus une faible augmentation des contraintes et déformations à rupture. Il semble donc que les effets de l'eau, et en particulier l'hydrolyse du réseau, soient retardés au niveau de la matrice pour le système non réactif.

L'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement est donc influencée par la nature de l'ensimage appliqué sur les fibres de verre. Afin de préciser l'origine de la diminution importante de résistance interfaciale pour le système non réactif à 28 jours, l'analyse des faciès de rupture des différents composites a été effectuée à ce stade de vieillissement.

5.3.3 Adhésion interfaciale par analyse microfractographique

La figure 5.10 montre les images MEB des essais de flexion trois points des composites non vieillis et vieillis. Pour les systèmes réactifs EP-F-APTMS et EP-F-APTMS-DGEBA, la rupture est cohésive au temps initial alors qu'elle est majoritairement adhésive pour le système non-

réactif (voir chapitre 4). Les figures 5.10 (b, d, f) présentent les microfractographies après 28 jours de vieillissement. Pour les systèmes réactifs (figure 5.10 b et d) la rupture reste majoritairement cohésive. La rupture est cohésive à l'interface fibre/matrice à t_0 pour le composite EP-F-APTMS et devient cohésive/adhésive après 28 jours. Pour le système non réactif EP-F-MTES-BGEA, la rupture est adhésive comme au temps initial.

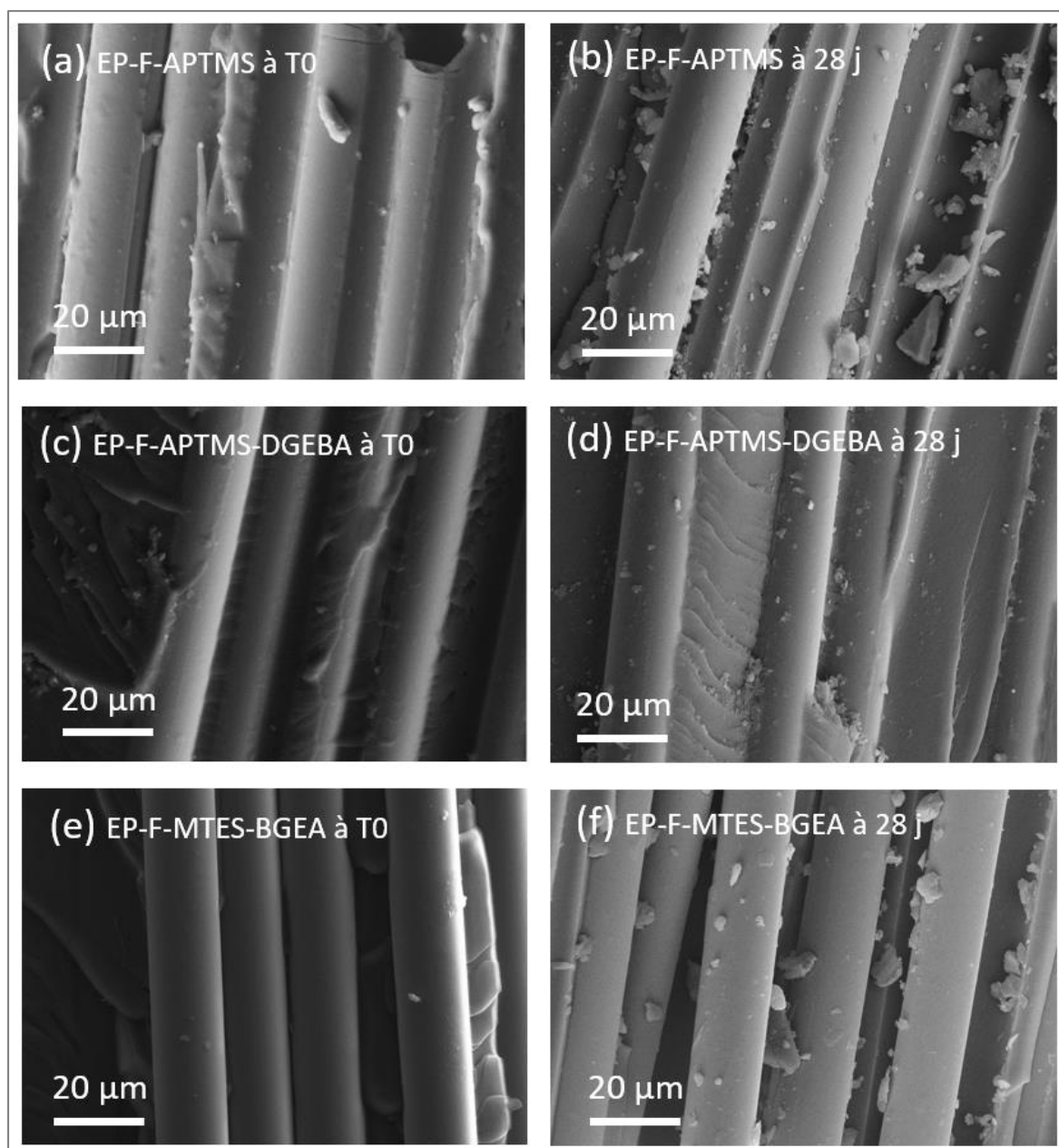


Figure 5.10. Clichés MEB obtenus après fracture : échantillons non vieillis [(a) EP-F-APTMS, (c) EP-F-APTMS-DGEBA, (e) EP-F-MTES-BGEA] ; échantillons vieillis à 28 jours [(b) EP-F-APTMS, (d) EP-F-APTMS-DGEBA et (f) EP-F-MTES-BGEA].

L'analyse de ces microfractographies confirme que le système réactif EP-F-APTMS-DGEBA présente une meilleure résistance interfaciale au vieillissement hydrothermique que les

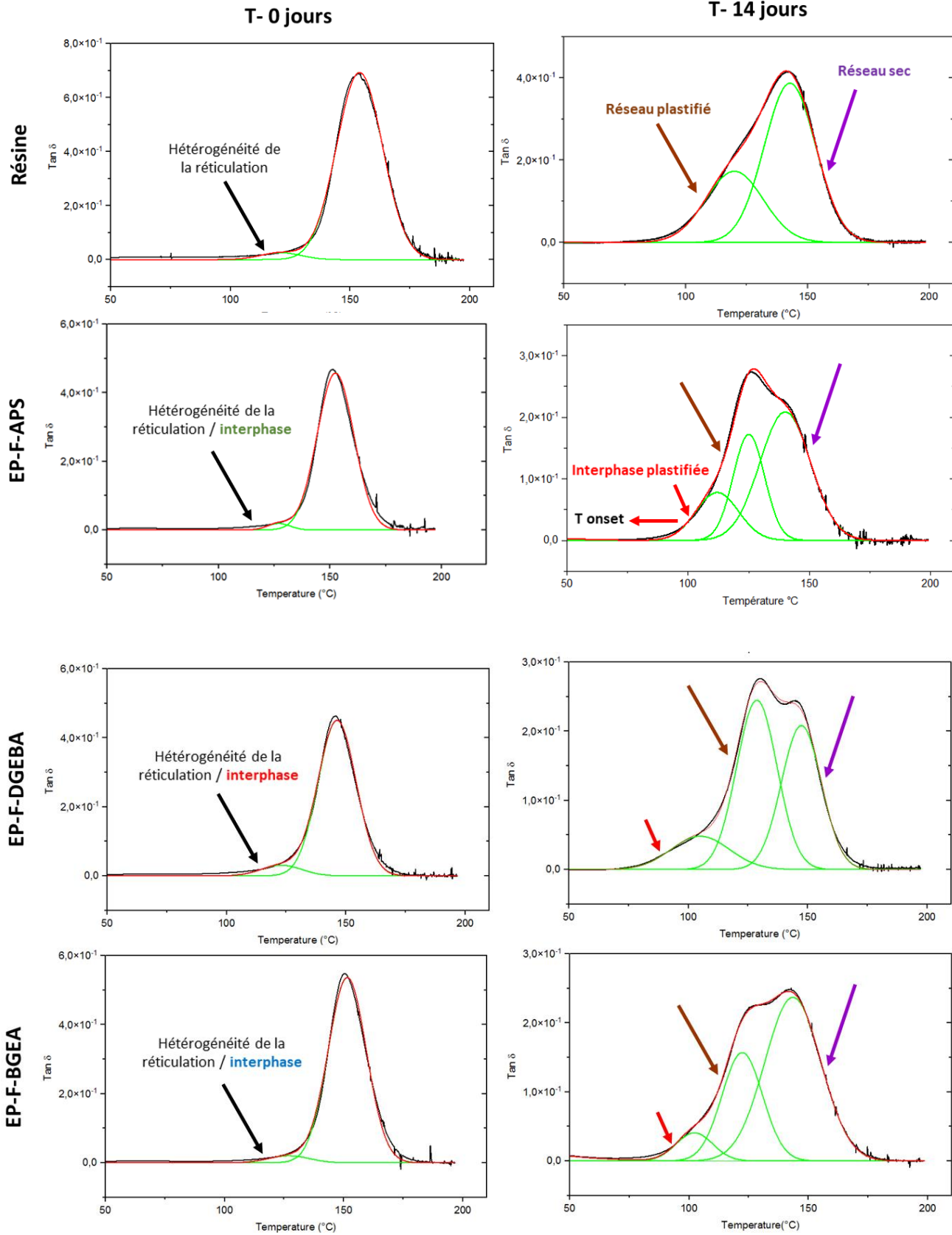
autres systèmes. Le composite avec l'ensimage non réactif est le moins résistant. Le système réactif sans agent filmogène a une résistance interfaciale intermédiaire vis-à-vis du vieillissement hydrothermique.

Ces observations sont cohérentes avec les résultats de résistances interfaciales mesurées à 28 jours en flexion 3 points.

5.3.4 Suivi de l'interphase par analyse mécanique dynamique

Afin de confirmer les hypothèses précédentes sur l'influence des interphases sur le vieillissement hydrothermique des composites, des essais de DMA ont été effectués. La figure 5.11 montre les évolutions des spectres de $\tan \delta$ de la résine et des composites en fonction de la température et de la durée de vieillissement. Les données issues de l'analyse des thermogrammes sont présentées dans le tableau 5-4. Notons que les composites comparés ont un pourcentage massique de fibres similaires (~25 %). Le paramètre d'amortissement $\tan \delta$ des matrices polymères est beaucoup plus élevé que celui des composites, la présence de renforts augmentant l'élasticité tout en diminuant la viscosité du composite. Ce paramètre est également lié aux interactions fibre/matrice [29].

Le tableau 5-4 montre qu'après immersion à 70°C la température de relaxation principale T_{α} diminue pour tous les systèmes, ce qui est classiquement observé dans des cas similaires et globalement attribué à la plastification et/ou à l'hydrolyse du réseau [30–32].



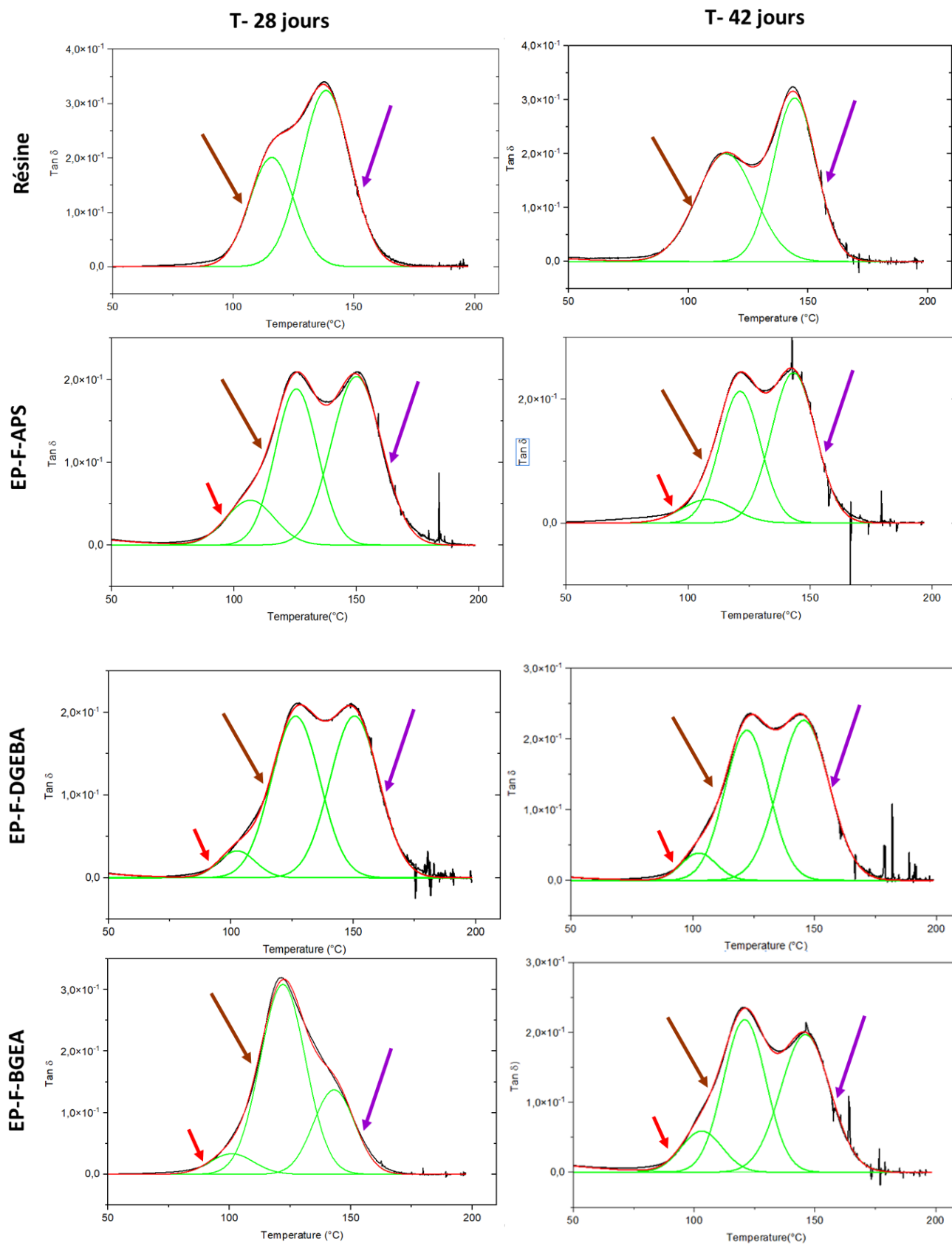


Figure 5.11. Déconvolution par modèle gaussien (ORIGIN) de la relaxation α pour la résine et les composites en fonction du temps de vieillissement (DMA, 1 Hz, 20 μ m, 20°C.min⁻¹).

L'évolution de la relaxation principale montre un comportement différent de celui de la résine dès les premiers stades de vieillissement. En effet, la relaxation peut être déconvoluée via Origin en 3 relaxations successives pour tous les systèmes composites, contrairement aux 2 relaxations mises en évidence sur la résine au cours du vieillissement. La relaxation à plus basse température débute une quinzaine de degrés plus bas que celle de la résine, quel que soit le temps d'immersion (tableau 5-4). Ceci est d'autant plus prononcé dans le cas des composites élaborés avec des ensimages contenant des agents filmogènes. Notons que la relaxation à basse température de la résine est attribuée au réseau plastifié ou dégradé aux temps longs. Cette différence de comportement entre la résine et les composites au cours du vieillissement peut donc être attribuée à la présence des fibres ensimées. Pour les composites, le 1^{er} pic à basse température correspond donc à la relaxation de l'interphase plastifiée. Le deuxième pic est attribué à la matrice plastifiée et le troisième à plus haute température est associé au réseau sec ou séché au cours de la rampe. On peut noter que la $T\alpha$ de l'interphase plastifiée du système EP-F-MTES-BGEA est plus faible que celles des systèmes réactifs. Ceci peut s'expliquer par la présence initiale de la molécule de BGEA non liée au réseau ou à l'organo-silane.

Tα(°C)	Résine		EP-F-APTMS			EP-F-APTMS-DGEBA			EP-F-MTES-BGEA		
	Tα_(plastifié)	Tα_(sec)	Tα_(int)	Tα_(plastifié)	Tα_(sec)	Tα_(int)	Tα_(plastifié)	Tα_(sec)	Tα_(int)	Tα_(plastifié)	Tα_(sec)
Initial (T₀)	121°C	154°C	127°C		152°C	130°C		149°C	127°C		152°C
14 jours	120°C	143°C	112°C	125°C	140°C	105°C	127°C	147°C	102°C	122°C	144°C
28 jours	116°C	138°C	107°C	125°C	150°C	103°C	126°C	150°C	101°C	122°C	143°C
42 jours	116°C	144°C	108°C	121°C	143°C	103°C	122°C	145°C	103°C	121°C	146°C

Tableau 5-4. Données thermomécaniques de la résine et des composites après différents temps de vieillissement (DMA, 1 Hz, 20 μ m, 3°C.min⁻¹).

La figure 5.12 montre l'évolution (en %) du pic attribué aux interphases au cours du vieillissement pour les 3 configurations. Le système APTMS semble être le plus affecté par la diffusion de l'eau dès 14 jours tandis que le système non réactif est le moins affecté. Ce résultat peut être corrélé à la forte diminution du module de flexion observée pour ce système (figure 5.12 a). Au cours du temps, l'aire du pic d'interphase diminue pour les systèmes EP-F-

APTMS et ce d'autant plus pour le composite EP-F-APTMS-DGEBA, contrairement au système BGEA dont l'aire augmente progressivement.

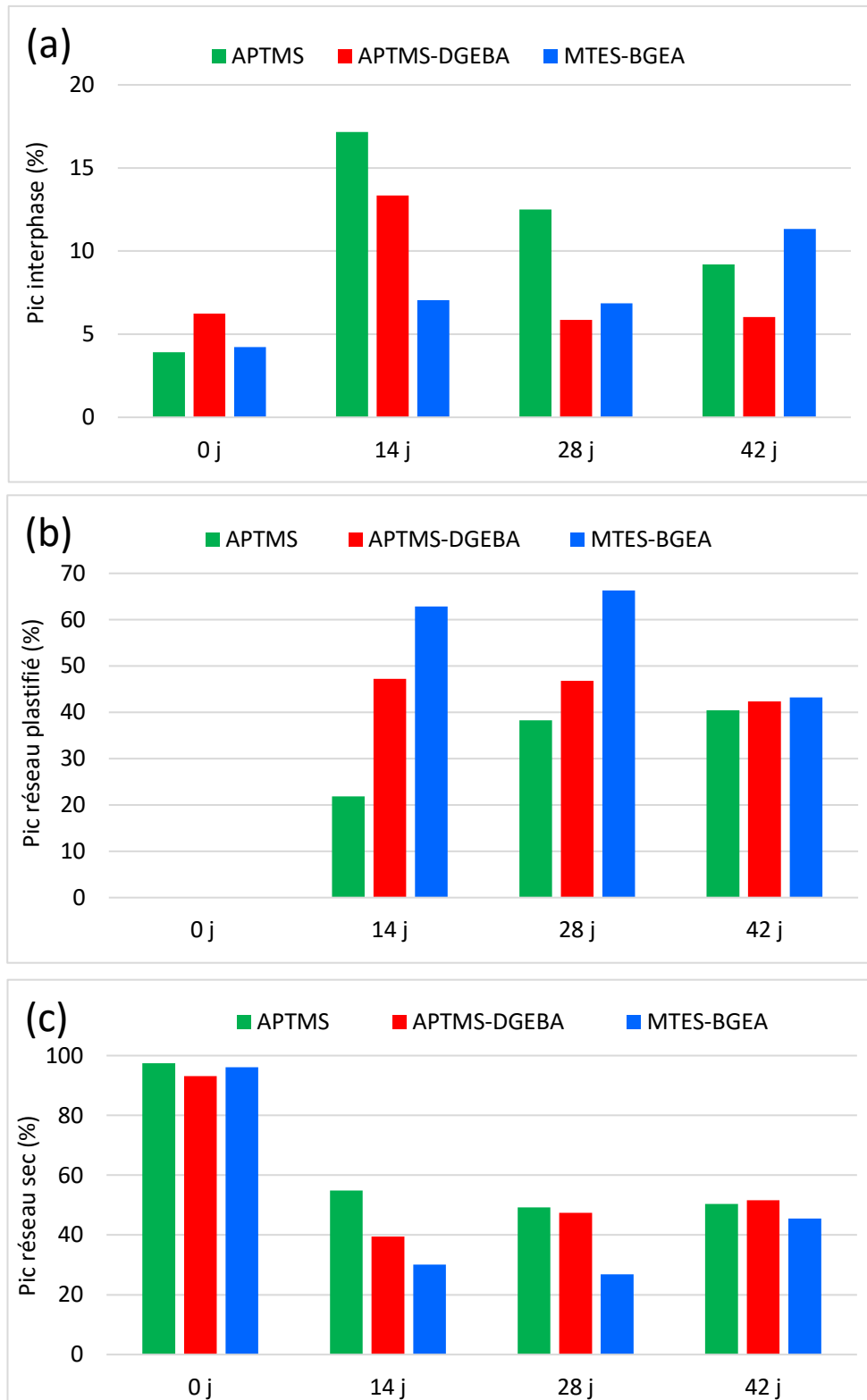


Figure 5.12. Évolution des pourcentages des pics de l'interphase (a), de la matrice plastifiée (b) du réseau sec ou séché (c) en fonction de la durée du vieillissement en jours

Pour les systèmes réactifs, les interphases sont sous-réticulées et hydrophiles (excès d'amine pour APTMS et excès d'oxirane pour APTMS-DGEBA). De ce fait, dès les premiers temps d'immersion l'eau va s'accumuler préférentiellement dans les interphases de ces systèmes plutôt que dans la matrice. Ceci se traduit par la forte augmentation de l'aire du 1^{er} pic attribué à l'interphase dès 14 jours. Au-delà, l'aire du 1^{er} pic diminue pour les deux systèmes alors que dans le même temps, l'aire du 2nd pic attribué au réseau de matrice plastifiée augmente, en particulier pour le système APTMS (figure 5.12 b). Une fois les interphases saturées en eau, la matrice peut à son tour accumuler l'eau entre 14 et 42 jours.

Pour le système non réactif MTES-BGEA, l'aire du pic de l'interphase augmente progressivement contrairement aux autres systèmes (figure 5.12 a) Pour ce composite, l'interphase est principalement liée à la plastification par l'agent filmogène BGEA non lié. L'effet de l'eau semble ici plus progressif au niveau des interphases du point de vue de la mobilité moléculaire. Pourtant, ce système présente une même cinétique de diffusion de l'eau que les systèmes réactifs. Dès 14 jours, l'eau diffuse dans cette zone mais en impactant beaucoup moins la mobilité moléculaire de l'interphase comme cela est observé avec les autres systèmes. Ceci est cohérent avec le fait que le module de flexion soit moins impacté pour ce système. Au cours du vieillissement, la mobilité de l'interphase continue d'augmenter. Dans un premier temps, l'eau s'adsorbe préférentiellement sur les molécules de BGEA du fait de son hydrophilie, ce qui retarde la plastification du réseau époxy-amine. Tant que la saturation n'est pas atteinte, l'eau va continuer de diffuser en plastifiant progressivement l'interphase ainsi que la matrice. Pour le composite EP-F-MTES-BGEA, l'aire du pic (%) attribué au réseau de matrice plastifiée augmente jusqu'à 28 jours puis chute de 66 % à 43 % à 42 jours. Dans le même temps, le pic du réseau « sec » à plus haute température augmente de 27 à 45 %. Il semble donc y avoir une rigidification du réseau. Ceci pourrait s'expliquer par la formation d'eau doublement liée, ce qui peut être assimilé à une réticulation physique du réseau [14,17].

5.4 Etude de la réversibilité

5.4.1 Cinétique de désorption d'eau

Pour suivre la réversibilité des effets, les échantillons immergés pendant 42 jours ont subi une désorption en étuve sous vide à 50°C pendant 82 jours. Les données recueillies sont présentées dans la figure suivante (figure 5.13).

On observe une augmentation de la perte de masse pendant 20 jours pour tous les systèmes avant d'atteindre un palier d'équilibre. Cette perte de masse correspond principalement à la désorption d'une fraction de molécules d'eau absorbées pendant l'immersion des échantillons. L'analyse calorimétrique a relevé un endotherme important après vieillissement, signe d'un phénomène d'évaporation de l'eau qui se traduit sur la cinétique de désorption.

On constate que les pertes de masse à la suite de la désorption à 50°C sont du même ordre de grandeur que celle observées dans le cas de la prise en eau lors du vieillissement hydrothermique pour tous les systèmes composites modèles.

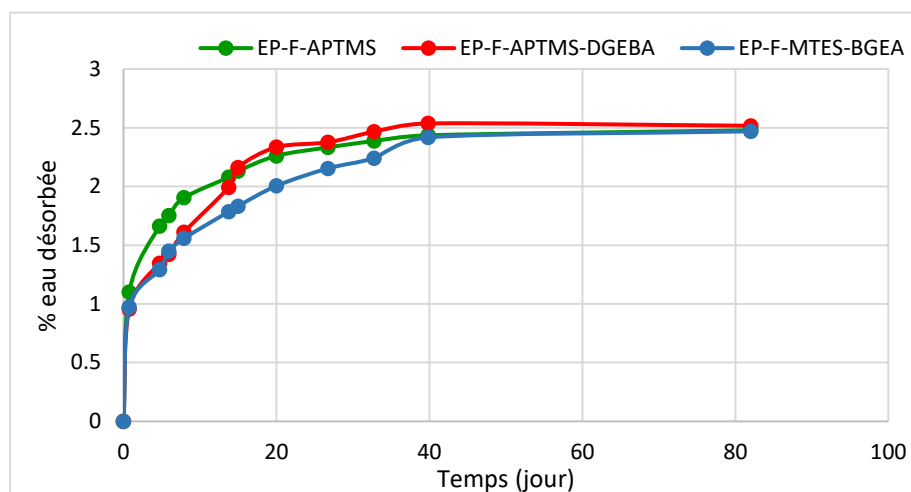


Figure 5.13. Courbe de désorption des échantillons de composites et résine vieillis pendant 42 jours.

5.4.2 Etude de la réversibilité par DMA

Afin de vérifier la réversibilité de l'effet du vieillissement hydrothermique sur les composites, nous avons analysé les spectres thermomécaniques des composites après séchage (voir figure 5.14).

Après désorption, le pic de relaxation principal est décalé vers les basses températures pour tous les systèmes. Le décalage est plus marqué pour le système EP-F-APTMS-DGEBA. L'impact de la dégradation semble donc plus important sur ce système comme cela a déjà été observé en flexion 3 points à 42 jours. Le décalage est plus faible pour le système non réactif. Ceci est cohérent avec la stabilité des propriétés mécaniques observées en flexion 3 points entre 14 et 42 jours. De plus, ces pics présentent un épaulement important dès 70°C. Ces évolutions sont comparables à ce qui a été observé sur la résine après désorption. On peut donc supposer qu'après 42 jours, pour le système EP-F-APTMS-DGEBA la matrice s'est hydrolysée au cours du vieillissement de la même manière que la résine. Les effets sont moins prononcés sur les systèmes EP-F-APTMS et EP-F-MTES-BGEA. Pour ce dernier, l'impact de l'eau sur la matrice semble retardé du fait de la présence de la BGEA, comme cela a été suggéré précédemment (figure 5.12 à 42 jours). Le comportement après désorption du système EP-F-APTMS est proche de celui du système EP-F-MTES-BGEA comme cela a également été observé sur les pics d'interphase à 42 jours de vieillissement.

Le pic de relaxation a été déconvolué pour chaque système et comparé aux résultats de la déconvolution effectuée sur la résine après désorption. L'aire du pic correspondant à l'épaulement à basse température représente entre 14 et 15 % de l'aire globale de la

relaxation pour les 3 systèmes, comme dans le cas de la résine. La dégradation correspondant à cet épaulement est donc principalement liée à la matrice et pas spécifiquement aux interphases (cf. figure 5.12).

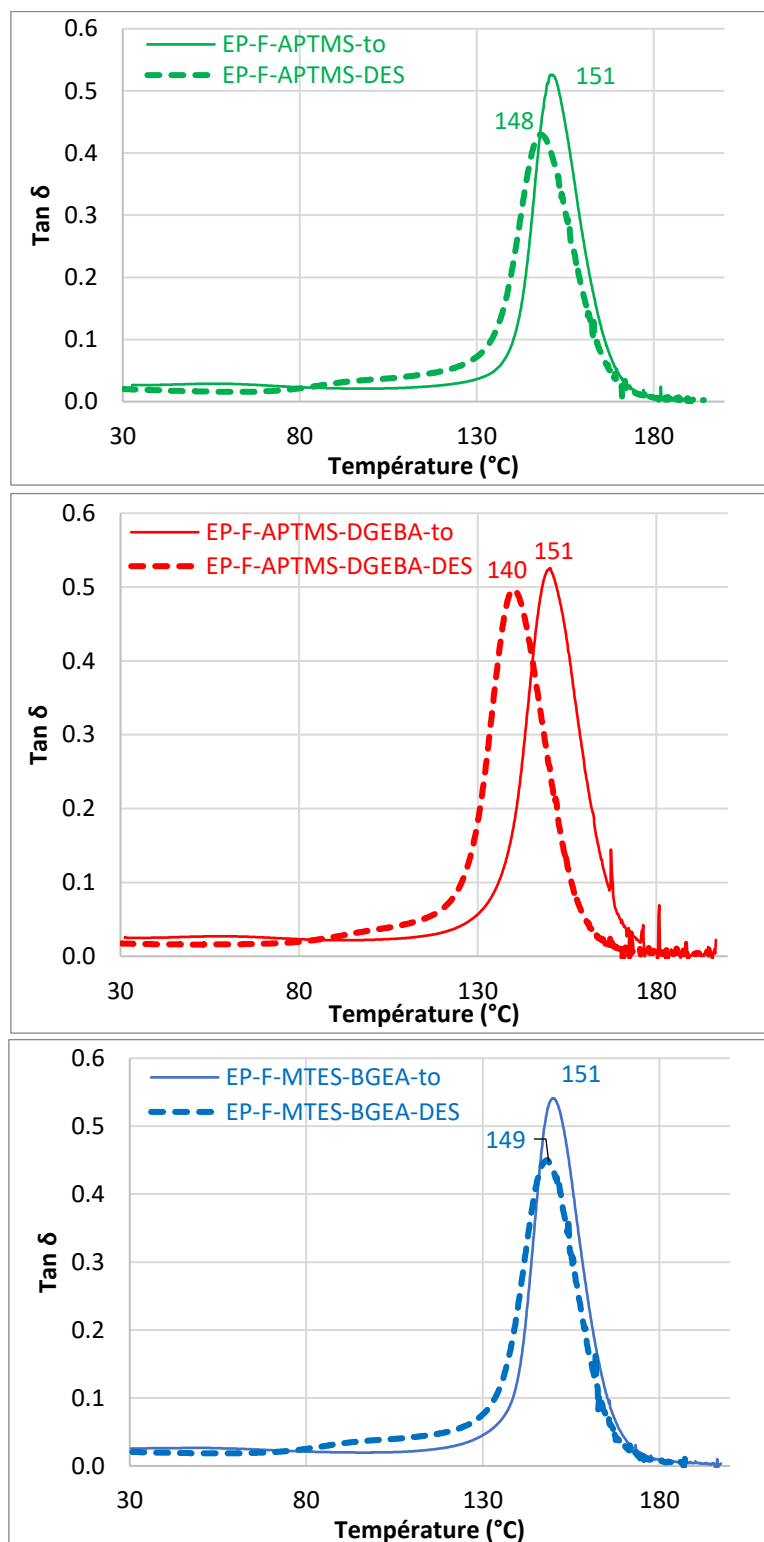


Figure 5.14. Evolution de la relaxation principale des composites entre le temps initial et après désorption suite à 42 jours de vieillissement (DMA, 20 μm , 1 Hz, 3°C.min⁻¹)

Afin de confirmer l'existence des interphases mises en évidence en DMA dans les composites et de suivre précisément leur évolution au cours du vieillissement, des analyses par microscopie de force atomique en mode nano-mécaniques ont été effectuées.

5.4.3 Effet microscopique AFM

Les surfaces des coupes transversales des composites ont été caractérisées après polissage comme indiqué au chapitre 2.

Le figure 5.15 montre les cartographies nanomécaniques des composites modèles. Il s'agit d'exemples représentatifs de nombreuses analyses en mode PeakForce QNM sur plusieurs régions de la coupe. Les zones apparaissant plus foncé sur les cartographies correspondent aux zones de plus faible module. Ces zones semblent préférentiellement situées au voisinage des fibres et sont réparties de manière hétérogène. Cette observation peut être corrélée à l'hétérogénéité de la distribution de l'ensimage lors du dépôt tel qu'observé au chapitre 3 (figure 3.7). Il faut noter que la résolution latérale permet de détecter des phases d'une cinquantaine de nanomètres compte-tenu de l'apex de la pointe et des faibles forces mises en jeu. Ces zones avec des propriétés mécaniques différentes de celles de la matrice correspondent à l'interphase.

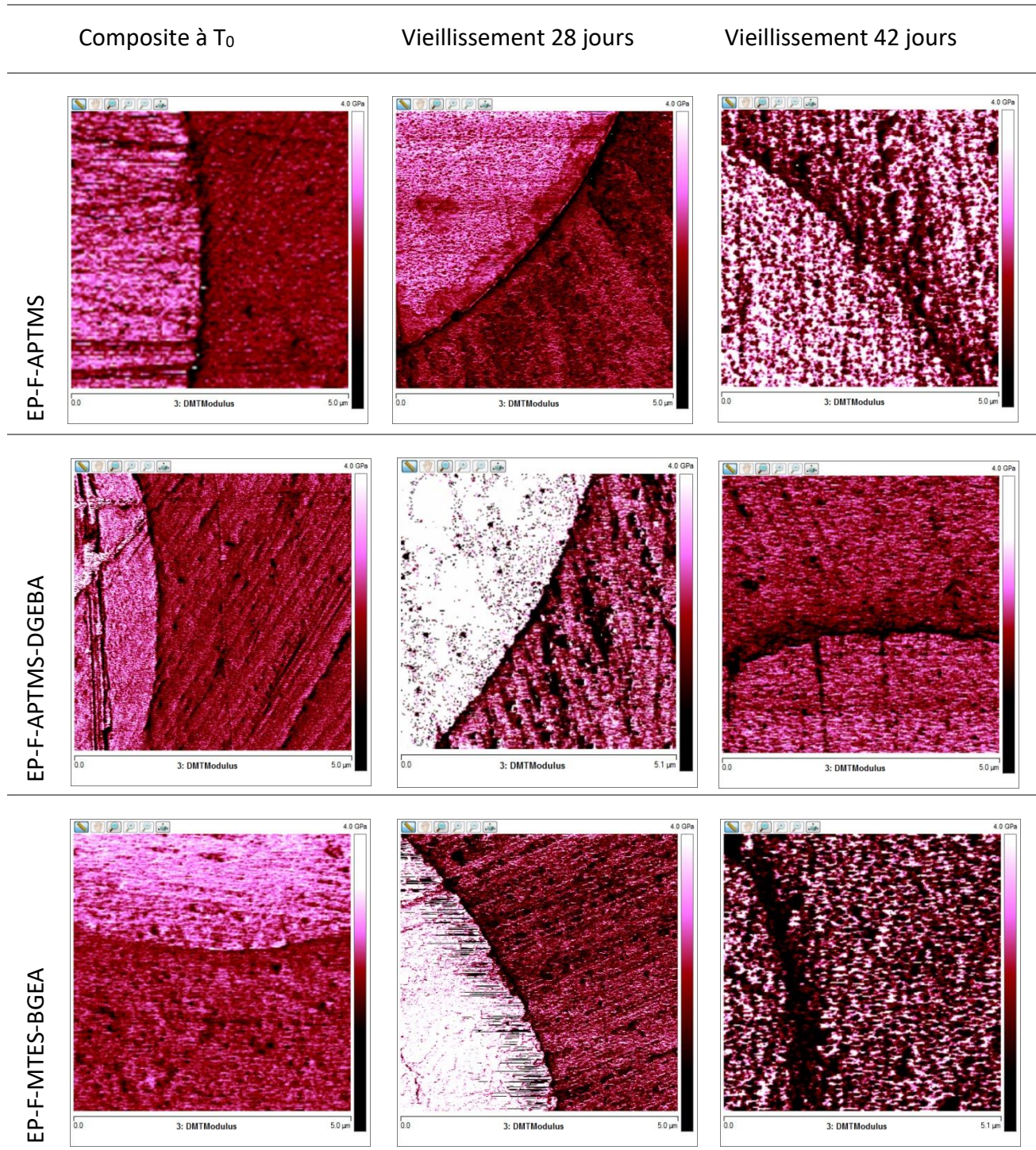


Figure 5.15. Évolution des modules DMT des composites modèles en fonction du temps de vieillissement (jours).

Afin d'estimer leur épaisseur moyenne, des profils de section ont été effectués sur les cartographies nanomécaniques pour tous les systèmes à t_0 et au cours du vieillissement (figure 5.16).

La figure 5.17 montre l'évolution de l'épaisseur de l'interphase en fonction du vieillissement. A l'état non vieilli, les épaisseurs moyennes se situent autour de 200 nm. Le système EP-F-APTMS semble présenter une interphase moins large que celles des deux autres systèmes. Ce résultat peut être lié à l'absence d'agent filmogène utilisé dans les deux autres cas.

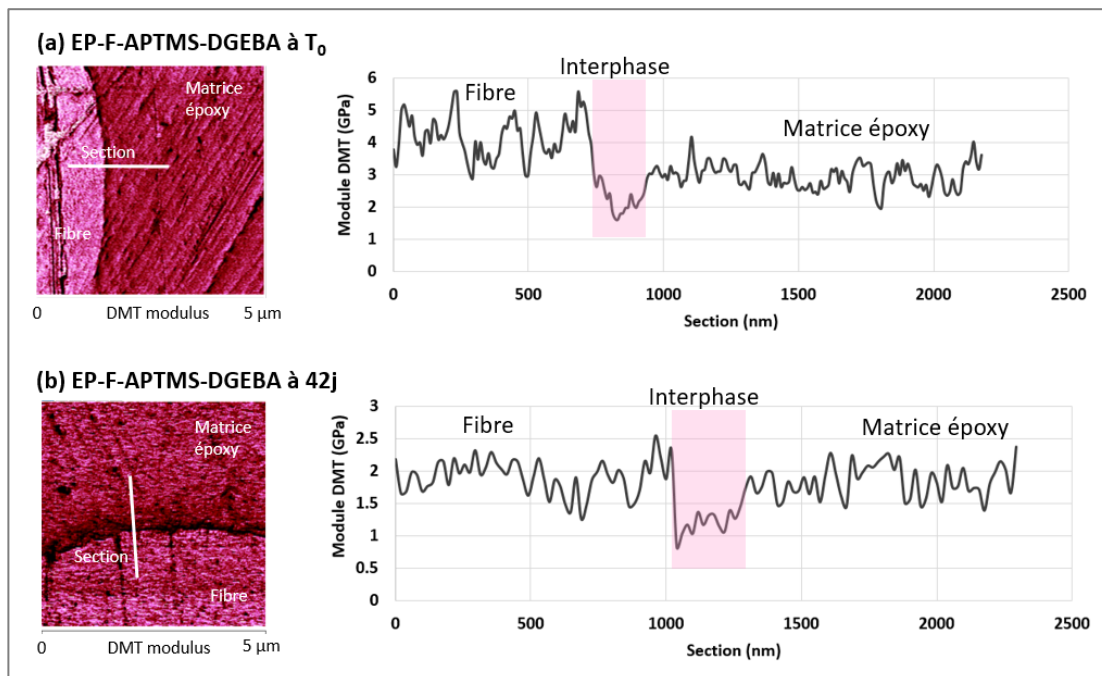


Figure 5.16. Exemple de profils de modules DMT sur l'échantillon EP-F-APTMS-DGEBA à t_0 et à 42 jours.

Au cours du temps, l'épaisseur des interphases augmente pour chaque système, jusqu'à environ 265 nm pour le système EP-F-APTMS, 300 nm pour le système EP-F-MTES-BGEA et 420 nm pour le système EP-F-APTMS-DGEBA. Ce dernier semble être le plus impacté par le vieillissement. A 42 jours, le phénomène s'accroît, en particulier pour les systèmes EP-F-APTMS et EP-F-MTES-BGEA dont les interphases atteignent environ 500 nm. L'interphase du système réactif EP-F-APTMS-DGEBA ne semble plus évoluer.

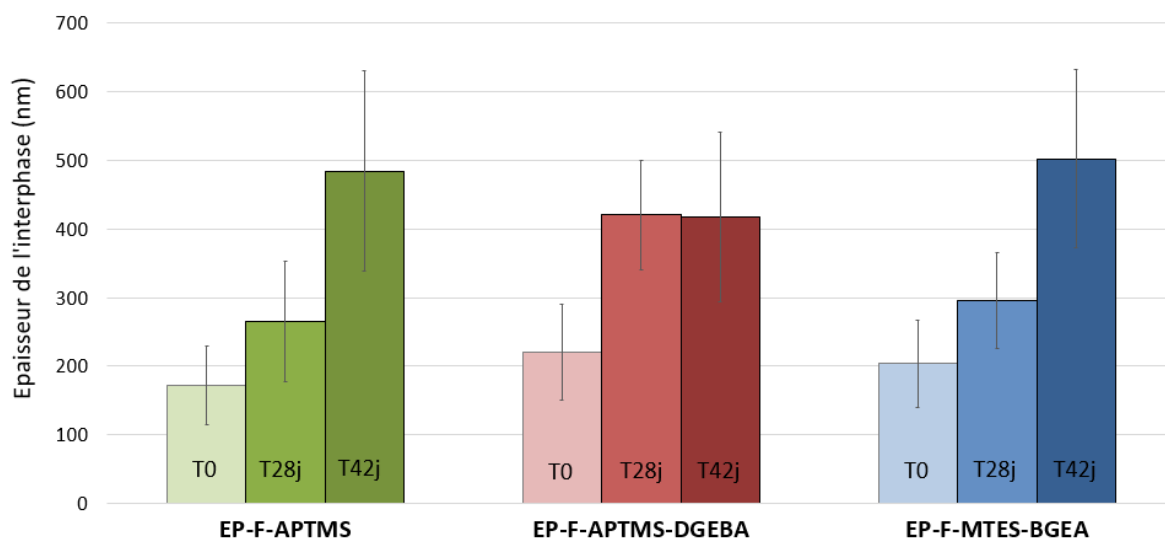


Figure 5.17. Évolution de l'interphase des composites modèles en fonction du temps de vieillissement (jours).

Des résultats similaires ont été observés dans la littérature sur des systèmes époxy/fibres de carbone [33]. L'épaisseur initiale de l'interphase, autour de 87 nm, augmente jusqu'à 90 nm et 95 nm pour les conditions vieilles d'un an et deux ans respectivement.

Tous les systèmes présentent une interphase dont l'épaisseur et la nature varient. Dans le cas du système EP-F-APTMS, l'excès d'amine à proximité des fibres de verre peut réagir avec les molécules d'eau qui vont se stocker dans l'interphase avant de saturer la matrice. La plastification préférentielle de cette interphase entraîne donc une augmentation de son épaisseur.

Le système EP-F-APTMS-DGEBA a une interphase sous réticulée et hydrophile du fait de l'excès d'oxirane. Jusqu'à 28 jours, les molécules d'eau vont diffuser préférentiellement dans cette zone et ainsi provoquer une augmentation de son épaisseur par plastification. Au-delà de 28 jours, l'eau diffuse dans la matrice et ne modifie plus l'interphase, comme cela a été démontré en DMA.

Dans le cas du système non réactif, une augmentation progressive de l'épaisseur de l'interphase est observée ce qui est également cohérent avec les essais de DMA. Comme nous l'avons suggéré, la plastification de l'interphase est retardée dans ce système du fait de l'adsorption préférentielle de l'eau sur les molécules hydrophiles de BGEA (figure 5.15). Une hydrolyse de la matrice a été observée à 42 jours, comme dans le cas de la résine. Il est possible que l'augmentation de la taille des interphases soit en partie liée à l'hydrolyse du réseau.

Ces caractérisations nanomécaniques sont cohérentes avec l'évolution des interphases suivie par DMA.

5.4.4 Conclusion

La cinétique de prise en eau de la résine immergée à 70 °C est non Fickienne et ne présente pas de palier de saturation, contrairement à celle des composites qui saturent dès 35 jours d'immersion. La cinétique de diffusion de l'eau est influencée par la présence des fibres mais pas par la nature de l'ensimage pour les taux de fibre et les durées de vieillissement considérés dans notre étude.

Le suivi des propriétés mécaniques et thermomécaniques montre une plastification de la matrice et des interphases jusqu'à 28 jours et une hydrolyse du réseau à 42 jours. La flexion en sens transverse permet de distinguer la réponse élastique de la matrice et la résistance interfaciale au cours du vieillissement. Ces mesures ont mis en évidence des différences entre les systèmes, liées à la nature des ensimages. Le module est plus impacté pour le système EP-F-APTMS-DBEBA à 42 jours que celui de composite EP-F-APTMS. Le module du système non réactif est le moins impacté. Les données à rupture montrent en revanche que les systèmes réactifs ont une meilleure résistance à la rupture. Les faciès de rupture cohésifs obtenus au cours du vieillissement pour les systèmes réactifs confirment ce résultat.

La méthode d'analyse des données de la relaxation principale en DMA a permis de suivre l'évolution de l'interphase en fonction du temps d'immersion pour tous les systèmes. Les résultats montrent des différences en termes d'impact de l'eau au niveau de ces zones, notamment en ce qui concerne la mobilité moléculaire et la température de relaxation. Ces évolutions ont été attribuées au caractère plus ou moins hydrophile de l'ensimage et au degré de réticulation/plastification des interphases (excès d'amine ou d'oxirane, présence de molécules de BGEA non liée...). A 42 jours, l'interphase du système non-réactif semble ainsi plus impactée que celle du système EP-F-APTMS, elle-même plus impactée que celle du composite EP-F-APTMS-DGEBA. Ces interphases peuvent avoir un effet « réservoir-tampon » vis-à-vis de l'eau et retarder plus ou moins le vieillissement de la matrice.

L'étude de réversibilité montre ainsi une hydrolyse de la résine et des composites après 42 jours de vieillissement, en particulier pour le système EP-F-APTMS-DGEBA qui présente la plus forte diminution de la température de relaxation principale. Tous les systèmes présentent un large épaulement à basse température caractéristique d'une dégradation du réseau. Les analyses nanomécaniques ont confirmé l'existence des interphases et ont permis de mesurer l'évolution de leurs épaisseurs au cours du vieillissement. Leur taille a en effet plus que doublé entre t_0 et 42 jours. Les analyses révèlent des différences entre les systèmes réactifs et non réactif qui sont cohérentes avec les résultats de viscoélasticimétrie.

En conclusion, les ensimages réactifs permettent de protéger l'interface fibre/matrice en présence d'eau pour ces durées de vieillissement, en particulier pour le système avec un agent filmogène. Le système non réactif affaiblit l'interface mais permet aussi de retarder l'hydrolyse de la matrice. Le composite EP-F-APTMS a un comportement intermédiaire entre le système non réactif et le composite EP-F-APTMS-DGEBA.

Références

- [1] Chateauminois A, Chabert B, Soulier JP, Vincent L. Hygrothermal ageing effects on the static fatigue of glass/epoxy composites. *Composites* 1993;24:547–55.
[https://doi.org/10.1016/0010-4361\(93\)90268-D](https://doi.org/10.1016/0010-4361(93)90268-D).
- [2] Thomason JL. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 2. Water absorption, voids and the interface. *Composites* 1995;26:477–85.
[https://doi.org/10.1016/0010-4361\(95\)96805-G](https://doi.org/10.1016/0010-4361(95)96805-G).
- [3] Heman M-B. Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre. Thèse Univ Toulon 2008.
- [4] Moy P, Karasz FE. Epoxy-water interactions. *Polym Eng Sci* 1980;20:315–9.
<https://doi.org/10.1002/pen.760200417>.
- [5] Nogueira P, Ramirez C, Torres A, Abad MJ, Cano J, Lopez J, et al. Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system. *J Appl Polym Sci* 2001;80:71–80.
[https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010404\)80:1<71::AID-APP1077>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010404)80:1<71::AID-APP1077>3.0.CO;2-H).
- [6] ZINCK. P. De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxydes-fibres de verre au comportement du composite unidirectionnel. Relations entre les échelles micro et macro. Thèse INSA Lyon 1999.
- [7] Dewimille B, Bunsell AR. The modelling of hydrothermal aging in glass fibre reinforced epoxy composites. *J Phys Appl Phys* 1982;15:2079–91. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/15/10/026>.
- [8] Thomason JL. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 3. Characterization of fibre surface coatings and the interphase. *Composites* 1995;26:487–98. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(95\)96806-H](https://doi.org/10.1016/0010-4361(95)96806-H).
- [9] Popineau S, Rondeau-Mouro C, Sulpice-Gaillet C, Shanahan MER. Free/bound water absorption in an epoxy adhesive. *Polymer* 2005;46:10733–40.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.008>.
- [10] Carter HG, Kibler KG. Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *J Compos Mater* 1978;12:118–31.
<https://doi.org/10.1177/002199837801200201>.
- [11] Legghe E, Aragon E, Bélec L, Margailan A, Melot D. Correlation between water diffusion and adhesion loss: Study of an epoxy primer on steel. *Prog Org Coat* 2009;66:276–80.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.08.001>.
- [12] Ellis TS, Karasz FE. Interaction of epoxy resins with water: the depression of glass transition temperature. *Polymer* 1984;25:664–9.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90034-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90034-X).
- [13] ten Brinke G, Karasz FE, Ellis TS. Depression of glass transition temperatures of polymer networks by diluents. *Macromolecules* 1983;16:244–9.

- <https://doi.org/10.1021/ma00236a017>.
- [14] Zhou J, Lucas JP. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature. *Polymer* 1999;40:5513–22. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00791-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00791-5).
- [15] Zhao H, Li RKY. Effect of water absorption on the mechanical and dielectric properties of nano-alumina filled epoxy nanocomposites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2008;39:602–11. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.07.006>.
- [16] Lionel V. Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation. Thèse INSA Lyon, 2001.
- [17] Zhou J, Lucas JP. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. *Polymer* 1999;40:5505–12. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00790-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00790-3).
- [18] De'Nève B, Shanahan MER. Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra. *Polymer* 1993;34:5099–105. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90254-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90254-8).
- [19] Belec L, Nguyen TH, Nguyen DL, Chailan JF. Comparative effects of humid tropical weathering and artificial ageing on a model composite propertie from nano- to macro-scale. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;68:235–41. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.09.028>.
- [20] Bellenger V, Decelle J, Huet N. Ageing of a carbon epoxy composite for aeronautic applications. *Compos Part B Eng* 2005;36:189–94. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2004.04.016>.
- [21] Xiao GZ, Shanahan MER. Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing. *Polymer* 1998;39:3253–60. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10060-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10060-X).
- [22] Yu Y, Yang X, Wang L, Liu H. Hygrothermal Aging on Pultruded Carbon Fiber/Vinyl Ester Resin Composite for Sucker Rod Application. *J Reinf Plast Compos* 2006;25:149–60. <https://doi.org/10.1177/0731684405055462>.
- [23] Wang Z, Xian G, Zhao X-L. Effects of hydrothermal aging on carbon fibre/epoxy composites with different interfacial bonding strength. *Constr Build Mater* 2018;161:634–48. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.171>.
- [24] Halary JL, Laguës M, Lauprêtre F. De la macromolécule au matériau polymère 2006.
- [25] Hill C, Norton A, Newman G. The Water Vapor Sorption Behavior of Natural Fibers. *J Appl Polym Sci* 2009;112:1524–37. <https://doi.org/10.1002/app.29725>.
- [26] Stamboulis A, Baillie C, Peijs T. Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2001;32:1105–15. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00032-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00032-X).
- [27] Halary JL, Lauprêtre F, Monnerie L. Mécanique des matériaux polymères. Edition Belin Education, Echelles, 2008, p432.
- [28] Ghorbel I. Mécanismes d'endommagement des tubes verre-resine pour le transport d'eau chaude : influence de la ductilité de la matrice. Corpus ID : 127551367, 1990.

- [29] Mallarino S, Chailan J-F, Vernet J-L. Interphase study in cyanate/glass fibre composites using thermomechanical analysis and micro-thermal analysis. *Compos Sci Technol* 2009;69:28–32. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.10.043>.
- [30] Alessi S, Conduruta D, Pitarresi G, Dispenza C, Spadaro G. Hydrothermal ageing of radiation cured epoxy resin-polyether sulfone blends as matrices for structural composites. *Polym Degrad Stab* 2010;95:677–83. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.038>.
- [31] Alessi S, Conduruta D, Pitarresi G, Dispenza C, Spadaro G. Accelerated ageing due to moisture absorption of thermally cured epoxy resin/polyethersulphone blends. Thermal, mechanical and morphological behaviour. *Polym Degrad Stab* 2011;96:642–8. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.027>.
- [32] Alessi S, Pitarresi G, Spadaro G. Effect of hydrothermal ageing on the thermal and delamination fracture behaviour of CFRP composites. *Compos Part B Eng* 2014;67:145–53. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.06.006>.
- [33] Yekani Fard M, Raji B, Pankretz H. Time-scale through-thickness interphase in polymer matrix composites including hygrothermal treatment. *Polym Test* 2020;83:106365. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106365>.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif du travail de thèse était de mieux comprendre l'influence de la chimie des ensimages sur les propriétés interfaciales des composites à l'état initial et sur leur durabilité en milieu hydrothermal. Des matériaux modèles ont donc été élaborés à partir d'une matrice époxy renforcée par des fibres de verre ensimées spécifiquement dans le but de moduler l'adhérence fibre/matrice. Il s'agissait ensuite de caractériser les propriétés de ces composites à interphases contrôlées, avant et après vieillissement et ce, depuis l'échelle nanométrique jusqu'à l'échelle macrométrique. La comparaison des résultats obtenus sur les différents systèmes et la corrélation entre les échelles d'analyse ont finalement été effectuées afin de mieux appréhender l'impact du traitement des fibres sur les propriétés finales des composites.

L'étude bibliographique a montré que les zones d'interphases dans les composites à matrice organique sont toujours l'objet de nombreuses recherches. Le développement de nouvelles méthodes de caractérisation permet d'accéder à des propriétés de plus en plus fines, sur des échelles compatibles avec les dimensions de ces zones.

Dans notre étude, deux interphases réactives et une interphase non réactive ont été élaborées en contrôlant les ensimages déposés sur les fibres de verre. Les ensimages réactifs contenaient un agent de couplage (le γ -aminopropyl-triméthoxysilane ou APTMS) associé ou non à un agent filmogène (le Diglycidyl Ether de Bisphénol A). Le but était de former des liaisons covalentes entre la fibre et la matrice dans les deux cas, mais en formant des interphases de propriétés différentes. L'ensimage non réactif vis-à-vis de la résine époxy comportait un agent de couplage (le Méthyltriéthoxysilane ou MTES) associé à un agent filmogène neutralisé (le Bisphenol A glycerol diethylamine ou BGEA). La BGEA a été synthétisée au laboratoire par réaction entre le prépolymère DGEBA et la diéthylamine. La neutralisation a été confirmée par spectroscopie IRTF et RMN ^1H .

Dans un premier temps, les ensimages ont été appliqués sur des lames de verre afin de valider les protocoles de dépôt, leur morphologie et leur nature chimique. Ces substrats permettaient également de caractériser l'adhérence entre un film époxy et le verre traité. Les analyses de surface par XPS confirment le greffage des agents de couplage et la présence des agents filmogènes dans tous les cas. Les surfaces ont été également caractérisées du point de vue topographique par AFM et énergétique par mouillabilité. Les tests de quadrillage montrent une bonne adhérence entre le film époxy et le verre traité par le système réactif APTMS+DGEBA et dans une moindre mesure par le système APTMS seul. La surface MTES+BGEA présente la plus faible adhérence avec le film époxy, confirmant une faible réactivité de l'agent filmogène BGEA avec la résine.

Les protocoles de dépôt des ensimages sur les lames de verre ont ensuite été appliqués aux fibres de verre. Les différentes analyses par microscopies (MEB et AFM) et spectroscopie (XPS) confirment le greffage et la présence de l'ensimage sur les fibres. Les dépôts sont répartis de manière hétérogène sur la surface des fibres, comme cela est généralement observé. L'impact des ensimages sur l'adhérence a été évalué par microfractographies des composites. Ces dernières montrent une rupture cohésive dans le cas des systèmes réactifs (APTMS et APTMS+DGEBA) et adhésive dans le cas de l'ensimage non réactif (MTES+BGEA).

Les composites mis en œuvre avec ces trois types d'ensimage ont ensuite été caractérisés d'un point de vue thermique, thermomécanique et mécanique à l'échelle macro, micro et nanométrique. Les résultats ont été comparés à ceux de la résine seule pour mettre en évidence l'influence des fibres sur les propriétés.

Les caractérisations thermomécaniques (DMA) des plaques de résine révèlent la présence d'une fraction de réseau époxy sous-réticulée se traduisant par un épaulement du pic de relaxation principale à basse température (120°C). Dans le cas des composites sous sollicitation transverse, la déconvolution de la relaxation principale montre une réponse propre à l'interphase à plus basse température. L'aire relative de ce pic est en effet plus élevée et la T_{α} plus basse que dans le cas de la résine seule. Cette interphase serait donc liée à un gradient de réticulation dans les systèmes réactifs en excès d'amine pour le système APTMS ou d'oxirane pour le système APTMS+DGEBA. L'interphase pour le système non réactif résulterait d'une plastification du réseau, la BGEA ne devant pas a priori modifier la stœchiométrie de la matrice à proximité des renforts. Les analyses nano-mécaniques confirment l'existence d'une interphase d'environ 200 nm de largeur pour les trois systèmes, associée à une diminution du module élastique. Ceci est cohérent avec les hypothèses de sous-réticulation ou de plastification liées à la nature de l'ensimage des fibres.

Les résultats de flexion 3 points montrent des données à rupture légèrement inférieures pour le système non réactif (module et contrainte à rupture). La dispersion est néanmoins trop élevée pour conclure sans ambiguïté. En revanche, les essais micromécaniques basés sur les tests de déchaussement et de fragmentation s'avèrent être plus discriminants. La résistance au cisaillement interfacial des micro-composites avec des fibres ensimées APTMS-DGEBA est plus élevée que celles des composites avec des fibres ensimées MTES-BGEA. Ces résultats sont cohérents avec les microfractographies obtenues après rupture en flexion transverse.

L'étude des effets du vieillissement hydrothermique de la résine et des différents composites a été réalisée à travers le suivi de différentes propriétés.

La cinétique de prise en eau de la résine immergée à 70°C est non Fickienne alors que celle des composites présente un palier de saturation et une cinétique Fickienne jusqu'à 120 jours d'immersion. Les fibres ont donc une influence sur la prise en eau, mais l'impact de l'ensimage n'est pas visible sur cette cinétique compte tenu des durées d'immersion et des taux de fibres trop faibles.

L'étude thermique et thermomécanique de la résine seule montre une plastification du réseau suivie d'une hydrolyse après 42 jours d'immersion. L'étude de la réversibilité des propriétés viscoélastiques montre en effet une baisse d'environ 10°C de la $T\alpha$ ainsi qu'un large épaulement résiduel à basse température.

Dans le cas des composites, les essais mécaniques et thermomécaniques confirment une plastification de la matrice jusqu'à 28 jours. La déconvolution de la relaxation principale montre également une évolution du pic à basse température attribué aux interphases plastifiées par l'eau. Des différences importantes sont observées entre les systèmes en termes d'impact de l'eau au niveau de ces zones entre 14 et 42 jours d'immersion. Ces évolutions ont été attribuées au caractère plus ou moins hydrophile de l'ensimage et à la sous-réticulation dans le cas des systèmes réactifs, ou à la plastification des interphases pour le système non-réactif (excès d'amine ou d'oxirane, présence de molécules de BGEA non liée respectivement). L'interphase du système non réactif semble moins plastifiée par l'eau que celle des systèmes réactifs et serait donc protégée dans les premiers temps de vieillissement. Du fait de l'hydrophilie de la BGEA, les molécules d'eau adsorbées vont ainsi limiter la plastification du réseau par l'eau. Les interphases formées peuvent donc avoir un effet « tampon » et retarder à plus ou moins long terme la dégradation de la matrice.

A l'échelle locale, les analyses par AFM ont permis de suivre l'évolution des interphases au cours du vieillissement. Leur taille a plus que doublé entre t_0 et 42 jours. Les analyses montrent une interphase plus large pour le système non réactif, comme le suggère la forte intensité du pic d'interphase plastifiée mesurée en DMA à 42 jours.

Les résultats de flexion transverse mettent en évidence des différences entre les systèmes au cours du vieillissement. Le module le plus impacté à 42 jours est celui du système EP-F-APTMS-DBEBA, suivi du système sans agent filmogène. Le module du système non réactif est le moins impacté. Il s'agit principalement de la réponse élastique de la matrice et des interphases, les liaisons interfaciales étant peu sollicitées à ces taux de déformation. Les données à rupture, qui traduisent la résistance de ces liaisons interfaciales, montrent que les systèmes réactifs ont une meilleure résistance à la rupture au cours du vieillissement et à 28 jours en particulier. Les faciès de rupture cohésifs observés au MEB à ce stade pour les systèmes réactifs sont cohérents avec les données mécaniques.

L'étude de réversibilité confirme une hydrolyse de la matrice après 42 jours de vieillissement, en particulier pour le système EP-F-APTMS-DGEBA qui présente la plus forte diminution de la température de relaxation principale. Tous les systèmes présentent néanmoins un large épaulement à basse température caractéristique d'une hydrolyse de la matrice et des interphases.

La stratégie de travail multi-échelles et multi-techniques a permis de mieux appréhender le rôle des différents constituants de l'ensimage des fibres de verre sur les propriétés finales des composites à matrice époxy. L'étude de vieillissement des différents systèmes montrent que les ensimages réactifs semblent mieux protéger l'interface fibre/matrice en présence d'eau.

Dans notre cas, l'ensimage non réactif affaiblit la résistance interfaciale mais permettrait de retarder l'hydrolyse de la matrice par un effet « tampon ».

Selon les applications recherchées, des liaisons interfaciales élevées peuvent être souhaitables pour atteindre des modules élastiques élevés. A l'inverse, des liaisons interfaciales plus faibles permettent de mieux dissiper l'énergie mécanique pour améliorer la ténacité par exemple. Le choix des composants de l'ensimage permet de moduler la résistance interfaciale en fonction de leur réactivité vis-à-vis de la matrice. La nature de ces constituants et leur hydrophile doivent également être pris en considération car ils peuvent impacter les propriétés de l'interphase, et par conséquent son comportement lors d'un vieillissement humide.

Plusieurs perspectives s'ouvrent à la suite de ce travail. Afin d'améliorer la sensibilité des mesures expérimentales, il serait nécessaire d'augmenter le taux de fibres ensimées dans les composites. Par ailleurs, afin de vérifier les hypothèses sur les effets des ensimages réactifs et non réactifs sur les propriétés au cours du vieillissement, il serait intéressant d'associer un agent filmogène non réactif hydrophile et un ensimage réactif de type APTMS/DGEBA.

Afin de se rapprocher des conditions de vieillissement naturel, une étude sur les effets cumulés d'un vieillissement photochimique et d'un vieillissement hydrothermique est nécessaire. Les essais micromécaniques réalisés dans le cadre de ce travail semblent prometteurs car plus discriminants que les essais macroscopiques. Il serait donc intéressant de les optimiser afin de quantifier la résistance interfaciale et de suivre son évolution au cours du vieillissement.

A l'échelle locale, des essais de nano-analyse thermique et de spectroscopie RAMAN fourniront des informations complémentaires sur les interphases de ces systèmes.

Enfin, le suivi des propriétés au cours du vieillissement doit permettre de développer des modèles analytiques pouvant servir de données d'entrée pour des modèles numériques.

Résumé

Ces travaux de thèse portent sur la compréhension de l'influence de la chimie des ensimages sur les propriétés interfaciales des composites époxy/verre à l'état initial, ainsi que sur leur durabilité en milieu hydrothermal. Dans cette étude des interphases modèles entre des fibres de verre E et une matrice époxy ont été élaborées puis étudiées en termes d'adhésion et de résistance mécanique de l'échelle nano à l'échelle macro. Deux types d'interphases sont constituées d'un ensimage réactif comprenant soit un agent de couplage silane APTMS seul, soit un agent filmogène pré-polymère DGEBA avec l'agent APTMS. Un troisième type d'interphase est formée d'un ensimage non réactif contenant un silane MTES et un agent filmogène BGEA (DGEBA neutralisé). Les ensimages des fibres ont été mis en évidence par observations SEM/AFM et spectroscopie XPS. La caractérisation des composites modèles par l'AFM en mode nano-mécanique, les tests micromécaniques et thermomécaniques ont révélé l'effet de la chimie d'ensimage sur les propriétés interfaciales fibres/matrice. La résistance interfaciale est plus importante pour les composites renforcés avec des fibres ensimées APTMS et APTMS-DGEBA que pour ceux préparés avec des fibres ensimées MTES-BGEA. L'étude de vieillissement hydrothermique des différents systèmes a montré que les ensimages réactifs semblent mieux protéger l'interface fibre/matrice en présence d'eau. L'ensimage non réactif affaiblit la résistance interfaciale mais permettrait de retarder l'hydrolyse de la matrice époxy par un effet « tampon ».

Mots-clés

Chimie d'ensimage ; interface/interphase ; composites époxy ; fibres de verre ; nano et micromécanique ; vieillissement hydrothermique.

Abstract

This thesis work focuses on understanding the influence of sizing chemistry on the interfacial properties of composites in the initial state and on their durability in hydrothermal environments. In this study, model interphases between E-glass fibres and an epoxy matrix have been designed and studied in terms of adhesion and mechanical strength from the nano to the macroscale. Two interphases were consisted of a reactive sizing comprising either an APTMS silane coupling agent alone or a DGEBA pre-polymer film former with the APTMS agent. A third interphase is formed of a non-reactive sizing containing a MTES silane combined with a BGEA film former (neutralized DGEBA). The sizings of fibres were evidenced by SEM/AFM observations and XPS spectroscopy. The characterization of the model composites by AFM in nanomechanical mode, micromechanical and thermomechanical tests revealed the effect of the sizing chemistry on the fibre/matrix interfacial properties. The interfacial strength is higher for composites reinforced with APTMS and APTMS-DGEBA sizing fibres than those prepared with MTES-BGEA sizing fibres. The hydrothermal ageing study of the different systems showed that the reactive sizing seems to better protect the fibre/matrix interface in the presence of water. The non-reactive sizing weakens the interfacial resistance, but it would delay the hydrolysis of the epoxy matrix by a "buffer" effect.

Keywords

Sizing chemistry; interface/interphase; epoxy composites; glass fibres; nano and micro-mechanics; hydrothermal ageing.