

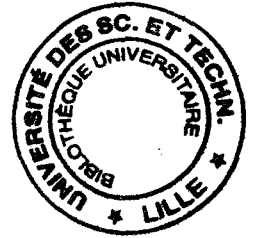
50376
1996
153

N° d'ordre:

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

THESE

présentée à l'UNIVERSITE de LILLE I
pour obtenir le GRADE de DOCTEUR



SPECIALITE: CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par

SOUN-HIE PAK

MPhil, BSc

ROLE DE L'ADHESION INTERFACIALE DANS LES COMPOSITES THERMOPLASTIQUES BINAIRES ET TERNAIRES RENFORCES DE FIBRES DE VERRE COURTES

soutenu le 20 juin 1996 devant le jury composé de:

| | | |
|-----|---------------------|--------------------|
| MM. | T.M. LAM | Président |
| | A. CRESPI | Rapporteurs |
| | P. VIALLIER-RAYNARD | |
| | C. CAZE | Directeur de Thèse |
| MME | L. TIGHZERT | Examineurs |
| MM. | M. GLOTIN | |
| | W. PIRET | |
| | C. VARESCON | |

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire GEMTEX à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT).

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur C.CAZE, directeur du laboratoire, de m'y avoir accueilli et d'avoir suivi de près ce travail.

Je remercie Monsieur W.PIRET de l'European Owens Corning Fiberglass pour l'aide apportée au cours de ce travail, ainsi que d'avoir accepté de le juger en tant qu'examinateur.

Mes remerciements s'adressent également à Madame A.PERWUELZ, Madame M.FERREIRA et Mademoiselle V.WOLFF qui m'ont été d'un grand secours pendant mes études.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait, Monsieur le Professeur T.M.LAM (ENSAIT) en acceptant de présider le jury de cette thèse, Messieurs A.CRESPY (Ecole des Mines d'Alès), M.GLOTIN (Elf Atochem Cerdato), C.VARESCON (Elf Atochem), P.VIALLIER-RAYNARD (ENSITM Mulhouse) et Madame L.TIGHZERT (USTL Lille) en acceptant d'être membre du jury.

J'aurais besoin de plusieurs pages pour énumérer toutes les personnes qui ont contribué à rendre mon séjour de trois ans agréable et dans une ambiance amicale. Pour éviter un oubli involontaire de ma part, j'arrêterai ici mon énumération.

Mais que toutes ces personnes trouvent ici ma profonde gratitude.

SOMMAIRE

| | |
|-----------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE | 8 |
|-----------------------------|---|

CHAPITRE I

Effets des interactions interfaciales sur le comportement physique des composites binaires PEbd/FV

| | |
|--|----|
| Résumé | 15 |
| 1.1. INTRODUCTION | 16 |
| 1.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE | 18 |
| 1.2.1. Matériaux utilisés | 18 |
| 1.2.2. Préparation des échantillons | 19 |
| 1.2.3. Techniques de caractérisation | 20 |
| 1.3. RESULTATS | 22 |
| 1.3.1. Comportement en traction | 22 |
| 1.3.2. Comportement en flexion | 26 |
| 1.3.3. Viscosimétrie | 29 |
| 1.3.4. Vitesse de relaxation de contrainte | 30 |
| 1.3.5. Morphologie | 33 |
| 1.3.6. Mesure de gonflement | 36 |
| 1.4. DISCUSSION | 38 |
| Nomenclature | 43 |

CHAPITRE II

Effets de la structure des oligomères SAM sur la modification interfaciale des composites binaires PS/FV

| | |
|---|----|
| Résumé | 46 |
| 2.1. INTRODUCTION | 47 |
| 2.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE | 49 |
| 2.2.1. Matériaux utilisés | 49 |
| 2.2.2. Préparation des échantillons | 50 |
| 2.2.3. Techniques de caractérisation | 50 |
| 2.3. RESULTATS | 52 |
| 2.3.1. Comportement en flexion | 52 |
| 2.3.2. Comportement en traction | 56 |
| 2.3.3. Propriétés mécaniques dynamiques | 56 |
| 2.3.4. Viscosimétrie | 59 |
| 2.3.5. Morphologie | 61 |
| 2.4. DISCUSSION | 64 |
| 2.4.1. Emplacement des oligomères SAM à l'interface | 64 |
| 2.4.2. Adhésion interfaciale et des oligomères SAM | 65 |
| 2.4.3. Modèles de l'interphase PS-FV | 68 |
| 2.5. CONCLUSION | 72 |
| Nomenclature | 73 |

CHAPITRE III

Effets de l'adhésion préférentielle PEbd/FV sur la morphologie et les propriétés mécaniques des composites ternaires PEbd/PS/FV

| | |
|---|----|
| Résumé | 76 |
| 3.1. INTRODUCTION | 77 |
| 3.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE | 78 |
| 3.2.1. Matériaux utilisés | 78 |
| 3.2.2. Préparation des échantillons | 79 |
| 3.2.3. Techniques de caractérisation | 80 |
| 3.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS | 81 |
| 3.3a <u>LES COMPOSITES TERNAIRES AVEC UNE PHASE CONTINUE PEBD</u> | |
| 3.3.1. Morphologie | 81 |
| 3.3.2. Propriétés mécaniques | 87 |
| 3.3.3. Propriétés mécaniques dynamiques | 90 |
| 3.3.4. Viscosimétrie | 92 |
| 3.3b <u>LES COMPOSITES TERNAIRES AVEC UNE PHASE CONTINUE PS</u> | |
| 3.3.5. Morphologie | 94 |
| 3.3.6. Propriétés physiques | 95 |
| 3.4. CONCLUSION | 98 |
| Nomenclature | 99 |

CHAPITRE IV

Influence de la polarité inhérente du PS sur l'adhésion interfaciale des mélanges binaires non-miscibles PS/PEbd modifié d'acide acrylique

| | |
|---|-----|
| Résumé | 101 |
| 4.1. INTRODUCTION | 102 |
| 4.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS | 103 |
| 4.2.1. Morphologie | 103 |
| 4.2.2. Propriétés mécaniques dynamiques | 105 |
| 4.2.3. Viscosimétrie | 106 |
| 4.3. CONCLUSION | 110 |
| Nomenclature | 111 |
| | |
| CONCLUSIONS GENERALES | 113 |
| BIBLIOGRAPHIE | 116 |

LISTE DES FIGURES

- G-1: Production des composites polymères renforcés de fibres de verre par pays, en Europe occidentale.
- G-2: Consommation des composites polymères renforcés de fibres de verre par secteur, en Europe occidentale.
- 1-1: Comportements en traction des PEFV.A.
- 1-2: Comportements en traction des PEFV.B.
- 1-3: Résistance adhésive interfaciale du PE/FV(30%) en fonction de la concentration d'acide acrylique dans la matrice de polymères (I).
- 1-4: Résistance adhésive interfaciale du PE/FV(30%) en fonction de la concentration d'acide acrylique dans la matrice de polymères (II).
- 1-5: Viscosité relative du PE/FV(30%).
- 1-6: Courbes simplifiées de la relaxation de contrainte du PE/FV(30%).
- 1-7: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des PE/FV(30%), 300X.
- 1-8: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des PE/FV(30%), 1050X.
- 1-9: Gonflement relatif du PE/FV(30%) en fonction de la concentration d'acide acrylique dans la matrice polymère.
- 1-10: Représentation des interfaces de FV-matrice dans les PEFV.A.
- 2-1: Résistance à la flexion du PS/FV(30%) en fonction de la quantité d'oligo-SAM.
- 2-2: Comportements en flexion du PS/FV.A(30%).
- 2-3: Comportements en flexion du PS/FV.B(30%).
- 2-4: Résistance à la flexion du PS/SAM (96:4).
- 2-5: Viscosité relative du PS/FV(30%) en fonction de la quantité de SAM.
- 2-6: Micrographies obtenues par MEB pour des surfaces fracturées du PSFV.A (30% FV).
- 2-7: Micrographies obtenues par MEB pour des surfaces fracturées du PSFV.B (30% FV).

- 2-8: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées du PSFV.A (30% FV) agrandies.
- 2-9: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées du PS/SAM25 (96:4).
- 2-10: Représentation des interfaces de FV-matrice dans les PSFV.A.
- 3-1: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des PEbd/PS (I).
- 3-2: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des PEbd/PS/FV (I).
- 3-3: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des PEbd/PS/FV (II).
- 3-4: Résistance relative du PEbd/PS renforcé de FV(30%).
- 3-5: Résistance relative du PEbd/PS/FV de PEbd/PS (50:50) en fonction de la quantité de FV.
- 3-6: Facteur de renfort du PEbd/PS renforcé de FV(30%).
- 3-7: Facteur de renfort du PEbd/PS/FV du PEbd/PS (50:50) en fonction de la quantité de FV.
- 3-8: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des PEbd/PS (II).
- 3-9: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des PEbd/PS/FV (III).
- 4-1: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des mélanges PS/PEbd (75:25).
- 4-2: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des mélanges PS/PEbd (25:75).
- 4-3: Module élastique du mélange PS/PEbd en fonction du taux de mélange.
- 4-4: Viscosité relative du mélange PS/PEbd et PP/PEbd en fonction du taux de mélange.

LISTE DES TABLEAUX

- G-1: Développement historique des composites de polymères.
- 1-1: Résistance à la traction des composites du PEbd/FV(30%).
- 1-2: Résistance adhésive interfaciale du PEbd/FV(30%).
- 2-1: Résistance à la traction du PS/FV(30%).
- 2-2: Propriétés mécaniques dynamiques du PS/FV(30%).
- 3-1: Formulations des composites ternaires du PEbd/PS/FV.
- 3-2: Viscosité relative du PEbd/PS renforcé de FV(30%)
- 3-3: Propriétés physiques des PEbd/PS (25:75) renforcés de FV.
- 4-1: Paramètres d'affinités interfaciales calculés pour les mélanges PS/PEbd.
- 4-2: Viscosité relative du mélange PS/PEbd et PP/PEbd en fonction du taux de mélange.

INTRODUCTION GENERALE

Notre étude porte sur la modification de l'adhésion interfaciale et des conséquences sur les propriétés mécaniques, d'une classe de composites thermoplastiques qui contiennent des fibres de verre courtes comme renfort.

L'intérêt principal des composites à base de polymères par rapport aux matériaux traditionnels comme les produits métalliques provient d'une part de leur légèreté, d'autre part de leur facilité de mise en oeuvre, et surtout de critères économiques <1-4>. Les premiers composites artificiels basés sur les polymères, parurent aux environs du cinquième millénaire avant Jésus-Christ au Moyen-Orient, où la poix était utilisée pour lier des roseaux pour la construction des canots <5>. Or, les composites de polymères synthétiques thermodurcissables ne parurent qu'au début de ce siècle <6>, et les polymères thermoplastiques dans les années 40 en tant que thermoplastiques renforcés de fibres de verre <7> {Tab.G-1}.

En raison du rapport performance/coût attrayant <8,9> les fibres de verre, verre 'E' <10> plus précisément, sont devenues des renforts inorganiques de première importance pour les composites thermoplastiques <11,12> ainsi que pour les thermodurcissables <13,14>.

En conséquence, les thermoplastiques renforcés de fibres de verre occupent une grande place dans le marché des composites de polymères <15>. La production des polymères renforcés de fibres de verre en Europe occidentale s'est élevée à 1,1 million de tonnes en 1992, la production française ayant été de 217.000 tonnes à cette période, elle a atteint 19,4% de la production européenne occidentale {Fig.G-1} <16>.

L'application de ces matériaux composites concerne actuellement un domaine très étendu <17-19> et ne cesse de croître, en remplaçant les matériaux traditionnels tels que les métaux <20> {Fig.G-2}.

Tableau G-1:

Développement historique des composites de polymères <5>

| DATE | MATERIEL |
|-------------------------|--|
| 5000 avant J.-C. (env.) | Papyrus/poix (canots) |
| 1500 avant J.-C. (env.) | Feuille de placage |
| 1909 | Composite phénolique |
| 1928 | Composite d'urée-formaldéhyde |
| 1938 | Composite de mélanine-formaldéhyde |
| 1942 | Polyester renforcé de fibres de verre |
| 1946 | Composite de résine époxyde Polyamide renforcé de fibres de verre |
| 1951 | Polystyrène renforcé de fibres de verre |
| 1956 | Composites phénoliques d'amiante |
| 1964 | Composites renforcés de fibres de carbone |
| 1965 | Composites renforcés de fibres de bore |
| 1969 | Composites hybrides renforcés de fibres de carbone/fibres de verre |
| 1972 | Composites renforcés de fibres d'aramide |

Souvent, des mélanges de polymères thermoplastiques servent de matrice aux composites renforcés de fibres de verre <21> afin d'améliorer les propriétés d'une matrice formée d'un seul polymère <22>. Les matériaux obtenus avec une matrice bicomposante, dans notre cas des composites ternaires, montrent parfois une synergie <23> et satisfont mieux aux propriétés exigées que les composites binaires, basés sur une matrice monocomposante.

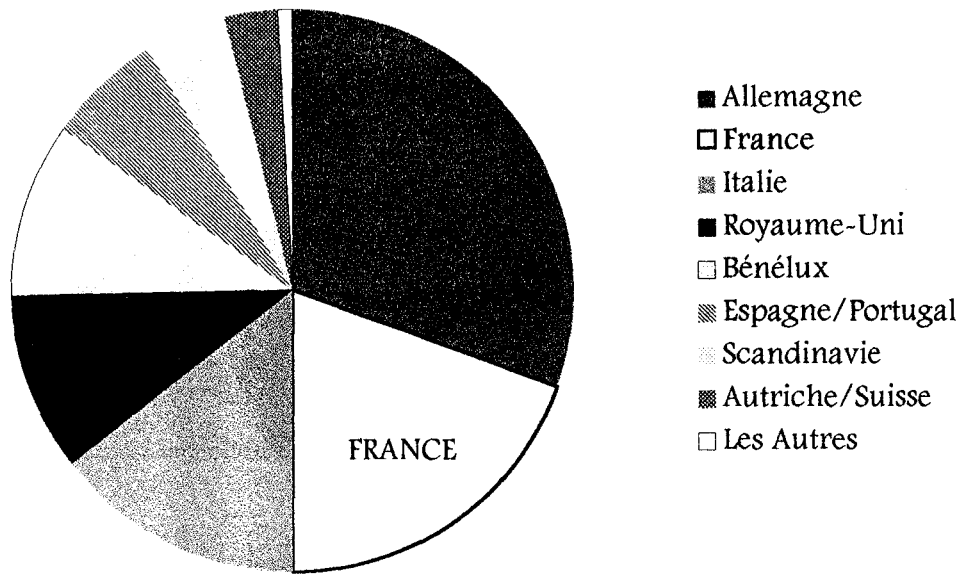


Figure G-1: Production des composites polymères renforcés de fibres de verre par pays, en Europe occidentale {total 1.120.000 tonnes (1992)} <16>

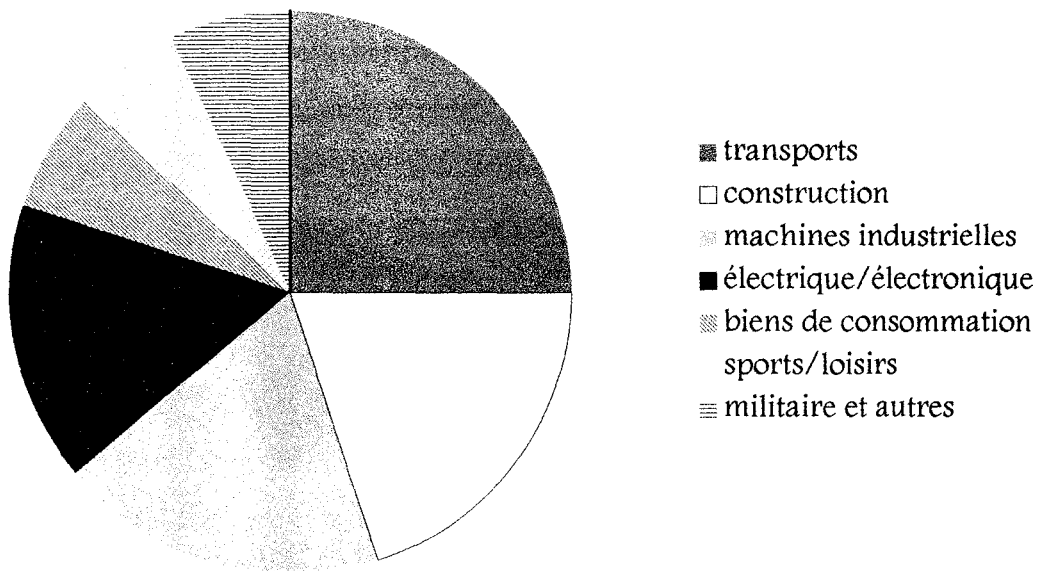


Figure G-2: Consommation des composites polymères renforcés de fibres de verre par secteur, en Europe occidentale <16>

Il apparaît que la morphologie joue un rôle très important dans les propriétés mécaniques des composites ternaires <24,25> dont la matrice est formée de deux polymères incompatibles (matrice biphasique) <26,27>.

Le succès croissant des composites polymères est dû au progrès scientifique sur les connaissances de l'interface <28> ainsi qu'à motivation économique que les composites apportent. Durant la seconde moitié des années 80, chaque année aux Etats-Unis, un millier d'articles scientifiques et autant de brevets d'invention, basés sur l'interface de polymères ont été publiés <29>.

Il est bien connu que les propriétés mécaniques des composites à base de polymères renforcés de fibres de verre, dépendent beaucoup de l'adhésion interfaciale entre les fibres de verre et la matrice de polymères <30,31> bien que le volume de l'interphase soit presque nul dans le système multicomposants <32,33>. Le traitement de surface des fibres de verre (ensimage) par des agents de couplage <34,35> (silanes organiques bifonctionnels dont la composition chimique dépend de la nature de la matrice polymère) <36,37>, est la méthode d'usage de contrôle de l'adhésion interfaciale, depuis plusieurs dizaines d'années <38>.

Il semble que l'ensimage qui détermine l'affinité relative du renfort avec les deux composants polymères soit le facteur prédominant pour la morphologie des composites ternaires <39,40>.

Nous allons examiner dans cette étude le rôle de l'adhésion interfaciale, qui s'exerce entre la surface du renfort et la matrice de polymères, ainsi que les propriétés mécaniques des composites thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes, en utilisant des matrices polymères monocomposantes tels que le polyéthylène basse densité et le polystyrène, et des bicomposantes obtenues à partir des mélanges des deux polymères précédents. Les composites ternaires, ainsi que les composites binaires feront l'objet de cette investigation. Nous avons choisi ces deux polymères comme matrice des composites ternaires, en raison d'une non-miscibilité idéale de leurs mélanges <41> ce qui assure des matrices polymères hétérogènes. La force

d'adhésion interfaciale sera contrôlée par la voie des interactions acide-base (42) à l'interface, par association de l'ensimage basique des fibres de verre aux matrices de polymères acidifiées.

Nous nous intéresserons à analyser la morphologie et les propriétés mécaniques des composites thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes par investigation de la nature de l'interface, dans l'attente d'élucider la structure de l'interphase, dans ces composites.

CHAPITRE I

Effets des interactions interfaciales sur le
comportement physique des composites binaires PEbd/FV

Résumé

❶ La relation entre l'adhésion interfaciale et le comportement physique des composites thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes a été étudiée en utilisant du polyéthylène de basse densité comme matrice polymère. Il a été trouvé que l'introduction de groupements acides dans la matrice augmente la résistance mécanique, surtout lorsque les fibres de verre possèdent un ensimage basique, favorisant l'adhésion interfaciale. On constate une diminution des propriétés mécaniques des composites de manière graduelle, par une augmentation excessive de l'adhésion interfaciale, due à une concentration importante des groupements acides dans la matrice. Les résultats des analyses des différentes techniques, convergent à suggérer l'existence d'une interphase entre la matrice polymère et la surface des fibres de verre, dont son entremêlement avec la phase matrice joue un rôle déterminant pour la résistance mécanique des thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes.

1.1. INTRODUCTION

En ce qui concerne les thermoplastiques renforcés de fibres de verre [TPFV], l'influence de l'adhésion interfaciale entre la matrice polymère et les fibres de verre [FV] sur la performance des TPFV est reconnue depuis l'aube des matériaux composites, et mérite depuis l'attention des polyméristes (43). L'adhésion interfaciale joue un rôle majeur pour les propriétés des TPFV quand d'autres facteurs, tels que d'une part le module, le degré d'orientation, le taux d'aspect (longueur/diamètre), la fraction volumique des FV, et d'autre part la sensibilité à la contrainte des matrices, restent constants (44).

Contrairement aux composites thermodurcissables renforcés de FV, les TPFV ont une adhésion interfaciale en général faible due à un manque de liaisons chimiques ou d'interactions spécifiques à l'interface. Une des méthodes pour résoudre ce problème consiste à introduire des groupements fonctionnels le long des chaînes de polymères de manière à favoriser des interactions avec les groupements polaires de la surface de la FV.

En particulier des interactions acide-base peuvent être générées pour améliorer l'adhésion interfaciale des TPFV, ceci étant un moyen particulièrement efficace pour les matrices polymères apolaires comme les polyoléfines (45,46). De nombreux chercheurs ont montré que des groupements acides peuvent être introduits dans les chaînes des polymères, soit par copolymérisation, soit par greffage mécano-chimique lors de l'extrusion. Les composés les plus couramment utilisés pour ces opérations sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, et leurs anhydrides. Ces fonctions acides ou anhydrides améliorent l'adhésion interfaciale en présence de FV possédant surtout un ensimage à caractère basique, les plus courants étant obtenus en utilisant un aminosilane comme agent couplant. Les matrices de polyoléfines comme celles de polyéthylène [PE] ou de polypropylène [PP] font parti des matrices dont l'adhésion est améliorée grâce aux interactions acide-base (47-50).

Dans la littérature, les études concernent essentiellement les matrices contenant moins de 1% en poids d'unités fonctionnelles, néanmoins une augmentation de la fonctionnalité ne manquera probablement pas de conduire à une meilleure adhésion interfaciale donc à de meilleures propriétés mécaniques.

Notre étude a pour but de mettre en corrélation le degré de fonctionnalité de la matrice et les propriétés mécaniques des TPFV et ce, essentiellement pour des matrices de haut degré de fonctionnalisation, pour lesquelles les études dans la littérature sont rares et incomplètes à peu d'exceptions (51). On envisage également une compréhension de la structure de l'interphase pour les TPFV présentant une forte adhésion interfaciale, ces interphases étant peu décrites dans la littérature.

L'objectif premier de ce chapitre est d'identifier et de mesurer les effets des interactions acide-base sur l'adhésion interfaciale et de mettre ces effets en corrélation avec les propriétés mécaniques des TPFV, en utilisant une série de TPFV possédant des intensités d'interactions interfaciales beaucoup plus élevées que celles des systèmes conventionnels.

Afin d'atteindre ce but, les polyéthylènes de basse densité [PEbd] hautement fonctionnalisés, jusqu'à plus de 10% en poids d'acide acrylique, seront employés comme matrices.

Nous nous intéresserons surtout aux réponses mécaniques de ces composites en fonction du degré de fonctionnalité des matrices. La configuration des matériaux est choisie pour permettre une comparaison des réponses mécaniques au fur et à mesure que la caractéristique d'adhésion interfaciale varie.

De plus, les résultats expérimentaux seront utilisés pour évaluer quantitativement les degrés de résistance adhésive interfaciale, par les théories existantes liant les propriétés mécaniques des TPFV à la résistance interfaciale. Finalement, une corrélation entre les réponses mécaniques et l'adhésion interfaciale est faite, en vue d'élucider une probable microstructure de l'interphase autour de la surface des FV dans les TPFV.

1.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

1.2.1. Matériaux utilisés

Les matériaux qui ont été choisis pour produire différents degrés d'adhésion interfaciale dans cette étude sont quatre PEbd qui contiennent différents niveaux d'acide acrylique comme co-monomère, 0%, 6,2%, 9,0%, et 11,0% en poids [qui seront notés respectivement PE00, PE06, PE09, et PE11 ci-après].

L'homopolymère PE00, est un Lacqtene 1070MN18 d'Elf Atochem, et les copolymères statistiques PE06, PE09, PE11, sont les Escor respectivement 5000, 5050, 5100 d'Exxon Chemical. Leurs masses volumiques sont aux alentours de 0,93 et ces quatre PEbd ont montré à peu près le même indice de fluidité de 10 à 190°C sous la condition d'essai de la norme ASTM D1238.

Les FV contenant des fonctions amine en surface [notées FV.A ci-après] ont été utilisées comme FV co-inter-agissantes avec les groupements acides de la matrice, et celles possédant des fonctions alkyle en surface [notées FV.B ci-après] ont été utilisées, comme FV non-inter-agissantes, pour servir de formules de contrôle.

Ces FV (à base de verre-E, densité 2,54) ont été spécialement préparées par European Owens Corning Fiberglass, l'ensimage ne comportant que l'agent couplant: le γ -aminopropyltriéthoxysilane dans le cas des FV.A et le γ -octyltriéthoxysilane dans le cas des FV.B. Elles sont fournies sous forme de fils coupés de longueur nominale 6 mm.

1.2.2. Préparation des échantillons

Le mélange à l'état fondu a été effectué dans un malaxeur Brabender plasti-coder PL2000, équipé d'une chambre de mélange de 50cm³, le mélange a été réalisé à une vitesse de rotation constante de 60 tours/min. Les polymères sont introduits dans la chambre de mélange maintenue à 200°C par addition successive pendant environ 10 minutes, on introduit ensuite en une seule fois les FV (30% en poids) et le mélange est maintenu pendant 5 minutes. Les pesées des différents produits ont été ajustées délibérément afin de remplir 80% en volume de la chambre de mélange, pour d'une part assurer une bonne dispersion, et d'autre part obtenir une valeur raisonnable du couple moteur.

Tous les paramètres, y compris la température, la vitesse de rotation et la durée du malaxage, ont été programmés sur l'unité de contrôle en vue d'une maîtrise précise de ces paramètres. Le moment de la force nécessaire pour tourner les pales du mélangeur a été continuellement enregistré pendant le malaxage.

Les matériaux composites ainsi obtenus sont ensuite transformés en plaques de 1,5 mm d'épaisseur, par moulage en compression à 200°C sous 50 kN. Les matériaux sont préchauffés dans le moule pendant 5 minutes, sans aucune pression, pour permettre une fluidification complète avant d'appliquer la pression pendant 1 minute. Ensuite, ils sont refroidis jusqu'à température ambiante en maintenant la pression sur le moule.

Les éprouvettes utilisées pour les essais mécaniques et les mesures de gonflement ont été obtenues à partir des plaques précédentes (découpage sous pression à l'aide d'emporte-pièce). Avant la coupe, pour atténuer leur nature cassante, les plaques sont conditionnées dans un four à 100°C pendant 3 minutes.

1.2.3. Techniques de caractérisation

Les essais de traction uniaxiale ont été effectués à température ambiante, avec une vitesse d'extension constante de $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ (soit un taux d'allongement de $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$), en utilisant les éprouvettes de traction de type 'haltère'. Les essais ont été réalisés sur une machine mécanique universelle Zwick 1456 sous le logiciel version Z1000. La contrainte maximale au point appelé seuil de plasticité est dite résistance à la traction.

Les essais de flexion (la distance de portée est de 30 mm) ont été effectués sur la même machine à température ambiante et à une vitesse de flexion de $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

L'étude rhéologique est réalisée sur un Brabender plasti-coder pouvant être considéré comme un ensemble de deux viscosimètres coaxiaux cylindriques contiguës dont la viscosité $[\eta]$ suit la relation suivante, $\eta = C \cdot M / N$, où C , M , et N sont respectivement un coefficient lié à la dimension et à la géométrie du mélangeur, le moment de torsion, et la vitesse de rotation (52).

La viscosité relative $[\eta_R]$ dans ce chapitre est définie comme le rapport des viscosités du composite $[\eta_C]$ et de la matrice non-chargée $[\eta_M]$ (53):

$$\eta_R = \eta_C / \eta_M. \quad \{1-1\}$$

Elle peut être obtenue directement par substitution des valeurs du moment de torsion aux viscosités quand les vitesses de rotation restent identiques comme les nôtres. Pour le calcul de η_R , les moments de torsion en raison de leur stabilité ont été relevés un peu avant d'achever le mélange.

Les essais de relaxation ont été réalisés en utilisant la même machine et les mêmes éprouvettes que pour les essais de traction. Les éprouvettes sont soumises à un allongement de 1%, et les variations de contrainte sont suivies, pour calculer le % de contraintes résiduelles en fonction du temps. Les mesures de contrainte résiduelle

pour les intervalles déterminés ont été poursuivies jusqu'à atteindre 50% de la contrainte initiale en se limitant à un temps de 200 minutes.

L'étude morphologique a été effectuée par observation de la surface fracturée des composites à l'aide d'un microscope électronique à balayage [MEB] de Jeol 120CX équipé d'une unité d'ASID 4D. Les éprouvettes ont été fracturées dans l'azote liquide, après les avoir séchées celles-ci sont recouvertes d'or pur par pulvérisation cathodique sous pression réduite et sous atmosphère d'argon pour rendre les surfaces conductrices.

Les mesures de gonflement dans le *n*-hexane ont été faites pour estimer la compacité de l'interphase. Les éprouvettes de dimensions 10×10×1,5 mm (≈170 mg) ont été immergées dans 20 ml de solvant pendant 48 heures pour atteindre un état d'équilibre. Les degrés de gonflement ont été déterminés à partir du gain en poids (54).

Le degré de gonflement des composites [S_C] a été calculé pour la matrice en excluant la fraction non-gonflable de FV à partir du calcul suivant:

$$S_C = (m_E - m_0) / m_0(1 - W_F) \quad \{1-2\}$$

où m_E et m_0 sont respectivement la masse d'éprouvette après, et avant gonflement, et W_F la fraction en poids de FV dans le composite. Le % de gonflement relatif [S_R] est le rapport du S_C et du degré de gonflement de la matrice non-chargée [S_0]:

$$S_R = (S_C / S_0) \times 100. \quad \{1-3\}$$

1.3. RESULTATS

1.3.1. Comportement en traction

Les formulations de nos composites, constituées de 4 PEbd et de 2 FV, sont montrées dans le Tableau 1-1. Les composites des PEbd sont divisés principalement en deux catégories, celles-ci dépendant de la nature des surfaces des FV utilisées. L'une de ces catégories est constituée des composites renforcés de FV.A [PEFV.A], capables de former des interactions acide-base à l'interface FV-matrice, et l'autre est constituée des composites renforcés de FV.B [PEFV.B] capables de former des interactions interfaciales. Du fait d'une différence de concentration de groupements acides dans les 4 matrices, les degrés d'interactions interfaciales sont très différents les uns des autres pour les composites PEFV.A.

Quelques courbes représentatives de l'allure contrainte-allongement des PE renforcés de FV [PEFV] possédant différentes concentrations de groupements acides dans les matrices, sont montrées Figures 1-1 et 1-2. Les différences de comportement, dues à la qualité de l'interface, peuvent être obtenues en comparant les courbes homologues des Figures 1-1, et 1-2. Par contre, à cause des natures différentes des matrices, des comparaisons directes entre les composites obtenus avec des fibres ayant subi le même traitement d'ensimage sont plus délicates.

Nous pouvons remarquer dans le Tableau 1-1 que les PEFV.A donnent en grande partie des résistances à la traction plus importantes que ceux du PEFV.B. Nous avons observé sur les courbes contrainte-allongement que les échantillons des PEFV.A se sont rompus sans blanchissement à un degré de contrainte perceptible, les PEFV.B cependant présentent une déformation plastique après une contrainte maximale aux points de seuil, qui se situent à des niveaux de contrainte assez bas.

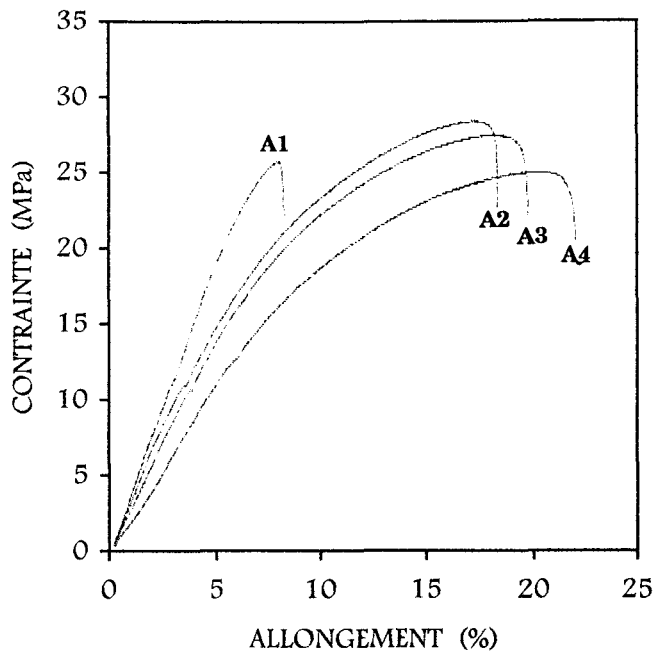


Figure 1-1: Comportement en traction des PEFV.A (30% FV)
 {les notations sont comme dans Tab.1-1}

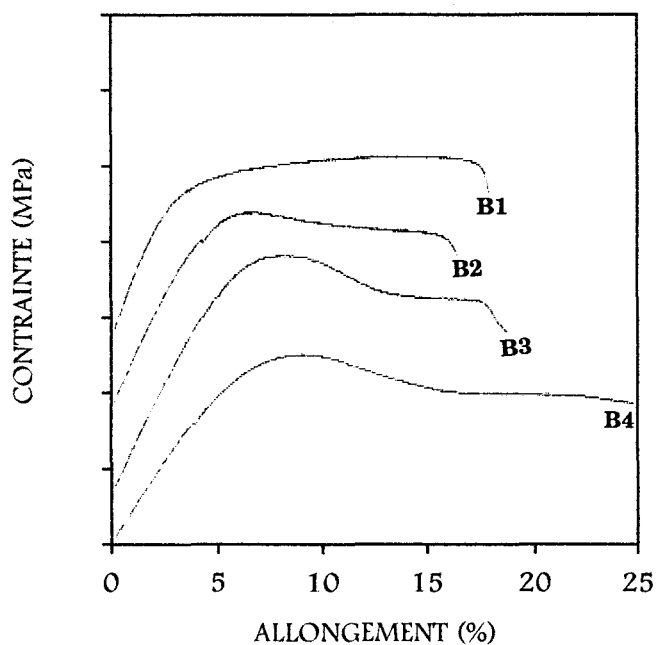


Figure 1-2: Comportement en traction des PEFV.B (30% FV)
 {les notations sont comme dans Tab.1-1} (l'échelle de l'axe des ordonnées est la même que Fig.1-1; B1,B2,& B3 ont été déplacés verticalement)

Tableau 1-1: Résistance à la traction des composites de PEbd/FV(30%)

| ECHANTILLON | FV | MATRICE | ADHESION INTERFACIALE | RESISTANCE A LA TRACTION |
|-------------|----------------|-------------------|-----------------------|--------------------------|
| A1 | A ¹ | PEO0 ¹ | - | 25,5 |
| A2 | A | PEO6 | <i>f</i> ² | 27,2 |
| A3 | A | PEO9 | <i>ff</i> | 26,4 |
| A4 | A | PE11 | <i>fff</i> | 25,4 |
| B1 | B | PEO0 | - | 13,7 |
| B2 | B | PEO6 | - | 14,6 |
| B3 | B | PEO9 | - | 15,8 |
| B4 | B | PE11 | - | 16,1 |

¹ les notations sont comme dans §1.2.1.

² *f*: forte (*fff* > *ff* > *f*).

La résistance à la traction des TPFV caractérise directement la résistance interfaciale parce que la contrainte appliquée à une matrice se transfère plus efficacement aux FV à travers une interface fortement liée (55).

Les résistances à la traction plus élevées obtenues pour les échantillons A2, A3, A4, par rapport à leurs homologues B2, B3, B4, peuvent être attribuées aux adhésions interfaciales plus importantes dans les PEFV.A. Ceci peut être dû aux interactions acide-base formées entre les groupements amines primaires à la surface de la FV.A et les groupements carboxyliques des matrices. Ces interactions peuvent avoir rigidifié les chaînes de polymères pour résister à la déformation et se rompre sans déformation plastique.

L'introduction de groupements acides dans la matrice induit une augmentation importante des caractéristiques mécaniques des PEFV.A, contrairement aux PEFV.B. Ceci confirme la formation d'une bonne interface dans les PEFV.A.

La comparaison des comportements contrainte-allongement des éprouvettes A1-B1 est surprenante. En effet, l'ensimage de FV.B et la matrice PEOO étant de même nature chimique, B1 aurait pu conduire à une meilleure adhésion interfaciale qu'A1 grâce à une interdiffusion à travers l'interface <56>.

Cette observation est néanmoins en accord avec les résultats obtenus par Hartlein <57> où des FV ensimées de propyltriéthoxysilane ont conduit à des résistances mécaniques plus faibles que celles de FV ensimées d'aminosilane dans les matrices de PP. L'auteur a conclu que non seulement l'affinité d'ensimage de FV vers la matrice, mais aussi la résistance mécanique de la couche d'ensimage sont très importantes, pour produire un renforcement efficace par addition de FV aux matrices thermoplastiques.

Une autre possibilité complémentaire à la précédente est l'effet de plastification de la matrice de PE près de l'interface (création d'une interphase) par les segments des agents de couplage à l'extérieur des couches d'ensimage <58>. On peut penser que, du fait d'une meilleure solubilité des ensimages d'alkylsilane par rapport à celle des ensimages d'aminosilane dans la matrice PE, les FV.B induisent un plus haut degré de plastification que les FV.A <59>.

La résistance adhésive interfaciale peut être évaluée en utilisant l'équation de Suetsugu-Sakairi <60>. Sous une forme simplifiée {équation 1-4.1} la résistance adhésive interfaciale des TPFV est corrélée avec la résistance à la traction, où σ_C , σ_M , Φ_1 , χ , V_{FV} sont respectivement la résistance des TPFV, la résistance de la matrice, le paramètre d'adhésion interfaciale, un paramètre de forme (longueur/diamètre) des FV, la fraction volumique des FV, et K un coefficient lié à l'orientation et la distribution de longueur de FV.

$$\sigma_C = K \cdot \Phi_1 \chi V_{FV} + \sigma_M (1 - V_{FV}) \quad \{1-4.1\}$$

Dans le cas de nos échantillons de PEFV pour lesquels $V_{FV} = 0,14$ et en supposant que K , χ restent égaux quel que soit l'échantillon (ceci constitue une approximation

La comparaison des comportements contrainte-allongement des éprouvettes A1-B1 est surprenante. En effet, l'ensimage de FV.B et la matrice PEOO étant de même nature chimique, B1 aurait pu conduire à une meilleure adhésion interfaciale qu'A1 grâce à une interdiffusion à travers l'interface <56>.

Cette observation est néanmoins en accord avec les résultats obtenus par Hartlein <57> où des FV ensimées de propyltriéthoxysilane ont conduit à des résistances mécaniques plus faibles que celles de FV ensimées d'aminosilane dans les matrices de PP. L'auteur a conclu que non seulement l'affinité d'ensimage de FV vers la matrice, mais aussi la résistance mécanique de la couche d'ensimage sont très importantes, pour produire un renforcement efficace par addition de FV aux matrices thermoplastiques.

Une autre possibilité complémentaire à la précédente est l'effet de plastification de la matrice de PE près de l'interface (création d'une interphase) par les segments des agents de couplage à l'extérieur des couches d'ensimage <58>. On peut penser que, du fait d'une meilleure solubilité des ensimages d'alkylsilane par rapport à celle des ensimages d'aminosilane dans la matrice PE, les FV.B induisent un plus haut degré de plastification que les FV.A <59>.

La résistance adhésive interfaciale peut être évaluée en utilisant l'équation de Suetsugu-Sakairi <60>. Sous une forme simplifiée {équation 1-4.1} la résistance adhésive interfaciale des TPFV est corrélée avec la résistance à la traction, où σ_C , σ_M , Φ_1 , χ , V_{FV} sont respectivement la résistance des TPFV, la résistance de la matrice, le paramètre d'adhésion interfaciale, un paramètre de forme (longueur/diamètre) des FV, la fraction volumique des FV, et K un coefficient lié à l'orientation et la distribution de longueur de FV.

$$\sigma_C = K\Phi_1\chi V_{FV} + \sigma_M(1 - V_{FV}) \quad \{1-4.1\}$$

Dans le cas de nos échantillons de PEFV pour lesquels $V_{FV} = 0,14$ et en supposant que K , χ restent égaux quel que soit l'échantillon (ceci constitue une approximation

valable en considérant que toutes les matrices ont le même indice de fluidité et que tous les composites sont préparés dans les mêmes conditions opératoires) l'équation 1-4.1 peut se mettre sous la forme 1-4.2.

$$\Phi_1 = K'(\sigma_C - 0,86\sigma_M) \quad \{1-4.2\}$$

Les résistances adhésives interfaciales ont été évaluées selon l'équation 1-4.2, ces résistances sont beaucoup plus élevées pour les PEFV.A comparativement aux PEFV.B quelles que soient les matrices {Tab.1-2, Fig.1-3}. Une diminution graduelle de la résistance adhésive interfaciale pour les matrices possédant des concentrations d'acide élevées montre que le niveau d'adhésion interfaciale nécessaire pour un transfert efficace de contrainte, est déjà atteint à une concentration des groupements acides inférieure à 6,2% en poids dans la matrice.

Il a également été remarqué que la présence des groupements acides dans la matrice améliore la résistance adhésive interfaciale pour les FV.B. Ceci suggère l'existence d'interactions acide-silanol à l'interface matrice-surfaces latérales des FV.

1.3.2. Comportement en flexion

La résistance à la flexion est une combinaison de composantes compressive et tractive (61). Par suite de la nature compressive partielle dans une déformation en flexion, la résistance à celle-ci des TPFV devient moins dépendante du degré d'adhésion interfaciale que la résistance à la traction. En conséquence, le rapport de la résistance à la traction $[\sigma_T]$ sur la résistance à la flexion $[\sigma_F]$, peut servir comme un paramètre indicatif de la résistance adhésive interfaciale de TPFV (62,63).

$$\Phi_2 \approx \sigma_T / \sigma_F \quad \{1-5\}$$

Tableau 1-2: Résistance adhésive interfaciale de PEbd/FV(30%)

| | Φ_1 (.K ²) | Φ_2 (.10 ⁻²) |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------------|
| A1 ¹ | 17,6 | 79,6 |
| A2 | 20,7 | 92,1 |
| A3 | 20,6 | 90,8 |
| A4 | 19,6 | 86,4 |
| B1 | 5,5 | 63,6 |
| B2 | 8,1 | 63,7 |
| B3 | 9,7 | 68,9 |
| B4 | 10,2 | 69,2 |

¹ les notations sont comme dans Tab.1-1.

² les paramètres sont évalués selon les équations 1-4.2 & 1-5.

Les variations de la résistance adhésive interfaciale, exprimées par le rapport des résistances en fonction de la fraction d'acide acrylique dans la matrice, sont reportées sur la Figure 1-4 et dans le Tab.1-2. L'allure des courbes de la Figure 1-4 est identique à celles de la Figure 1-3, et ceci confirme les conclusions précédentes.

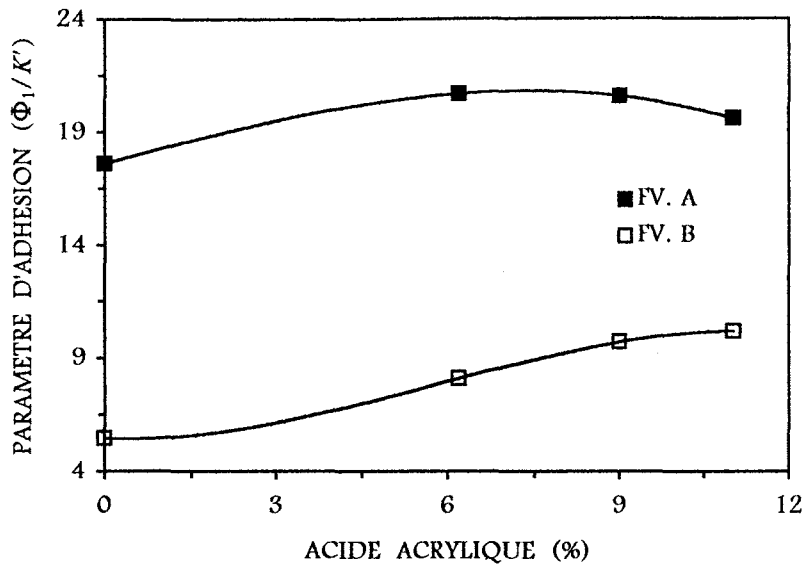


Figure 1-3: Résistance adhésive interfaciale de PEbd/FV(30%) en fonction de la concentration d'acide acrylique dans la matrice polymère (I)

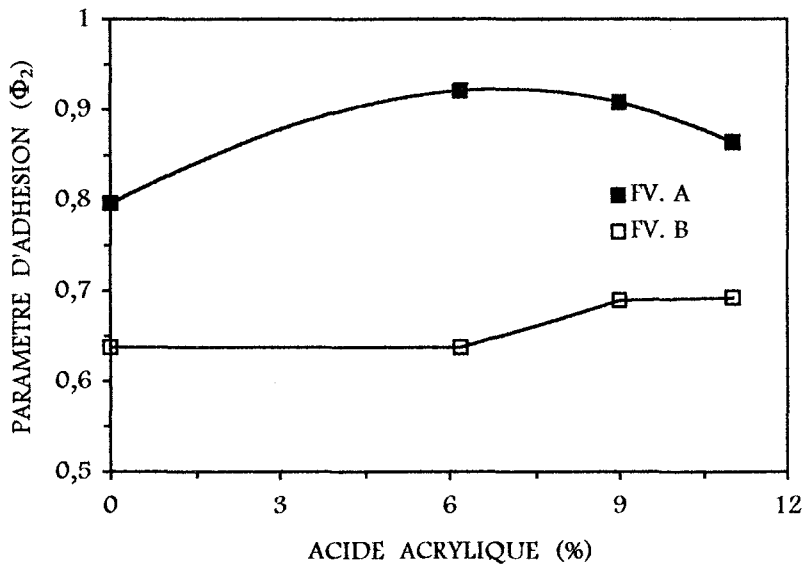


Figure 1-4: Résistance adhésive interfaciale de PEbd/FV(30%) en fonction de la concentration d'acide acrylique dans la matrice polymère (II)

1.3.3. Viscosimétrie

Les évolutions des viscosités relatives $[\eta_R]$ des TPFV en fonction de la concentration d'acide acrylique dans les matrices polymères sont reportées sur la Figure 1-5. La viscosité à l'état fondu est en ce qui concerne l'adhésion interfaciale une meilleure source d'informations que les résistances mécaniques. En effet, l'état amorphe parfait des polymères à l'état fondu permet d'obtenir une matrice non seulement chimiquement mais aussi physiquement homogène. De plus, les FV étant dynamiquement dispersées sous un cisaillement constant, ceci permet d'obtenir une même orientation des FV pour chacun des lots.

Les allures des courbes sont similaires à celles décrivant l'évolution des résistances adhésives {Figs 1-3 et 1-4} et confirme les conclusions précédentes, à savoir une création d'une interface rigide formée par les interactions acide-base et les interactions acide-silanol entre les groupements acides de la matrice et les groupements (amine et silanol) portés par les FV. Par ailleurs <64> il a été montré que les interactions ou les liaisons chimiques aux frontières des phases réduisent le vide interfacial et la mobilité des chaînes de polymères à l'interface, pour conduire à une augmentation de la viscosité d'écoulement multiphase.

L'augmentation de la viscosité à l'état fondu attribuée à des interactions acide-base dans des composites ou mélanges de polymères a déjà été signalée. En particulier Bouluk et Schreiber <65> ont montré ce phénomène dans le cas du PE chargé de rutil et Favis et Willis <66> dans le cas de mélanges de polyamide/PE-modifié par des groupements acides, dans ce dernier cas les auteurs considèrent l'interface comme rigide.

Nous supposons que les interactions acide-base entre la surface de FV et la matrice forment une interface rigide résistant à l'écoulement de la matrice autour des FV, contrairement aux interfaces mobiles dans les composites non-interactifs où les

interfaces provoquent un libre écoulement de la matrice fondue par des glissements d'inter-couches à l'interface.

L'existence d'un maximum pour la η_R peut être justifiée en considérant le bilan des deux sortes d'interactions incluses dans ces systèmes. D'une part, il y a des interactions intermoléculaires d'acide-base qui ont lieu entre la surface de FV et la matrice de polymères, d'autre part, il y a également des interactions acide-acide (dimérisation) (67) qui s'exercent entre les fonctionnalités des chaînes polymères de la matrice. Les interactions acide-base tendent à augmenter fortement η_R par immobilisation de l'interface, et les interactions acide-acide cependant tendent à diminuer l'effet précédent en rendant la matrice plus visqueuse.

En notant la concentration des groupements acides dans la matrice [A], et [B] la concentration des groupements basiques à la surface des FV, on constate que [B] reste constante tant que la fraction de FV dans les TPFV reste inchangée, cependant [A] varie avec la concentration de fonctionnalité de la matrice. Le terme qui contribue à une η_R positive (interactions acide-base) est proportionnel à [A][B], et celui qui contribue à une η_R négative (interactions acide-acide) est proportionnel à [A]². En conséquence, la η_R , sera proportionnelle à ([A][B] - [A]²), et atteindra un maximum à une certaine concentration d'acide dans la matrice.

1.3.4. Vitesse de relaxation de contrainte

Les courbes de relaxation de contrainte sont exprimées de manière simplifiée, en traçant une droite passant par l'origine et le point de demi-relaxation, comme il est montré Figure 1-6.

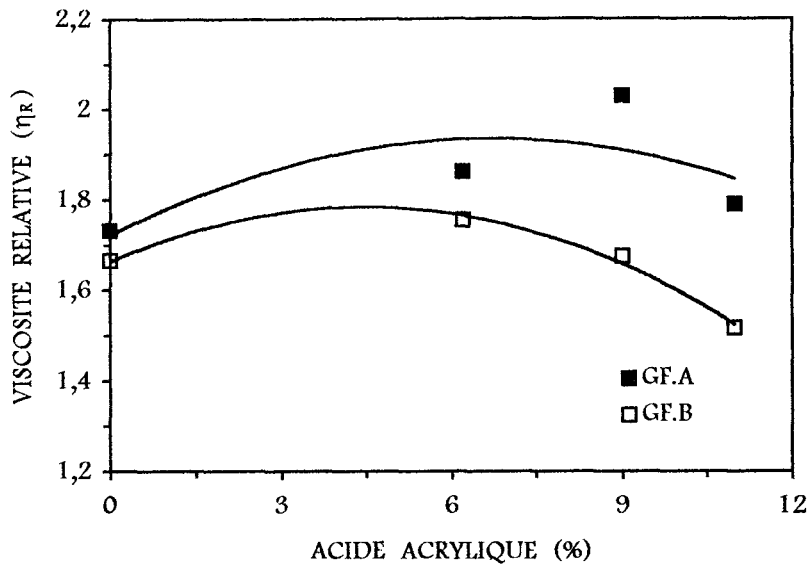


Figure 1-5: Viscosité relative du PEbd/FV(30%) en fonction de la concentration d'acide acrylique dans la matrice polymère

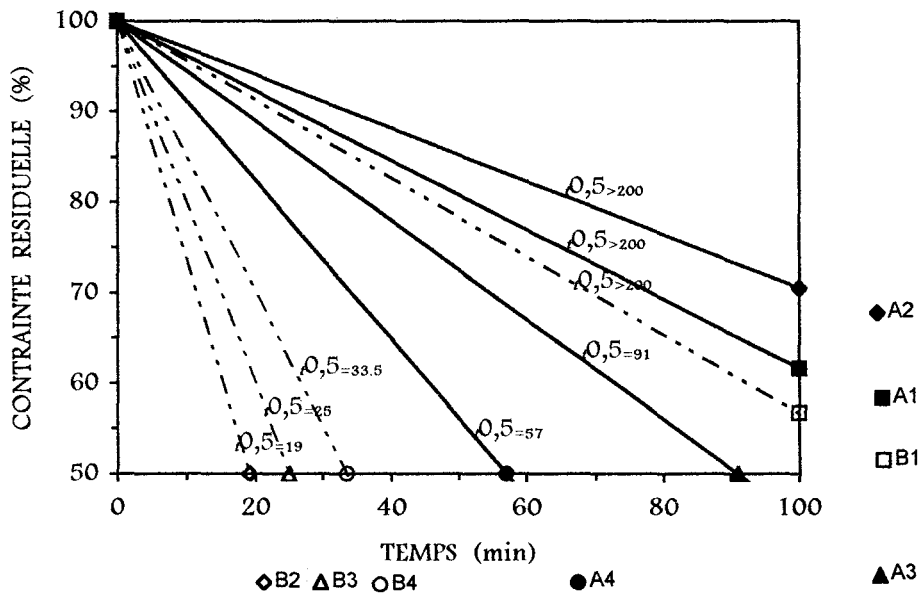


Figure 1-6: Courbes simplifiées de la relaxation de contrainte du PEbd/FV(30%) {les notations sont comme dans Tab.1-1}

Les déformations appliquées sont telles que les éprouvettes travaillent dans la zone de déformation élastique des matrices. On peut donc considérer que le mécanisme principal lors de la relaxation est un décollement interfacial (68). En conséquence, le comportement en relaxation décrit le comportement d'une région interfaciale, plus précisément que les paramètres indicatifs obtenus à partir des résistances fondamentales.

On remarque que les comportements en relaxation d'A2, A3, A4 font un contraste frappant avec ceux de B2, B3, B4.

On constate une diminution évidente des temps de demi-relaxation [$t_{0,5}$] des PEFV.A en fonction de la concentration des groupements acides, alors que l'existence de plus en plus importante des liaisons acide-base à l'interface pourrait rendre l'interface plus solide. Ceci suggère une relaxation qui pourrait avoir lieu en dehors de la propre interface matrice-FV.

On peut émettre l'hypothèse que le nombre de liaisons interfaciales est une fonction croissante de la concentration en groupements acides de la matrice. Cette hypothèse sera vérifiée comme on pourra le voir dans l'étude du gonflement par un solvant hydrocarboné. L'existence de défaillances de TPFV dans la matrice très près de l'interface, est la caractéristique d'une interface forte (69,70), ce qui est probable pour A2, A3, A4.

Même si l'on admet que les défaillances n'ont pas lieu à l'interface, la question concernant l'effet des interactions interfaciales excessives sur les résistances mécaniques des PEFV.A, reste inexplicée. Nous nous sommes intéressés à ce phénomène, et nous l'examinerons en considérant la structure de la région interfaciale, dans la partie discussion.

Les $t_{0,5}$ sont extrêmement courts pour B2, B3, B4, sans exception, comme l'indique la progression rapide du décollement interfacial, ceci est peut être attribué à l'absence de liaisons acide-base à l'interface. Le comportement de A1 et B1 (pour lesquels l'interface joue peu) comparativement aux autres échantillons des séries A et B a été

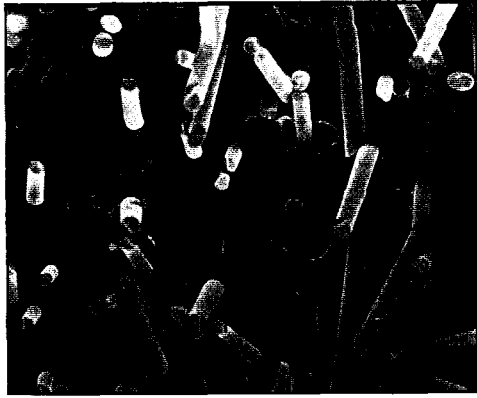
attribué à la différence de cristallinité entre l'homopolymère PEO0 et les copolymères PEO6, PEO9, PE11.

1.3.5. Morphologie

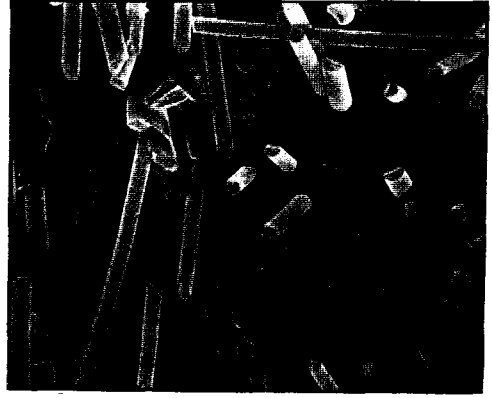
On peut observer sur les surfaces fracturées des PEFV.A moins d'empreintes de fibres extraites, avec des FV proéminentes moins longues, que pour les PEFV.B {Fig.1-7}. Ceci signifie que, dans le cas de PEFV.A les FV ont été cassées à la rupture, par contre pour les PEFV.B de nombreuses FV ont été extraites de la matrice au moment de la rupture. Une interface forte est connue pour favoriser la propagation des fissures à travers les fibres, une interface faible cependant facilite la défaillance par décollement des fibres puis arrachement <71>.

Les morphologies d'A2 et A4 comparativement à celle d'A1 sont très différentes, contrairement aux morphologies de B2 et B4 qui sont identiques à celle de B1. Une diminution importante des longueurs des FV proéminentes et du nombre d'empreintes de fibres extraites, a été observée exclusivement pour A2 et A4, ce qui signifie que l'adhésion interfaciale a été améliorée par réaction entre les groupements acides de la matrice d'une part et l'ensimage aminé des FV d'autre part.

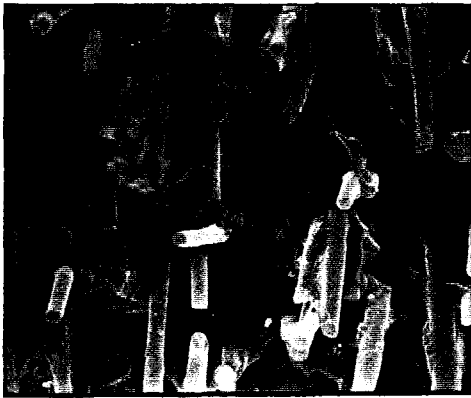
On a pu observer après un examen minutieux des micrographies du MEB, que les FV proéminentes d'A2 et A4 possèdent des surfaces rugueuses, toutes les autres possèdent cependant des surfaces lisses {Fig.1-8}. De plus, les diamètres des FV proéminentes d'A2 et A4 paraissent plus importants que ceux des autres échantillons, ce qui prouve que les FV proéminentes d'A2 et A4 ont en surface une partie des composant de la matrice polymère qui auraient été arrachés de la phase de la matrice au moment de la rupture (rupture cohésive).



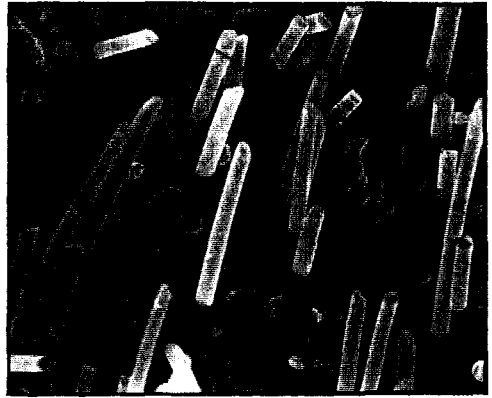
(A1)



(B1)



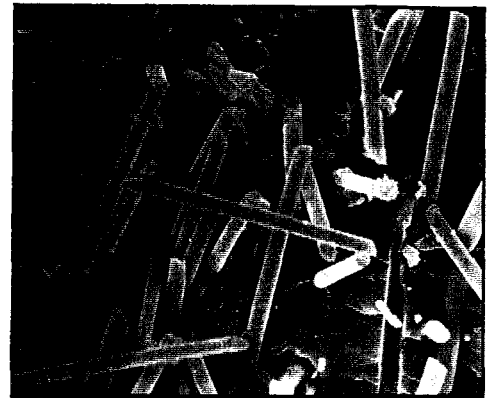
(A2)



(B2)

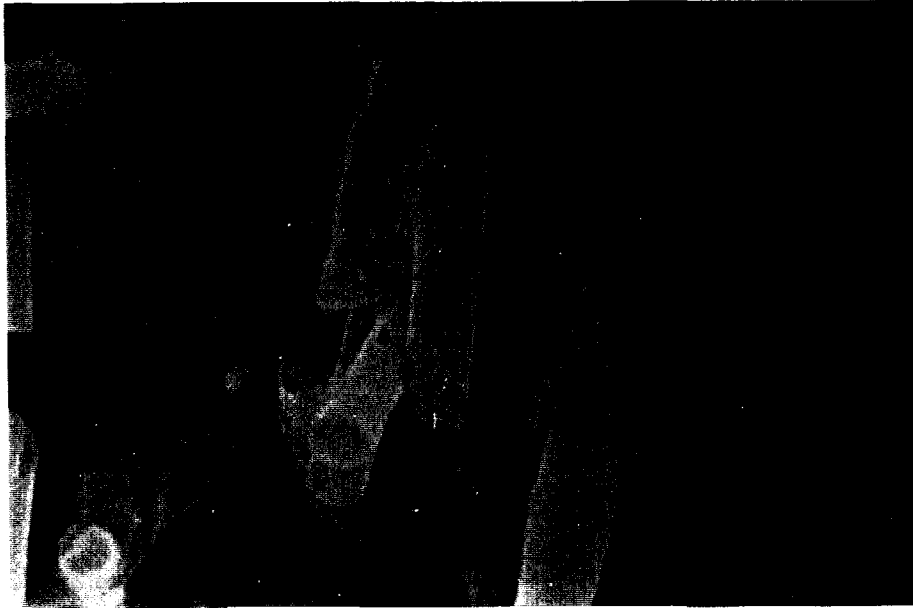


(A4)



(B4)

Figure 1-7: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des PEbd/FV(30%), 300X {les notations sont comme dans Tab.1-1}



(A2)



(B2)

Figure 1-8: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des
———— PEbd/FV(30%), 1050X {les notations sont comme dans Tab.1-1}

On a observé que les surfaces fracturées de la matrice d'A2 et A4 sont chaotiques contrairement aux autres pour lesquels la surface est plane, ceci est du aux natures différentes de l'adhésion interfaciale. Une forte adhésion interfaciale charge-matrice est connue pour donner une surface chaotique par propagation en zigzag des fissures dans la phase matrice, l'adhésion faible cependant conduit à une surface plane due à une rupture à l'interface (72).

En mettant tous les faits morphologiques ensemble, on pourrait penser que l'endommagement a lieu dans la phase matrice près de l'interface de FV-matrice en présence des liaisons acide-base. La couche de composants de polymères qui se trouve sur la surface des FV proéminentes, n'est autre que les polymères de la matrice fortement liés à la surface des FV par les interactions acido-basique.

1.3.6. Mesure de gonflement

L'existence des liaisons chimiques à l'interface charge-matrice est connu pour diminuer le degré de gonflement des composites dans un solvant (73) car d'une part celles-ci augmente le nombre de noeuds dans le réseau des chaînes de polymères (74), et d'autre part diminue le volume de vide interfacial.

En ce qui concerne les gonflement relatifs [S_R] des PEFV, on constate que les taux de gonflement sont toujours moins importants que ceux de la matrice non-chargée. Ceci suggère que la mobilité des chaînes polymères des matrices renforcées est plus restreinte en présence des FV, quelles que soient les natures interfaciales.

Les S_R des PEFV.A diminuent au fur et à mesure que la concentration d'acide dans la matrice augmente {Fig.1-9}.

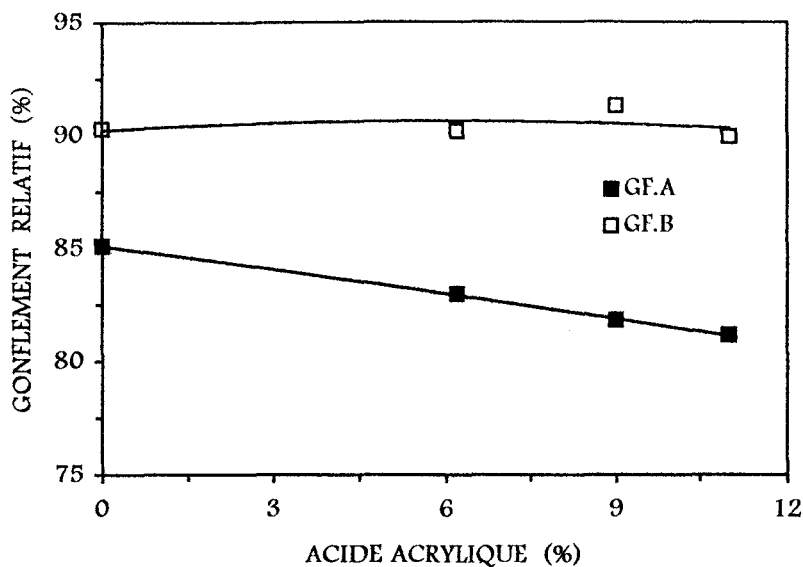


Figure 1-9: Gonflement relatif du PEbd/FV(30%) en fonction de la concentration d'acide acrylique dans la matrice polymère.

Les liaisons acide-base des PEFV.A sont censées se rigidifier dans les conditions de gonflement, car la nature hydrocarbonée du *n*-hexane est incapable de détruire ces liaisons. Une diminution du S_R en fonction de la concentration d'acide de la matrice suggère que la densité des liaisons interfaciales est directement proportionnelle à la concentration d'acide de la matrice, comme il est d'usage pour les interactions spécifiques entre la surface de charge et la matrice polymère (75).

Les S_R des PEFV.B sont plus importants que ceux des PEFV.A, quelle que soit la matrice polymère, ceci pouvant être attribué en partie à l'effet de solvation à l'interface, comme il a déjà été mentionné pour le comportement en traction (§1.3.1.).

1.4. DISCUSSION

Il est tout d'abord nécessaire d'esquisser l'interface et les phases pertinentes sur lesquelles notre attention sera concentrée. Dans un TPFV, trois phases et deux interfaces conséquentes se distinguent sans difficulté. Celles-ci sont "la phase verre, l'interface verre-ensimage, la phase d'ensimage, l'interface ensimage-matrice, la phase matrice".

La surface de FV et la couche d'ensimage forment une interface connue pour sa stabilité physique et chimique. La force de la liaison siloxane (Si-O) est de 88,2 kcal/mol. Cette force étant plus importante que celle de la liaison carbone-carbone (C-C) 83,1 kcal/mol (76), une rupture mécanique n'aurait pas lieu d'être à ce niveau, sauf en cas d'hydrolyse des liaisons Si-O-verre (77). Pour des raisons de simplicité, nous considérerons la phase d'ensimage ainsi que l'interface verre-ensimage comme la surface de la FV.

Concernant la résistance adhésive interfaciale et la défaillance des PEFV, notre attention sera donc concentrée sur l'interface ensimage-matrice, où nous avons contrôlé l'adhésion par la création d'interactions acide-base. La nature des liaisons acide-amine créées à l'interface sont décrites dans la littérature comme étant de type ionique ammonium quaternaires plutôt que de type covalente par formation de fonctions amides (78). Néanmoins, les liaisons ioniques ainsi formées sont aussi stables que des liaisons covalentes.

Il serait utile de tirer ici des conclusions préliminaires sur les phénomènes interfaciaux des PEFV, avant d'entrer dans la discussion globale. Cinq conclusions intéressantes peuvent être émises suite aux résultats expérimentaux.

1) L'étude viscosimétrique nous a montré que les interactions acide-base entre la surface des FV et la matrice de polymères, ont amélioré l'adhésion interfaciale des PEFV.

2) A en juger par les résistances mécaniques des PEFV, la résistance adhésive interfaciale s'est améliorée grâce aux interactions acide-base et ceci à faible densité d'interaction. Cette croissance a été suivie d'une diminution graduelle au fur et à mesure de l'augmentation de la densité des interactions.

3) Le comportement en relaxation de contrainte a montré une relaxation plus rapide pour une matrice de polymères possédant plus de groupements acides, ce qui confirme les observations faites à partir des résultats de résistances mécaniques.

4) Le degré de gonflement, qui diminue continuellement dans un solvant hydrocarboné en fonction de la concentration de groupements acides dans la matrice, montre que le degré de compacité interfaciale est directement proportionnel à la densité des interactions acide-base.

5) Les morphologies des interfaces, en présence des interactions acido-basique, ont révélé que l'endommagement a lieu dans la matrice polymère, près de l'interface.

La conclusion 5) montre que la densité des liaisons interfaciales est fonction de la concentration en groupements acides de la matrice, alors que les propriétés mécaniques (conclusions 2) et 3)) n'en sont plus fonction, au delà d'une valeur critique. On peut, en conséquence, émettre l'hypothèse que les propriétés mécaniques des PEFV ne reflètent pas l'évolution de la résistance interfaciale. Cette dernière devient très rapidement supérieure à la résistance des matrices, l'endommagement se produit alors dans celles-ci.

Malgré tout, il reste à expliquer l'observation inattendue de la diminution de l'effet de renforcement des FV dans le cas de matrices qui ont des degrés de fonctionnalité élevés.

Il serait raisonnable pour résoudre le problème, de considérer la formation d'une interphase qui se composerait des polymères solidement adsorbés aux surfaces des FV (79) par les interactions acide-base. Une interphase et une interface dans les TPFV ont des dimensions physiques différentes. L'interface est une frontière bidimensionnelle où la matrice et la charge sont en contact, l'interphase est une

couche d'une certaine épaisseur autour de l'interface qui possède une nature distincte de celle de la phase matrice (80).

Les interactions entre la surface de la charge et les chaînes de polymères mettent les molécules des polymères qui se trouvent près de la surface de la charge, sous restriction de mouvement, pour former une couche de polymères dont les propriétés physiques sont largement différentes de celles de la matrice (81,82). L'interphase possède une structure moins compacte que la phase matrice, car le remplissage autour de la surface de la charge n'est pas aussi efficace que dans la matrice, ceci étant dû à la mobilité réduite des chaînes de polymères appartenant à l'interphase (83).

La formation d'une interphase n'est pas inhabituelle pour les TPFV possédant une adhésion interfaciale élevée (84,85), et les micrographies obtenues au MEB des PEFV.A ainsi que la nature de leurs interfaces ont montré que nos échantillons étaient dans ce cas. En l'absence de liaisons interfaciales, la nouvelle interface entre l'interphase et la matrice serait donc l'endroit le plus fragile dans les PEFV, où l'endommagement aura lieu au moment de la déformation.

L'une des structures d'interphases probables, qui satisferait toutes les descriptions des différentes conclusions, pourrait être les modèles qui sont représentés Figure 1-9. Considérant les fréquences des groupements acides dans les chaînes des polymères des PEFV.A, PE06 dans A1 devrait avoir formé une interphase lâche et épaisse, PE11 dans A4 cependant conduirait à une interphase relativement compacte et mince.

Il est nécessaire de se rappeler, en examinant les modèles, que les réponses mécaniques sont des mesures de noeuds physiques venant de l'entremêlement des chaînes de polymères ainsi que des liaisons chimiques. Le degré de gonflement est exclusivement la mesure des liaisons chimiques (86,87).

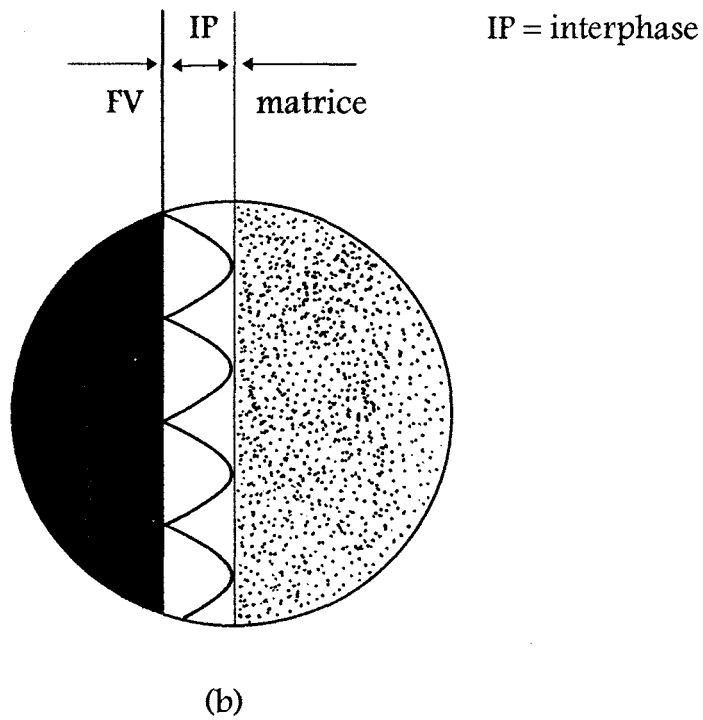
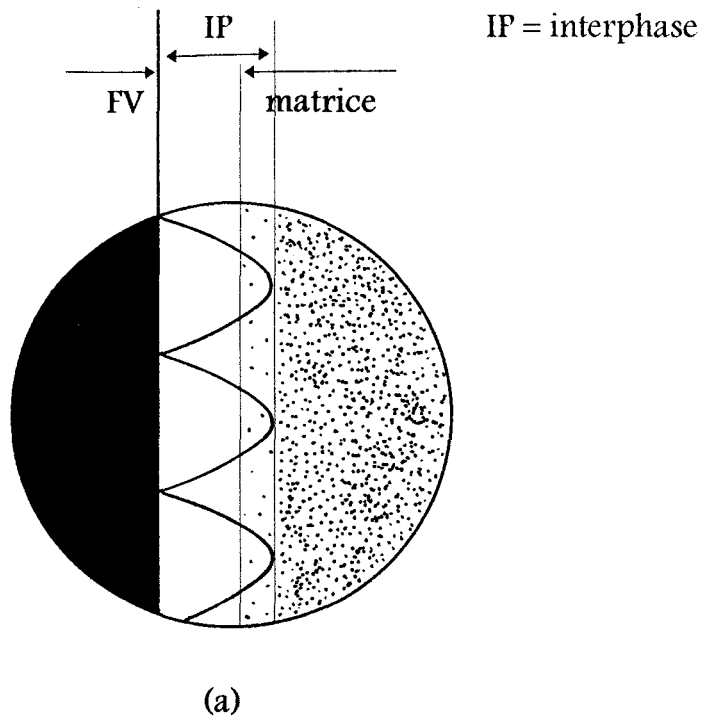


Figure 1-10: Représentation des interfaces de FV-matrice dans les PEFV.A:
 (a) interphase lâche (b) interphase compacte.

Il semble que l'interphase lâche permette un accrochage plus facile entre les chaînes de polymères de matrice, par interdiffusion et interpénétration. L'interphase compacte cependant donne un accrochage plus difficile, à cause d'une plus petite taille des boucles ainsi qu'à une mobilité plus réduite de celles-ci. En fait, le PEO6 possède des boucles 3 fois plus grandes en aire que celle du PEI 1.

Les degrés d'accrochage d'interphase-matrice qui diminuent en fonction de la concentration des groupements acides dans les matrices, donneraient l'explication aux conclusions 2),3). Plus la concentration de fonctionnalités est élevée, plus la résistance mécanique des TPFV devient faible, ceci étant dû selon le modèle proposé à une mauvaise adhésion d'interphase-matrice.

Les degrés de compacité des interphases, donnent de plus une explication valable à la conclusion 4).

Les interphases qui ont été formées par les interactions acide-base sont censées déplacer l'endroit de défaillance, de l'interface de FV-matrice à la phase matrice près de l'interface (interphase-matrice) où les deux phases ont été partiellement liées par entremêlement des chaînes de polymères.

NOMENCLATURE ❶

| | |
|----------------|---|
| [A] | concentration des groupements acides dans la matrice de polymères |
| A1,A2,A3,A4 | voir Tab. 1-1 |
| [B] | concentration des groupements basiques à la surface des FV |
| B1,B2,B3,B4 | voir Tab. 1-1 |
| C | Coefficient concernant le mélangeur |
| FV | Fibre de verre |
| FV.A | FV ensimée d'aminosilanes |
| FV.B | FV ensimée d'alkylsilanes |
| K | coefficient concernant la FV (dans TPFV) |
| K' | coefficient concernant la FV (dans TPFV) |
| M | Moment de torsion |
| m ₀ | masse avant gonflement |
| m _E | masse après gonflement |
| MEB | Microscope électronique à balayage |
| N | Vitesse de rotation des pales du mélangeur |
| PE | Polyéthylène |
| PEbd | PE de basse densité |
| PEO0 | PEbd homopolymère |
| PEO6 | PEbd copolymère avec 6,2% en poids d'acide acrylique |
| PEO9 | PEbd copolymère avec 9,0% en poids d'acide acrylique |
| PE11 | PEbd copolymère avec 11,0% en poids d'acide acrylique |
| PEFV | PE renforcé de FV |
| PEFV.A | PE renforcé de FV.A |
| PEFV.B | PE renforcé de FV.B |
| PP | Polypropylène |
| S _c | degré de gonflement du matériau composite |
| S ₀ | degré de gonflement de la matrice |
| S _R | gonflement relatif |

| | |
|------------|---|
| TPFV | Thermoplastique renforcé de FV |
| $t_{0,5}$ | temps de demi-relaxation de contrainte |
| V_{FV} | fraction en volume de FV (dans TPFV) |
| W_{FV} | fraction en poids de FV (dans TPFV) |
| η | viscosité |
| η_C | viscosité du matériau multicomposant |
| η_M | viscosité de la matrice non-chargée |
| η_R | viscosité relative (définie différemment selon les chapitres) |
| σ_C | résistance mécanique du composite |
| σ_M | résistance mécanique de la matrice |
| σ_F | résistance à la flexion |
| σ_T | résistance à la traction |
| Φ | paramètre d'adhésion interfaciale |
| χ | paramètre de forme (l/d) de FV |

CHAPITRE II

Effets de la structure des oligomères SAM sur la
modification interfaciale des composites binaires PS/FV

Résumé

② Les oligomères de styrène-co-anhydride maléique [SAM] de masses moléculaires 1600~1800 g/mol ont été ajoutés, comme agent de modification interfaciale, à des polystyrènes renforcés de fibres de verre. Il a été observé que les oligomères améliorent les résistances mécaniques des composites, par addition de moins d'1,0% en poids. Au dessus de 1%, on observe un ralentissement dans l'amélioration, suivi d'une diminution graduelle des résistances après un maximum aux environs d'1,5% de SAM. Il a été également trouvé que non seulement la quantité de SAM mais aussi la concentration d'anhydride maléique [AM] dans les oligomères joue un rôle déterminant pour les propriétés des composites. Les particularités des oligomères de SAM comme agent de modification interfaciale, se distinguant des polymères homologues, ont été mises en évidence avec la structure de l'interface de fibre de verre-matrice en présence d'oligomères de SAM.

2.1. INTRODUCTION

Le contrôle de l'interface des thermoplastiques renforcés de fibres de verre [TPFV] est un sujet de grand intérêt, qui entraîne depuis plusieurs dizaines d'années des efforts constants de la part des chercheurs et des technologues (88-93). L'adhésion interfaciale FV-matrice est généralement mauvaise pour les matrices thermoplastiques apolaires, due à l'absence de sites réactifs. Il est donc nécessaire d'améliorer ces matrices pour obtenir de meilleures propriétés mécaniques par un renfort de FV (94,95). Parmi les voies testées, l'introduction de groupements fonctionnels dans les chaînes polymères des matrices, dans le but de créer des liaisons interfaciales par voie chimique ou physique, est une solution qui d'un point de vue pratique conduit à d'excellents résultats (96).

Bien qu'une fonctionnalisation homogène à bas degré du composant de la matrice soit idéale, les pratiques industrielles consistent à ajouter, au moment du malaxage du TPFV de matrice non-fonctionnalisée, une petite portion de polymère contenant un haut degré de fonctionnalité. On pense que les polymères fonctionnalisés ajoutés lors du malaxage, connus comme 'agent de modification interfaciale' ou 'maître lot', améliorent l'adhésion interfaciale FV-matrice grâce à leurs groupements fonctionnels qui réagissent avec la surface de la FV et à leur compatibilité inhérente avec la matrice (97). En plus d'un aspect économique, cette pratique contribue à la flexibilité du procédé de fabrication, en rendant le degré d'adhésion interfaciale facilement contrôlable par la quantité d'agent de modification interfaciale.

Dans ce contexte, la qualité de l'interface est largement dépendante de la nature du degré de fonctionnalisation et de la masse moléculaire de l'agent de modification. La majorité des recherches sur les agents de modification interfaciale des TPFV, ont été conduites par des chercheurs industriels, en limitant leur intérêt à la performance des composites (98). La bibliographie relative à la nature de l'agent de modification interfacial sur la qualité de l'interface de TPFV n'est pas importante. Par contre, de

nombreuses études sur la même discipline existent pour les mélanges de polymères (99-103).

L'anhydride maléique [AM], introduit en général par copolymérisation radicalaire avec le styrène [S], est l'un des meilleurs produits fonctionnels employés pour modifier les polymères styréniques. Les copolymères industriels de SAM se divisent en deux catégories, et trouvent des applications dans des secteurs différents. La première catégorie contient les copolymères de hautes masses moléculaires (polymères) avec des faibles concentrations d'unité d'AM. Elle est utilisée comme agent de modification interfaciale des matériaux multiphasiques de polymères. La deuxième catégorie contient les copolymères de faibles masses moléculaires (oligomères) avec des concentrations d'AM élevées, pour servir de matériaux de revêtement.

Les oligomères cependant peuvent être aussi efficaces que leurs polymères homologues comme agent de modification interfaciale dans certains alliages de polymères, en raison des groupements fonctionnels excessifs combinés à la bonne fluidité des oligomères (104,105).

Une étude expérimentale concernant la modification interfaciale du polystyrène [PS] renforcé de FV [PSFV], a été réalisée dans ce chapitre en utilisant plusieurs sortes d'oligomères SAM de même degré de polymérisation, mais avec des concentrations en groupements fonctionnels AM différentes. Nous porterons donc notre attention sur l'influence de la concentration d'AM dans les oligomères sur les propriétés de PSFV, ainsi que sur la caractérisation du rôle des oligomères comme agent de modification interfaciale dans les composites.

Nous nous intéresserons également à élucider la structure de l'interphase FV-matrice en présence d'agents de modification interfaciale.

2.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

2.2.1. Matériaux utilisés

Le PS est un produit d'Elf Atochem (Lacqrene 1540) destiné au moulage par injection. Il se présente sous forme de granulés, sa densité est de 1,05, et son indice de fluidité est de 12,0 sous la norme ASTM D1238 G.

Les oligomères de SAM, sous forme de particules fines, sont des SMA Resin-3000, 2000, 1000 d'Elf Atochem. Le SMA Resin-3000 est caractérisé par 25% mol de groupements d'AM avec une masse moléculaire moyenne de 1900 g/mol, le SMA Resin-2000 possède 33% mol d'AM avec 1700 g/mol comme masse moléculaire moyenne, et 50% mol d'AM avec une masse moléculaire de 1600 g/mol pour le SMA Resin-1000. Les notations seront respectivement SAM25, SAM33, et SAM50, les chiffres indiquant les fractions d'AM en pourcentage dans les oligomères. Ces notations seront utilisées ci-après pour des raisons de simplicité.

Les deux sortes de FV, les FV ensimées d'aminosilane [FV.A] et celles d'alkylsilane [FV.B] sont les mêmes que celles utilisées dans le chapitre précédent (§1.2.1.). Dans le cas des FV.A, nous pensons que les oligomères de SAM vont créer des interactions spécifiques entre les groupements amine présents sur la surface des FV et les groupements anhydride des SAM, et de ce fait permettre la modification de l'interface. Par contre, dans le cas des FV.B, les interactions spécifiques ne se créeront pas et nous pensons que les oligomères de SAM ne pourront pas modifier l'interface.

2.2.2. Préparation des échantillons

Les préparations des éprouvettes ainsi que celles des malaxages à l'état fondu ont été effectuées exactement de la même façon que dans le chapitre précédent (§1.2.2.) mise à part l'addition des oligo-SAM dans la matrice de PS, comme agent de modification interfaciale. Le PS et les oligo-SAM ont été mélangés à sec dans un culbuteur rotatif avant de passer à l'étape malaxage. La quantité d'agents de modification interfaciale additionnés correspond au % en poids d'oligo-SAM dans la matrice polymère.

2.2.3. Techniques de caractérisation

L'évaluation des performances des composites PSFV a été effectuée principalement à l'aide des propriétés en flexion, car les éprouvettes obtenues à partir des plaques de PSFV sont plus faciles à obtenir. Les essais de flexion ont été conduits comme dans le chapitre précédent (§1.2.3.). La résistance à la flexion est la contrainte maximale coïncidant avec la contrainte à la rupture, pour les PSFV ainsi que pour les PS.

Les essais de traction uniaxiale ont été également conduits, pour certains échantillons choisis, de la même façon que dans le chapitre précédent (§1.2.3.).

Les mesures des propriétés dynamiques mécaniques, du module élastique $[E']$ et de la tangente δ $[\tan\delta]$, à température constante ont été réalisées à l'aide de la machine d'analyse thermique mécanique en sollicitation, DMTA Mk III de Polymer Laboratories. Les tests ont été faits, en mode flexion deux points, à une fréquence constante d'1 Hz. Le taux de cisaillement a été fixé à 4 dans tous les essais, ce taux allant imposer approximativement 0,025% de déformation sur les éprouvettes. Le balayage a été effectué toutes les quatre secondes pour évaluer une moyenne tous les 150 balayages.

Les études rhéologiques ont été effectuées comme décrit précédemment (§1.2.3.). La viscosité relative $[\eta_R]$ pour ce chapitre a été définie comme le rapport de la viscosité de PSFV modifié de SAM $[\eta_I]$ à la viscosité de PSFV sans SAM $[\eta_0]$.

$$\eta_R = \eta_I / \eta_0 \quad \{2-1\}$$

Les observations des morphologies des PSFV et des mélanges de PS/SAM ont été réalisées comme décrit précédemment (§1.2.3.), excepté que les surfaces fracturées sont obtenues à partir des essais de flexion au lieu de rupture à basse température.

2.3. RESULTATS

2.3.1. Comportements en flexion

L'efficacité des oligo-SAM comme agent de modification interfaciale est importante comme le montre la Figure 2-1. En examinant les courbes, il est nécessaire de se rappeler que les FV.A possèdent en surface des fonctionnalités d'amine primaire qui sont capables de réagir avec l'agent de modification interfaciale, tandis que les FV.B n'ayant que des groupements de type alkyl à la surface, ne sont pas susceptibles de réagir avec ces agents.

Dans le cas des PSFV.A, le SMA25 a amélioré la résistance à la flexion de façon remarquable, contrairement au cas des PSFV.B où pratiquement aucune amélioration n'est observée. Les quantités d'oligo-SAM nécessaires pour obtenir une résistance maximum à la flexion sont dans la gamme de 1 à 2% en poids. Cette proportion est de l'ordre du dixième des quantités utilisées, en règle générale, avec les agents de modification interfaciale de grandes masses moléculaires (poly-SAM) <106>.

Ce résultat pourrait être dû à l'avantage qu'ont les oligomères de SAM à occuper la zone interfaciale des FV, cet avantage provenant d'une part de leurs concentrations élevées en groupements AM, et d'autre part de leurs faibles masses moléculaires. Pour le premier point, plus la concentration d'AM est élevée dans le système, plus il est facile d'occuper la surface de FV. En effet, l'augmentation de la concentration en AM d'une part diminue la miscibilité entre le SAM et la matrice PS, ce qui entraîne une localisation du SAM à l'interface, et d'autre part augmente les possibilités d'interactions avec les FV.A. Pour le deuxième point, les chaînes de courtes longueurs ont une viscosité faible, ce qui permet aux molécules d'oligo-SAM de migrer aisément vers les surfaces des FV dans la matrice fondue.

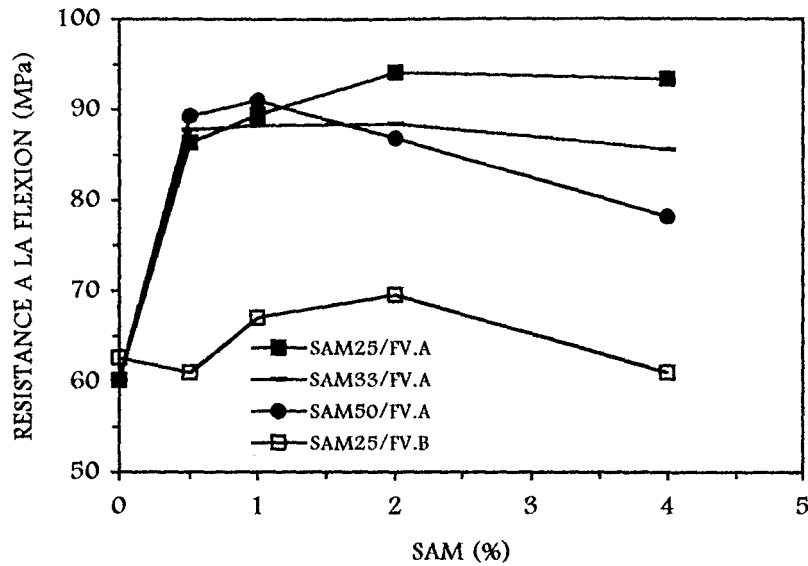


Figure 2-1: Résistance à la flexion de PS/FV(30%) en fonction de la quantité d'oligo-SAM.

Pour des taux de SAM inférieurs à 1% en poids, l'ensemble des SAM ont sensiblement la même efficacité. Par contre, pour des taux de SAM supérieurs à 1%, l'efficacité des SAM décroît en fonction de la concentration en AM dans les SAM.

Le maximum de la résistance mécanique observé en fonction de la quantité de SAM n'est pas connu pour les agents polymères de modification interfaciale <107,108> et pourrait être dû aux caractéristiques des SAM. En effet, l'épaisseur interfaciale doit être fonction de la quantité de SAM, et si cette dernière dépasse une certaine valeur, elle agit alors comme un coussin réduisant la résistance à la friction pendant l'arrachement des FV <109,110>.

Des informations qualitatives sur les natures des interfaces ont pu être obtenues par comparaison des courbes de contrainte-allongement. Le PSFV.A, en l'absence d'agent de modification interfaciale, a montré un ralentissement de la croissance de contrainte qui est semblable à une déformation plastique {courbe A1 Figure 2-2}. Ce comportement du PSFV est distinct de celui des PS non-chargés, pour lequel il n'est jamais possible d'observer un tel comportement.

L'adhésion interfaciale faible entre les FV et la matrice doit être responsable de cette différence, à en juger par le fait que les FV ainsi que le PS sont très rigides et cassants (62,111). Les valeurs de la résistance et de l'allongement à la rupture d'A1, sont proches des résultats obtenus pour C, ceci suggérant également que les FV ont faiblement adhéré à la matrice en l'absence d'agent de modification interfaciale. Ce ralentissement a été entièrement supprimé pour le PSFV.A avec l'addition des oligo-SAM comme agent de modification interfaciale. Ceci peut être observé sur la courbe A2 Figure 2-2. La résistance à la flexion a été améliorée de manière importante aux dépens de l'allongement à la rupture, sans doute, grâce à une bonne adhésion interfaciale FV-matrice. Cependant, ni la quantité des oligomères ni la concentration d'AM n'ont produit de différences importantes dans l'allure générale de la courbe de contrainte-allongement pour les gammes étudiées. Néanmoins il est évident que les deux facteurs déterminent les propriétés fondamentales des composites.

La courbe contrainte-allongement à la flexion du PSFV.B a la même allure que celle du PSFV.A en l'absence d'agent de modification interfaciale {Figure 2-3}. L'addition du même agent de modification interfaciale aux PSFV.B a conduit à un contraste frappant avec les PSFV.A. La courbe B2 Figure 2-3 montre que l'addition des oligo-SAM aux PSFV.B, non seulement n'a pas supprimé le ralentissement de la croissance de contrainte, mais a également diminué la résistance fondamentale. Ceci suggère que, dans le cas des PSFV.B, les oligo-SAM n'ont pas participé à une adhésion interfaciale mais ont plutôt créé des défauts structuraux dans la matrice.

Bien que les trois sortes d'oligo-SAM à teneur en AM variable aient conduit à des différences de résistances à la flexion, il reste néanmoins une question à résoudre avant de mettre les résultats en corrélation avec leurs interfaces. Deux paramètres connus pour déterminer les résistances fondamentales des composites du système peuvent être influencés par les SAM, d'une part la résistance de la matrice et d'autre part l'adhésion interfaciale FV-matrice (112). Si l'on connaît le degré d'endommagement de la matrice causé par l'addition des SAM, alors le degré d'adhésion interfaciale devient compréhensible.

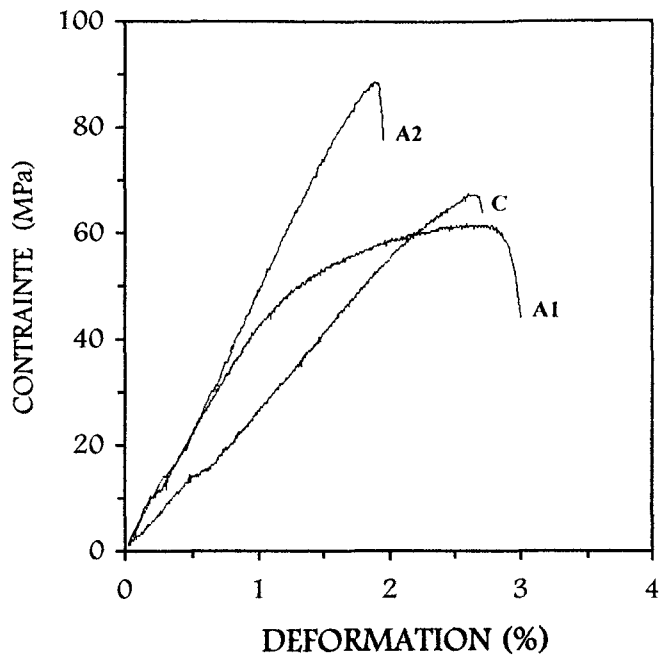


Figure 2-2: Comportements en flexion de PS/FV.A(30%) {A1: sans SAM, A2: 0,5% SAM25, C: PS non-chargé}

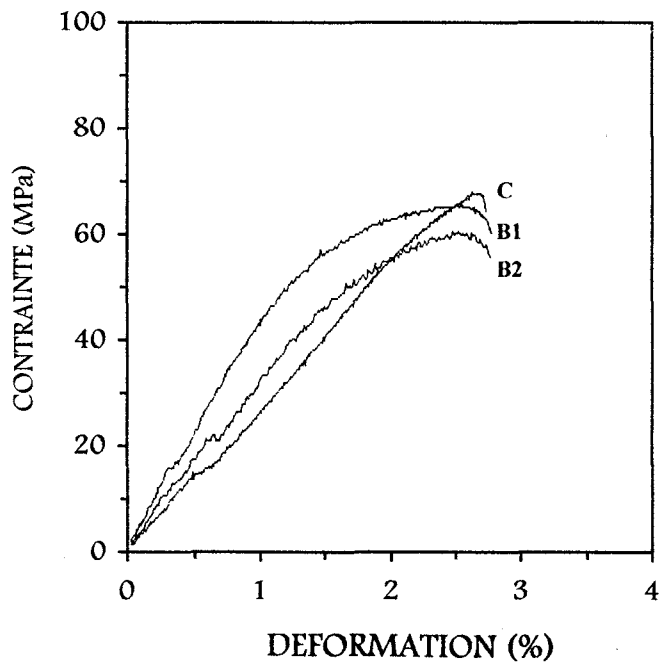


Figure 2-3: Comportements en flexion de PS/FV.B(30%) {B1: sans SAM, B2: 0,5% SAM25, C: PS non-chargé}

On peut remarquer sur la Fig.2-4 que l'ajout à du PS de 4% en poids de SAM induit de manière générale une diminution de la résistance à la flexion, néanmoins les différences entre elles sont insignifiantes. Ceci pourrait indiquer que dans les PSFV les SAM de concentrations différents en AM conduisent à des degrés différents d'adhésion interfaciale, et de ce fait à des PSFV de résistances mécaniques différentes. Nous nous sommes intéressés à ce fait, et une discussion plus approfondie sera concentrée sur ce point dans une partie ultérieure.

2.3.2. Comportements en traction

Les résistances à la traction des PSFV qui contiennent 2,0% en poids d'oligo-SAM sont montrées dans le Tableau 2-1. Les SAM augmentent les résistances quand ils ont été associés aux FV.A, cette augmentation décroît lorsque la concentration en AM des SAM augmente. Cette observation confirme celles qui ont été faites pour les résistances à la flexion.

2.3.3. Propriétés mécaniques dynamiques

L'analyse dynamique mécanique des TPFV, aux températures supérieures ou égales à la température de transition vitreuse [T_v] de la matrice, donne souvent des résultats incohérents. La transition se produit dans la phase matrice ainsi que dans la région interfaciale, en fonction du rapport interphase/volume (qui est très petit pour les TPFV). La contribution de l'interphase sur la transition globale devient alors négligeable. Par conséquent, il devient difficile d'obtenir des informations sur l'interface pour cette gamme de température.

Tableau 2-1: Résistance à la traction de PS/FV(30%)

| FV | SAM | (%) | RESISTANCE (MPa) |
|----|-------|-----|------------------|
| A | - | - | 26 |
| A | SAM25 | 2,0 | 35 |
| A | SAM33 | 2,0 | 32 |
| A | SAM50 | 2,0 | 31 |
| B | - | - | 26 |
| B | SAM25 | 2,0 | 25 |

Par contre, l'analyse à une température inférieure à la température de transition vitreuse de la matrice polymère, conduit en général à des résultats plus intéressants. En fait, les mesures aux températures inférieures à T_v reflètent mieux l'état de la région interfaciale. Cette dernière devrait plus facilement répondre à la déformation dynamique que la phase de la matrice qui, à ces températures, est rigide et vitreuse (113).

Les modules élastiques $[E']$ des PSFV, mesurés à température ambiante, sont reportés Tableau 2-2. On peut constater que le module a le même comportement (en fonction de la nature de SAM) que celui des résistances fondamentales.

La $\tan\delta$ en flexion est inversement proportionnelle au temps de relaxation. Ceci est dû à la nature de la dissipation d'énergie dans les matériaux polymères (114). En conséquence, une diminution de la $\tan\delta$ traduit une amélioration de l'adhésion interfaciale de TPFV, bien entendu lorsque la comparaison est faite entre les TPFV d'une même matrice polymère contenant une quantité de FV identique.

Tableau 2-2: Propriétés mécaniques dynamiques du PS/FV(30%)

| FV | SAM | (%) | E' (GPa) | tanδ (10 ⁻²) |
|-----------------|-------|-----|----------|--------------------------|
| A | - | - | 2,2 | 6,2 |
| A | SAM25 | 2,0 | 2,9 | 2,0 |
| A | SAM33 | 2,0 | 2,9 | 2,7 |
| A | SAM50 | 2,0 | 2,8 | 3,7 |
| B | - | - | 2,0 | 5,9 |
| B | SAM25 | 2,0 | 2,7 | 5,5 |
| PS (non-chargé) | | | 1,9 | 2,0 |

On peut remarquer dans le Tableau 2-2, une diminution importante de tanδ entre le composite de référence (sans SAM) et les composites comportant des SAM comme agent interfacial. Ceci montre clairement que par ajout de SAM on améliore l'adhésion interfaciale en rendant la relaxation beaucoup plus difficile par amélioration de l'adhésion interfaciale FV-matrice dans les PSFV.A. La comparaison avec le comportement des PSFV.B, où la diminution de tanδ par addition des SAM n'est pas importante, confirme cette conclusion. En ce qui concerne le degré d'adhésion interfaciale des PSFV.A en fonction de la concentration en AM des SAM, on obtient l'ordre suivant: SAM25 > SAM33 > SAM50. Cet ordre confirme celui obtenu lors de la détermination des résistances fondamentales.

2.3.4. Viscosimétrie

On observe {Fig.2-5} une nette différence de comportement entre la viscosité à l'état fondu en fonction des oligo-SAM des PSFV.A. D'une part pour les PSFV.A la viscosité a augmenté en présence des SAM (surtout pour les PSFV.A contenant du SAM25), d'autre part pour les PSFV.B elle diminue lors de l'addition de ces mêmes oligomères. L'augmentation de la viscosité des PSFV.A pourrait être due à la cohésion de l'interface FV-matrice <66> obtenue par une forte adhésion interfaciale en présence des SAM.

D'autre part, la diminution monotone pour les PSFV.B devrait être attribuée à la diminution de la viscosité de la matrice en présence des oligomères, ces derniers facilitant l'écoulement de la matrice plutôt que d'intervenir aux interfaces.

Les deux rôles antagonistes des oligo-SAM sur la viscosité des PSFV semblent être responsables de la diminution des viscosités des PSFV.A lorsque la quantité de SAM devient importante. L'augmentation de la viscosité avec l'addition de SAM, surtout pour des additions de faibles quantités, suggère que la contribution des interactions charge-charge <115-119> sur la viscosité est négligeable pour les FV. Ces faibles interactions FV-FV dans les TPFV seraient dues à une faible valeur du rapport interface/volume, attribué à la forme des FV comparativement aux charges de composés fins comme la silice.

Les maxima des viscosités relatives des PSFV.A, situés entre 1 et 2% d'addition des oligo-SAM, impliquent que les interfaces FV-matrice ont déjà été saturées par les couches d'oligomères à ces quantités d'addition. Il est également intéressant de remarquer une augmentation moindre de la viscosité relative pour les SAM de concentrations élevées en AM. On pourrait lier cette observation à la différence de nature interfaciale à l'état fondu.

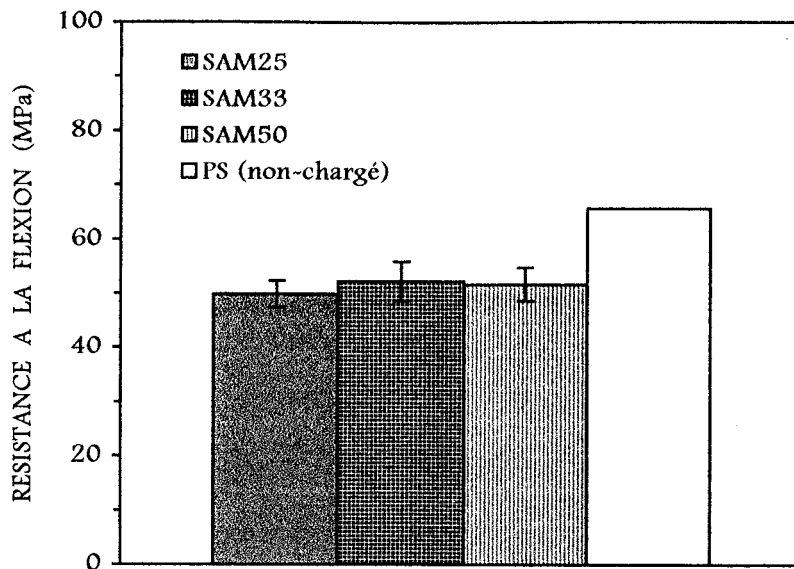


Figure 2-4: Résistance à la flexion du PS/SAM (96:4).

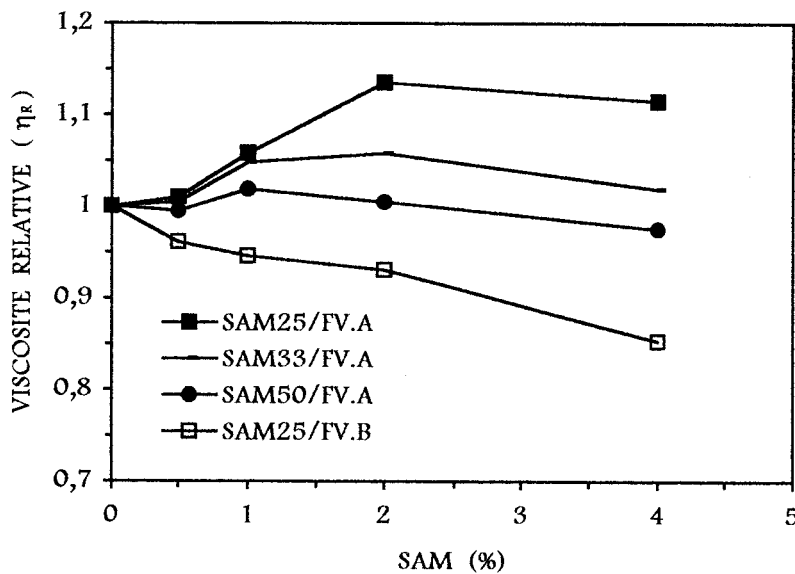


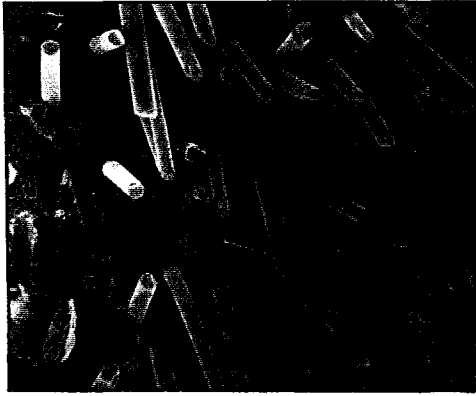
Figure 2-5: Viscosité relative du PS/FV(30%) en fonction de la quantité de SAM dans la matrice polymère.

2.3.5. Morphologie

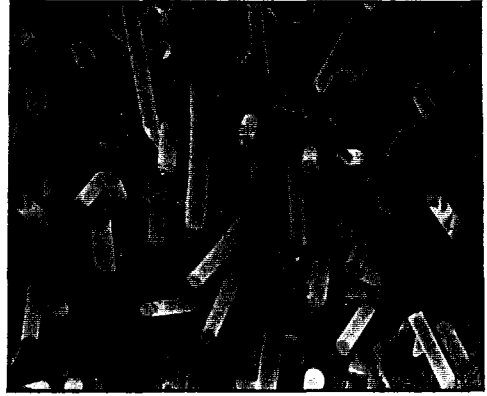
L'addition des oligo-SAM, comme agent de modification interfaciale, n'a pas beaucoup changé la morphologie des PSFV, quelle que soit la nature de l'interface {Fig.2-6,7}. Toutefois, quelques indications utiles pour comprendre le rôle des SAM dans les composites ont pu être mises en évidence par un examen minutieux des micrographies.

Pour les PSFV.A, en conséquence d'une meilleure adhésion interfaciale FV-matrice, les FV sont mieux dispersées et leurs longueurs déchaussés au niveau de la surface fracturée sont plus courtes en présence de SAM. Les différences entre SAM25 et SAM50 ne sont pas distinctes, les différences entre 1% et 4% d'addition ne sont pas également appréciables. Ceci confirme que 1,0% d'oligomère est une quantité amplement suffisante pour obtenir une entière modification des interfaces FV-matrice des composites.

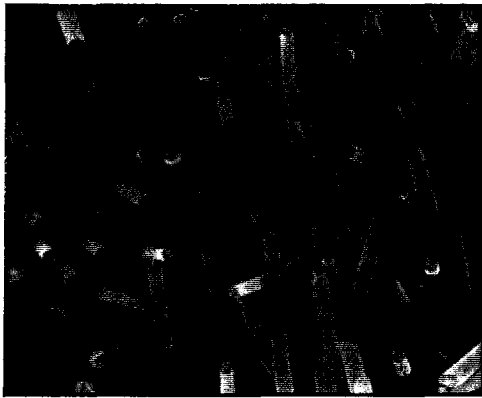
Pour les PSFV.B, la morphologie initiale n'a pas été affectée par l'addition d'oligo-SAM. Les trous qui se trouvent dans les PSFV.B sont plus nombreux que ceux des PSFV.A équivalents. Ceci suggère qu'il y a eu davantage de FV arrachées à la matrice de PSFV.B au lieu d'être sectionnées au moment de la rupture, ce comportement étant dû à la faible adhésion interfaciale FV-matrice <71,120>.



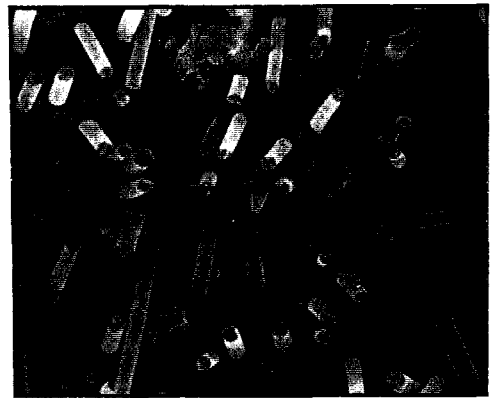
(a)



(b)



(c)

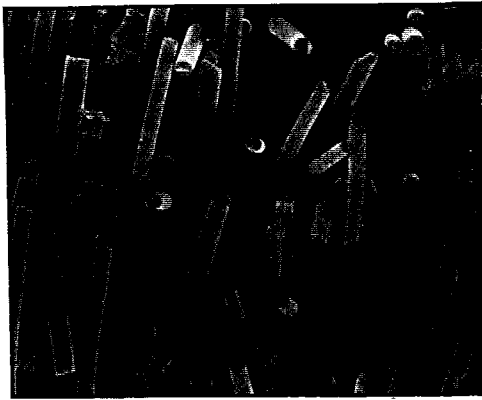


(d)

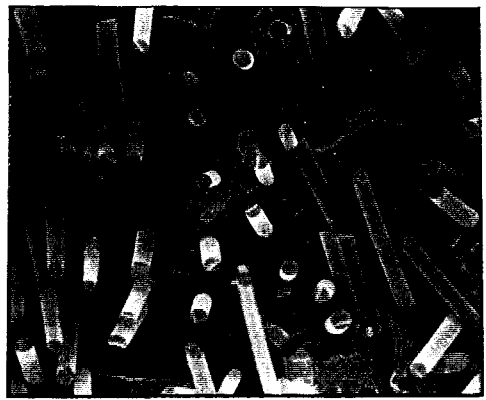


(e)

Figure 2-6: Micrographies obtenues par MEB pour des surfaces fracturées de PSFV.A (30% FV), 300X: (a) 1% SAM25 (b) 1% SAM50 (c) 4% SAM25 (d) 4% SAM50 (e) sans SAM.



(a)



(b)



(c)

Figure 2-7: Micrographies obtenues par MEB pour des surfaces fracturées de PSFV.B (30% FV), 300X:

(a) 1% SAM25 (b) 4% SAM25 (c) sans SAM.

2.4. DISCUSSION

2.4.1. Emplacement des oligomères SAM à l'interface

Ces discussions vont porter essentiellement sur la corrélation entre l'adhésion interfaciale des PSFV et la concentration d'AM dans les oligo-SAM, qui ont été ajoutés comme agent de modification interfaciale. Donc, il est préalablement nécessaire d'identifier l'emplacement des SAM dans l'interface FV-PS, qui n'a pas été clairement montré dans les micrographies obtenues au MEB dans le paragraphe précédent.

Par examen des surfaces des FV déchaussées des éprouvettes fracturées à des grossissements élevés, quelques informations sur l'emplacement des oligo-SAM ont pu être révélées. La surface des FV.A apparaît lisse en absence de SAM {Fig.2-8a}, cependant elle est devenue rêche avec de nombreuses bosses de quelques dixièmes de microns quand les SAM ont été ajoutés {Fig.2-8b}. Ceci suggère que les SAM dans les PSFV.A ont formé une couche mince sur la surface des FV. Cette couche de SAM a une compatibilité inhérente avec la phase matrice de PS, et va former une interphase entre le verre et la matrice polymère grâce aux interactions fortes entre les groupements d'amine-primaire de la FV et les groupements d'anhydride des SAM.

La surface inégale de la FV avec de nombreuses bosses, suggère également que la rupture est placée à la nouvelle interface, formée entre l'interphase définie précédemment et la matrice PS. Les bosses seraient une partie de la couche de SAM restée sur les côtés de la FV au moment de la rupture. Les creux quant à eux, seraient des traces d'interphase de SAM arrachée à cause d'une bonne adhésion avec la phase du PS.

Le dépôt massif du composant de la matrice sur la surface des FV est un phénomène bien connu pour les poly-SAM (121), ceci ne semble pas l'être dans le cas des oligo-SAM dans cette étude.

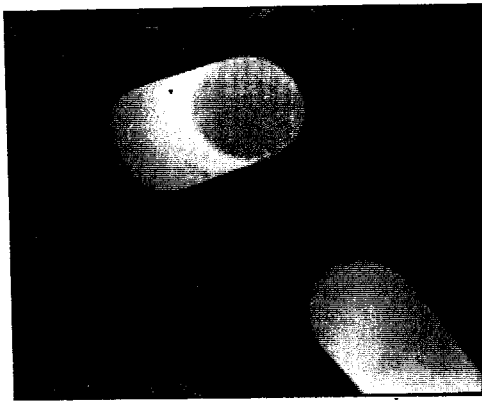
En vue d'obtenir des informations supplémentaires sur l'état de dispersion des oligo-SAM dans les composites, une observation morphologique sur les surfaces fracturées du mélange de PS/SAM25 (96:4) a été faite. La surface fracturée du mélange apparaît plane et il est difficile d'identifier la phase minoritaire à un faible grossissement {Fig.2-9a}. Or, la surface a révélé une morphologie de mélange biphasique type, à un grossissement beaucoup plus important {Fig.2-9b}.

Les très petites tailles de particules dispersées de SAM, de diamètre environ 0.2~0.3 μm , ont été associées à la conséquence d'une assez bonne miscibilité entre le PS et le SAM, ainsi que d'une faible fraction volumique et une faible viscosité. De nombreuses particules de SAM restent adhérentes à la matrice de PS après la rupture, ce qui suggère une bonne adhésion entre les deux composants.

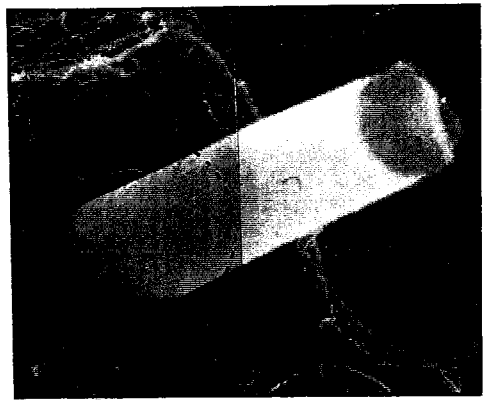
A en juger par ces observations, l'épaisseur d'interphase de SAM dans les PSFV ne devrait pas faire plus de quelques dixièmes de microns, ou même moins à cause du taux de cisaillement appliqué, qui doit être beaucoup plus élevé en présence de FV. A cet égard, les dépôts sur la surface des FV.A peuvent être considéré comme le composant de l'interphase de SAM dans les PSFV.A.

2.4.2. Adhésion interfaciale et des oligomères SAM

Il est concevable de dire qu'il existe deux nouvelles interfaces dans les PSFV, l'interface FV-SAM et celle SAM-PS, obtenues par la formation de l'interphase de SAM. L'interface FV-SAM étant solidement liée par des couplages chimiques, est connue pour ne pas défaillir au moment de la rupture de l'éprouvette <85>. L'interface SAM-PS ne possède cependant aucune interaction spécifique, et semble l'endroit le plus fragile dans les PSFV.A. Par conséquent, la résistance mécanique des PSFV devient dépendante de l'adhésion interfaciale de SAM-PS <122>, qui pourra être contrôlée par le degré de miscibilité des deux espèces de polymères <123,124>.

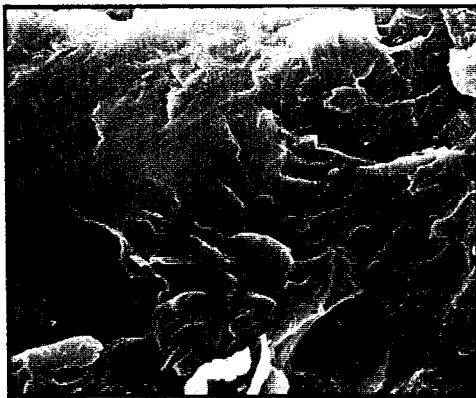


(a)

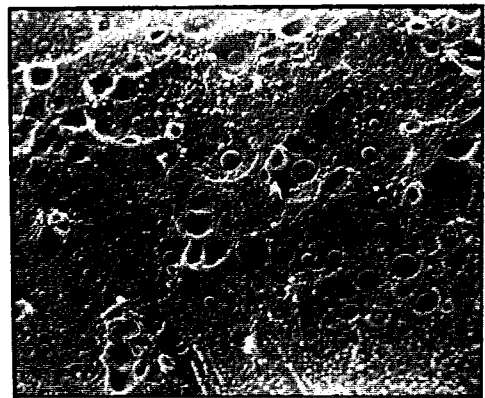


(b)

Figure 2-8: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées de PSFV.A (30% FV) agrandies:
(a) sans SAM (2.000X) (b) 1% SAM25 (2.200X).



(a)



(b)

Figure 2-9: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées de PS/SAM25 (96:4):
(a) 300X (b) 10.000X.

Considérant que la miscibilité entre le SAM et le PS provient des unités de styrène, qui font un motif commun pour les deux polymères, il est concevable de dire que plus la concentration d'AM dans le SAM est faible, plus les deux polymères deviennent miscibles. En plus, il est aussi possible de vérifier cette supposition en termes thermodynamiques, utilisant une méthode quasi identique à celle de Bosma et al. (125).

Le SAM est constitué de deux motifs, le styrène (S) et l'anhydride maléique (AM). Quant au PS, il est constitué d'un seul motif, le styrène (S). Nous utiliserons les indices 1~3 comme notation pour les motifs, et les indices a , b pour les deux polymères:

- 1 = styrène dans SAM
- 2 = anhydride maléique dans SAM
- 3 = styrène dans PS
- a = SAM
- b = PS.

Selon l'équation de Flory-Huggins, l'énergie libre [ΔG_m] de nos mélanges binaires peut être exprimée par l'équation 2-2, dont ϕ_a , ϕ_b sont respectivement les fractions volumiques des deux polymères a et b , et r_a , r_b sont des coefficients proportionnels au degré de polymérisation pour chacun des polymères (126,127).

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = -\frac{\phi_a}{r_a} \ln \phi_a + -\frac{\phi_b}{r_b} \ln \phi_b + \chi_{\text{eff}} \phi_a \phi_b \quad \{2-2\}$$

Quand ϕ_a , ϕ_b , r_a , r_b restent fixes, le paramètre effectif d'interaction χ_{eff} , devient la seule variable pouvant modifier l'énergie libre du mélange à une température fixée. Le paramètre effectif d'interaction peut être réécrit en termes de motifs pour les mélanges de SAM/PS, dans l'équation 2-3, dont ϕ_1 correspond à la fraction volumique des unités de styrène dans SAM.

$$\chi_{\text{eff}} = \phi_1 \chi_{13} + (1 - \phi_1) \chi_{23} - \phi_1 (1 - \phi_1) \chi_{12} \quad \{2-3\}$$

L'évaluation de la dépendance de χ_{eff} par rapport à ϕ_1 est donnée par l'équation 2-4a, et la substitution de χ_{23} par χ_{12} conduit à l'équation 2-4b correspondant à la forme finale.

$$d\chi_{\text{eff}}/d\phi_1 = \chi_{13} - \chi_{23} - \chi_{12} + 2\phi_1 \chi_{12} \quad \{2-4a\}$$

$$= \chi_{13} - 2\chi_{12} (1 - \phi_1) \quad \{2-4b\}$$

A en juger par le fait que le PS se dissout dans le toluène (lipophile) contrairement au SAM de concentration élevée d'AM (hydrophile), χ_{12} doit être positif. Le χ_{12} étant positif, associé à $\chi_{13} \approx 0$, conduit à un terme global négatif quelle que soit la valeur de ϕ_1 . Donc, les SAM de concentration d'AM plus faibles seront plus facilement miscibles au PS.

2.4.3. Modèles de l'interphase PS-FV

Les travaux de Duvall et al. (128), qui ont étudié la stabilisation interfaciale des mélanges de polyamide (PA)/PP en présence de PP-greffé d'AM, ont été extrêmement utiles pour construire les structures probables des interphases dans nos PSFV.

Deux sortes d'interphases de FV-PS seraient envisageable en présence d'oligo-SAM, l'une avec les SAM de basse concentration en AM [B-SAM] et l'autre avec les SAM de concentration élevée en AM [H-SAM], celles-ci sont représentées Figure 2-10. Pour les modèles, de B-SAM comme le S/AM(90:10) et de H-SAM comme le S/AM(50:50), la différence de concentration d'AM a été exagérée sur le schéma en vue d'un bon contraste.

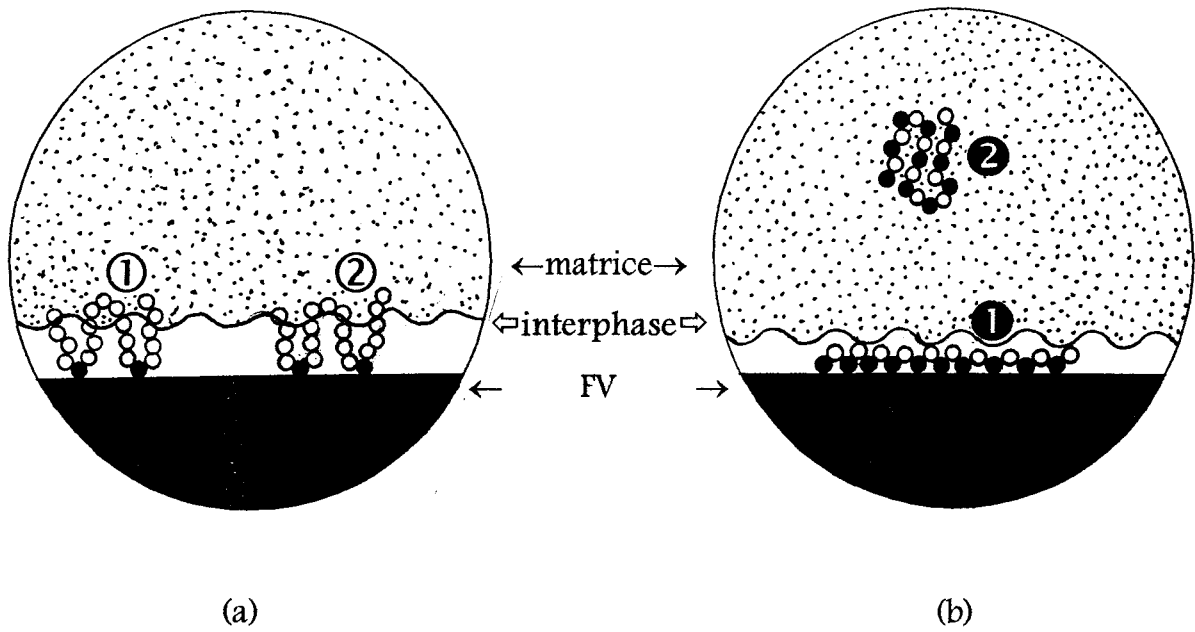


Figure 2-10:

Représentation des interfaces de FV-matrice dans les PSFV.A
 { ○ styrène ● anhydride maléique }:
 (a) avec B-SAM (b) avec H-SAM.

Il semble que les deux sortes de SAM, le B-SAM et le H-SAM, se placent à l'interface de PSFV de manières différentes. On pense que le B-SAM forme des boucles à la surface des FV, la taille de ces boucles étant plus importante que celle des H-SAM, à cause d'un intervalle plus long entre les fonctionnalités d'AM dans la chaîne de l'oligomère. D'autre part, il serait raisonnable de supposer une disposition parallèle à la surface des FV pour les H-SAM, considérant que les fonctionnalités d'AM sont très proches dans la chaîne de l'oligomère <129>.

Quand la quantité ajoutée de SAM est faible, les B-SAM n'arrivent pas à couvrir l'interface entière. Par contre, et pour une même quantité, les H-SAM peuvent couvrir davantage l'interface. Ceci peut expliquer le fait que le SAM50 a donné de meilleures résistances mécaniques que le SAM25 ou le SAM33 lorsque la quantité ajoutée dans les PSFV.A était de 1,0% en poids ou moins.

Quand la quantité de SAM devient importante, les B-SAM continuent à couvrir le reste de l'interface, les H-SAM dues à la saturation de l'interface forment des particules dispersées dans la phase matrice du PS. Ceci serait probablement l'explication, d'une part des diminutions de viscosité, et d'autre part de la résistance mécanique plus prononcée pour le SAM50 par rapport aux autres, et au fur et à mesure que le niveau d'addition dépasse 2,0%.

La quantité de SAM qui conduit au maximum en résistance mécanique, semble être à proximité de la quantité nécessaire pour saturer l'interface FV-PS.

Les modèles sont aussi utiles pour expliquer la caractéristique des oligo-SAM, en tant qu'agent de modification interfaciale des TPFV, et pour les distinguer des polymères homologues. Considérant les fréquences des fonctionnalités d'AM, celles des oligo-SAM sont beaucoup plus importantes que celles de poly-SAM, le modèle de H-SAM correspond aux oligo-SAM et le B-SAM correspond aux poly-SAM. Donc, une saturation de l'interface a lieu pour une addition moins importante d'oligo-SAM, et l'excès d'oligomères pénètre dans la matrice pour conduire à une dégradation de la tenue mécanique de la matrice.

En considérant l'intervalle court des AM dans les oligo-SAM, la taille des boucles des oligo-SAM à la surface des FV devrait être trop petite pour pouvoir laisser les chaînes de PS s'entremêler dans les boucles. Ceci semble être la cause de l'absence de dépôt du composant de la matrice sur la surface des FV.

2.5. CONCLUSION

Les agents de modification interfaciale utilisés du type oligomères styrène-co-anhydride maléique [SAM] dans des matrices polystyrène renforcées de fibres de verre [PSFV] ne remplissent leur rôle que lorsque les FV possèdent des groupements susceptibles d'avoir des interactions avec ces oligomères.

Les résistances mécaniques des PSFV contenant 30% de FV ensimées d'aminosilanes ont été augmentées de 50% , avec seulement un ajout de 2,0% en poids de SAM.

Les SAM de basses concentrations d'AM sont avantageux pour les propriétés mécaniques des PSFV, ainsi que pour les résistances en flexion.

Le maximum des propriétés mécaniques des PSFV est obtenu avec moins de 2,0% d'addition de SAM, suivi d'une détérioration des propriétés pour des quantités d'addition plus importantes, quelles que soient les concentrations d'AM dans les SAM.

Les dépôts des oligomères de SAM ont été observés, dont l'épaisseur est inférieure au micron, sur la surface des FV après rupture. Ceci suggère que la rupture a eu lieu entre la matrice de PS et l'interphase de SAM.

Il a été constaté que le degré de miscibilité, entre le composant de l'interphase et le composant de la matrice, est un facteur déterminant pour les tenues mécaniques des PSFV.

NOMENCLATURE ②

| | |
|---------------------|--|
| AM | Anhydride maléique |
| B-SAM | oligomère SAM de basse concentration d'AM |
| H-SAM | oligomère SAM de haute concentration d'AM |
| DP | Degré de polymérisation |
| E' | module élastique |
| E'' | module perdant |
| oligo-SAM | SAM de petite masse moléculaire |
| poly-SAM | SAM de grande masse moléculaire |
| PS | Polystyrène |
| PSFV | PS renforcé de FV |
| PSFV.A | PS renforcé de FV.A |
| PSFV.B | PS renforcé de FV.B |
| R | Constante des gaz parfaits |
| r_a | coefficient proportionnel au DP de SAM |
| r_b | coefficient proportionnel au DP de PS |
| S | Styrène |
| SAM | poly(styrène-co-anhydride maléique) |
| SAM25 | oligomère de SAM de 25% mol d'AM |
| SAM33 | oligomère de SAM de 33% mol d'AM |
| SAM50 | oligomère de SAM de 50% mol d'AM |
| T | Température (absolue) |
| T_v | Température de transition vitreuse |
| $\tan\delta$ | tangente δ (E''/E') |
| χ_{eff} | paramètre effectif d'interaction |
| χ_{12} | paramètre d'interaction de S(de SAM)-AM |
| χ_{13} | paramètre d'interaction de S(d'SAM)-S(de PS) |
| χ_{23} | paramètre d'interaction de AM-S(de PS) |
| ΔG_m | Energie libre du mélange |

| | |
|----------|---|
| ϕ_a | fraction volumique de la phase de SAM |
| ϕ_b | fraction volumique de la phase de PS |
| ϕ_1 | fraction volumique des unités de S dans le SAM |
| η | viscosité |
| η_0 | viscosité de PSFV non-modifié |
| η_1 | viscosité de PSFV modifié de SAM |
| η_R | viscosité relative (définie différemment selon les chapitres) |

CHAPITRE III

Effets de l'adhésion préférentielle PEbd/FV sur la morphologie et les propriétés mécaniques des composites ternaires PEbd/PS/FV

Résumé

③ Les composites ternaires dans cette étude sont des mélanges non-miscibles, tels que le polyéthylène de basse densité [PEbd]/[PS] polystyrène, renforcés de fibres de verre [FV]. Le degré d'adhésion interfaciale FV-PEbd a été contrôlé à l'aide des interactions acide-base à la surface des FV, en associant les FV ensimées d'aminosilane aux PEbd modifié d'acide acrylique. Les effets de l'adhésion préférentielle FV-PEbd, sur les propriétés mécaniques des composites ternaires de PEbd/PS/FV, sont évalués par les résistances fondamentales et les modules. Les propriétés mécaniques des composites ternaires sont aussi étudiées en fonction de la phase continue dans la matrice polymère. Les tenues mécaniques des composites ternaires de PEbd/PS/FV sont interprétées en corrélation avec leurs morphologies, en présence de l'adhésion préférentielle FV-PEbd.

3.1. INTRODUCTION

L'adhésion interfaciale charge-matrice joue un rôle important dans les composites thermoplastiques, et conduit à des degrés de renfort très différents pour une même quantité d'une même charge incorporée (130). Diverses adhésions interfaciales, fortes telles que les liaisons covalentes et les liaisons pseudioniques ou faibles telles que les interactions de Van der Waals, sont connues depuis longtemps (131).

Parmi elles, les interactions acide-base qui ont lieu entre les atomes à la surface de la charge qui tendent à offrir des électrons et les atomes de la phase matrice qui tendent à accepter les électrons ou vice versa, sont connues comme l'un des moyens les plus efficaces pour contrôler la résistance interfaciale du thermoplastique renforcé de fibres de verre [TPFV] (132,133).

Dans le cas d'un composite ternaire composé d'un mélange binaire de polymères non-miscibles et de charges, le système devient plus complexe. Les propriétés globales vont dépendre non seulement des fractions des trois composants, mais également des adhésions interfaciales entre eux. De plus, la distribution de la charge entre les deux phases polymères n'est pas obligatoirement homogène, du fait que les propriétés interfaciales de la charge peuvent se concentrer à l'interface (134) ou préférentiellement dans l'une des phases polymères (135).

En ce qui concerne les matériaux polymères multiphasiques, les propriétés sont en grande partie fonction de la morphologie du système (136,137). Dans le cas des composites ternaires les propriétés vont dépendre non seulement de la quantité de charges mais également de sa distribution (138,139).

En ce qui concerne la littérature traitant ce sujet, à quelques exceptions près (140-145), la majorité des publications s'adresse à des composites ternaires ayant pour charge des FV. Le comportement des mélanges de polymères chargés de FV est assez

difficile à interpréter, d'une part à cause de la taille des FV (supérieure à celle de la phase dispersée) ce qui rend l'étude morphologique assez délicate, et d'autre part à cause de l'anisotropie des FV, ce contrairement aux charges sphériques.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les effets de l'adhésion préférentielle des FV, à l'une des deux phases polymères, sur les propriétés globales des composites ternaires de PEbd/PS/FV. L'adhésion préférentielle FV-PEbd sera réalisée par les interactions acide-base à l'interface, l'investigation de la morphologie et des propriétés physiques sera effectuée pour les composites ternaires comportant soit le PS ou le PEbd comme phase continue.

3.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

3.2.1. Matériaux utilisés

Le PEbd non-modifié est le Lacqtene 1078MN18 d'Elf Atochem, le PEbd modifiée par l'acide acrylique [PEbd-aa ci-après] possède 6,2% en poids d'acide acrylique distribué statistiquement, est l'Escor 5000 d'Exxon Chemical. Le PS est un produit d'Elf Atochem (Lacqtene 1540). Des descriptions plus détaillées sur les polymères sont trouvées dans les chapitres précédents §§1.2.1., 2.2.1.}.

Les FV testées sont des FV ensimées d'aminosilane [FV.A] et des FV ensimées d'alkylsilane [FV.B], ce sont celles utilisées dans les chapitres précédents (§1.2.1.).

On part du principe que les FV.A vont permettre la création d'interactions acide-base (entre les groupements acides du PEbd-aa et les fonctions amines des FV), contrairement aux FV.B où aucune interaction de ce type n'est envisageable.

3.2.2. Préparation des échantillons

La préparation des éprouvettes ainsi que le mélange à l'état fondu des composés ont été effectués exactement de la même façon que dans les chapitres précédents (§§1.2.2, 2.2.2.).

Les formulations des composites ternaires de PEbd/PS/FV se divisent en 3 catégories, les systèmes 1, 2, et 3 [notés S1, S2, et S3 respectivement ci-après], selon la nature interfaciale du FV-PEbd (Tab.3-1). Les S1 et S2 possèdent une seule partie des groupements interactifs, soit les fonctions acides du PEbd-aa soit les fonctions basiques des FV.A, le S3 possède à la fois les fonctions acides du PEbd-aa et les fonctions basiques des FV.A. En conséquence, c'est uniquement dans les composites ternaires de type S3 que l'adhésion préférentielle FV-PEbd est potentielle.

Chaque échantillon sera identifié, pour des raisons de simplicité, par un code. Dans le code, '1E75' par exemple, le premier chiffre(1) correspond au S1 et les derniers chiffres correspondent à la fraction en masse du PEbd dans la matrice polymère exprimée en pourcentage. Les quantités de FV dans les composites sont fixées à 30% en poids, sauf indication contraire.

Tableau 3-1: Formulations des composites ternaires de PEbd/PS/FV

| SYSTEME | PHASE 1 | PHASE 2 | FV |
|---------|---------|---------|----|
| S1 | PEbd | PS | A |
| S2 | PEbd-aa | PS | B |
| S3 | PEbd-aa | PS | A |

3.2.3. Techniques de caractérisation

L'étude morphologique a été effectuée par observation de la surface fracturée des composites, à l'aide d'un microscope électronique à balayage [MEB] Jeöl 120CX équipé d'une unité d'ASID 4D. Les éprouvettes ont été fracturées dans l'azote liquide. Les échantillons de composites ternaires ainsi que les mélanges binaires possédant une phase continue de PEbd sont immergés dans le toluène pendant 72 heures. Ce traitement est réalisé pour extraire les phases discontinues de PS en surface, en vue d'obtenir un meilleur contraste des phases. Pour les échantillons possédant une phase continue PS, les éprouvettes sont préparées sans extraction, sauf pour certaines pendant 6 heures.

Après avoir séché sous vide, les éprouvettes sont rendues conductrices par déposition d'or pur par pulvérisation cathodique sous pression réduite en atmosphère d'argon.

Les essais de traction uniaxiale, ainsi que la mesure des propriétés mécaniques dynamiques (module élastique [E'] et tangente δ [$\tan\delta$] à température constante) ont été conduits de la même façon que dans les chapitres précédents {respectivement §1.2.3. et §2.2.3}.

Dans la partie concernant les études rhéologiques (expérimentalement effectuées comme dans les chapitres précédents (§1.2.3.)) la viscosité relative $[\eta_R]$ est définie comme le rapport de la viscosité du composite ternaire $[\eta_T]$ à celle de la matrice polymère biphasique $[\eta_B]$.

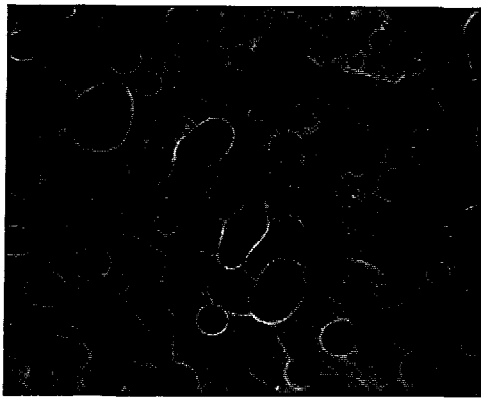
$$\eta_R = \eta_T / \eta_B \quad \{3-1\}$$

3.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

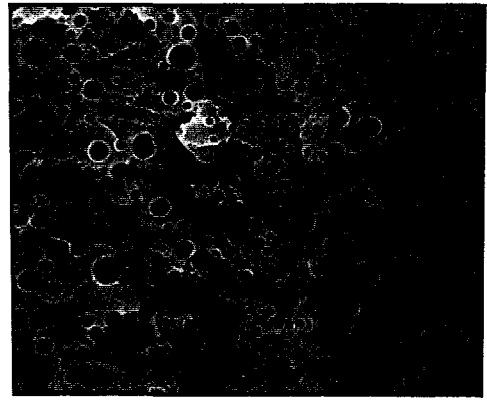
3.3a. Les Composites Ternaires avec une Phase Continue PEbd

3.3.1. Morphologie

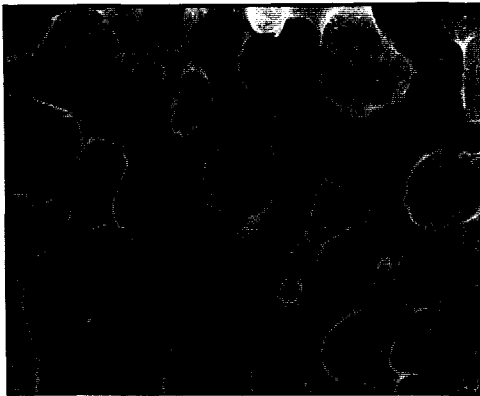
La morphologie étant le facteur clef de la plupart des propriétés des matériaux multiphasiques, il est donc intéressant de l'identifier. Les phases continues de PEbd, en présence des phases dispersées de PS, sont montrées pour les mélanges binaires PEbd/PS (75:25 en poids) et les mélanges PEbd/PS (50:50) {Fig.3-1}. Les phases PEbd ont conservé leurs statuts supérieurs en continuité, non seulement dans les mélanges de 75:25 mais aussi dans les mélanges de 50:50, bien que ces derniers se caractérisent par une bicontinuité des deux phases polymères. Ceci serait dû aux meilleures propriétés d'écoulement du PEbd par rapport au PS ainsi qu'à sa masse volumique plus faible.



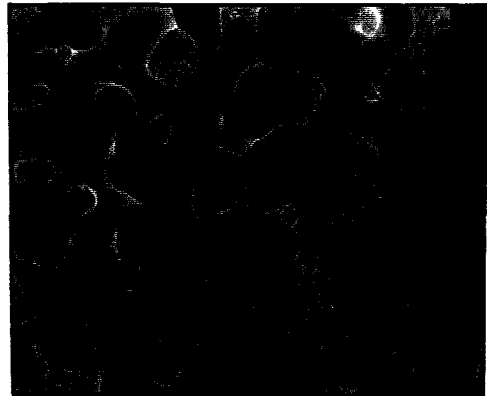
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3-1: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des PEbd/PS (I), 300X {extraction dans le toluène pendant 72h}:

(a) PEbd/PS (75:25)

(b) PEbd-aa/PS (75:25)

(c) PEbd/PS (50:50)

(d) PEbd-aa/PS (50:50).

Tout de même, les continuités des phases PEbd sont perturbées en partie dans les mélanges 50:50. Ceci est bien connu pour les mélanges non-miscibles de PE/PS ayant une quantité importante de la phase dispersée (146). Les deux types de PEbd de cette étude, c'est à dire PEbd non-modifié et celui modifié d'acide acrylique, ont conduit à des morphologies quasi identiques dans les mélanges, mis à part une différence marginale pour les dimensions des phases dispersées.

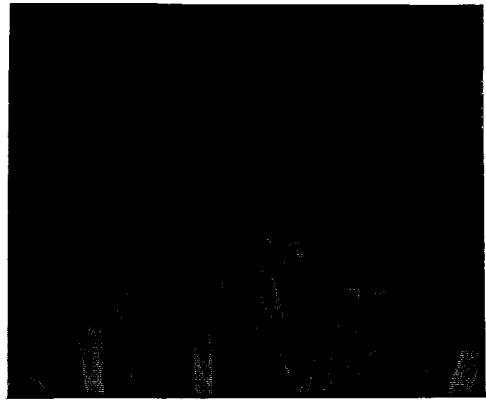
Les micrographies obtenues lors de l'étude en MEB des composites ternaires de PEbd/PS/FV ayant une même composition, mais des adhésions interfaciales différentes entre les FV et la phase continue de PEbd, à savoir 1E75, 2E75, et 3E75 (ces notations ont été définies dans le chapitre {§3.2.2.}) sont reportées sur la Figure 3-2. A la surface du 3E75, les longueurs moyennes des FV déchaussées sont beaucoup plus courtes que celles des autres échantillons. Ceci suggère que les FV sont coupés au moment de la rupture pour le 3E75 (bonne adhésion FV-matrice) contrairement aux autres échantillons où les FV ont été arrachées des matrices (mauvaise adhésion FV-matrice) (147). De plus, les longs trous disposés sur les surfaces fracturées, qui semblent être des traces de FV arrachées, sont rares dans le 3E75 comparativement aux 1E75 et 2E75. On peut également remarquer que la surface fracturée du 3E75 est chaotique, contrairement aux surfaces lisses des deux autres éprouvettes, ce qui suggère également que l'on a une forte adhésion interfaciale empêchant une propagation franche de la rupture (72).

L'apparence des FV déchaussées sur les surfaces fracturées ont également permis de comprendre le phénomène en cours. A la différence de celles des autres, la surface des FV déchaussées de 3E75 est inégale, elle est couverte de composants polymères. Si l'on considère l'extraction rigoureuse dans le toluène pour l'éprouvette, le composant polymère sur la surface des FV est alors du PEbd-aa qui a été fortement adhéré à la surface des FV par les interactions acide-base.

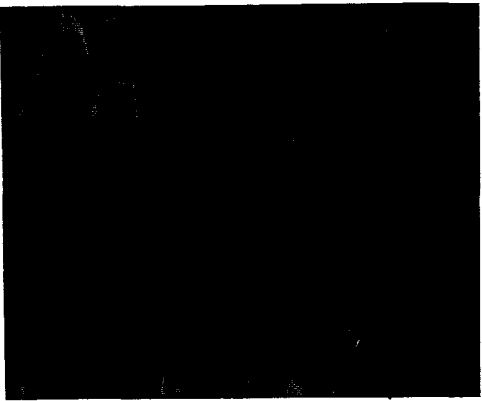
Malgré une adhésion préférentielle entre la FV et le PEbd-aa, il n'a pas été possible de constater morphologiquement une localisation des FV dans la phase du PEbd, pour les composites ternaires avec les matrices biphasiques 75:25 (LDPE/PS).



(a)



(b)



(c)

Figure 3-2: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des PEbd/PS/FV (I), 300X {extraction dans le toluène pendant 72h; les notations sont comme §3.2.2.}:

(a) 1E75

(b) 2E75

(c) 3E75.

En examinant les micrographies obtenues sur MEB pour les composites ternaires de PEbd/PS/FV avec des matrices de PEbd/PS (50:50), davantage d'informations morphologiques ont pu être révélées grâce aux phases dispersées de PS qui sont devenues beaucoup plus importantes que dans les composites ternaires avec des matrices de 75:25 {Fig.3-3}. Toutes les observations qui ont été faites pour les composites ternaires avec des matrices 75:25 sont confirmées, et de façon plus visible dans les composites ternaires avec des matrices 50:50.

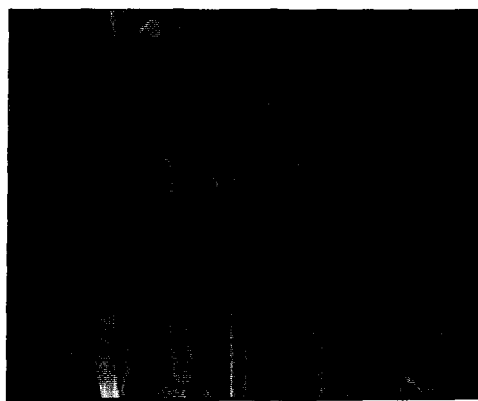
La présence de nombreux trous dans la phase continue PEbd pour 1E50 et 2E50, dont les diamètres sont égaux à ceux des FV, et l'absence de trous pour le 3E50 sont facilement observées sur les surfaces fracturées des composites ternaires. Il a également été possible d'observer les FV déchaussées du 3E50 fortement revêtues de PEbd-aa.

Pour l'ensemble des échantillons 1E50, 2E50 et 3E50, la plupart des FV se trouvent dans la phase solide du PEbd. Ceci implique que les phases continues (ou co-continues) du PEbd ont mouillé les surfaces des FV à l'état fondu pour conduire à une distribution préférentielle des FV dans la phase PEbd, quelle que soit la nature de l'agent couplant. Donc, la morphologie de ces composites ternaires PEbd/PS/FV de phase continue PEbd se caractérise comme une "dispersion séparée" <148> du PS et des FV dans la phase continue du PEbd.

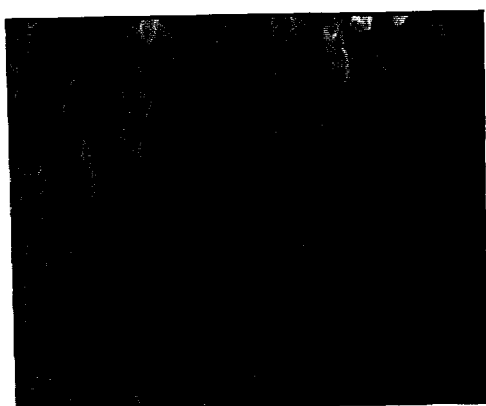
Une diminution légère des tailles des phases dispersées de PS ainsi qu'une augmentation du degré de la continuité de la phase PEbd sont observées pour les composites ternaires PEbd/PS/FV, en comparaison avec les mélanges binaires non-chargés. Ceci pourrait être attribué à l'augmentation du volume apparent de la phase continue de PEbd due à l'inclusion des FV, ainsi qu'à l'augmentation du taux de cisaillement en présence des FV lors du mélange à l'état fondu.



(a)



(b)



(c)

Figure 3-3: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des PEbd/PS/FV (II), 300X {extraction dans le toluène pendant 72h; les notations sont comme §3.2.2.}:

(a) 1E50

(b) 2E50

(c) 3E50.

3.3.2. Propriétés mécaniques

Les résistances relatives en pourcentage des composites ternaires de PEbd/PS/FV(30%) (la résistance relative est définie comme le rapport de la résistance du composite à la résistance du mélange non-chargé qui sert de matrice <149>) varient de 130 à 340 selon le taux de mélange et la nature de l'interface.

$$\text{résistance relative (\%)} = \frac{\text{résistance du composite}}{\text{résistance de la matrice}} \times 100 \quad \{3-2\}$$

La Figure 3-4 montre que l'addition de FV donne des degrés de renfort plus élevés pour les mélanges PEbd/PS (50:50) que pour les mélanges de composition 75:25. Il semble que la morphologie des composites ternaires PEbd/PS/FV, qui se caractérise par la localisation des FV dans la phase continue de PEbd, a joué un rôle important dans ce résultat. Il est connu que la résistance fondamentale des mélanges PE/PS, confirmant la règle des mélanges non-miscibles, possède un minimum pour un mélange de composition aux alentours de 50:50 <150>. Ceci provient de la dégradation de la continuité de la phase dominante due à la présence d'une deuxième phase de volume également importante. Le mélange PEbd/PS (50:50) aurait donc bénéficié de l'addition des FV en tant que renfort mécanique de la matrice mais également pour mieux maintenir la continuité de la phase PEbd, produisant un effet de synergie.

La comparaison entre S2 et S3, systèmes de même phase continue PEbd mais différents en adhésion interfaciale FV-phase continue, montre que l'effet de l'adhésion interfaciale sur la résistance fondamentale des composites ternaires PEbd/PS/FV devient marquant. Il est présumé que quand deux composants sont dispersés sans contact dans une phase continue, dite morphologie de dispersion 'séparée', chaque composant influence indépendamment sur les propriétés globales du composite ternaire <151>. Donc, seulement les deux interfaces parmi les trois, c'est à dire l'interface PEbd/PS et celle de PEbd/FV, sont effectives dans ces systèmes.

Considérant que les deux systèmes ont une même nature d'interface PEbd/PS, la différence des résistances fondamentales doit sans doute provenir de la différence d'adhésion interfaciale PEbd/FV.

Ceci suggère que l'adhésion préférentielle entre la phase continue et les FV dans les composites ternaires de dispersion 'séparée', apporte un effet analogue à celui de l'adhésion charge-matrice dans les composites à matrice monocomposant (152). D'autre part, les résistances fondamentales de S1 et de S3 de composition 75:25 (PEbd/PS) ne donnent pas une bonne représentation de leurs interfaces, probablement à cause de la différence de cristallinité entre l'homopolymère PEbd et le copolymère PEbd-aa.

En traçant la résistance fondamentale des composites ternaires PEbd/PS/FV basés sur le PEbd/PS (50:50) en fonction de la quantité de FV allant de 10 à 30% en poids, des informations supplémentaires ont pu être révélées. La courbe de S3 se trouvant au dessus des autres, l'effet de l'adhésion préférentielle FV-phase continue sur la résistance du composite ternaire est bien représenté {Fig.3-5}.

Il est également observé que la résistance fondamentale de S2, système qui se distingue des autres par l'ensimage des FV, ne croît que faiblement avec l'addition progressive de FV. Ceci peut être attribué à la plastification de l'interface par les chaînes courtes d'alkyle présentes à la surface des FV.B (59) ainsi qu'à la résistance mécanique insuffisante de l'ensimage des FV.B (57).

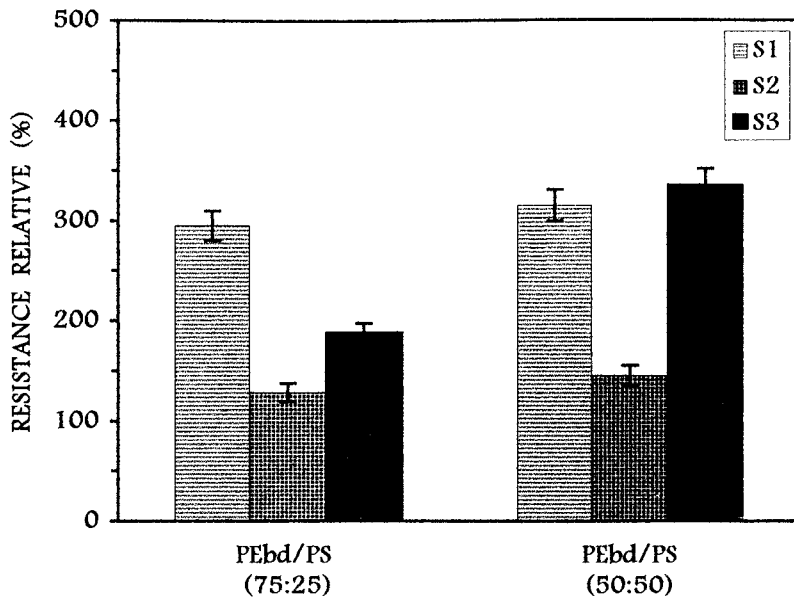


Figure 3-4: Résistance relative du PEbd/PS renforcé de FV(30%) {S1,S2,S3 même notations quand §3.2.2.}.

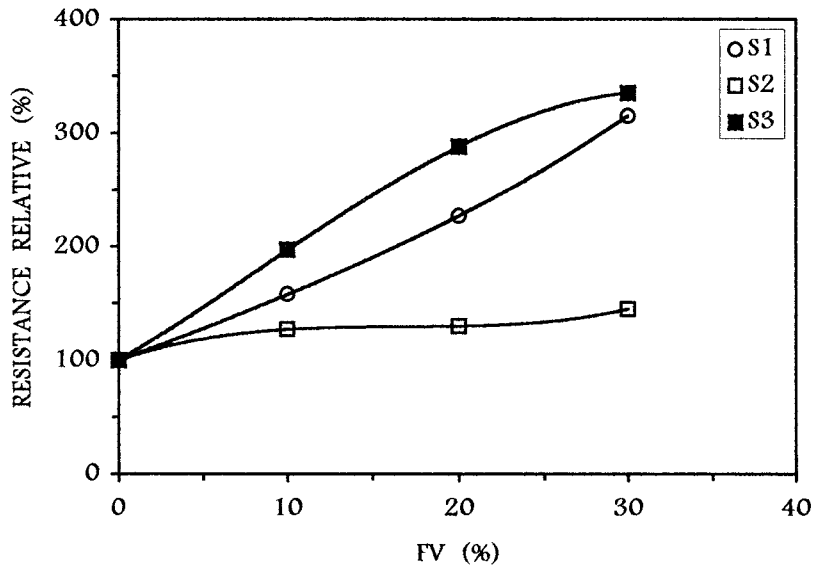


Figure 3-5: Résistance relative du PEbd/PS/FV de PEbd/PS (50:50) en fonction de la quantité de FV.

3.3.3. Propriétés mécaniques dynamiques

Les modules élastiques, y compris les dynamiques, sont des moyens utiles aux thermoplastiques renforcés de FV pour évaluer le degré de renfort (153,154). Le module élastique en sollicitation [E'] dans cette étude n'est cependant pas suffisant pour servir de comparatif directe entre les composites ternaires de phases continues différentes, et ceci à cause de la gamme de déformation très limitée pendant la sollicitation. Quand la déformation appliquée est faible, le module ne reflète pas bien la résistance interfaciale (68), car il devient difficile de surmonter la réponse de la phase continue qui est prédominante. Donc, il serait raisonnable de limiter la comparaison des propriétés mécaniques dynamiques aux deux systèmes S2 et S3, qui ont exactement les mêmes compositions matérielles mais ont une adhésion interfaciale FV-phase continue différentes.

Une comparaison entre les facteurs de renfort [e] (155), qui s'expriment en terme de module du composite ternaire [E_c] et de module du mélange non-chargé [E_0], est montrée dans la Figure 3-6. Une meilleure adhésion FV-phase continue, du S3 a conduit à des facteurs de renfort considérablement plus élevés que ceux du S2, pour la matrice 50:50 (PEbd/PS) ainsi que pour la matrice 75:25. Ceci suggère que l'adhésion entre les FV et la phase continue dans les composites ternaires de matrice biphasique conduit au même effet que celui de l'adhésion entre les fibres et la matrice dans les composites de matrice monophasique (156).

$$e = (E_c/E_0) - 1 \quad \{3-3\}$$

En traçant le facteur de renfort des composites ternaires de PEbd/PS/FV basés sur le mélange 50:50 (PEbd/PS), l'effet de l'adhésion FV-phase continue a pu être confirmé pour les composites contenant moins de 30% en poids de FV. Les facteurs de renfort du S3 qui sont toujours plus élevés que ceux du S2 conduisent à dire que l'on a une meilleure adhésion du PEbd-FV dans le S3 {Fig.3-7}.

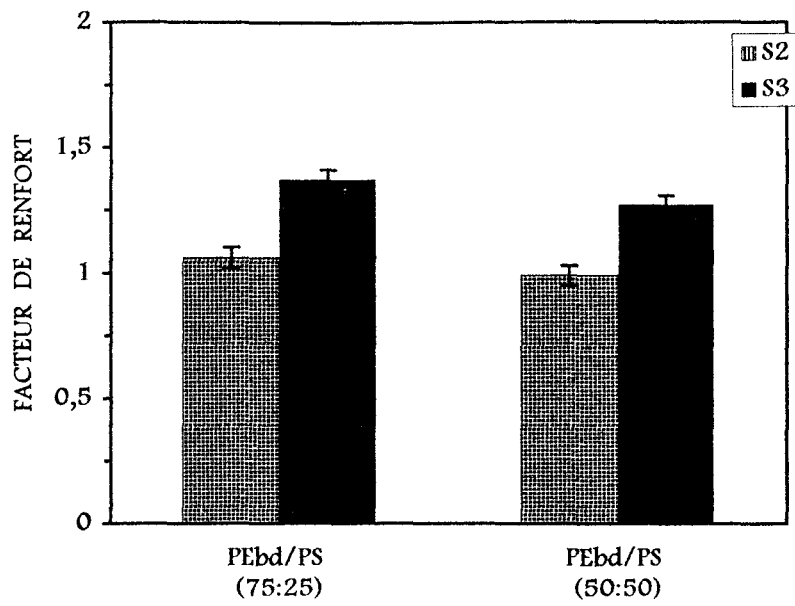


Figure 3-6: Facteur de renfort du PEbd/PS renforcé de FV(30%).

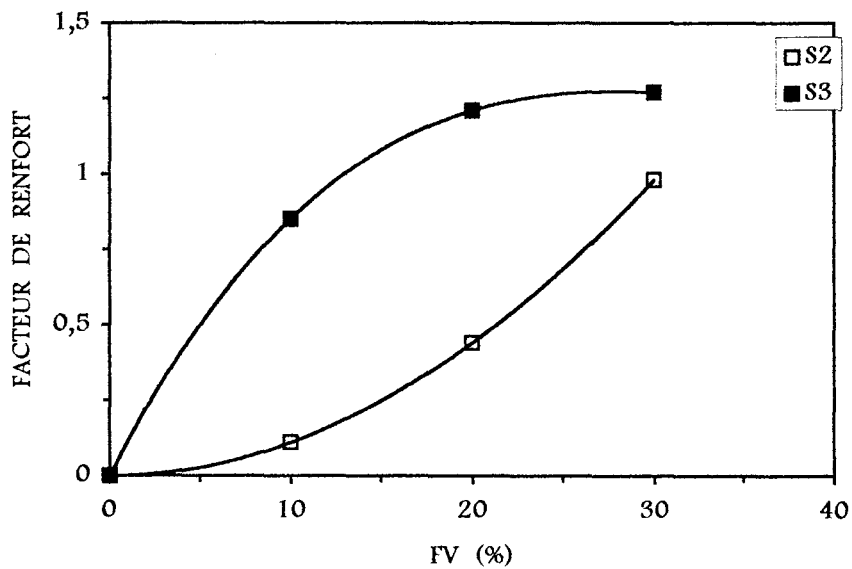


Figure 3-7: Facteur de renfort du PEbd/PS/FV de PEbd/PS (50:50) en fonction de la quantité des FV.

Il est connu qu'une bonne adhésion entre FV et matrice conduit non seulement à une résistance interfaciale plus élevée, mais aussi à une bonne dispersion des FV dans la matrice, pour favoriser un réseau de FV dans la phase matrice pour une quantité de FV moins élevée (157,158). C'est ce que l'on peut observer sur les courbes de la Figure 3-7 qui montrent une différence plus importante, entre les deux systèmes, pour les composites à 10 et 20% de FV.

3.3.4. Viscosimétrie

Le comportement d'écoulement d'un composite à l'état fondu peut révéler des indications sur l'environnement de la surface de la charge inorganique (159), bien que les résultats soient très sensibles aux conditions opératoires. La différence du comportement d'écoulement entre le S2 et le S3, en terme de viscosité relative, est montré dans le Tableau 3-2.

Pour des raisons de simplicité, nous supposons une absence totale d'interactions entre les FV et les particules de PS, qui sont dispersées 'séparément' dans la phase continue de PEbd. Ceci veut dire que les deux composants des composites ternaires PEbd/PS/FV, c'est à dire le PS et la FV, contribuent indépendamment l'un de l'autre à l'augmentation de la viscosité des composites. En conséquence, seules les interfaces, c'est à dire l'interface PEbd/PS et celle de PEbd/FV, doivent être prises en compte pour la viscosité des composites ternaires.

La nature de l'interface PEbd(PEbd-aa)/PS étant identique pour les deux systèmes, S2 et S3, la viscosité des composites ternaires PEbd/PS/FV vient à être influencée par les deux types d'interactions suivantes, les interactions FV-phase continue et celles charge-charge (FV-FV). Il est cependant connu que les interactions charge-charge sont négligeables pour les charges fibreuses dans la matrice polymère (160), donc ceci conduit au fait que les interactions FV-phase continue sont le seul facteur différenciant la viscosité entre le S2 et le S3.

Tableau 3-2: Viscosité relative du PEbd/PS renforcé de FV(30%)

| | PEbd/PS (75:25) | PEbd/PS (50:50) |
|-----------------|-----------------|-----------------|
| S2 ¹ | 1,53 | 1,44 |
| S3 ¹ | 1,62 | 1,60 |

¹ les notations sont comme dans Tab.3-1.

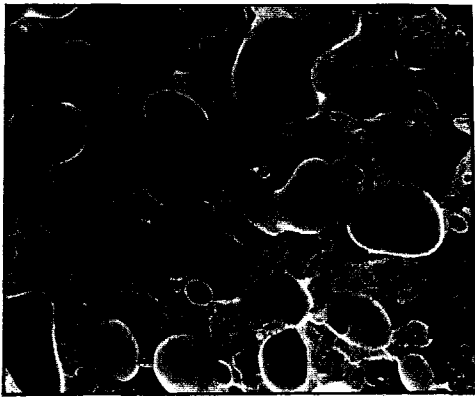
Il a été constaté qu'une adhésion forte entre charge et matrice polymère forme une interface fixée à l'état fondu. Ceci tend à augmenter la viscosité des systèmes multiphasiques à cause de la diminution du glissement interfacial (161,162). L'augmentation du volume apparent des FV due aux couches fixées de polymères à la surface des FV, fournit une autre explication aux viscosités relatives du S2 et du S3 (163). La différence de viscosité entre les deux systèmes qui est modérée, malgré leurs adhésions interfaciales différentes, peut être attribuée au rapport interface/volume qui est extrêmement faible dans ces systèmes.

3.3b. Les Composites Ternaires avec une Phase Continue PS

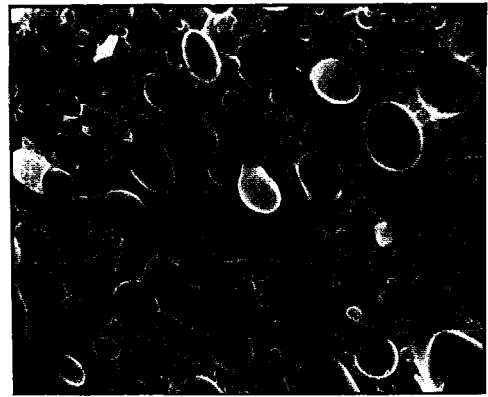
3.3.5. Morphologie

Pour les mélanges binaires de PEbd/PS (25:75), on observe des nodules ovoïdes de PEbd dispersés dans la phase continue de PS, comme le montre la Figure 3-8. On peut également remarquer que les surfaces des phases PEbd dispersées (surfaces inhérentes des particules) sont lisses contrairement à la surface fracturée du PS.

En ce qui concerne les composites ternaires de PEbd/PS/FV, les FV sont recouvertes de PEbd, le PS formant une phase continue, la morphologie est de type "encapsulée" {Fig.3-9}. Cette morphologie principale reste la même quelles que soient les natures des interfaces PEbd/FV, bien qu'elle soit plus prononcée pour le S3 qui possède une interface forte. La morphologie 'encapsulée' est décrite dans le cas de mélanges de polymères chargés de billes de verre, dont la phase dispersée mouille préférentiellement les surfaces des billes à l'état fondu (164). Pour nos systèmes, le taux d'aspect (longueur/diamètre) des charges est très élevé et la fraction volumique de la phase dispersée est importante, ceci conduit à une morphologie particulière dérivée de la morphologie de type 'encapsulée'. En effet les FV ne sont pas encapsulées une par une, mais dispersées avec le PEbd formant une structure continue dans une matrice de PS (FV encapsulées reliées entre elles par du PEbd). La morphologie globale du composite est alors deux phases co-continues, le PS d'une part et le réseau PEbd/FV d'autre part. L'observation de la morphologie est plus aisée après extraction partielle de la phase PS dans le toluène {Fig.3-9d}.



(a)

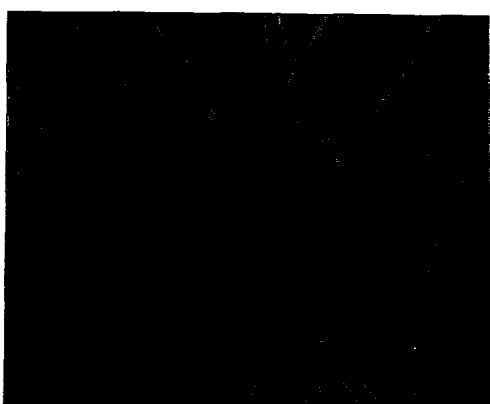


(b)

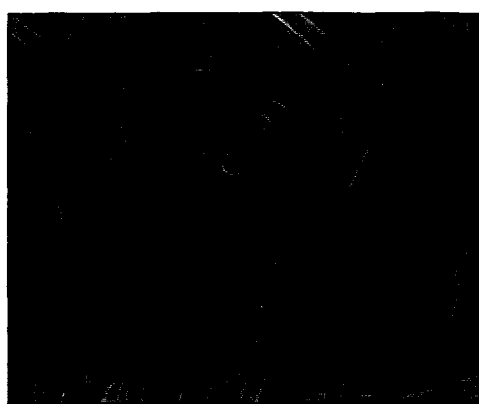
Figure 3-8: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des PEbd/PS (II), 300X:
(a) PEbd/PS (25:75) (b) PEbd-aa/PS (25:75).

3.3.6. Propriétés physiques

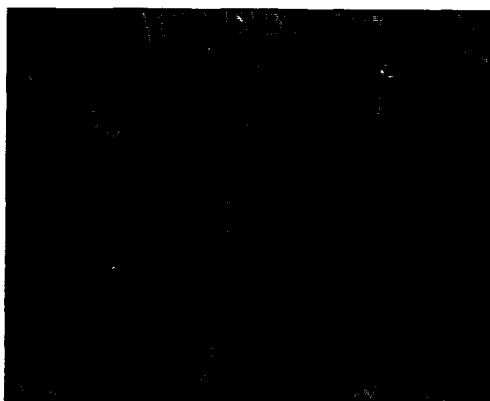
Les résistances relatives en pourcentage et les facteurs de renfort, comme définis précédemment (§§3.3.2.,3.3.3), sont montrés pour les composites ternaires PEbd/PS/FV basés sur les mélanges PEbd/PS (25:75) dans le Tableau 3-3. Les composites ternaires PEbd/PS/FV de phase PS continue, conduisent à des valeurs des résistances relatives et des facteurs de renfort moins élevés que les composites ternaires de phase PEbd continue. Ce résultat est à relier à la morphologie particulière du composite. Il est connu qu'une morphologie 'encapsulée' du renfort conduit à une efficacité moindre que dans le cas d'une dispersion homogène du renfort. En effet la contribution de la part des charges aux propriétés globales des composites est interrompue ou atténuée, par les phases dispersées qui se trouvent entre les charges et la phase continue (165).



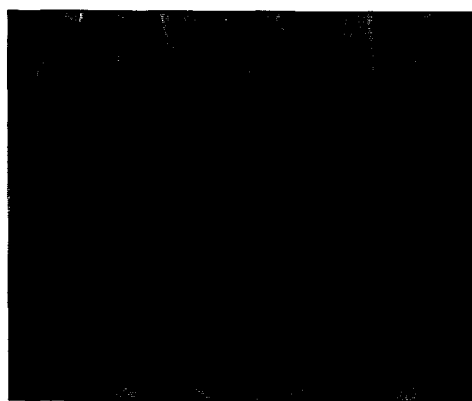
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3-9:

Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des PEbd/PS/FV (III), 300X {notations sont comme §3.2.2.}:

(a) 1E25

(b) 2E25

(c) 3E25

(d) 3E25 (extraction dans toluène pendant 6h).

Tableau 3-3: Propriétés physiques des PEbd/PS (25:75) renforcés de FV(30%)

| SYSTEME | RESISTANCE RELATIVE (%) | FACTEUR DE RENFORT |
|---------|-------------------------|--------------------|
| S1 | 136 | 0,54 |
| S2 | 104 | 0,36 |
| S3 | 166 | 0,57 |

A la différence d'une encapsulation parfaite des particules fines, l'adhésion interfaciale entre les FV et les phases dispersées de PEbd continue de jouer un rôle considérable pour les propriétés globales des composites ternaires PEbd/PS/FV. Ceci est très net lorsque l'on compare les résistances relatives et les facteurs de renfort des systèmes S2 et S3. Les phases dispersées en réseau, entremêlées dans la phase continue, influent sur les propriétés du composite plus que les phases isolées. Donc, les propriétés physiques du composite ternaire PEbd/PS/FV deviennent dépendantes des propriétés physiques des FV recouvertes de PEbd, autrement dit le PEbd chargé de FV [PEFV], qui constitue une structure continue.

3.4. CONCLUSION

Pour les composites ternaires PEbd/PS/FV basés sur les mélanges hétérophasiques de PEbd/PS, une “dispersion séparée” du PS et des FV est observée, quand la phase continue de la matrice polymère est le PEbd.

Pour cette morphologie, l’adhésion interfaciale PEbd-FV contribue aux propriétés physiques des PEbd/PS/FV, de la même manière que l’adhésion interfaciale PEbd-FV dans les composites binaires PEbd/FV.

Le degré de renfort, par addition des FV, est plus élevé pour les matrices PEbd/PS dont la fraction de PEbd est moins élevée.

D’autre part, la morphologie des composites ternaires PEbd/PS/FV s’est révélée être un quasi “encapsulage” des FV par la phase minoritaire de PEbd, quand la phase continue de la matrice polymère est le PS. Cette morphologie ‘encapsulée’ ayant une structure continue partielle des FV recouvertes de PEbd, possède une caractéristique différente des morphologies ‘encapsulées’ types.

Il est constaté pour cette morphologie que l’adhésion interfaciale PEbd-FV continue d’être un paramètre influent sur les propriétés physiques des PEbd/PS/FV.

NOMENCLATURE ③

| | |
|----------|---|
| e | facteur de renfort |
| E_c | module du composite ternaire |
| E_0 | module du mélange non-chargé |
| PEbd-aa | PEbd modifié d'acide acrylique |
| PHASE 1 | Phase de PEbd dans la matrice polymère |
| PHASE 2 | Phase de PS dans la matrice polymère |
| S1 | Système 1 (voir Tab.3-1) |
| S2 | Système 2 (voir Tab.3-1) |
| S3 | Système 3 (voir Tab.3-1) |
| η_B | viscosité de la matrice polymère biphasique |
| η_R | viscosité relative (définie différemment selon les chapitres) |
| η_T | viscosité du composite ternaire |



CHAPITRE IV

Influence de la polarité inhérente du PS sur l'adhésion interfaciale
des mélanges binaires non-miscibles PS/PEbd modifié d'acide acrylique

Résumé

④ Une observation intéressante concernant la miscibilité des mélanges binaires de polystyrène [PS]/[PEbd] polyéthylène de basse densité a été faite au cours des études sur les composites ternaires dans le chapitre précédent, où les mélanges PS/PEbd servent de matrice hétérogène. Il est constaté que le degré de miscibilité des mélanges PS/PEbd change en présence des groupements acides dans les chaînes du PEbd [PEbd-aa]. Ce changement, bien qu'il soit modéré, a été clairement identifié par les techniques traditionnelles de caractérisation des matériaux structuraux. Ce chapitre est basé sur la caractérisation qualitative des mélanges non-miscibles, PS/PEbd-aa et PS/PEbd, et la comparaison des deux systèmes du point de vue de la miscibilité.

4.1. INTRODUCTION

Le polystyrène [PS] présente, de par sa structure, peu d'interactions spécifiques, il est considéré comme un matériau non-attractif et apolaire pour la plupart des scientifiques travaillant sur les mélanges de polymères. Même si sa miscibilité exceptionnelle avec le poly(oxyde de *p*-phénylène) est bien connue, il n'existe pas d'autres polymères susceptibles de former un mélange compatible avec le PS. L'un des essais le plus souvent utilisé pour améliorer la miscibilité du PS dans un mélange, consiste à modifier la structure chimique en introduisant des groupements polaires dans les chaînes du PS, groupements susceptibles de créer des interactions spécifiques (166).

Le PS non-modifié ne devrait cependant pas être considéré comme totalement apolaire, mais plutôt comme faiblement polaire et légèrement basique, parce que les molécules aromatiques mono-substituées sont connues pour être capables de former des interactions faibles avec les groupements acides (167,168). En fait, Hansen (169) a attribué des degrés de polarité considérables au PS ainsi qu'au monomère styrène, lors d'une étude sur la miscibilité mettant en jeu des paramètres de solubilité en 3-dimensions.

Supposons que les groupements phényl du PS, riches en électrons π , soient capables de former des interactions polaires (170,171), alors dans un mélange incompatible du type PS/PEbd l'introduction de groupements acides dans les chaînes du PEbd va diminuer l'enthalpie du mélange (172) et de ce fait modifier le degré de miscibilité de ce mélange. L'effet de ces interactions possibles sur la miscibilité du mélange n'a guère attiré l'attention des polyméristes. Dans la littérature et sur ce sujet, on trouvera quelques investigations élémentaires sur l'analyse thermique (173), spectroscopique (174,175), et viscosimétrique (176,177).

4.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

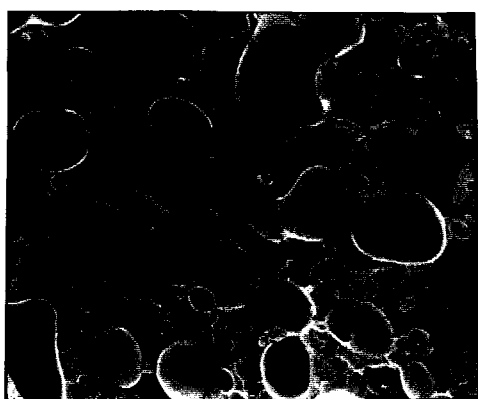
4.2.1. Morphologie

Les surfaces fracturées dans l'azote liquide des deux mélanges 75:25 et 25:75, de PS/PEbd, et de PS/PEbd-aa (PEbd modifié à 2,5% mole d'acide acrylique), observées en microscopie électronique à balayage [MEB] sont montrées sur les Figures 4-1 et 4-2. Les deux morphologies sont caractéristiques des mélanges incompatibles, avec des nodules de formes assez irrégulières, la différence essentielle se situant au niveau de la taille des nodules des phases dispersées. L'expression simplifiée de Wu (178) qui lie le diamètre des phases dispersées à la tension interfaciale pour les mélanges binaires non-miscibles s'exprime par l'équation 4-1, avec les termes γ_{12} , G , η_1 , d_2 correspondant respectivement à la tension interfaciale, au taux de cisaillement, à la viscosité de la phase continue, et au diamètre des phases dispersées.

$$\gamma_{12} = 0,25G\eta_1d_2 \quad \{4-1\}$$

C'est une équation applicable aux systèmes dont le rapport des viscosités des deux polymères est proche de l'unité, tels que les mélanges de cette étude. Quand les mélanges sont obtenus avec des mêmes valeurs proches de G et η_1 , le γ_{12} devient directement proportionnel à d_2 . Cette approximation est valable pour nos mélanges qui possèdent un même taux de PS:PE.

Les tailles moyennes des phases dispersées, qui sont moins élevées dans les mélanges PS/PEbd-aa que dans leurs homologues PS/PEbd non-modifié, suggèrent que la tension interfaciale PS/PEbd est diminuée en présence des groupements acides dans le PEbd. Ceci peut être attribué à la formation de quasi complexes d'acide-base (179) dans les mélanges de PS/PEbd-aa, ces complexes stabilisant l'interface.



(a)

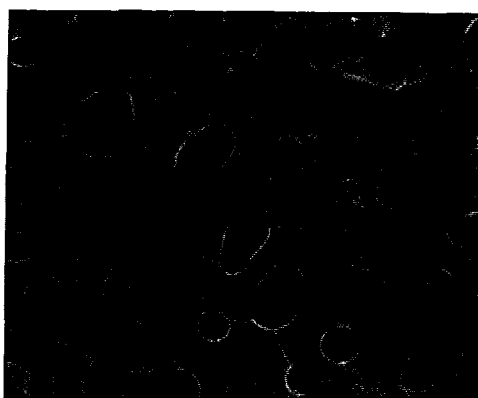


(b)

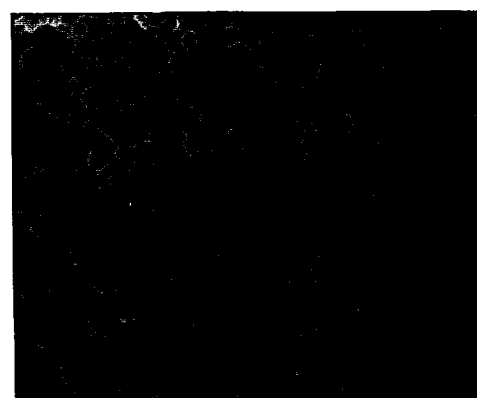
Figure 4-1: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des mélanges PS/PEbd (75:25), 300X {les photos sont les mêmes que celles Fig.3-8}:

(a) PEbd

(b) PEbd-aa.



(a)



(b)

Figure 4-2: Micrographies obtenues par MEB pour les surfaces fracturées des mélanges PS/PEbd (25:75), 300X {les photos sont les mêmes que celles Fig.3-1 (a) (b)}:

(a) PEbd

(b) PEbd-aa.

4.2.2. Propriétés mécaniques dynamiques

Les modules élastiques $[E']$ des mélanges, qui sont mesurés à l'aide d'un analyseur thermomécanique dynamique [DMTA] en mode flexion, montrent également une légère différence mais claire, entre les deux systèmes de mélanges {Fig.4-3}. Les modules des PS/PEbd-aa, présentent un écart par rapport au niveau additif moins important que celui de leurs homologues PS/PEbd non-modifié quels que soient les taux de mélange, indiquant que l'affinité interfaciale a été améliorée avec les groupements acides dans le PEbd (180,181).

Il est intéressant de remarquer que les modules des mélanges PS/PEbd-aa sont toujours plus élevés que ceux de leurs homologues, bien que le module du PEbd-aa soit plus faible que celui du PEbd non-modifié.

Connaissant les modules et les fractions volumiques de chaque composant du mélange binaire, le module du mélange peut être lié à une équation basée sur le 'modèle des vides parallèles' (155) permettant ainsi le calcul du vide à l'interface (64).

$$E = \phi_1 E_1 + \phi_2 E_2 \chi_R \quad \{4-2\}$$

Le paramètre χ_R , est égale à 1,0 pour les contacts parfaits, et cette valeur est inférieure à 1,0 pour les contacts imparfaits présentant des vides. Ce paramètre représente donc une mesure directe de l'affinité interfaciale dans les mélanges binaires. Les valeurs de χ_R évaluées pour les mélanges PS/PEbd sont montrées dans le Tableau 4-1. Les valeurs négatives pour les mélanges PS/PEbd (75:25), peuvent être attribuées au défaut de la structure, venant de la structure non-sphérique des phases dispersées du PEbd, qui tend à diminuer la contribution de la part de la phase continue du PS sur le module du mélange.

Tableau 4-1: Paramètres d'affinités interfaciales (χ_R) calculés pour les mélanges PS/PEbd.

| (PS/PEbd) | (75:25) | (50:50) | (25:75) |
|-----------|---------|---------|---------|
| PEbd | -8,101 | 0,252 | 0,384 |
| PEbd-aa | -5,160 | 0,332 | 0,516 |

4.2.3. Viscosimétrie

Des indications concernant les miscibilités relatives des deux systèmes de mélanges ont également été obtenues grâce à leurs viscosités à l'état fondu, mesurées à l'aide d'un viscosimètre cylindrique coaxial. Ceci pourra révéler des informations sur l'adhésion interfaciale plus fiables que celles qui peuvent être fournies par les caractéristiques des mélanges solides. L'équilibre dynamique des phases sous cisaillement constant va permettre de supprimer l'erreur expérimentale venant de la coalescence, et un amorphisme parfait à l'état fondu supprimera l'erreur venant de la différence de degré de cristallinité (182).

En définissant la viscosité relative $[\eta_R]$ comme le rapport entre la viscosité du mélange $[\eta_{MB}]$ et la viscosité calculée par le règle d'addition $[\eta_{AD}]$ pour la composition, l'écart formé avec le niveau additif peut être comparé pour des systèmes différents.

$$\eta_R = \eta_{MB} / \eta_{AD} \quad \{4-3\}$$

Tableau 4-2: Viscosité relative (η_R) du mélange PS/PEbd et PP/PEbd en fonction du taux de mélange.

| | (75:25) | (50:50) | (25:75) |
|------------|---------|---------|---------|
| PS/PEbd | 0,59 | 0,66 | 0,79 |
| PS/PEbd-aa | 0,73 | 0,77 | 0,87 |
| PP/PEbd | 1,05 | 0,93 | 0,90 |
| PP/PEbd-aa | 0,91 | 0,78 | 0,85 |

Les viscosités relatives des mélanges sont toujours inférieures à 1 quel que soit le système et quel que soit le taux de mélange, sauf une seule exception {Tab.4-2}. Ceci implique que les quatre systèmes ont une assez mauvaise miscibilité. Les allures des viscosités, tracées en fonction du taux de mélange, ne sont pas les mêmes pour les deux groupes de mélanges (PS/PEbd, PP/PEbd) {Fig.4-4}. Les PS/PEbd présentent une hyperbole monotone avec une déviation négative importante du niveau additif, contrairement au PP/PEbd qui se trouve plus près du niveau additif formant une parabole partielle.

La présence des groupements acides dans les chaînes de PEbd a conduit à une viscosité du mélange PS/PEbd plus élevée quels que soient les taux de mélanges. Par contre, pour les mélanges PP/PEbd la présence des groupements acides n'augmente pas la viscosité du mélange. Considérant l'incapacité totale du PP de posséder des interactions polaires, la différence peut être attribuée aux interactions polaires qui s'exercent aux interfaces PS/PEbd-aa (183).

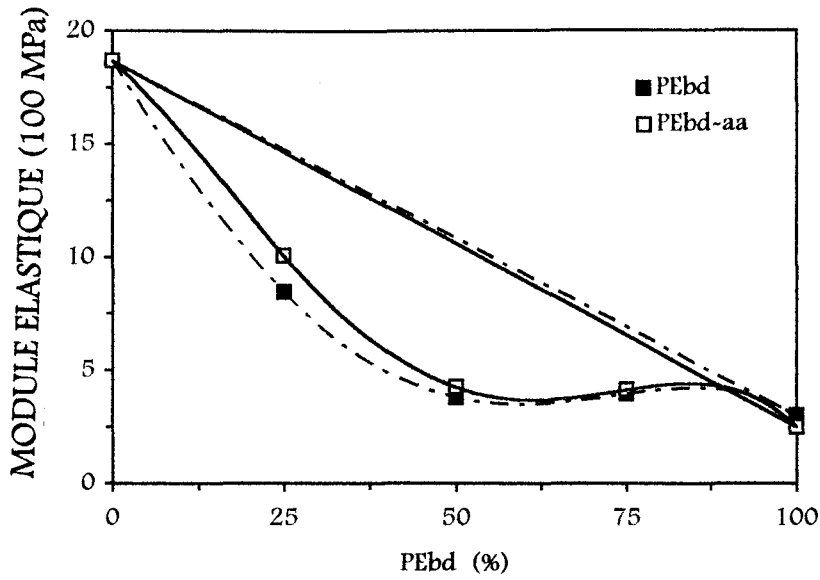


Figure 4-3: Module élastique du mélange PS/PEbd en fonction du taux de mélange.

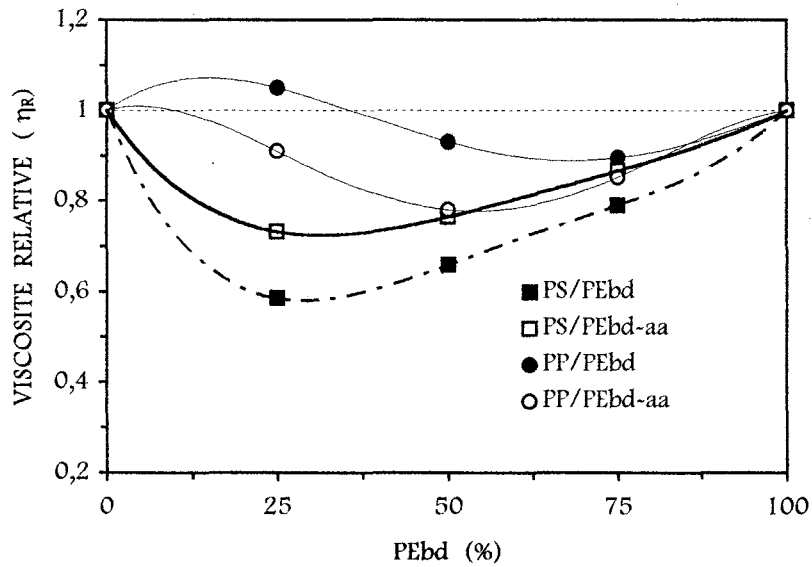


Figure 4-4: Viscosité relative du mélange PS/PEbd et PP/PEbd en fonction du taux de mélange {--- niveau additif}.

Les interactions interfaciales sont connues pour diminuer le volume libre à l'interface en convertissant les interfaces mobiles en interfaces immobiles, et ceci conduisant à une augmentation de la viscosité à l'état fondu du mélange hétérophasique (66). D'autre part, une diminution de la viscosité relative des PP/PEbd-aa peut être attribuée aux interactions acide-acide (dimérisation) (184) à l'intérieur de la phase du PEbd-aa, qui tendent à limiter encore plus les contacts physiques des deux espèces de polymères à l'interface.

4.3. CONCLUSION

La miscibilité des mélanges de polystyrène [PS]/[PEbd] polyéthylène de basse densité est améliorée en présence des groupements acides dans les chaînes du PEbd.

Cette modification due à la miscibilité est clairement constatée en observant la diminution des tailles des phases dispersées, l'augmentation des modules élastiques, et l'évolution de la viscosité à l'état fondu qui s'approche du niveau additif pour les mélanges PS/PEbd-aa.

Ceci permet de dire que le PS est capable d'avoir des interactions polaires dans les mélanges, bien que l'intensité des interactions soit trop faible pour changer le degré de miscibilité de manière considérable.

NOMENCLATURE ④

| | |
|---------------|---|
| d_2 | diamètre des phases dispersées |
| E | module du mélange |
| E_1 | module du Polymère.1 |
| E_2 | module du Polymère.2 |
| G | taux de cisaillement |
| χ_R | paramètre proportionnel au degré d'affinité interfaciale |
| ϕ_1 | fraction volumique du Polymère 1 |
| ϕ_2 | fraction volumique du Polymère 2 |
| γ_{12} | tension interfaciale |
| η_1 | viscosité de la phase continue |
| η_{AD} | viscosité calculée par la règle d'addition |
| η_{MB} | viscosité du mélange binaire |
| η_R | viscosité relative (définie différemment selon les chapitres) |

CONCLUSIONS GENERALES

En vue d'étudier le rôle de l'adhésion interfaciale dans les thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes [TPFV], l'adhésion interfaciale matrice-fibre de verre [FV] est contrôlée en ajustant la polarité de la matrice. L'utilisation conjointe de plusieurs techniques de caractérisation nous a permis de mettre en évidence les modes de défaillance interfaciale, ainsi que les différentes microstructures de l'interface des TPFV.

L'interface matrice-FV est renforcée dans une matrice polaire susceptible d'avoir des interactions avec l'ensimage des FV. De plus, le degré d'adhésion interfaciale est proportionnel à l'intensité des interactions interfaciales. Cette adhésion interfaciale fait augmenter la résistance mécanique du TPFV de manière proportionnelle jusqu'à un certain degré d'adhésion, suivie d'une décroissance de la résistance au delà de ce niveau d'adhésion interfaciale.

Il est observé qu'une adhésion interfaciale forte matrice-FV forme une interphase, celle-ci est constituée des polymères de la matrice qui sont solidement adsorbés à la surface des FV. Ceci transfère l'endroit des défaillances, de l'interface matrice-FV à la nouvelle interface matrice-interphase. Le degré d'adhésion interfaciale matrice-interphase devient alors le facteur déterminant pour la résistance mécanique du TPFV.

Il est également possible d'améliorer l'adhésion interfaciale matrice-FV du TPFV avec une matrice non-polaire, par addition de composés oligomériques possédant à la fois des unités polaires capables de former des interactions avec la surface des FV et des segments compatibles avec la matrice. Le degré de polarité du composé oligomérique ainsi que sa quantité jouent un rôle déterminant pour la résistance mécanique des TPFV.

Quant au TPFV de matrice biphasique, dont les FV ont une adhésion préférentielle avec l'une des deux phases, l'adhésion interfaciale influe sur la morphologie et la résistance mécanique du composite de façon différente selon la composition de la matrice.

Pour les FV possédant une adhésion préférentielle pour la phase continue, les FV et les particules de phase minoritaire se dispersent indépendamment les uns des autres (dispersion séparée) dans la phase continue. L'adhésion interfaciale, phase continue-FV, influe sur la résistance mécanique du composite de la même façon que celle matrice-FV dans les composites de matrice monophasique.

Par contre, pour les FV possédant une adhésion préférentielle pour la phase minoritaire, celles-ci sont revêtues par les phases dispersées (morphologie encapsulée) en formant un réseau continu, partiel, dans la phase continue. Dans le cas de cette morphologie, l'adhésion interfaciale phase dispersée-FV, conserve une influence limitée sur la résistance mécanique du composite.

BIBLIOGRAPHIE

1. Rosato DV (1985)
Encyclopedia of Polymer Science & Engineering
John Wiley & Sons (NY) 9:357-79
2. Alther GA (1981)
36th Annual Conference - The Society of the Plastics Industry
12D:1-4
3. SPI (1994)
Reinf.Plast. (FEB):22-3
4. Benoist L (1989)
Vetrotex Actualités (APR):12-3
5. Sheldon RP (1982)
Composite Polymeric Materials
Applied Science Publ (London) Ch.1
6. Seymour RB (1982)
Modern Plastics Technology
Reston Publ (Reston) Ch.7
7. *ibid.* Ch.4
8. Mallick PK (1988)
Fiber-Reinforced Plastics
Marcel Dekker (NY) Ch.2
9. Stevens MP (1993)
J.Chem.Educ. 70:444-8
10. Stewart WA (1984)
39th Annual Conference - The Society of the Plastics Industry
18A:1-11
11. Wigotsky V (1985)
Plast.Eng. (SEP):33-46
12. Simpson A (1984)
Plast.Design Forum (MAY/JUN):73-5
13. Wood AS (1985)
Modern Plast. (JUL):48-50
14. *Réf.* 5 Ch.2
15. Wigotsky V (1985)
Plast.Eng. (APR):29-42
16. Weaver A (1994)
Reinf.Plast. (JUN):18-23
17. *Réf.* 8 Ch.1
18. *Editeurs* (1995)
Eur.Plast News (OCT):58-9

19. Wigotsky V (1984)
Plast.Eng. (OCT):17-23
20. *idem* (1985)
ibid. (OCT):17-23
21. Gupta AK & Gupta VB (1982)
J.Appl.Polym.Sci. 27:4669-86
22. Klein AJ (1986)
Adv.Mater.Process. (FEB):30-6
23. Avalos F, Arroyo M & Vigo JP (1991)
J.Polym.Eng. 10:253-68
24. Scott C, Ishida H & Maurer FHJ (1987)
J.Mater.Sci. 22:3963-73
25. Perwuelz A, Didonna C, Wendling D, Cazé C & Piret W (1993)
Composites (2):144-52
26. Vaxman A, Narkis M, Siegmann A & Kenig S (1989)
Polym.Compos. 10:78-83
27. Shonaike GO (1992)
Eur.Polym.J. 28:777-81
28. Arkles B (1977)
Chemtech (DEC):766-78
29. Wigotsky V (1988)
Plast.Eng. (NOV):25-37
30. *Réf. 5 Ch.3*
31. Gerstle FP (1985)
Encyclopedia of Polymer Science & Engineering
John Wiley & Sons (NY) 3:776-820
32. Caldwell DL (1990)
International Encyclopedia of Composites
Lee SM Ed., VCH (NY) 361-77
33. Mori K & Nakamura Y (1985)
Hyomen [Surface (jap)] 23:709-21
34. Plueddemann EP (1972)
Appl.Polym.Symp. 19:75-90
35. Avery S (1985)
Modern Plast. (JUL):54-5
36. Allbee N (1984)
Plast.Compound. (11/12):14-22
37. Calabretta A & Kleinholz R (1989)
Vetrotex Actualités (APR):14

38. Ide F (1992)
Purasuchikkus Eji [Plast.Age (jap)] 38(10):162-7
39. Wu D, Tang N, Gu D & Wen W (1990)
Intl.Polym.Process. 90:47-52
40. Kulich DM, Wolkowicz MD & Wozny JC (1993)
Makromol.Chem.,Macromol.Symp. 70/71:407-18
41. Fayt R, Jerome R & Teyssie P (1986)
Makromol.Chem. 187:837-52
42. Fowkes FM, Tischler DO, Wolfe JA, Lannigan LA, Ademu-John CM & Halliwell MJ (1984)
J.Polym.Sci.,Polym.Chem. 22:547-66
43. Murphy TM (1966)
Ind.Eng.Chem. 58:41-9
44. Peterson BL, Pangborn RN & Pantano CG (1991)
J.Compos.Mater. 25:887-906
45. Gentle TE, Schmidt RG, Naasz BM, Gellman AJ & Gentle TM (1992)
J.Adhes.Sci.Technol. 6:307-16
46. Wesson SP, Jen JS & Nishioka GM (1992)
ibid. 6:151-69
47. Sasaki I & Ide F (1981)
Kobunshi Ronbunshu [Jap.J.Polym.Sci.Technol.] 38:67-74
48. *ibid.* :75-83
49. Al-Malaika S (1988)
ACS Symp.Ser. 364:Ch.29
50. Zhang Y, Chen R & Yu J (1992)
Caofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng [Polym.Mater.Sci.Eng. (chin)]
8(3):94-100
51. Reid WB (1994)
World Compounding Congress '94
(OCT):1-12
52. Serpe G, Jarrin J & Dawans F (1990)
Polym.Eng.Sci. 30:553-65
53. Poslinski AJ, Ryan ME, Gupta RK, Seshadri SG & Frechette FJ (1986)
ANTEC '86 :700-3
54. Sammes NM, Vohora S & Cartener AM (1994)
J.Mater.Sci. 29:6255-8
55. Yue CY & Cheung WL (1992)
ibid. 27:3843-55
56. Lee LH (1967)
J.Polym.Sci.-A2 30:553-65

57. Hartlein RC (1971)
Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Develop. 10(1):92-9
58. Wang D, Jones FR & Denison P (1992)
J.Mater.Sci. 27:36-48
59. Fu Q, Wang G & Liu C (1995)
Polymer 36:2397-2401
60. Suetsugu K & Sakairi T (1987)
Kobunshi Ronbunshu [Jap.J.Polym.Sci.Technol.] 44:369-73
61. Shaw V (1984)
Handbook of Plastics Testing Technology
John Wiley & Sons (NY) Ch.2
62. Suetsugu K (1988)
Kobunshi Ronbunshu [Jap.J.Polym.Sci.Technol.] 45:555-9
63. *idem* (1991)
ibid. 48:391-4
64. Carrot C, Guillet J & May JF (1991)
Plast.Rub.Compos.Process.Appl. 16:61-6
65. Boluk MY & Schreiber HP (1989)
Polym.Compos. 10:215-21
66. Favis BD & Willis JM (1990)
J.Polym.Sci.,Polym.Phys. 28:2259-69
67. Alberola N, Bergeret A, Battesti P & Revillon A (1993)
J.Appl.Polym.Sci. 48:2041-53
68. Mittal RK & Gupta VB (1982)
J.Mater.Sci. 17:3179-88
69. Sato N, Kurauchi T, Sato S & Kamikaito O (1991)
ibid. 26:3891-8
70. Yue CY & Cheung WL (1991)
ibid. 26:870-80
71. Sanadi AR & Figgott MR (1985)
ibid. 20:421-30
72. Ide F (1993)
Purasuchikkus Eji [Plast.Age (jap)] 32(10):162-7
73. Culler SR, Ishida H & Koenig JL (1986)
J.Colloid Interf.Sci. 109:1-10
74. Flory PJ (1952)
Principles of Polymer Chemistry
Cornell-Ithaca (NY) Ch.13
75. Meissner B (1974)
J.Appl.Polym.Sci. 18:2483-91

76. Noll W (1968)
Chemistry and Technology of Silicones
Academic Press (NY) Ch.6
77. Rosen MR (1978)
J.Coat.Technol. 50(644):70-82
78. Ress RW (1988)
Encyclopedia of Polymer Science & Engineering
John Wiley & Sons (NY) 4:395-417
79. Blow CM (1973)
Polymer 14:309-23
80. Lee SM (1989)
Reference Book for Composite Technology
Technomic Publising (Lancaster) 2:81-103
81. Koberstein JT (1988)
Encyclopedia of Polymer Science & Engineering
John Wiley & Sons (NY) 8:237-79
82. Vidal A & Haidar B (1992)
Angew.Makromol.Chem. 202/3:133-42
83. Choe CR & Jang J (1988)
Pollimo [Polymer (kor)] 12:589-98
84. Sato N, Kurauchi T, Sato S & Kamigaito O (1984)
J.Mater.Sci. 19:1145-52
85. Wambach A (1989)
Modern Plastics 60(11):117-8
86. Lipko JD, George HF, Thomas DA, Hargest SC & Sperling LH (1979)
J.Appl.Polym.Sci. 23:2739-55
87. Langley NR & Polmanteer KE (1974)
J.Polym.Sci.,Polym.Phys. 12:1023-34
88. Cox HL (1952)
Brit.J.Appl.Phys. 3:72-9
89. Yamaki JI (1976)
J.Phys.,D:Appl.Phys. 9:115-31
90. Suzuki M, Sohmiya S, Maeda M & Katagiri H (1971)
Kobunshi Kagaku [Polym.Chem. (jap)] 28:1-7
91. Suetsugu K (1991)
Kobunshi Ronbunshu [Jap.J.Polym.Sci.Technol.] 48:347-51
92. Sanadi AR & Figgott MR (1985)
J.Mater.Sci. 20:431-7
93. Gerbig S (1988)
Encyclopedia of Polymer Science & Engineering
John Wiley & Sons (NY) 14:327-50

94. Hampe A, Boro I & Schumacher K (1989)
Composites (3):230-4
95. Bowyer WH & Bader MG (1972)
J.Mater.Sci. 7:1315-21
96. Tancrez JP, Rietsch F & Pabiot J (1994)
Eur.Polym.J. 30:803-8
97. Jang J, Lee J & Jeong J (1995)
J.Appl.Polym.Sci. 56:1651-60
98. Adur AM & Constable RC (1988)
SPI National Plastics Exposition Conference
(Jun) Chicago
99. Takai Y & Shibata Y (1993)
Kobunshi [Polymer (jap)] 42:110
100. Nishio T, Suzuki Y, Kojima K & Kakugo M (1991)
J.Polym.Eng. 10:123-49
101. Wu CJ, Kuo JF & Chen CY (1993)
Polym.Eng.Sci. 33:1329-35
102. Chang FC & Hwu YC (1991)
ibid. 31:1509-19
103. Bhowmick AK, Chiba T & Inoue T (1993)
J.Appl.Polym.Sci. 50:2055-64
104. Sims WM (1976)
U.S.Pat. 3,966,839 (à Foster Grant Co.Inc.)
105. ATOCHEM (1994)
Technical Data
106. Leblanc D & Sederel LC (1990)
6th Annual Meeting - PPS
P01.10
107. Cartasegna S (1989)
Composites (3):277-84
108. Adur AM & Flynn SR (1987)
ANTEC '87 :508-15
109. Yue CY & Quek MY (1994)
J.Mater.Sci. 29:2487-90
110. Chua PS, Dai SR & Piggott MR (1992)
ibid. 27:913-8
111. Platt E & Wallace TC (1983)
Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology
Wiley-Interscience (NY) 21:801-47

112. Yamaki J (1976)
Kobunshi Ronbunshu [Jap.J.Polym.Sci.Technol.] 33:347-50
113. Nair V, Shiao ML & Garrett PD (1992)
J.Mater.Sci. 27:1085-1100
114. Tsou AH, Greener J & Smith GD (1995)
Polymer 36:949-54
115. Suetsugu Y & White JL (1983)
J.Appl.Polym.Sci. 28:1481-1501
116. Hornsby PR & Mthupha A (1994)
J.Mater.Sci. 29:5293-5301
117. Bigg DM (1983)
Polym.Eng.Sci. 23:206-210
118. Tanaka H & White JL (1980)
ibid. 20:949-956
119. Han CD, Sandford S & Yoo HJ (1978)
ibid. 18:849-854
120. Ishikawa H, Chou TW & Taya M (1982)
J.Mater.Sci. 17:832-842
121. Friedrich C, Scheuchenpflug, Neuhäusler S & Rösch J (1995)
J.Appl.Polym.Sci. 57:499-508
122. Wadsworth NJ & Spilling I (1968)
Brit.J.Appl.Phys. (J.Phys. D) Ser.2 1:1049-58
123. Inoue H & Kohama S (1975)
J.Appl.Polym.Sci. 19:1939-54
124. Plueddemann EP (1988)
Encyclopedia of Polymer Science & Engineering
John Wiley & Sons (NY) 4:284-98
125. Bosma M, Vorenkamp EJ, ten Brinke G & Challa G (1988)
Polymer 29:1694-8
126. Walsh DJ (1989)
Comprehensive Polymer Science
Allen G Ed., Pergamon Press (Oxford) 2:Ch.5
127. Brinke GT, Karasz FE & MacKnight WJ (1983)
Macromolecules 16:1827-32
128. Duvall J, Sellitti C, Myers C, Hiltner A & Baer E (1994)
J.Appl.Polym.Sci. 52:195-206
129. Duvall J, Sellitti C, Topolkarayev V, Hiltner A, Baer E & Myers C (1994)
Polymer 35:3948-57
130. Edwards (1990)
J.Mater.Sci. 25:4175-85

131. Gent AN & Hamed GR (1988)
Encyclopedia of Polymer Science & Engineering
John Wiley & Sons (NY) 1:476-518
132. Fowkes FM, Dwight DW, Cole DA & Huang TC (1990)
J.Non-Crystal.Solids 120:47-60
133. Papirer E & Balard H (1990)
J.Adhes.Sci.Technol. 4:357-71
134. Sumita M, Sakata K, Asai S, Miyasaka K & Nakagawa H (1991)
Polym.Bull. 25:265-71
135. Yashi KK, Dochi A, Yajima H & Endo R (1993)
Polym.J. 25:1229-34
136. Subramanian PM (1985)
Polym.Eng.Sci. 25:483-7
137. Barnabeo AE, Creasy WS & Robeson LM (1975)
J.Polym.Sci.,Polym.Chem. 13:1979-86
138. Asai S, Sakata K, Sumita M & Miyasaka K (1992)
Polym.J. 24:415-20
139. Sumita M, Sakata K, Hayakawa Y, Asai S, Miyasaka K & Tanemura M (1992)
Colloid Polym.Sci. 270:134-9
140. Avella M, Greco P, Martuscelli E & Orsello G (1992)
J.Mater.Sci. 27:4131-8
141. Choi NS & Takahashi K (1992)
Colloid Polym.Sci. 270:659-66
142. Ramos MA & Belmontes FA (1991)
Polym.Compos. 12:1-6
143. Ramos MA & Belmontes FA (1991)
Polym.Compos. 12:7-12
144. Gupta AK, Kumar PK & Ratnam BK (1991)
J.Appl.Polym.Sci. 42:2595-2611
145. Saini DR & Schultz JM (1989)
Polym.Compos. 10:222-5
146. Nosker TJ, Morrow DR, Renfree RW, Van Ness KE & Donaghy JJ (1991)
Nature 350:563
147. Wilén CE, Fällden-Nylund M & Näsman JH (1993)
J.Appl.Polym.Sci. 50:1541-4
148. Hobbs SY, Dekkers MEJ & Watkins VH (1988)
Polymer 29:1598-1602
149. Turcsányi B, Pukánszky B & Tüdös F (1988)
J.Mater.Sci.Lett. 7:160-2

150. Nishimura T, Sakai T & Kataoka T (1981)
Kobunshi Ronbunshu [Jap.J.Polym.Sci.Technol.] 38:223-30
151. Gupta AK, Srinivasan KR & Kumar PK (1991)
J.Appl.Polym.Sci. 43:451-62
152. Chiang WY & Yang WD (1988)
ibid. 35:807-23
153. Marsden JG & Ziemianski LP (1979)
Brit.Polym.J. 12:199-205
154. Kwei TK, Schonhorn H & Frisch HL (1967)
J.Appl.Phys. 38:2512-6
155. Dobkowski Z (1987)
Polymer Blends: Processing, Morphology and Properties
Kryszewski M, Galeski A & Martuscelli E Eds., Plenum Press (NY)
2:85-100
156. Tomlinson WJ & Barnes RS (1992)
J.Mater.Sci.Lett. 11:440-2
157. Pouchelon A & Vondracek P (1989)
Rubber Chem.Technol. 62:788-99
158. Pouchelon A & Vondracek P (1992)
Compos.Process.Appl. 17:109-14
159. Mukhopadhyay P & Das CK (1988)
Plast.Rubber Compos.Process.Appl. 9:141-6
160. Czarnecki L & White JL (1980)
J.Appl.Polym.Sci. 35:1217-44
161. Willis JM, Caldas V & Favis BD (1991)
J.Mater.Sci. 26:4742-50
162. Kim BK, Park SY & Park SJ (1991)
Eur.Polym.J. 27:349-54
163. Kataoka T, Kitano T, Oyanagi Y & Sasahara M (1979)
Rheol.Acta 18:635-9
164. Benderly D, Siegmann A & Narkis M (1995)
J.Mater.Sci.Lett. 14:132-4
165. Jancar J & Dibenedetto AT (1995)
J.Mater.Sci. 30:2438-45
166. Molnár A & Eisenberg A (1992)
Polym.Eng.Sci. 32:1665-77
167. Basila MR (1961)
J.Chem.Phys. 35:1151-8
168. Galkin GA, Kiselev AV & Lygin VI (1964)
Trans.Faraday Soc. 60:431-9

169. Hansen CM (1967)
J.Paint Technol. 39:104-17
170. Lipatov YS, Lipatova TE, Vasilienko YP & Sergeyeva LM (1963)
Polym.Sci.USSR 4:920-7
171. Otocka EP & Eirich FR (1968)
J.Polym.Sci.:A2 6:913-9
172. Drago RS, Vogel GC & Needham TE (1971)
J.Am.Chem.Soc. 93:6014-26
173. del Rio C & Acosta JL (1993)
Polym.Intl. 30:47-53
174. Lu FJ, Benedetti E & Hsu SL (1983)
Macromolecules 16:1525-9
175. Wellinghoff ST, Koenig JL & Baer E (1977)
J.Polym.Sci.:Polym.Phys. 15:1913-25
176. Baranovsky V, Shenkov S, Rashkov I & Borisov G (1992)
Eur.Polym.J. 28:475-9
177. Baranovsky V, Shenkov S, Rashkov I & Borisov G (1991)
Eur.Polym.J. 27 (1991) 643-7
178. Wu S (1987)
Polym.Eng.Sci. 27:335-43
179. Iliopoulos I, Halary JL & Audebert R (1988)
J.Polym.Sci.,A:Polym.Chem. 26:275-84
180. Liang Z & Williams HL (1992)
J.Appl.Polym.Sci. 44:699-717
181. Li T, Topolkaraev VA, Hiltner A, Baer E, Quirk RP & Ji XZ (1994)
Polym.Mater.Sci.Eng. 70:143-4
182. Fayt R, Harrats C, Blacher S, Jerome R & Teyssie Ph (1993)
Polym.Mater.Sci.Eng. 69:178-9
183. Willis JM, Favis BD & Lavallée C (1993)
J.Mater.Sci. 28:1749-57
184. Lee JY, Painter PC & Coleman MM (1988)
Macromolecules. 21:346-54.

