

50376  
1996  
194

pour l'année 2000

N° d'ordre

**THESE**

*présentée à*

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I**

*pour obtenir le grade*

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

**Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE**

*par*

**Valérie WOLFF**

---

***INFLUENCE DE L'ENSIMAGE SUR LES PROPRIETES  
MECANIQUES DE TISSUS DE VERRE ENDUITS DE  
RESINE PHENOLIQUE OU DE LATEX***

---

*Soutenue le 2 Octobre 1996*

*Devant le jury composé de*

M.	X. COQUERET	PRESIDENT
M.	A. CRESPIY	RAPPORTEUR
M.	J. SCHULTZ	RAPPORTEUR
M.	E. CARLIER	
M.	C. CAZE	
Mme	M. LOOS	
M.	G. NEMOZ	



## Remerciements

*A Claude CAZE de m'avoir accueillie au laboratoire GEMTEX et encadré cette thèse, merci pour ta confiance,*

*A Anne PERWUELZ d'avoir très quotidiennement su m'écouter, suivi ce travail et donné l'envie de goûter à l'industrie,*

*A Patrick LABACHE pour ..., pour tellement de choses,*

*A Eric CARLIER et Albert BOURTEMBOURG qui sont au départ de ce projet et de la collaboration avec OWENS CORNING FIBERGLAS dont je remercie Frédéric ROSSI pour le soutien financier,*

*A Manon LOOS pour son enthousiasme et pour avoir si joliment repris le flambeau,*

*A Messieurs Jacques SCHULTZ, Alain CRESPIY, Xavier COQUERET et Guy NEMOZ de me faire l'honneur de juger ce travail,*

*A l'ensemble de l'école, à tous ceux que j'ai pu un jour "embêter" et qui ont toujours répondu à ma demande, je ne vous cite pas, la liste serait trop longue*

*Je pense à vous.*

*C'est l'histoire d'un petit labo qui prend le large, qui grandit et qui quelques années plus tard voit s'envoler ses premiers thésards.*

INTRODUCTION GENERALE
-----------------------

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>5</b>
------------------------------	----------

1 <sup>ère</sup> Partie : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE
---

<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>7</b>	
<b>I.1. FORCES INTERATOMIQUES ET INTERMOLECULAIRES</b>	<b>8</b>	
I.1.1. FORCES DE VAN DER WAALS	8	
<i>I.1.1.1. Interaction dipôle–dipôle (forces d'orientation de Keesom)</i>	8	
<i>I.1.1.2. Interaction dipôle–dipôle induit (force d'induction de Debye)</i>	8	
<i>I.1.1.3. Interaction dipôle induit–dipôle induit (forces de dispersion de London)</i>	9	
<i>I.1.1.4. Interactions répulsives et totales</i>	9	
I.1.2. LIAISON HYDROGENE	10	
I.1.3. LIAISON ACIDE-BASE	10	
<b>I.2. PRINCIPAUX MODELES THEORIQUES DE L'ADHESION</b>	<b>11</b>	
I.2.1. ADHESION MECANIQUE	11	
I.2.2. ADHESION CHIMIQUE	11	
I.2.3. ADHESION ELECTRONIQUE	12	
I.2.4. ADHESION PAR DIFFUSION	12	
I.2.5. ADHESION THERMODYNAMIQUE OU MOUILLAGE	12	
<b>I.3. SURFACE DU VERRE ET INTERFACE FIBRE/MATRICE</b>	<b>14</b>	
I.3.1. LA SURFACE DU VERRE	14	
I.3.2. NOTION D'ENSIMAGE	15	
<i>I.3.2.1. But de l'ensimage</i>	15	
<i>I.3.2.2. Formulation de l'ensimage</i>	15	
<i>I.3.2.3. Complexité de la composition de l'ensimage</i>	16	
<i>I.3.2.4. Importance "pratique" de l'ensimage dans le composite</i>	16	
I.3.3. NOTION D'INTERPHASE	18	
I.3.4. L'AGENT COUPLANT	19	
<i>I.3.4.1. Les réactions</i>	19	
<i>I.3.4.2. L'agent couplant et le verre</i>	22	
<i>I.3.4.3. L'agent couplant dans la liaison fibre/matrice</i>	23	
<i>I.3.4.4. Conclusion</i>	23	
I.3.5. INFLUENCE DE L'INTERFACE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DES COMPOSITES	24	
<i>I.3.5.1. Analyse micromécanique</i>	25	
<i>I.3.5.2. Analyse macroscopique</i>	28	
<b>I.4. CARACTERISATIONS PHYSICO–CHIMIQUES DES SURFACES ET DES INTERFACES</b>	<b>32</b>	
I.4.1. MORPHOLOGIE	32	
I.4.2. COMPOSITION CHIMIQUE	33	
I.4.3. CARACTERISATIONS THERMODYNAMIQUES	34	
<i>I.4.3.1. Tension et énergie superficielles de liquide et de solide</i>	34	
<i>I.4.3.2. Coefficient d'étalement</i>	36	
<i>I.4.3.3. Angle mouillant et angle démouillant</i>	36	
<i>I.4.3.4. Causes de l'hystérésis de mouillage</i>	38	
<i>I.4.3.5. Mesure de l'angle de contact</i>	43	
<b>I. CONCLUSION</b>	<b>49</b>	
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">2<sup>ème</sup> Partie : PRODUITS ETUDIÉS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</td> </tr> </table>		2 <sup>ème</sup> Partie : PRODUITS ETUDIÉS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES
2 <sup>ème</sup> Partie : PRODUITS ETUDIÉS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES		
<b>II. INTRODUCTION</b>	<b>51</b>	
<b>II.1. PRODUITS ETUDIÉS</b>	<b>52</b>	

II.1.1. TISSU DE VERRE	52
II.1.1.1. <i>Processus de fabrication des fibres de verre</i>	52
II.1.1.2. <i>Tissage des fibres de verre</i>	52
II.1.1.3. <i>Fil ou fibre de trame</i>	54
II.1.1.4. <i>Fil ou fibre de chaîne</i>	56
II.1.2. MATRICES	57
II.1.2.1. <i>Phénoliques</i>	57
II.1.2.2. <i>Latex</i>	67
<b>II.2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES</b>	<b>72</b>
II.2.1. ETUDE DE LA TOPOGRAPHIE	72
II.2.1.1. <i>Principe de l'AFM</i>	72
II.2.1.2. <i>Appareillage</i>	72
II.2.1.3. <i>Mode opératoire</i>	73
II.2.1.4. <i>Mesure de la rugosité</i>	73
II.2.2. MESURES DES ANGLES DE CONTACT	73
II.2.2.1. <i>Technique de la goutte posée</i>	73
II.2.2.2. <i>Tensiométrie</i>	76
II.2.3. ASCENSION CAPILLAIRE	77
II.2.3.1. <i>Théorie</i>	78
II.2.3.2. <i>Appareillage</i>	79
II.2.4. RÉACTIONS MODÈLES	80
II.2.4.1. <i>Modèles utilisés</i>	81
II.2.4.2. <i>Mode opératoire</i>	81
II.2.5. ENDUCTION - TRACTION	82
<b>3<sup>ème</sup> Partie : LE FIL DE TRAME</b>	
<b>III. INTRODUCTION</b>	<b>83</b>
<b>III.1. TOPOGRAPHIE</b>	<b>84</b>
III.1.1. FIBRE NUE	84
III.1.2. FIBRES AVEC AGENT COUPLANT	85
III.1.3. FIBRES DE VERRE ENSIMÉES	95
III.1.4. MESURE DE RUGOSITÉ	98
III.1.5. CONCLUSION	99
<b>III.2. MOUILLAGE</b>	<b>100</b>
III.2.1. HUILE MINÉRALE ET TCP	100
III.2.2. GLYCÉROL	101
III.2.2.1. <i>Fibres avec agent couplant</i>	101
III.2.2.2. <i>Fibres ensimées</i>	105
III.2.3. CONCLUSION	109
<b>III.3. ASCENSION CAPILLAIRE</b>	<b>110</b>
III.3.1. INFLUENCE DE LA TENSION	110
III.3.2. RÉSULTATS AVEC L'HUILE MINÉRALE	111
III.3.3. RÉSULTATS AVEC LE GLYCEROL	112
III.3.4. CONCLUSION	114
<b>III.4. RÉACTIONS MODÈLES</b>	<b>115</b>
III.4.1. RÉACTIONS SANS ACIDE	115
III.4.1.1. <i>Une heure à 100°C</i>	115
III.4.1.2. <i>Deux heures trente à 160°C</i>	115
III.4.2. RÉACTION À PH 4-5	122
III.4.3. CONCLUSION	122
<b>III.5. TRACTION</b>	<b>123</b>

III.5.1. TRACTION SUR MECHES	123
III.5.2. TRACTION SUR MÈCHES ENDUITES	125
<b>III. CONCLUSION</b>	<b>128</b>
<b>4<sup>ème</sup> Partie : LE FIL DE CHAÎNE</b>	
<b>IV. INTRODUCTION</b>	<b>129</b>
<b>IV.1. FILS NON TISSÉ</b>	<b>130</b>
IV.1.1. TOPOGRAPHIE	130
IV.1.1.1. Amidon	130
IV.1.1.2. Textiloplastique	137
IV.1.1.3. Mesures de rugosité	141
IV.1.1.4. Conclusion :	141
IV.1.2. MOUILLAGE	142
IV.1.2.1. Filament déposé sur un liquide	142
IV.1.2.2. Goutte posée	143
IV.1.2.3. Tensiométrie	148
IV.1.2.4. Conclusion des mesures de mouillage	162
IV.1.3. TRACTION	162
IV.1.3.1. Traction sur mèches	163
IV.1.3.2. Traction enduite	164
IV.1.3.3. Influence sur la résistance en traction de l'imprégnation par la mèche de la matrice	169
<b>IV.2. FILS TISSÉS</b>	<b>178</b>
IV.2.1. MOUILLAGE	178
IV.2.2. TRACTION	179
IV.2.2.1. Traction sur mèches	179
IV.2.2.2. Traction sur mèches enduites de latex	180
IV.2.3. CONCLUSION	181
<b>IV. CONCLUSION</b>	<b>182</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>183</b>
<b>ANNEXES</b>	
<b>ANNEXE I</b>	<b>185</b>
ANALYSES IR ET RMN DES MODÈLES	185
<b>ANNEXE II</b>	<b>198</b>
HISTOGRAMMES DE DEMOUILLAGE AVEC DU GLYCEROL PAR LA TECHNIQUE DE LA GOUTTE POSEE DES FIBRES C, D ET E1	198
<b>ANNEXES III</b>	<b>200</b>
HISTOGRAMMES DES MESURES DE MOUILLAGE PAR TENSIOMETRIE DES FIBRES A ET F	200
<b>ANNEXE IV</b>	<b>203</b>
HISTOGRAMME DE MOUILLAGE PAR TENSIOMETRIE AVEC DU PEG 400 ET DU TCP DES FIBRES TISSEES A, B, E4 ET F	203
<b>REFERENCES</b>	
<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>207</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

Un composite est un ensemble constitué d'une matrice et d'un renfort qui dans notre étude est fibreux. Ce renfort apporte les propriétés mécaniques à l'ensemble sous réserve d'une bonne transmission des contraintes mécaniques de la matrice vers le renfort. Les propriétés de ce composite vont dépendre des propriétés de chacun des constituants ainsi que des propriétés de l'interface renfort/matrice.

Dans le cas où des fibres de verre sont utilisées comme renfort, ces dernières subissent un traitement chimique de surface, par un mélange complexe, appelé ensimage. L'objectif de ce traitement est d'une part d'assurer une protection des fibres et d'améliorer l'interface fibre/matrice.

De nombreux travaux ont été menés sur des composites modèles. Notre étude porte sur des composites industriels et est réalisée en collaboration avec la société Owens Corning Fiberglas. Nous étudierons l'influence de l'ensimage sur les propriétés mécaniques de composites tissu de verre/résine phénolique ou tissu de verre/latex, utilisés respectivement pour augmenter la résistance à l'éclatement de disques de meule et comme renfort mural.

Après avoir présenté les différents modèles d'adhésion, nous nous intéresserons, dans une première partie bibliographique, aux fibres de verre ensimées. Ces fibres ont fait l'objet de travaux qui s'articulent principalement autour de deux approches. La première consiste à réduire l'ensimage à un constituant, l'agent couplant (essentiel, il est vrai, dans les phénomènes d'adhésion) et à regarder si des liaisons s'établissent avec les fibres ou/et la matrice. La deuxième approche, plus macroscopique, cherche à corrélérer la présence d'ensimage aux propriétés mécaniques de rupture ou dynamiques (viscoélastiques). Connaissant les modèles d'adhésion qui peuvent se produire à l'interface, nous allons sélectionner les approches les plus adéquates pour étudier la surface des fibres de verre ensimées.

Nous définirons, dans une deuxième partie, les produits étudiés : le tissu de verre décomposé en fil de trame et en fil de chaîne avec leurs différents ensimages et les matrices résine phénolique et latex. Nous donnerons les analyses physico-chimiques de ces dernières. Nous présenterons également les techniques expérimentales utilisées pour cette étude.

Les deux dernières parties portent sur l'étude du tissu séparée en fil de trame et du fil de chaîne. Le travail s'effectue sur un échantillon de fibres ou mèches composés de plusieurs centaines de filaments présélectionnés pour leurs qualités de résistance mécanique. Le fil de trame est étudié revêtu de différents types d'ensimages : eau, agents couplants, ensimages complets. Le fil de chaîne est analysé avec deux types d'ensimage : "amidon" et "textilo-plastique".

Une étude topographique par microscopie à force atomique sera entreprise sur les filaments de trame et de chaîne afin de regarder l'influence de l'ensimage sur l'état de surface des filaments. La détermination de la rugosité de ces filaments nous

permettra également d'apprécier l'adhésion physique ou ancrage mécanique qui peut se réaliser entre la surface du filament et la résine.

Pour mettre en œuvre un composite, il est indispensable que la matrice puisse mouiller les filaments, en l'occurrence le tissu de verre. Afin d'évaluer la capacité de la matrice à bien enduire le renfort, nous réaliserons des mesures d'angles de contact sur filament. Cette étude de mouillage nous permettra d'évaluer l'adhésion thermodynamique. Nous simulerons ensuite l'imprégnation du renfort par la matrice par une étude de l'ascension capillaire de liquides modèles dans les mèches.

Afin de déceler l'existence d'une adhésion chimique, nous modéliserons les deux constituants de l'interface agent couplant/résine phénolique pour savoir si des liaisons fortes s'établissent entre eux.

Nous réaliserons des essais de résistance en traction sur mèches ensimées et sur mèches enduites de résine phénolique ou de latex. Sur les mèches enduites, nous évaluerons les effets sur la résistance en traction de la distribution de la matrice dans le renfort fibre.

Nous étudierons enfin l'influence du tissage sur les fibres de chaîne (mouillage, tractions sur mèches enduites ou non) ainsi que l'influence de l'ensimage sur la résistance des fils tissés.

Cette étude nous permettra de définir des critères de qualité de fibre optimale pour les applications envisagées.



*PREMIERE PARTIE*

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I. Introduction

Nous sommes dans le cadre de matériaux composites où des fibres de verre sont mises en contact avec une résine phénolique ou du latex. Le but est d'obtenir un matériau final qui a une bonne résistance à la traction. Il faut donc que se développent des phénomènes d'adhésion entre les fibres de verre et les matrices.

Mais les mécanismes régissant l'adhésion entre deux matériaux sont très complexes et dépendent avant tout de la nature des deux surfaces en contact. Nous allons dans un premier temps énumérer les mécanismes et modèles d'adhésion qui peuvent s'établir entre deux surfaces mises en contact.

Nous effectuerons auparavant un rappel théorique des forces interatomiques et intermoléculaires qui peuvent être mises en jeu entre nos deux surfaces.

Une fois les modèles d'adhésion établis, nous présenterons le renfort étudié : la fibre de verre et plus particulièrement sa surface puisque c'est là que vont se développer les phénomènes que nous avons précédemment cités. Sur cette surface est déposé un ensimage dont nous allons définir le rôle. Nous évoquerons également les différents travaux qui ont été principalement effectués sur l'un des éléments de cet ensimage : l'agent couplant. Nous nous intéresserons finalement aux effets mécaniques de l'ensimage sur le matériau composite.

Afin de pouvoir estimer les mécanismes d'adhésion pouvant entrer en jeu dans le matériau composite étudié, nous étudierons les modes de caractérisation des surfaces mises en présence.

## I.1. Forces interatomiques et intermoléculaires

Les forces moléculaires [1] peuvent être classées en deux grandes familles de liaisons suivant la valeur de l'énergie mise en jeu :

- \* primaires (ionique, covalente, métallique...) de 60 à 1100 kJ/mol,
- \* secondaires (hydrogène, Van der Waals...) de 0,1 à 40 kJ/mol.

Les deux types de liaisons sont présentes dans la "masse" du matériau. Si nous regardons maintenant ce qui se passe à la surface du matériau, en l'absence de réaction chimique, ce sont les interactions de Van der Waals et les liaisons hydrogènes et acide-base qui peuvent s'y échanger avec la surface d'un autre matériau. Examinons de plus près les deux types de forces de nature électrostatique : Van der Waals et hydrogène qui assurent la cohésion entre les molécules.

### I.1.1. FORCES DE VAN DER WAALS

Ces liaisons intermoléculaires sont aussi appelées liaisons physiques. Elles se distinguent des liaisons covalentes par leur plus faible énergie et leur caractère réversible. Les forces de Van der Waals varient en  $r^{-7}$  ( $r$  = distance intermoléculaire). Les interactions de Van der Waals regroupent trois types de forces : forces d'orientation, d'induction et de dispersion [2].

#### I.1.1.1. Interaction dipôle-dipôle (forces d'orientation de Keesom)

Ce sont des interactions qui s'établissent entre deux molécules polaires qui sont proches l'une de l'autre, leurs dipôles interagissent et une force s'exerce entre eux.

Les interactions qui s'établissent dans ces conditions sont analogues à celles observées entre deux aimants, et l'énergie de ces liaisons est donnée par la relation :

$$U_{d-d} = - \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3kT} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \quad (1)$$

avec :

- \*  $\mu_i$  : moment dipolaire de la molécule  $i$ ,
- \*  $\epsilon_0$  : permittivité du vide,
- \*  $k$  : constante de Boltzmann,
- \*  $T$  : température en Kelvin,
- \*  $r$  : distance entre les deux dipôles.

Lorsque la température augmente, les interactions dipôle-dipôle deviennent négligeables par rapport aux autres forces de Van der Waals.

#### I.1.1.2. Interaction dipôle-dipôle induit (force d'induction de Debye)

La présence d'une molécule polaire au voisinage d'une autre molécule, sans moment dipolaire, a pour effet de polariser cette dernière en un dipôle induit.

L'énergie d'interaction dipôle-dipôle induit entre deux molécules s'écrit :

$$U_{d-di} = - \frac{\alpha_1 \cdot \mu_2^2 + \alpha_2 \cdot \mu_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \quad (2)$$

où  $\alpha_i$  : polarisabilité de la molécule  $i$ .

Ces liaisons sont de 5 à 10 fois plus faibles que les précédentes à température ambiante.

Les interactions de Keesom et de Debye mettent en jeu au moins une molécule polaire. Cependant on constate que les interactions de Van der Waals existent même pour des molécules non polaires. Elles sont attribuées aux forces de dispersion ou forces de London.

### I.1.1.3. Interaction dipôle induit–dipôle induit (forces de dispersion de London)

Soient deux molécules non polaires identiques ou non distantes de  $r$ , sans moment permanent. Leurs nuages électroniques fluctuent et ainsi les deux molécules acquièrent un moment dipolaire instantané qui change constamment d'intensité et de direction.

L'énergie créée entre ces deux molécules, est donnée par la relation :

$$U_{di-di} = - \frac{3\alpha_1\alpha_2 I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \quad (3)$$

avec  $I_i$  : potentiel d'ionisation de la molécule  $i$ .

Les liaisons dispersives ont une énergie supérieure aux autres forces de Van der Waals.

### I.1.1.4. Interactions répulsives et totales

L'énergie totale de ces interactions est égale à la somme des trois équations précédentes. Les trois énergies sont négatives, elles génèrent donc des forces attractives entre les molécules qui se rapprochent. Cette énergie peut se mettre sous la forme  $U_A = C_6/r^6$  où  $U_A$  est l'énergie d'attraction.

Du fait de ce rapprochement, les répulsions nucléaires et électroniques interviennent. Ainsi les interactions répulsives augmentent fortement lorsque la distance diminue, elles sont exprimées par la formule simplifiée suivante :

$$U_R = \frac{C_n}{r^n} \quad (4)$$

où  $U_R$  est l'énergie de répulsion,  $n$  est un entier et  $C_n$  un coefficient qui dépend de la nature des molécules.

L'énergie d'interaction totale va s'écrire :

$$U_{Total} = U_R + U_A = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_6}{r^6} \quad (5)$$

A une distance d'équilibre  $r_0$  les forces répulsives et attractives s'annulent. Le modèle le plus souvent utilisé est le potentiel de Lennard–Jones où  $n=12$ .

### 1.1.2. LIAISON HYDROGENE

La liaison hydrogène se forme entre un atome donneur d'électrons et fortement électronégatif (O, N, Cl, F), et un atome d'hydrogène, accepteur d'électrons, lié à un atome ou un groupement très électronégatif ( $-\text{CCl}_3$ ,  $-\text{CN}$ ). On peut dire qu'une liaison hydrogène s'exerce entre une fonction possédant un hydrogène mobile et une fonction possédant un atome à caractère électronégatif.

Cette liaison à faible distance a pour énergie intermoléculaire :

$$U_H = -(H_1^A \cdot H_2^D + H_1^D \cdot H_2^A) \frac{1}{r^6} \quad (6)$$

où :

\*  $H^A$  : constante d'attraction de l'accepteur,

\*  $H^D$  : constante d'attraction du donneur.

Ces liaisons sont orientées et leur énergie est supérieure à celle des interactions de Van der Waals. Elles sont de plus en plus souvent considérées comme faisant partie des interactions acide-base.

### 1.1.3. LIAISON ACIDE-BASE

Entre les liaisons primaires et les liaisons secondaires se situe le domaine des interactions acide-base. Ces interactions se définissent suivant le concept généralisé de Lewis.

Lewis propose de caractériser ces interactions en terme de redistribution des électrons de valence des réactifs. On peut ainsi définir un acide de Lewis comme étant un accepteur d'électrons et une base de Lewis comme étant un donneur d'électrons.

Ces interactions sont difficiles à classifier. Elles englobent à la fois les liaisons hydrogène qui ont une énergie proche des interactions de Van der Waals (10-25 kJ/mol), les liaisons donneur-accepteur au sens de Lewis (jusqu'à 80 kJ/mol) mais aussi les interactions acide-base au sens de Brönstedt (jusqu'à 1000 kJ/mol) pouvant induire une liaison ionique.

#### > Conclusion

Les facteurs importants qui régissent la cohésion entre deux surfaces sont donc le nombre de liaisons susceptibles de se développer ainsi que leurs forces respectives. L'adhésion entre deux surfaces va par conséquent dépendre de ces liaisons : adhésion chimique lorsqu'il y a présence de liaisons covalentes, adhésion thermodynamique quand il y a des liaisons secondaires. Nous allons détailler maintenant plus précisément ces modèles d'adhésion qui peuvent s'établir entre deux matériaux.

## **I.2. Principaux modèles théoriques de l'adhésion**

L'adhésion intervient dans de nombreux domaines et recouvre un éventail de concepts différents. Les mécanismes régissant l'adhésion entre deux matériaux sont très complexes et dépendent avant tout de la nature des deux surfaces en contact. Pour modéliser les mécanismes d'adhésion, des théories ont été développées basées sur des notions de :

- \* mécanique,
- \* chimie,
- \* électronique,
- \* diffusion,
- \* thermodynamique.

Des articles de synthèse, [3] et [4], illustrent l'ensemble de ces théories. Toutes sont plus ou moins applicables dans des conditions données, mais il n'existe pas à l'heure actuelle une théorie globale capable de prévoir l'adhésion entre deux substrats [5].

### **I.2.1. ADHESION MECANIQUE**

C'est la plus ancienne des théories de l'adhésion. L'adhésion se produit grâce à un phénomène d'ancrage de l'adhésif dans les pores et les aspérités du support : l'adhésif peut s'accrocher par de simples effets géométriques. La rugosité et la porosité sont des facteurs favorables à l'adhésion car ils permettent d'accroître la surface de contact entre les deux matériaux.

Toutefois si la mouillabilité du support par l'adhésif est mauvaise, l'ancrage sera plus faible et les parties non mouillées, où l'air est piégé, peuvent constituer des régions d'amorce de rupture.

La théorie de l'adhésion mécanique peut expliquer certains phénomènes d'accrochage mais n'est pas généralisable.

### **I.2.2. ADHESION CHIMIQUE**

L'adhésion chimique résulte de la création de liaisons covalentes à l'interface. Du fait de la forte énergie de ces liaisons on peut espérer une forte cohésion de l'ensemble. Néanmoins, pour que ces liaisons covalentes puissent se créer, il faut qu'il y ait réaction chimique entre les surfaces en contact donc présence à l'interface de fonctions chimiques antagonistes. Ce type d'adhésion a par exemple été privilégié dans le cas des interfaces fibres de verre matrice organique où un tiers corps (agent couplant) crée des liaisons covalentes avec d'une part la matrice et d'autre part les fibres.

### 1.2.3. ADHESION ELECTRONIQUE

Cette théorie est basée sur l'existence de charges de signes opposés de part et d'autre d'une interface solide. La présence de ces charges provient d'un transfert électronique d'une surface à l'autre de deux matériaux de nature différente mis en contact. Le système est souvent assimilé à un condensateur plan. C'est ce phénomène qui explique la présence de charges électriques en surface lors de l'arrachement d'un adhésif.

Mais cet effet électrique serait plutôt la conséquence que la cause d'une force de liaison élevée. De plus, ces effets électrostatiques deviennent négligeables face à d'autres mécanismes d'adhésion lorsque deux matériaux de même nature se retrouvent en contact intime.

### 1.2.4. ADHESION PAR DIFFUSION

Ce modèle s'applique dans le cas d'interfaces polymère-polymère ; l'adhérence résulte de la diffusion mutuelle des chaînes macromoléculaires à travers l'interface.

L'adhésion par interdiffusion repose sur deux critères :

- \* un critère thermodynamique : les matériaux en contact doivent être compatibles,
- \* un critère cinétique : les macromolécules doivent avoir une mobilité suffisante à la température de mise en œuvre.

L'exemple le plus connu de ce type d'adhésion est l'autoadhésion des élastomères.

### 1.2.5. ADHESION THERMODYNAMIQUE OU MOUILLAGE

Cette théorie explique qu'à partir du moment où un contact intermoléculaire suffisamment intime existe à l'interface entre deux matériaux, ceux-ci vont adhérer l'un avec l'autre grâce aux forces entrant en jeu entre les atomes des deux surfaces. Parmi ces forces, les plus communes sont celles de Van der Waals donc issues de liaisons secondaires (voir §0.).

Ceci implique dans le cas d'un matériau composite que le renfort soit bien mouillé par la matrice. Quelle que soit la nature des liaisons finales, une condition nécessaire mais non suffisante pour une bonne adhésion est un bon mouillage qui assure un contact intime. Les mécanismes responsables de l'adhésion entre deux polymères peuvent s'expliquer en partie par cette théorie en tenant compte, suivant les cas étudiés, des autres contributions : la diffusion, l'ancrage mécanique et l'adhésion chimique.

#### > Conclusion

Au delà de ces théories, on considère généralement que lorsque deux matériaux sont en contact, on a formation d'une zone dans laquelle les propriétés mécaniques et physico-chimiques sont différentes de celles des deux matériaux en contact. Cette zone

est appelée interphase. D'après cette théorie, la rupture d'un assemblage se produit rarement à l'interface mais plutôt à l'interphase dans une zone appelée "couche de faible cohésion". Pour améliorer l'adhésion, il faut d'après cette théorie éliminer cette couche de faible cohésion ou améliorer ses propriétés mécaniques.

L'étude des mécanismes d'adhésion nécessite la caractérisation des surfaces mises en jeu, nous allons maintenant présenter celle de la fibre de verre ainsi que l'interface fibre/matrice.



### I.3. Surface du verre et interface fibre/matrice

Les fibres de verre représentent le renfort le plus employé dans le domaine des matériaux composites techniques en raison de leur excellent rapport performances mécaniques/prix.

#### I.3.1. LA SURFACE DU VERRE

Les propriétés du verre dépendent de sa composition et de sa vitesse de refroidissement à partir de sa fusion [6]. Le verre est principalement constitué de silice disposée selon un arrangement tétraédrique. Le principal type de verre fabriqué (95% de la production) est le verre E dont la composition massique est indiquée ci-dessous [6] :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
% en poids	53-54	14-15,5	18-20	6,5-9	2-4	<1	

tableau 1. Composition massique du verre E.

Il se compose d'une succession de mailles de SiO<sub>2</sub> mais dans la plupart des verres de silice, cette succession ou réseau est modifié par l'introduction d'autres oxydes comme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui s'incorporent dans ce réseau.

L'oxyde d'aluminium est un stabilisant qui confère une grande résistance mécanique, tandis que l'oxyde de bore est un fondant qui permet d'abaisser la température d'élaboration du verre et apporte également de bonnes propriétés diélectriques.

D'autres fondants sont ajoutés comme CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O et MgO. Ce dernier donne au verre une bonne tenue en température.

Les filaments de verre nus, issus de la filière ne sont pas utilisables directement pour les applications ultérieures du fait de :

- \* l'absence de cohésion entre les filaments, s'opposant à la constitution du fil,
- \* la sensibilité du verre à l'abrasion (risques de cassure par frottement),
- \* la sensibilité à l'eau,
- \* la création de charges électrostatiques par frottement.

Certains de ces défauts sont dus à la différence de constitution entre le "cœur" et la surface du verre. Le verre étant constitué de différents ions créant ou modifiant ces réseaux, l'équilibre des interactions en surface peut se faire de deux manières [6] :

- \* par migration en surface d'une quantité plus importante que dans la masse d'ions tels que Ca<sup>2+</sup>,
- \* par adsorption d'eau, de gaz carbonique et de toutes les substances actives de l'atmosphère dès la mise en œuvre.

La sensibilité à l'eau de la surface du verre est très grande. Les molécules d'eau présentes sont liées plus ou moins fortement à la surface (adsorption physique, liaison

hydrogène, hydrolyse du réseau surfacique avec formation de groupements silanols...). Ce dépôt d'eau sur la surface de la fibre provoque une dégradation du verre entraînant une chute de ses propriétés mécaniques [6] et [7]. Pour protéger la fibre contre cette corrosion, il faut empêcher ce dépôt d'eau. Un traitement superficiel est donc nécessaire et ceci constitue l'une des fonctions de l'ensimage.

### **I.3.2. NOTION D'ENSIMAGE**

L'eau peut se déposer sur la fibre dès sa fabrication ; on est donc amené à appliquer l'ensimage sur la surface des filaments de verre dès la sortie de la filière.

#### **I.3.2.1. But de l'ensimage**

De façon à remédier aux défauts précédemment mentionnés mais aussi afin de donner au fil certaines propriétés nécessaires pour son utilisation ultérieure, la surface des filaments de verre est traitée par un ensimage dont les principales fonctions sont de :

- \* créer la cohésion entre les filaments,
- \* assurer la protection contre l'abrasion,
- \* augmenter la rigidité des filaments,
- \* préparer la liaison verre/résine (éviter entre autre la dégradation par l'eau),
- \* faciliter l'imprégnation par la résine lors de la mise en œuvre,
- \* éliminer des charges électrostatiques.

#### **I.3.2.2. Formulation de l'ensimage [6]**

L'ensimage est un ensemble complexe. Il est constitué essentiellement des éléments suivants :

- \* un liant (3 à 10%) qui apporte à la fibre intégrité, protection et qui permettra l'imprégnation par une matrice. Il est principalement composé de polyacétate de vinyle, de résines époxy ou polyester, d'amidon,
- \* de lubrifiants (0,05 à 1%) qui ont un rôle de protection contre l'abrasion lors des manipulations de la fibre. Leurs composants principaux sont des tensioactifs d'ammonium et des amines,
- \* un agent antistatique (0 à 0,3%) qui a pour rôle l'élimination des charges électrostatiques. Il s'agit d'un sulfonate d'alkylaryls ou d'un sel d'ammonium quaternaire,
- \* un agent de pontage ou agent couplant (0,2 à 0,7%) qui permettra la création de liaisons avec d'une part la matrice et d'autre part la fibre, c'est généralement un organosilane.

Ces éléments sont en émulsion dans un bain d'eau acidifié (pH=3-5). Ce milieu est utilisé comme liquide vecteur car l'utilisation de solvants organiques se révèle impossible, le dépôt d'ensimage s'effectuant près du verre en fusion à 1300°C.

### I.3.2.3. Complexité de la composition de l'ensimage

L'ensimage qui fait intervenir un ensemble d'éléments se révèle complexe à étudier [8], [9], [10] et [11]. En effet, ces composants sont susceptibles de réagir entre eux ou avec la matrice. V. Lacrampe [12] a montré par une étude modèle que le liant pouvait réagir avec l'agent couplant. Ce dernier peut également modifier les propriétés de la matrice. De la même manière, les éléments présents dans l'ensimage en tant que "protecteurs" de la fibre ou "aides" à la mise en œuvre peuvent modifier la zone interfaciale dans le même sens que l'agent couplant ou dans le sens inverse [11]. En effet, il existe une contradiction entre les rôles du lubrifiant plutôt destiné à la mise en œuvre et ceux de l'agent de pontage assurant la "tenue" du composite. De plus, le rôle du liant qui est souvent un système polymère reste obscur, car il a la fonction d'agent collant mais sert aussi d'agent modifiant susceptible de donner au matériau certaines propriétés particulières (tenue au choc, à la fatigue).

### I.3.2.4. Importance "pratique" de l'ensimage dans le composite

Outre sa principale fonction de protection du verre, l'ensimage joue un grand rôle dans un matériau composite. C'est lui qui "reçoit" le premier la matrice encore à l'état liquide et, afin de former un bon composite, il doit pouvoir être totalement mouillé par elle. Il participe en outre à la formation de l'interphase qui doit "distribuer" les contraintes mécaniques sur l'ensemble du composite.

#### ➤ Mouillage ou adhésion thermodynamique

L'ensimage doit permettre un bon mouillage de la fibre par la matrice. C'est une condition nécessaire mais non suffisante pour obtenir un bon composite [13]. En effet, un mauvais mouillage provoque des vides à l'interface qui se révèlent être des amorces de rupture lors de sollicitations mécaniques. Un bon mouillage est d'autant plus essentiel qu'il conditionne le premier contact entre la matrice et la fibre. L'adhésion obtenue s'opère au travers de liaisons secondaires. Cependant ces liaisons de faible énergie ne sont pas toujours suffisantes pour faire un bon composite, il existe d'autres phénomènes qui se développent à l'interface ensimage/matrice.

#### ➤ Adhérence mécanique

De nombreuses études [7], [14] et [15] ont montré que les fibres ensimées enduites d'une matrice acceptent des contraintes mécaniques nettement supérieures à celles tolérées par les fibres non ensimées.

Le tableau 2 illustre cet effet dans le cas de composites bille de verre/matrice polyester.

Traitement de surface sur le verre (agent couplant)	%volumique des billes de verre	Contrainte de rupture en traction des composites (MPa)
Sans traitement	0,21	40,6
Méthacroyloxypropylsilane	0,22	54,9
Méthacroyloxypropylsilane + amine	0,22	58,5
Vinyltriéthoxysilane	0,22	40,5
Vinyltriéthoxysilane + amine	0,22	50,9

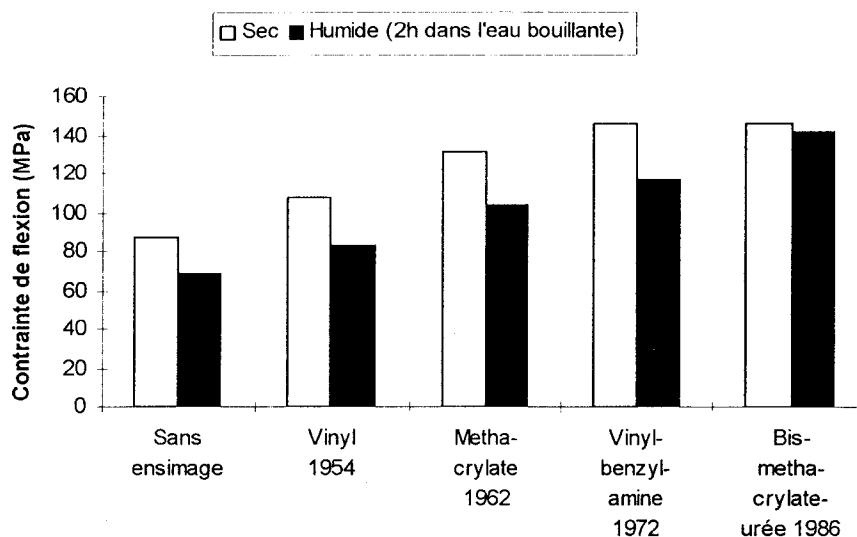
**tableau 2.** *Effet du traitement de surface sur la contrainte en traction d'un composite bille de verre/matrice polyester [1].*

L'ensimage, s'il contribue donc bien à une amélioration de l'interface fibre/matrice, participe aussi à la création d'une zone interfaciale fibre/résine, zone qui permet d'améliorer les performances mécaniques par le transfert de charges possible de fibre à fibre. Ce dernier est une condition pour avoir un bon composite [16]. Cette condition est nécessaire mais non suffisante, car s'il est vrai que des liaisons fortes entre la fibre et la matrice donnent des composites de grande résistance en traction, elles rendent le matériau fragile et sensible au choc, alors que des liaisons faibles ou une interphase "souple" vont permettre une plus grande absorption d'énergie à l'interface [17] et [18].

#### ➤ Rôle protecteur contre le vieillissement (résistance à l'humidité)

L'interface entre la fibre et la matrice est considérée comme la région la plus sensible à l'humidité. En effet, les composites fibres de verre non ensimées/matrice résine organique sont très sensibles à l'action de l'eau [1]. A la fin des années 40, l'utilisation des agents couplants sur les fibres de verre va permettre d'améliorer nettement cette résistance à l'eau. H. Ishida et J.L. Koenig [19] ont étudié par infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) l'influence de l'eau sur les couches de différents agents couplants déposés sur la fibre de verre. S.P. Wesson & co [20] ont montré par des techniques d'E.T.A. (electrolytic thermodesorption analysis of water) la capacité de la fibre de verre à absorber beaucoup moins d'humidité en présence d'agent couplant.

La figure 1 montre l'effet de la nature chimique de l'agent couplant sur la résistance à l'humidité de polyester insaturé.



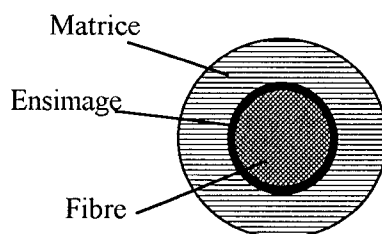
**figure 1.** Evolution du rôle protecteur des silanes depuis leur utilisation dans des composites avec une résine polyester insaturé [9].

Les différentes qualités d'un ensimage : mouillage, adhérence mécanique, résistance à l'humidité ont particulièrement été étudiées en s'appuyant sur l'un des composants de l'ensimage : l'agent couplant.

Ce composant a fait l'objet de nombreux travaux tant au niveau de sa mise en œuvre qu'à travers l'étude de l'interface fibre/agent couplant et de l'interface agent couplant/matrice. Il joue un rôle considérable dans la qualité de l'adhésion.

### 1.3.3. NOTION D'INTERPHASE

L'interface, tout d'abord, représente uniquement la surface de contact entre deux matériaux. Dans le domaine des matrices renforcées par des fibres de verre, ces dernières sont traitées par le dépôt d'un produit d'ensimage, comme nous l'avons vu, dont l'un des rôles est d'assurer l'adhérence de la résine sur la fibre. Ce "contact" peut donc être schématisé par deux interfaces : l'une fibre-ensimage, l'autre ensimage-matrice.



**figure 2.** Schématisation de la liaison fibre-matrice.

La structure de la matière proche de la fibre est fortement influencée par la nature et le nombre de liaisons chimiques et physiques au niveau de l'interface fibre/ensimage et ensimage/matrice. Il peut dès lors se constituer une véritable zone dite interphase dont les propriétés sont différentes de celles de la matrice.

C'est une zone tridimensionnelle existant entre la fibre et la matrice. Elle englobe la zone de contact entre fibre et matrice (interface), mais également une région d'épaisseur finie s'étendant de part et d'autre à la fois au sein de la fibre et au sein de la matrice. Cette zone de transition incorpore les effets d'adsorption, les interactions chimiques, mais aussi des défauts tels que les mouillages imparfaits, les vides et autres anomalies.

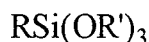
Cette interphase joue un grand rôle dans le matériau composite car elle permet le transfert de charges de fibre à fibre. En effet, il apparaît qu'une interphase de haut module en cisaillement et en traction améliore le transfert des contraintes aux interfaces et augmente donc la résistance au cisaillement et en traction du composite. Pour des composites fibre de verre/résine, il faut donc sélectionner des agents de pontage qui créent le maximum de liaisons avec les résines thermodurcissables.

Si le but recherché est une bonne résistance aux chocs, une interphase plus flexible sera élaborée [18]. Le principal rôle de cette interphase est "d'absorber" les contraintes imposées au composite.

### I.3.4. L'AGENT COUPLANT [7], [21] ET [22]

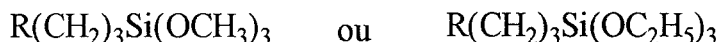
#### I.3.4.1. Les réactions

L'agent couplant le plus couramment utilisé pour les fibres de verre est un organosilane et il est caractérisé par une formule du type :



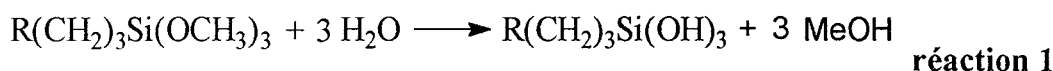
Le groupement R est choisi pour pouvoir réagir avec la matrice. La fonction OR' s'hydrolyse pour former un groupe silanol permettant l'accrochage au verre.

En général, les silanes utilisés en tant qu'agent couplant ont pour formule :

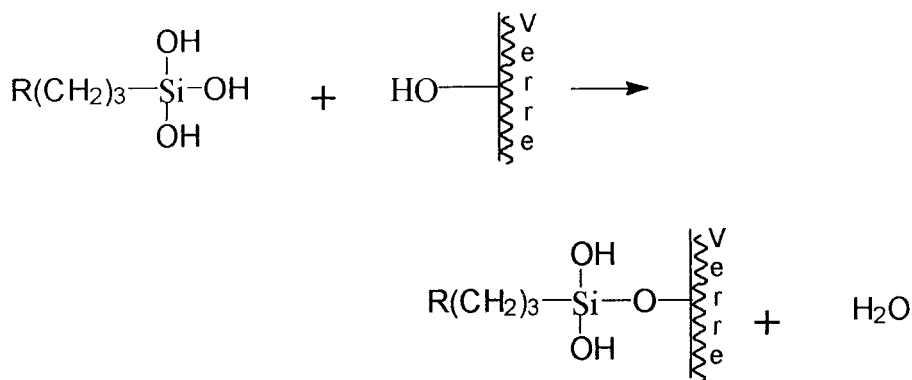


Les réactions mises en jeu comportent deux phases successives :

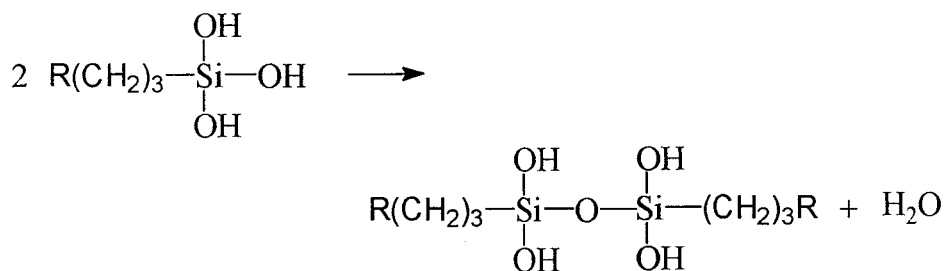
\* une hydrolyse du silane qui s'effectue suivant la réaction type :



\* une réaction de condensation sur le verre ou entre deux silanes hydrolysés respectivement réaction 2 et 3 :



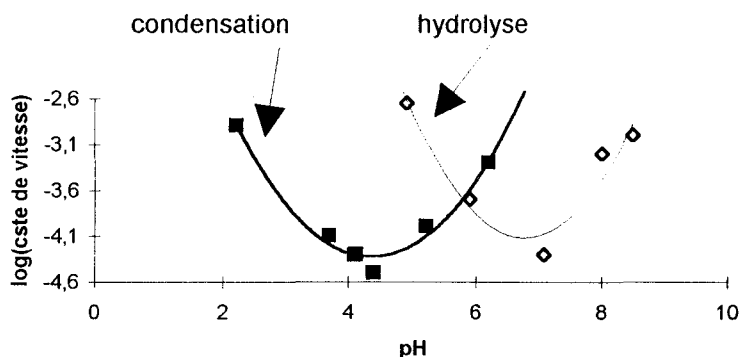
réaction 2



réaction 3

Les autres fonctions silanol du produit de la réaction 3 peuvent aussi réagir entre elles, ce qui conduira à un polymère réticulé complètement insoluble, dur et cassant.

De nombreux auteurs ont étudié les paramètres influençant la réaction d'hydrolyse par rapport à la réaction de condensation. A. Guillet [23] a montré que les mécanismes d'hydrolyse et de condensation des silanes sont très fortement influencés par le pH, la concentration, la réactivité superficielle de la fibre et la température. S. Savard & co [24] ont également étudié l'influence du pH sur les mécanismes d'hydrolyse et de condensation des silanes. La figure 3 nous montre l'évolution des constantes de vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH. Plus récemment, F.D. Osterholtz & E.R. Pohl [25] font un bilan de tous les paramètres (pH, concentration, nature chimique du silane, température...) influençant ces réactions et ils confirment les études précédentes.



**figure 3.** *Hydrolyse et condensation des silanes* [23].

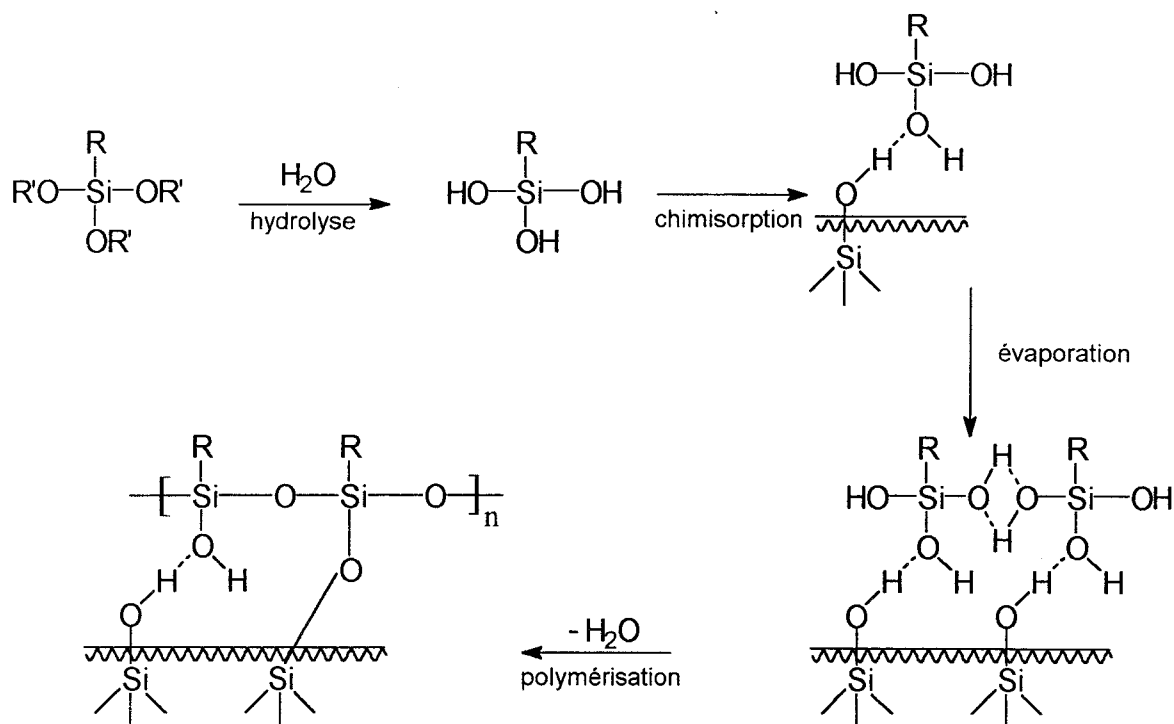
Au vu des courbes de la figure 3, l'hydrolyse des silanes est optimale à  $\text{pH} < 5$  ou à  $\text{pH} > 9$ . Pour éviter la formation d'oligomères ou de polymères insolubles, il faut se placer préférentiellement dans un bain à  $\text{pH}$  3–5 où la constante de vitesse de condensation est minimale. La condensation complète sera quant à elle assurée dans un deuxième temps à un  $\text{pH}$  neutre ou basique et à une température élevée.

Comment procède-t-on alors pour déposer l'agent couplant sur la fibre de verre ?

L'organosilane est généralement dissous dans un bain d'eau acidifié à  $\text{pH}$  3–5. Cette zone de  $\text{pH}$  va permettre l'hydrolyse des silanes en silanols tout en limitant les réactions de condensation des silanols entre eux (réaction 3) ce qui assure au bain une certaine durée de vie. La fibre de verre passe en continu dans ce bain. Les molécules de silanol sont physisorbées ou chimisorbées sur la surface du verre. A la sortie du bain, la fibre de verre est enroulée sous forme de "gâteau" et mise en étuve à 110–120°C pendant plusieurs heures. C'est dans ce milieu neutre qu'ont lieu les réactions de condensation entre les silanols de la surface du verre et ceux de l'agent couplant.

Le mécanisme idéal qui devrait se produire est le suivant :





réaction 4

### I.3.4.2. L'agent couplant et le verre

La liaison silane/verre obtenue serait soit de type hydrogène soit covalente. Ce mécanisme idéal où il y a création de couche monomoléculaire ne se retrouve pas dans la réalité comme l'ont montré H. Ishida et J.L. Koenig [26] par des techniques de FTIR. Ces derniers ont également étudié la condensation du silane sur la surface du verre [27], ils ont mis en évidence la disparition des groupements -SiOH au profit de groupements Si-O-Si.

B. Chabert & co [28] ont montré par ailleurs qu'il n'y avait pas qu'une seule couche monomoléculaire de silane. Il y aurait un gradient de structure, de plus en plus liée au verre lorsque l'on s'approche de la surface de la fibre. Le gradient se décomposerait de la manière suivante : une couche chimiquement "accrochée" en surface, une dizaine de couches chimisorbées et enfin des couches physisorbées dont le nombre varie suivant la concentration en silane du bain.

D. Wang & co [29] et [30] ont quant à eux étudié l'interaction entre un silane et une fibre de verre par time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF SIMS) et spectroscopie de rayon X (XPS). Ils se sont intéressés aux couches de polysiloxane physisorbées et y ont détecté un gradient dans la polymérisation des silanes.

A.T. Di Benedetto et D.A. Scola [31] ont également confirmé par ISS (ion scattering spectroscopy) et SIMS (secondary ion mass spectroscopy) que le silane n'a pas la même structure près de la fibre de verre que près de la matrice (composite fibre de verre/matrice époxy).

Toujours dans le but de comprendre les mécanismes d'interactions verre-silane, C.G. Pantano & co [32] ont cherché à évaluer l'importance de la composition de la

surface du verre. Ils se sont intéressés à l'influence du taux de  $B_2O_3$  dans le verre sur l'adsorption d'eau et de silane en milieu acide et basique. Le  $B_2O_3$  n'influerait pas sur la quantité de silane adsorbé par contre l'adsorption d'eau augmente avec la quantité de  $B_2O_3$ .

#### I.3.4.3. L'agent couplant dans la liaison fibre/matrice

La liaison agent couplant/matrice se ferait quant à elle par l'intermédiaire de liaisons covalentes. La partie organique (R) de l'agent de pontage est l'élément qui permet la formation de cette chaîne de liaisons primaires et elle est choisie en fonction de la matrice. Un tel mécanisme réactionnel engendre, en théorie, la liaison interfaciale la plus forte. Cette théorie n'est malheureusement pas toujours en accord avec les faits : elle n'explique pas pourquoi certains silanes améliorent l'adhésion fibre/matrice alors que leurs groupes fonctionnels sont incapables de réagir avec la matrice (en particulier avec les thermoplastiques).

Un autre mécanisme a donc été proposé par T.E. Gentle & co [33]. Il met en jeu des interpénétrations de l'agent couplant dans la matrice, mises en évidence par SNMS (sputtered neutral mass spectrometry). La formation de ce réseau interpénétré serait maximale quand les paramètres de solubilité de l'agent couplant et de la matrice sont égaux.

H. Ishida et J.L. Koenig [34] partant du fait que la résistance mécanique d'un composite varie en fonction de la nature de l'agent couplant déposé sur des fibres de verre ont étudié l'interface agent couplant/matrice de ces composites. Ils ont remarqué que les agents couplants participent à la réticulation de la matrice de type polyester insaturé. Il y a dans ce cas création d'une interphase dans laquelle le silane polymérise ou non selon sa nature.

N. Ikuta & co [35] ont aussi mis en évidence (par FTIR) l'influence de l'agent couplant sur la réticulation de la résine. Ils remarquent que ce processus de réticulation intervient bien au delà de l'interface avec le silane. Des molécules physisorbées d'agent couplant se mélangeraient à la résine et participeraient à la réticulation de la matrice en dehors de la zone interfaciale.

H.L. Price et J. Ku [36] qui ont étudié l'influence de l'agent couplant sur la réticulation d'une résine phénolique (microsphères de verre revêtues d'agent couplant) retrouvent également ce phénomène. La réaction est suivie ici par analyse enthalpique différentielle. La température de réticulation ne change pas en présence d'agent couplant mais l'enthalpie de la réaction varie en fonction de la nature de l'agent couplant.

#### I.3.4.4. Conclusion

En résumé [37], pour appliquer des agents couplants, une hydrolyse maximale et une condensation minimale sont nécessaires. La cinétique de l'hydrolyse et de la condensation dépendent du pH, de la concentration du silane, de "l'âge" du bain. Une fois sur le substrat, l'interface entre la fibre et l'agent couplant est formée de liaisons de type covalente et hydrogène disposées avec un gradient suivant l'épaisseur. Pour l'interface entre l'agent couplant et la matrice, en revanche, il peut y avoir formation de

liaisons covalentes, existence de réactions acide-base [20] et [38], de co-polymérisation ou création de réseaux interpénétrés.

Y. Eckstein [17] a effectué une étude originale sur le rôle des silanes dans l'adhésion en utilisant l'analyse thermique mécanique dynamique (D.M.T.A.). Elle s'est intéressée à l'interface agent couplant/matrice. Deux agents couplants dont elle a fait varier la concentration ont été employés, l'un réactif :  $\gamma$ -méthacryloxypropyl triméthoxysilane ( $\gamma$ -MPS) et l'autre non réactif : méthyltriméthoxysilane (MS) par rapport à une matrice polyester insaturé. Elle en a tiré les conclusions suivantes :

- \* l'agent couplant réactif ( $\gamma$ -MPS) réagit avec la résine en formant des liaisons covalentes et par interpénétration. En fonction de la concentration en silane, il y aura formation d'une interphase souple (présentant une transition vitreuse inférieure à celle du polymère) ou rigide (ayant une transition vitreuse supérieure à celle de la matrice),
- \* l'agent couplant non réactif (MS) forme toujours une interphase rigide comme le  $\gamma$ -MPS en forte concentration,
- \* le module de perte  $E''$  (caractérise l'énergie dissipée par frottement interne) et la nature de l'interphase (souple ou rigide) sont les indicateurs d'un bon transfert de charge. Une corrélation a pu être établie entre ces indicateurs et la contrainte interfaciale renfort/matrice.

Y. Eckstein en conclut que l'existence de liaison covalente entre la fibre et la matrice n'est pas une condition suffisante pour obtenir le meilleur assemblage. Une bonne interface résulte de la synergie entre les formations d'une interphase souple et de liaisons covalentes entre la matrice et la fibre par l'intermédiaire de l'agent couplant.

### **1.3.5. INFLUENCE DE L'INTERFACE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DES COMPOSITES**

La surface "externe" d'un matériau est directement accessible et peut être analysée telle quelle. Par contre, l'analyse d'une interface donc d'une surface "non visible" ne peut être réalisée directement. Dans un composite, au delà de l'approche chimique faite précédemment, une caractérisation mécanique peut éclairer sur le comportement de ce matériau. Pour cela, l'étude de l'influence de l'interface sur le comportement mécanique des composites s'effectue de manière micromécanique en mesurant la résistance interfaciale d'un composite modèle ou de manière macroscopique sur un composite réel (fractographie, mesure viscoélastique, traction hors-axes, mécanique de la rupture...). La bibliographie abonde en articles traitant de l'influence d'agents couplants sur les propriétés mécaniques d'un matériau composite. Elle est beaucoup moins prolifique en ce qui concerne des articles sur des ensimages industriels, confidentialité et complexité de la composition de l'ensimage obligent. De plus, les relations entre l'approche microscopique et macroscopique restent plus qualitatives que quantitatives à ce jour.

### I.3.5.1. Analyse micromécanique

#### > Description

Ce sont en fait des essais que l'on peut qualifier de modèles, puisqu'ils s'effectuent sur des monofilaments. Ces composites modèles permettent d'avoir accès à l'adhésion fibre/matrice en mesurant la résistance interfaciale. Il existe principalement quatre méthodes [5] de mesure consistant en un test de fracture au niveau de l'interface :

- \* compression sur haltères,
- \* pull-out et microgoutte,
- \* fragmentation,
- \* microindentation.

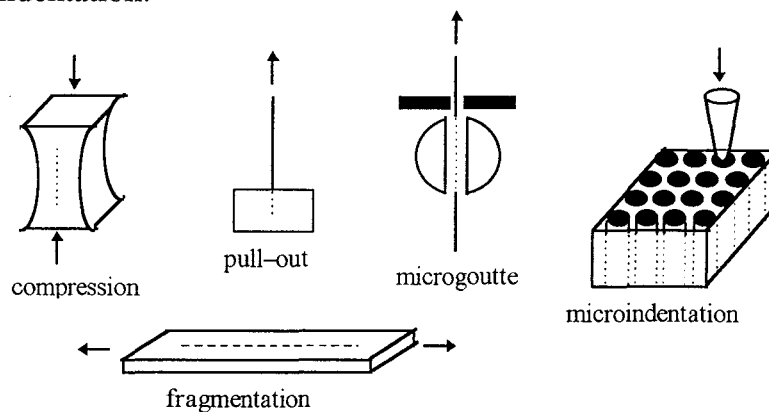


figure 4. Tests micromécaniques.

Pour la méthode de compression, une éprouvette formée d'une fibre noyée dans un parallélépipède de résine est utilisée. Lorsque l'éprouvette est mise sous compression, une rupture interfaciale débute aux extrémités du filament. Elle se propage sur une petite longueur à vitesse constante pour atteindre un point critique à partir duquel la vitesse de propagation augmente brusquement. Les charges de compression aux points critiques sont considérées comme critères d'adhésion. Cette technique est actuellement pratiquement abandonnée en raison notamment des difficultés liées à la fabrication des éprouvettes.

La méthode du pull-out et de la microgoutte consiste à extraire une fibre d'un bloc ou d'une gouttelette de résine. Cette technique permet de tenir compte des phénomènes de frottement consécutifs à la décohésion et de déterminer les énergies de ces deux phases. Son inconvénient majeur réside dans les difficultés expérimentales de fabrication, de manipulation et de mise en charge des échantillons.

Dans le test de fragmentation, l'échantillon composite est une éprouvette constituée d'une fibre unique de la longueur de l'échantillon enrobée d'une gaine de polymère. La gaine est soumise à un allongement. Cet allongement, suffisamment faible pour que la résine n'atteigne pas sa rupture, s'effectue au-dessus de la déformation limite de la fibre, cette dernière subit donc une rupture. Si l'adhésion fibre/matrice est nulle, il y a traction indépendante de la fibre et de la résine. A la rupture de la fibre, les deux morceaux de fibre peuvent glisser à l'intérieur de la matrice dans la suite de l'essai. Au contraire, s'il y a une bonne adhésion, il y a un

transfert de charges et la fibre casse en plusieurs endroits. Donc plus l'adhésion fibre/matrice est forte, plus grand sera le nombre de fragments de fibre après allongement. L'inconvénient est le fastidieux décompte des fragments de la fibre, permettant par leurs longueurs de caractériser l'interface. Ce procédé est de plus limité par les couples fibre–matrice permettant des déformations capables d'engendrer les ruptures recherchées.

Enfin, le test de microindentation nécessite le polissage d'échantillons de composites présentant des fibres perpendiculaires à la surface. Il consiste à appuyer à l'aide d'un indenteur sur l'extrémité d'une fibre jusqu'à décohésion de celle-ci. Les dimensions des fibres de verre (diamètre de l'ordre de 5 à 24  $\mu\text{m}$ ) donnent une idée des difficultés expérimentales (choix et positionnement de l'indenteur).

### ➤ Résultats

En appliquant la méthode de fragmentation à des fibres de verre comportant divers ensimages silanes et enduites d'une résine époxyde, A.T. Di Benedetto [39] note, par rapport à des fibres non ensimées, des augmentations de résistance allant de 9% à 56%.

Par microindentation, E.K. Drown & co [11] observent quant à eux un écart de 35% entre des fibres non ensimées et des fibres à ensimage spécifique époxy.

Ensimage	Résistance interfaciale au cisaillement (MPa)	Ecart type
Ensimage à l'eau	44,6	$\pm 3,0$
Ensimage époxy	60,1	$\pm 3,3$

**tableau 3.** Résultats de microindentation sur fibres de verre ensimées ou non enduites de résine époxyde [11].

Y. Eckstein [17] a effectué une étude sur la qualité de l'adhésion interfaciale de fibres de verre non ensimées et ensimées d'agents couplants dont elle a fait varier la nature (réactif ou non par rapport à la matrice) et la concentration.

Ses résultats sont reportés dans le tableau 4. La meilleure résistance interfaciale est obtenue avec l'agent couplant réactif et la résine polyester ( $\gamma$ -MPS) à faible concentration. C'est à cette concentration qu'il y a formation d'une interphase souple permettant un bon transfert de charges. Aux concentrations supérieures, l'interphase est rigide ; c'est pourquoi la résistance interfaciale chute.

Ensimage	Résistance interfaciale au cisaillement (MPa)
$\gamma$ -méthacryloxypropyl triméthoxysilane( $\gamma$ -MPS) 0,2%	38,6
$\gamma$ -MPS 1,0 %	26,2
$\gamma$ -MPS 2,5 %	22,1
ensimage à l'eau	21,4
méthyltriméthoxysilane 0,2%	18,6

**tableau 4.** Influence de la nature et de la concentration d'ensimage sur la résistance interfaciale de composites fibre de verre/polyester [17].

P.S Chua & co [40] ont réalisé des tests de pull-out sur des composites fibre de verre/matrice polyester. Ils ont effectué ces essais sur une fibre de verre revêtue d'un ensimage industriel ainsi que sur quatre fibres de verre ayant reçu ce même ensimage et subi en plus différents traitements :

- \* extraction au tétrahydrofurane (THF),
- \* pyrolyse,
- \* pyrolyse et dépôt d'un agent couplant
- \* pyrolyse, dépôt d'un agent couplant et extraction au THF.

Ils ont remarqué que la contrainte de décohésion ( $\tau_d$ ) de la fibre avec l'ensimage industriel est plus faible que celle de la fibre sans ensimage (fibre ensimée ayant subi une pyrolyse). Ils expliquent ce phénomène par la présence de produits auxiliaires contenus dans l'ensimage. La contrainte de frottement ( $\tau_f$ ) est équivalente pour ces deux fibres.

Nous pouvons remarquer que la contrainte de décohésion des fibres revêtues d'ensimage ou d'agent couplant après extraction au THF est la même. Le THF enlèverait les couches physisorbées. De plus, les auteurs de ces travaux notent que pour les fibres ensimées l'interphase apparaît "souple" comme la matrice, alors qu'avec l'agent couplant elle est cassante.

Traitement de surface	$\tau_d$ (en MPa)	$\tau_f$ (en MPa)
ensimage industriel	42	19
ensimage + THF	58	18
pyrolyse	61	18
pyrolyse + agent couplant	50	13,5
agent couplant + THF	55	21

**tableau 5.** *Test de pull-out sur des composites fibre de verre/polyester [40].*

Ainsi donc contrairement aux études précédentes, il n'y aurait pas amélioration de la résistance interfaciale lorsque les fibres sont revêtues d'un ensimage commercial ou d'un agent couplant. Nous pouvons penser que le test de pull-out n'est peut-être pas adapté pour observer l'influence de l'ensimage sur l'adhésion fibre/matrice.

La faible force de friction de l'agent couplant est expliquée par le fait que les couches chimisorbées de silane accrochées à la fibre glissent sur les couches physisorbées de silane qui se retrouvent dans la matrice (voir page 22). Cette force de friction augmente une fois la fibre lavée avec le THF, les couches physisorbées sont probablement éliminées par le solvant.

Les tests sur monofilaments présentent l'inconvénient majeur d'être fortement sensibles aux conditions expérimentales mais surtout d'être appliqués à des composites modèles éloignés de la réalité. En effet, la fibre se trouve dans un état de contrainte pas toujours en rapport avec celui régnant in situ dans un composite réel. Cet inconvénient majeur est évité dans le cas de la microindentation. Bien que ces essais micromécaniques peuvent apporter nombre de résultats intéressants, ils ne seront pas retenus dans notre étude. En effet, d'une part, les ensimages sont trop variés pour permettre une étude micromécanique sur chacun d'eux, et d'autre part, les matrices utilisées dans le cadre de nos travaux ne permettent pas ce genre d'essais : la résine phénolique employée est en fait une résine d'imprégnation et il ne nous est pas possible de former un échantillon massique sans bulles ; quant au latex, c'est un élastomère présentant un trop grand module élastique.

### I.3.5.2. Analyse macroscopique

Les tests s'effectuent ici sur des éprouvettes plus proches de la réalité. Comme en analyse micromécanique, il existe différentes méthodes pour caractériser l'influence de l'interface sur le comportement mécanique d'un composite :

- \* fractographie,
- \* analyse thermique mécanique dynamique,
- \* traction hors-axe, flexion trois points,

\* analyse mécanique de rupture.

Des tests classiques de mécanique de rupture (traction, flexion, choc) sont réalisés et le faciès de rupture est ensuite regardé par microscopie électronique à balayage. L'analyse fractographique permet ainsi d'apprécier de façon qualitative l'interface.

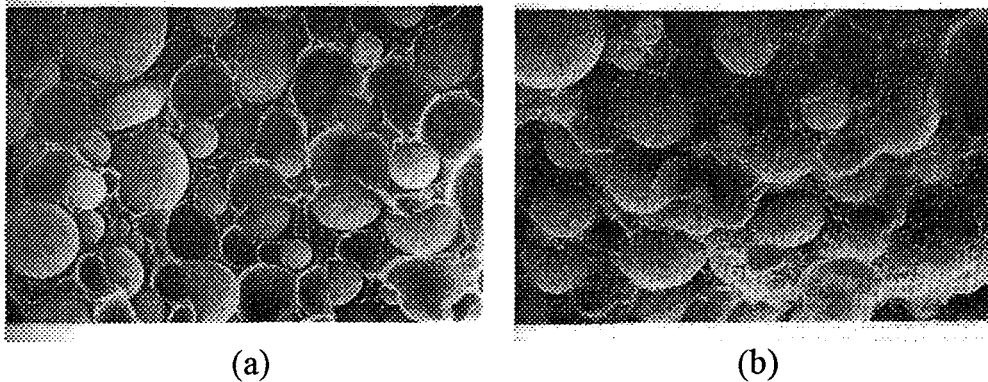


figure 5. *Faciès de rupture de composite bille de verre/polyéthylène sans silane (a) et avec silane (b) [41].*

L'analyse thermique mécanique dynamique (D.M.T.A.) permet de manière plus quantitative de caractériser la zone interfaciale. G. Nemoz & co [42] ont mis au point un test en cisaillement dynamique pour caractériser cette zone. Ils ont réalisé des essais sur des composites fibre de verre/matrice polyamide 6-6 pour différents ensimages et ont pu mettre en évidence des modifications dans la qualité de l'interface par mesure du module de cisaillement.

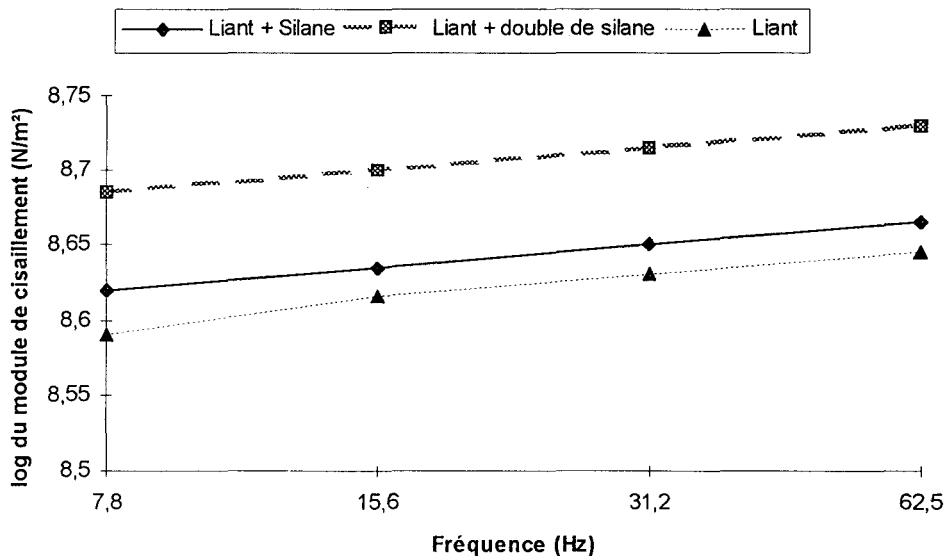


figure 6. *Influence du traitement de surface des fibres sur le module de cisaillement dynamique d'un composite polyamide 6-6/verre [42].*

J. Chauchard & co [43] ont quant à eux effectué des tests dynamiques en flexion trois points sur des composites unidirectionnels fibre de verre/matrice époxyde sollicités "dans l'axe" et "hors axe". Les fibres de verre sont soit enduites d'un agent



collant (liant) seul soit d'un liant et d'un agent couplant. Pour les fibres contenant de l'agent couplant, ils notent une forte augmentation du module caoutchoutique ce qui signifie une croissance de la densité de réticulation du réseau interfacial (augmentation du nombre d'interactions spécifiques ou covalentes). Cette augmentation serait due à une rigidification de la zone interfaciale en présence d'agent couplant d'où une meilleure qualité d'interface. Cette analyse confirmerait donc l'étude précédente par DMTA.

Y. Eckstein [17] (voir page 23) a montré, par la même technique, que la fonctionnalité et la concentration d'agent couplant influencent l'interphase fibre/matrice. Elle conclut qu'une faible valeur du module de perte  $E''$  est significative d'un transfert de charges efficace entre fibre et matrice. Une bonne interphase est obtenue avec un agent couplant réactif avec la matrice (formation de liaisons covalentes) utilisé dans des concentrations faibles pour avoir une interphase souple qui est synonyme d'un bon transfert de charges.

D'autres auteurs ont également utilisé le D.M.T.A. pour caractériser la zone interfaciale d'un composite, ils mesurent la température de transition vitreuse de la matrice et observent son évolution en fonction de la nature de l'interface. En effet, une augmentation de la transition vitreuse peut indiquer une rigidification des zones interfaciales dues à de meilleures interactions fibre/matrice [9]. D'autres auteurs [11] et [28] remarquent par contre une diminution de la température de la transition vitreuse. Cette diminution peut être très importante comme l'ont montré E.K. Drown & co [11] en mélangeant à une résine époxyde un ensimage comportant un silane.

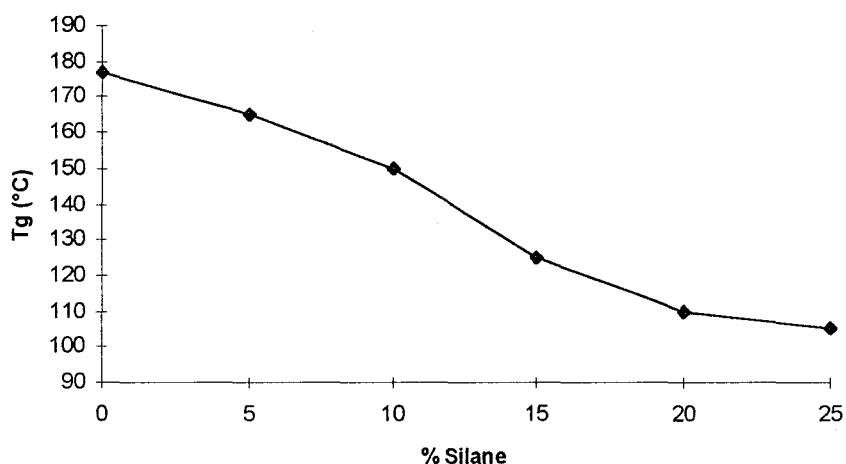


figure 7. Variation de la transition vitreuse en fonction du pourcentage de silane contenu dans une résine époxy [11].

J.F. Gérard & co [18] ont réalisé des composites fibre de verre/matrice époxy ayant une interphase élastomère. Ils ont analysé ces composites en traction hors-axe, flexion trois points, choc Charpy, et les ont comparés à des composites réalisés avec un ensimage industriel. L'introduction d'une phase élastomère conserve les propriétés de traction et de flexion et améliore la résistance au choc. Une bonne maîtrise des propriétés des zones interfaciales présente donc un grand intérêt.

Enfin, E.K. Drown & co [11] ont relié la qualité de l'interface fibre de verre/matrice époxyde (mesures de microindentation) aux propriétés mécaniques en cisaillement interlaminaire, flexions transverse et longitudinale de composites unidirectionnels.

	$\tau_{\text{interfaciale}}$ (MPa)	$\tau_{\text{cisaillement}}$ interlaminaire (MPa)	$\tau_{\text{flexion transverse}}$ (MPa)	$\tau_{\text{flexion longitudinale}}$ (MPa)
Non ensimée	44,6	71,3	75,6	1010
Ensimée époxy	60,1	80,2	102	1260
Variation	+ 35%	+ 12%	+ 35%	+ 25%

**tableau 6.** Influence de l'ensimage sur les propriétés mécaniques de composites verre/époxy [11].

Il est intéressant de remarquer que la résistance interfaciale semble influencer non seulement les propriétés transverses mais aussi longitudinales donc celles contrôlées par la "fibre".

En règle générale, les études montrent donc que la présence d'un ensimage augmente les propriétés mécaniques de composites fibre de verre/matrice. Cette amélioration est d'autant plus visible que l'ensimage contient un agent couplant.

Le comportement d'un matériau composite fibre/matrice dépend des propriétés de chacun des deux constituants mais aussi de la zone interfaciale qui constitue souvent le maillon sensible du système. C'est essentiellement dans cette zone que se développent les phénomènes de concentrations de contraintes. La nature et le nombre de liaisons qui vont se créer à cet endroit influencent les propriétés du composite final. Ces liaisons peuvent être fortes, chimiques ou faibles, physiques. Suivant l'énergie de ces forces, tel phénomène d'adhésion ou tel autre peuvent prendre place à l'interface. Nous allons donc sélectionner les approches les plus adéquates pour étudier la surface des fibres de verre ensimées.

## I.4. Caractérisations physico-chimiques des surfaces et des interfaces

Des phénomènes d'adhésion entrent en jeu lorsque deux matériaux sont mis en contact. L'interface formée après contact intime et les propriétés de surface ont un rôle essentiel sur le comportement global du matériau.

Suivant les théories de l'adhésion que nous avons précédemment évoquées, on peut considérer que la surface d'un matériau doit être décrite en termes physiques, chimiques et thermodynamiques. Pour connaître la surface d'un matériau, il nous faudra donc analyser :

- \* sa morphologie – étude de la topographie et de la rugosité,
- \* sa composition et la structure – étude analytique, spectroscopique,
- \* sa thermodynamique – étude des interactions liquide–solide.

### I.4.1. MORPHOLOGIE

Etudier la morphologie consiste à définir l'écart entre une surface réelle et une surface idéalement plane. Il nous faut donc observer cette surface (par microscopie) et l'analyser sous l'angle géométrique (topographie).

La microscopie optique conventionnelle permet d'avoir une première idée de l'état de surface d'un matériau. La microscopie électronique à balayage va fournir une approche plus fine du matériau. Mais ces techniques donnent des informations plus qualitatives que quantitatives.

Ces dix dernières années, des techniques pouvant atteindre l'échelle atomique ont été développées. La première d'entre elles fut la microscopie à effet tunnel (S.T.M.) par G. Binnig et H. Rohrer, découverte couronnée en 1986 par le prix Nobel de physique. Pour étudier à l'échelle nanométrique la topographie d'une surface, la microscopie à sonde locale est utilisée. Cette technique consiste à approcher une pointe d'une surface et à réaliser une image topographique des mouvements de la pointe.

Mais que se passe-t-il lorsque l'on approche deux surfaces l'une de l'autre ?

La force qui s'exerce entre la pointe de mesure et la surface résulte d'interactions complexes. Une première idée est donnée à partir du potentiel de Lennard–Jones qui traduit l'interaction entre deux molécules non polaires par la relation :

$$U_{L-J} = \frac{C_1}{r^{12}} - \frac{C_2}{r^6} \quad (7)$$

Dans cette expression, le deuxième terme traduit les interactions attractives de type Van der Waals, et le premier terme trouve son origine dans la répulsion des nuages électroniques. L'attraction de Van der Waals agit déjà à grande distance – des centaines d'Angströms – alors que la répulsion électrostatique ne se fait sentir qu'à des distances de l'ordre du nanomètre lorsque les nuages électroniques des atomes de la surface et de la pointe commencent à se recouvrir. Dans les deux domaines, attractif et

répulsif, le gradient de force peut être utilisé pour mesurer toutes les variations de la distance pointe–surface.

Le domaine attractif de Van der Waals est séduisant car il permet en théorie d'utiliser des forces très faibles ( $10^{-10}$ – $10^{-11}$ N) ce qui garantit une mesure non destructive. La pointe est positionnée assez loin de la surface, à plusieurs nanomètres ; néanmoins il y a une perte de résolution. Ce mode de fonctionnement, bien que plus délicat et moins résolutif que le mode de fonctionnement dans le domaine répulsif, reste très étudié car il est prometteur pour l'imagerie des matériaux mous tels que des échantillons biologiques ou les liquides déposés en surface, comme les lubrifiants.

Dans le domaine répulsif pointe et surface sont "en contact" par leurs nuages électroniques. La force appliquée est alors plus forte, typiquement de l'ordre de  $10^{-8}$  N, et varie très vite avec la distance. C'est dans ce mode de fonctionnement couramment utilisé que la résolution atomique a été réalisée avec l'introduction de la microscopie à force atomique. Les études réalisées sur des fibres consistent à regarder la morphologie de fibre polyéthylène haut module [44], de fibre de Kevlar [45], de fibre de carbone [46].

Nous venons de voir comment l'image d'une surface peut être réalisée à l'échelle nanométrique. Cependant pour évaluer l'état de surface, il faut effectuer des mesures de rugosité. Quant au critère de rugosité à prendre en considération, le choix est vaste (norme AFNOR E 05–15), ce qui laisse supposer qu'il n'en existe pas de général [47]. La rugosité absolue ( $R_a$ ) est le critère le plus employé bien qu'il ne tienne pas compte des effets d'orientation et de fréquence de répétition des rugosités.

Le  $R_a$  représente la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts du profil par rapport à la ligne moyenne. Une surface (a) pourra avoir le même  $R_a$  qu'une surface (b).

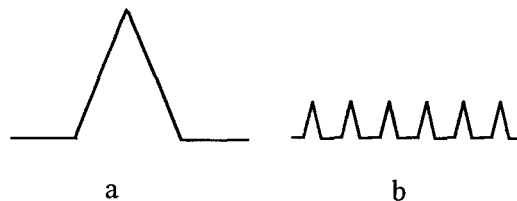


figure 8. Surfaces modèles ayant le même  $R_a$ .

D'autres critères sont souvent donnés :

- \*  $R_t$  : écart entre la hauteur maximale et le creux le plus profond,
- \*  $R_q$  : variance de la distribution des hauteurs.

Nous venons de voir comment on étudie la morphologie d'une surface. Regardons maintenant comment on procède à son analyse.

#### 1.4.2 COMPOSITION CHIMIQUE

Pour étudier la composition d'une surface, il faut réaliser sa cartographie chimique. Des techniques permettant d'analyser la composition et/ou la structure des

premières couches moléculaires sont utilisées. La profondeur de la couche analysée varie de quelques angströms à quelques microns.

Le principe de ces méthodes repose sur l'interaction d'un rayonnement primaire ("réactif physique" sous forme de photon, électron, ion, champ) avec l'échantillon. L'interaction donne lieu à l'émission d'un rayonnement secondaire (photon, électron, ions).

Deux techniques sont principalement utilisées pour étudier les fibres de verre : la photoémission X (XPS ou ESCA) et la microsonde ionique (SIMS). Dans la première, les faisceaux incidents et réfléchis sont des électrons. Dans la seconde, les faisceaux sont des ions. Cette méthode est destructive mais très sensible (du ppm à quelques millièmes de ppm suivant les éléments) [48].

D.W. Dwight & co [38] et P. Wesson & co [20] utilisent l'XPS (ou ESCA) pour déterminer la composition chimique de surface de fibres de verre nues et avec agents couplants. Ils remarquent que les fibres avec agent couplant présentent encore en surface des parties de verre nu. D. Wang & co [29] et [30] utilisent les techniques d'XPS et SIMS pour regarder les interactions qui se produisent entre une surface de verre et un agent couplant ( $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane). Ils mettent ainsi en évidence comme nous l'avons vu (page 22) le gradient de composition de l'agent couplant déposé sur la fibre de verre.

#### I.4. CARACTERISATIONS THERMODYNAMIQUES

Il s'agira dans cette partie d'étudier les interactions liquide–solide. Au préalable il nous faut connaître quelle force se développe à la surface d'un liquide ou d'un solide c'est à dire déterminer ce qu'est la tension superficielle et l'énergie de surface. Les forces de surfaces définies, nous sommes à même de comprendre ce qui se passe lorsqu'on dépose une goutte de liquide sur un solide. Que la goutte forme un angle de contact ou s'étale, c'est le coefficient d'étalement qui traduit cette alternative. Dans le cas de formation de gouttes, celles-ci ne seront pas toujours identiques. Nous en énumérerons les raisons. Enfin pour quantifier les interactions liquide–solide, il nous restera à expliciter la mesure des angles de contact formés entre la goutte de liquide et le solide sur des surfaces cylindriques.

##### I.4.1. Tension et énergie superficielles de liquide et de solide [49]

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie de surface  $\gamma$  d'un composé à température T, pression P, composition constante n, peut être définie de la manière suivante :

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad (8)$$

où :

- \* F est l'énergie libre,
- \* A est la surface,

\*  $\gamma$  représente l'énergie qu'il faut fournir pour augmenter la surface A d'une unité.

Les unités de  $\gamma$  sont des millijoules par mètre carré ( $\text{mJ.m}^{-2}$ ) pour les énergies de surface des solides ou liquides et des millinewtons par mètre ( $\text{mN.m}^{-1}$ ) pour les tensions superficielles des liquides.

Afin de mieux comprendre la notion d'énergie de surface, on peut imaginer que l'on fait une coupe dans la masse d'un matériau. Deux surfaces identiques sont ainsi créées. L'énergie de surface correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour éloigner ces deux surfaces unitaires à l'infini.

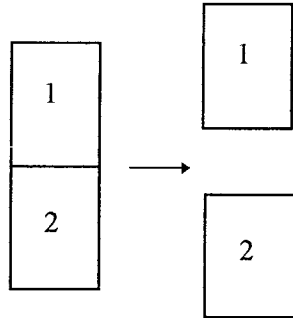


figure 9. Travail d'adhésion.

Cette représentation introduit la notion de travail de cohésion relié à l'énergie de surface par la relation :

$$W_c = 2\gamma \quad (9)$$

Cette relation suppose qu'après décohésion, il n'y a pas une réorganisation des surfaces.

Dans la mesure où toutes les forces de cohésion [49] agissent de manière indépendante, l'énergie de surface peut être exprimée par une somme de plusieurs composantes :

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P + \gamma^I + \gamma^C + \gamma^M \dots \quad (10)$$

Chaque indice fait référence à un type d'interaction respectivement dispersive, polaire, ionique, covalente, métallique ...

Cependant, dans le cas général de l'interaction d'un solide avec des solides ou des liquides qui ne sont pas susceptibles d'échanger des liaisons de type ionique, covalente ou autre, seuls interviennent les termes  $\gamma^D$  et  $\gamma^P$  généralement appelé  $\gamma^{nD}$  :

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^{nD} \quad (11)$$

Cette décomposition est nécessaire pour expliquer les interactions entre la surface et un autre milieu. La prévision des interactions de type dispersif est possible analytiquement. Par contre, les interactions non dispersives sont difficilement quantifiables. Elles sont soit considérées comme des interactions acide-base [50]. Soit décomposés en deux parties, ainsi que l'a montré C. Germain [47], l'une comprenant les interactions polaires (Keesom et Debye) et l'autre, les liaisons hydrogène.

### 1.4.2. Coefficient d'étalement [49]

Un solide est mouillé par un liquide lorsque l'énergie réversible d'adhésion du liquide sur le solide est supérieure ou égale à l'énergie de cohésion du liquide :

$$W_{SL} \geq W_{LL} \quad (12)$$

L'énergie de cohésion du liquide  $W_{LL}$  est égale à  $2 \gamma_L$  (l'énergie libre de surface du liquide) et l'énergie d'adhésion  $W_{SL}$  peut s'exprimer à l'aide de la relation de Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (13)$$

où :

- \*  $\gamma_S$  est l'énergie libre de surface du solide,
- \*  $\gamma_{SL}$  l'énergie libre interfaciale solide-liquide.

L'aptitude d'un liquide à mouiller un solide est donnée par le coefficient d'étalement  $S$  :

$$S = W_{SL} - W_{LL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (14)$$

$S$  positif correspond à un étalement spontané et  $S$  négatif à l'absence d'étalement spontané. A partir de l'expression du coefficient d'étalement, on peut dire que l'aptitude d'un liquide à mouiller un solide est d'autant plus grande que :

- \* l'énergie de surface du solide est grande,
- \* l'énergie de surface du liquide est faible,
- \* l'énergie interfaciale solide-liquide est faible.

La prévision de la mouillabilité d'un solide par un liquide nécessite la détermination de ces différentes grandeurs.

Les chercheurs du Collège de France ont étudié le coefficient d'étalement. L'étalement spontané de liquide à la surface d'un substrat solide plan conduit à la formation d'un film. Selon J.F. Joanny et P.G. de Gennes [51], qui ont analysé ce cas de figure, l'état final du film liquide est fonction de forces à longues distances.

F. Brochard [52] a montré, en caractérisant l'étalement de liquide sur des surfaces cylindriques, l'existence d'un coefficient d'étalement critique  $S_c$  correspondant à la transition entre une goutte et un manchon de liquide.

### 1.4.3. Angle mouillant et angle démoillant

Nous venons de voir qu'une goutte s'étale lorsque le coefficient d'étalement est positif. S'il est négatif, la goutte ne s'étale pas et forme un angle de contact avec le solide.

Si le solide sur lequel se trouve la goutte est idéal c'est à dire lisse et homogène, la forme de cette goutte est déterminée par les énergies superficielles et interfaciales des phases en présence. Le système est souvent représenté par le modèle suivant :

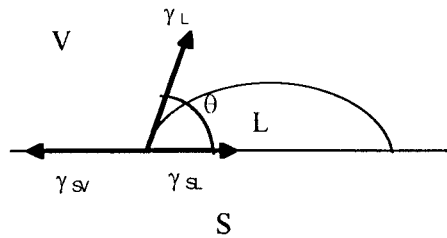


figure 10. Le modèle de Young.

L'angle de contact à l'équilibre est alors décrit par l'équation de Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (15)$$

Dans cette équation, l'énergie de surface du solide n'intervient pas directement mais sous la forme de la tension superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide. On peut alors écrire, dans le cas général où une couche de vapeur est adsorbée à la surface du solide :

$$\gamma_{SV} = \gamma_S - \pi_e \quad (16)$$

où  $\pi_e$  est la pression d'étalement de la vapeur adsorbée.

La relation de Young devient alors :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta + \pi_e \quad (17)$$

Après mesure de  $\cos \theta$ , l'équation de Young ne permet pas de déterminer l'énergie de surface du solide mais la différence  $\gamma_S - \gamma_{SL}$ . Pour accéder à  $\gamma_S$ , il faut associer à la relation de Young la relation de Dupré (13) :

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) + \pi_e \quad (18)$$

Dans le cas du solide de faible énergie de surface  $\pi_e$  devient négligeable et on obtient la relation qui est à la base des différentes méthodes de calcul de l'énergie de surface à partir des mesures d'angle de contact :

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (19)$$

Revenons à notre goutte de liquide placée sur le solide modèle (lisse et homogène). Si le volume de cette goutte est augmenté, la ligne de contact des trois phases va se déplacer jusqu'à obtenir le même angle de contact. De la même manière une réduction de volume va entraîner un déplacement de la ligne de contact jusqu'à retrouver le même angle de contact.

Maintenant nous plaçons notre goutte sur une surface réelle : rugueuse et hétérogène. L'angle de contact va augmenter avec le volume de la goutte jusqu'à augmentation de la surface de contact entre le liquide et le solide. L'angle limite obtenu juste avant le déplacement de la ligne de contact est appelé angle mouillant  $\theta_m$  ou angle d'avancée  $\theta_a$ .

En revanche, une réduction de volume entraîne une diminution de l'angle sans déplacement de la ligne de contact. L'angle limite juste avant que la ligne de contact ne se déplace est appelé angle démouillant  $\theta_d$  ou angle de reculée  $\theta_r$ .



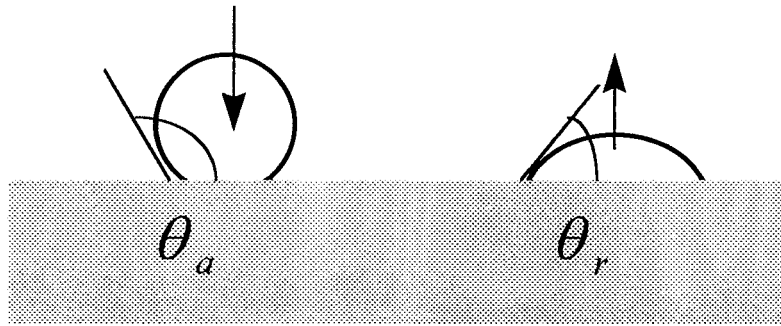


figure 11. Détermination de l'angle mouillant et démouillant.

L'angle de contact à l'avancée sera toujours plus grand que celui à la reculée. Et la différence entre ces deux angles de contact est appelée hystérésis de mouillage (H) :

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (20)$$

Cet écart peut atteindre dans certaines conditions plusieurs dizaines de degrés. Nous allons maintenant énumérer les différentes causes de l'hystérésis.

#### I.4.4. Causes de l'hystérésis de mouillage

R.J. Good [53] donne une liste des différentes causes d'hystérésis du mouillage : rugosité, hétérogénéité de surface, diffusion, mobilité et retournement en surface. Nous allons nous intéresser à l'action de chacun de ces facteurs.

##### ➤ Rugosité

R.J. Wenzel [54] est le premier à avoir étudié l'effet de la rugosité sur les mesures d'angle de contact. Il a montré qu'avec un solide rugueux l'angle de contact mesuré  $\theta_r$  peut être relié à l'angle de contact intrinsèque  $\theta_i$  :

$$\cos \theta_r = r \cos \theta_i \quad (21)$$

où  $r$  représente le rapport de la surface vraie sur la surface géométrique (plan de projection de la surface vraie). Lorsque la surface étudiée est parfaitement plane, sa valeur est de un. Dans les autres cas,  $r$  prendra des valeurs supérieures qui peuvent aller jusqu'à quatre et même au-delà.

La relation de Wenzel montre que si l'angle de contact intrinsèque  $\theta_i$  est inférieur à  $90^\circ$ , l'angle de contact diminue quand la rugosité augmente. Tandis que si  $\theta_i$  est supérieur à  $90^\circ$ , l'angle de contact augmente avec la rugosité.

Dans la pratique si l'on désire connaître le coefficient de rugosité, il faut soit polir la surface pour avoir une valeur de  $r$  égale à un, soit avoir une surface de référence [55].

Un modèle représentatif de l'influence de la rugosité sur l'hystérésis de mouillage consiste à déposer une goutte de liquide sur une surface homogène chimiquement et possédant une rugosité de forme sinusoïdale. Ceci est illustré par la figure 12.

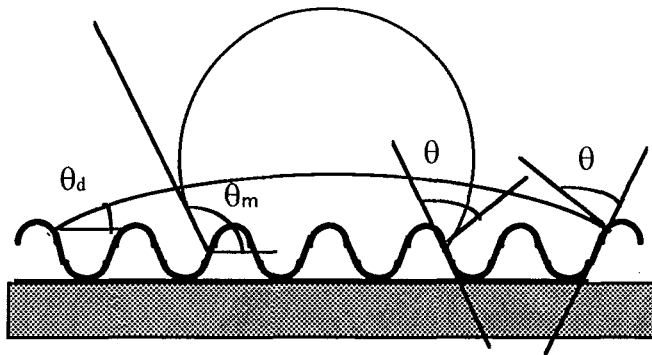


figure 12. Configuration d'une goutte déposée sur une surface rugueuse.

Le liquide peut prendre deux positions d'équilibre selon qu'il avance ou recule. Ces deux positions sont caractérisées par les angles  $\theta_m$  et  $\theta_d$ . Cette approche très schématique permet de bien visualiser les effets de la rugosité sur l'hystérésis de mouillage mais reste très éloignée des observations expérimentales qui s'effectuent rarement sur des solides ayant une rugosité homogène.

Johnson et Dettre [56] ont repris le concept de barre d'énergie introduit par R.J. Good [57]. C'est une approche thermodynamique qui montre qu'un liquide déposé sur une surface peut prendre un certain nombre de positions métastables, chacune de ces positions étant séparées par une barrière d'énergie de hauteur proportionnelle à la hauteur de l'aspérité et indépendante de la fréquence de l'ondulation.

J.D. Eick & co [58] ont montré que la rugosité n'a pas d'influence sur l'angle de contact lorsque  $R_a$  est inférieur à  $0,1 \mu\text{m}$ . Par ailleurs, Johnson et Dettre [56] concluent qu'à partir d'une certaine rugosité, le liquide déposé sur une surface rugueuse emprisonne de l'air au fond des aspérités.

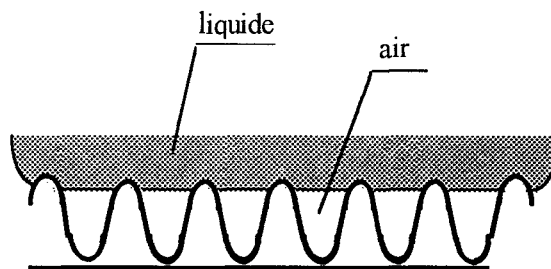


figure 13. Emprisonnement d'air sur une surface rugueuse mouillée par un liquide.

Ces deux auteurs assimilent un tel système à une surface hétérogène sur laquelle le liquide est en contact soit avec le solide soit avec l'air. Rugosité et hétérogénéité ne sont donc pas indépendantes puisque l'une peut entraîner l'autre.

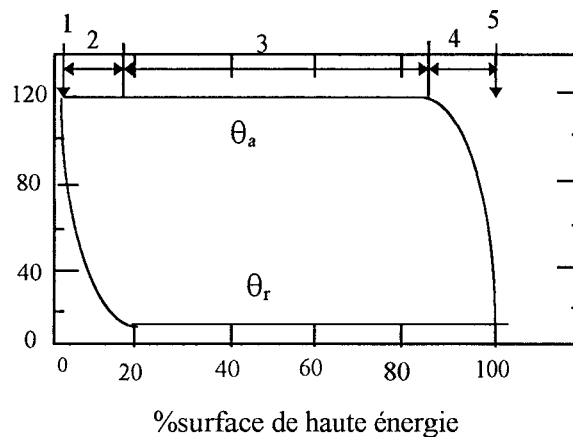
## ➤ Hétérogénéité

En 1948, A.B.D. Cassie [59] a montré que lorsque la surface d'un solide lisse est composée de deux éléments différents A et B, l'angle de contact d'un liquide sur une telle surface est donné par la relation :

$$\cos \theta = x_A \cos \theta_A + x_B \cos \theta_B \quad (22)$$

où  $x_A$  et  $x_B$  représentent les fractions de surface occupées par les éléments A et B,  $\theta_A$  et  $\theta_B$  étant leurs angles de contact intrinsèques.

A partir de la relation de Cassie, R.E. Johnson & R.H. Dettre [60] et [61] ont établi un diagramme type qui traduit l'influence de la composition de la surface en éléments A et B sur les angles à l'avancée et à la reculée.



**figure 14.** *Hystérésis d'angle de contact suivant le pourcentage de surface de haute et de basse énergie.*

Sur ce diagramme, le domaine A correspond à une surface de haute énergie avec un angle de contact intrinsèque de  $10^\circ$ . Le domaine B correspond à une surface de basse énergie avec un angle de contact intrinsèque de  $120^\circ$ .

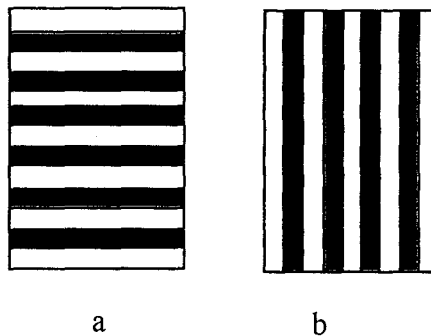
Johnson et Dettre distinguent cinq zones sur ce diagramme :

- \* Zone 1 : surface uniquement composée de basse énergie avec un angle de contact à l'avancée et à la reculée de  $120^\circ$ .
- \* Zone 2 : surface contenant un faible pourcentage de haute énergie, composée majoritairement de surface de basse énergie. L'angle à l'avancée est donné par la zone de basse énergie :  $120^\circ$ , tandis que l'angle à la reculée varie énormément avec la composition de surface.
- \* Zone 3 : la composition en domaine 2 varie de 20 à 80 %, l'hystérésis de mouillage ne varie quasiment pas avec les pourcentages relatifs de chacun des domaines. L'angle à l'avancée est donné par la surface de basse énergie, l'angle à la reculée par la surface de haute énergie.
- \* Zone 4 : surface contenant un faible pourcentage de basse énergie, composée majoritairement de surface de haute énergie. L'angle à la reculée est donné par la zone de haute énergie :  $10^\circ$ , tandis que l'angle à l'avancée varie énormément avec la composition de surface.

- \* Zone 5 : surface uniquement composée de surface de haute énergie avec un angle de contact à l'avancée et à la reculée de  $10^\circ$  donc pas d'hystérésis de mouillage.

En résumé, l'angle de contact à l'avancée est sensible aux surfaces de haute énergie contenant des défauts de basse énergie, tandis que l'angle de contact à la reculée est sensible aux surfaces de basse énergie contenant des défauts de haute énergie.

A.W. Neumann & R.J. Good [62] montrent que, lors de l'immersion d'une lame présentant des hétérogénéités de surface disposées dans le sens horizontal (a), l'angle de contact au mouillage correspond à celui de la zone de plus faible énergie et l'angle au démouillage à celui de la zone de plus haute énergie. Si les hétérogénéités sont disposées dans le sens vertical (b), l'hystérésis est nulle.



**figure 15.** Surfaces présentant des hétérogénéités dans le sens horizontal et vertical.

J.F. Joanny & P.G. de Gennes [63] proposent en 1984 un nouveau modèle théorique de l'hystérésis de mouillage d'une surface rugueuse et hétérogène. Ces deux types de défauts sont considérés comme des points d'ancrage de l'interface air-liquide. Si le nombre de ces points d'ancrage est limité, une formule permet de définir les angles de contact à l'avancée et à la reculée en termes de distribution de taille et de forme des défauts. Mais cette méthode est limitative car elle ne s'applique que si le nombre de défauts reste faible et si l'angle de contact intrinsèque est fini et petit.

Que ce soit pour la rugosité ou l'hétérogénéité de nombreux modèles existent pour expliquer l'hystérésis de mouillage. Toutefois, dans la réalité, les surfaces ne présentent pas de rugosité ou d'hétérogénéité régulièrement répartie. Et la plupart du temps, les surfaces sont à la fois rugueuses et hétérogènes, nous sommes donc en présence de deux distributions aléatoires.

En plus de la rugosité et de l'hétérogénéité, d'autres phénomènes peuvent occasionner des hystérésis de mouillage : la diffusion et le retournement de fonctions en surface. Ces effets sont surtout spécifiques aux polymères.

### > Diffusion

Lorsqu'un liquide apolaire est déposé sur un polymère, le liquide pénètre dans le solide et il y a un phénomène de gonflement. Ce gonflement est d'autant plus important que les paramètres de solubilité du solide et du liquide sont proches.

L'angle de contact au mouillage ne serait pas affecté par ce phénomène de diffusion. Par contre au démouillage, le liquide est en contact avec une surface hétérogène constituée de polymère et de liquide.

La diffusion joue donc un rôle considérable au démouillage, mais ses effets sont difficiles à quantifier aujourd'hui.

Un autre phénomène propre aux polymères peut également expliquer l'hystérésis de mouillage : la réorientation des fonctions de surface.

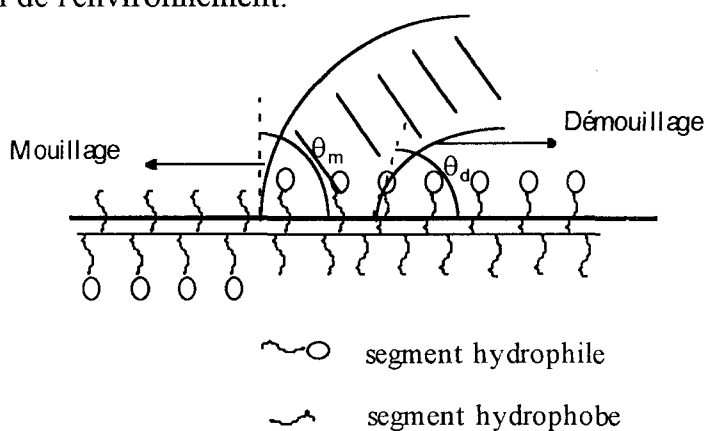
### > Mobilité et retournement

J. Schultz [64] et H. Yasuda & co [65] montrent que le fait d'immerger des matériaux, obtenus par copolymérisation ou polycondensation ainsi que des polymères greffés, pendant des durées variables dans des milieux de différente polarité (air, eau, alcane) entraîne des variations de la composition chimique de surface et donc de l'énergie de surface. Ces variations s'expliquent par la réorientation des fonctions de surface dont le but est de minimiser la tension interfaciale et d'atteindre un état thermodynamiquement plus stable.

La mobilité des chaînes moléculaires dépend fortement du fait que l'on se trouve en dessous ou au dessus de la transition vitreuse du polymère. Au dessous de la transition vitreuse, la cinétique de retournement est trop lente pour affecter la mesure de l'angle de contact et donc n'influe pas sur l'hystérésis de mouillage. Par contre, si la mobilité moléculaire est grande, il y a réorientation des fonctions chimiques lors du dépôt d'un liquide [65].

Pour des homopolymères polaires, le même type de comportement a été mis en évidence [64].

F.J. Holly et M.F. Rejofa [66] modélisent la réorientation des fonctions de surface en fonction de l'environnement.



**figure 16.** *Modèle de réorientation de fonctions à la surface par Holly et Rejofa [66].*

D'après ce modèle (figure 16), lorsqu'un liquide polaire avance sur un solide dont la mobilité moléculaire est importante, il rencontre une surface de faible énergie et forme ainsi un angle au mouillage important. La présence du liquide modifie la surface du solide par un retournement des molécules de surface. Dès lors, lorsque le liquide se retire, la surface n'est plus celle d'origine et l'angle au démouillage est plus faible.

Comme pour les phénomènes de diffusion ou les surfaces de grande rugosité, nous pouvons assimiler les phénomènes de retournement moléculaire à des systèmes hétérogènes où le mouillage se fait sur des surfaces de faible énergie et le démouillage sur des surfaces de haute énergie.

Nous venons de voir qu'il existe de nombreux phénomènes qui expliquent la différence entre les angles de contact au mouillage et au démouillage. Voyons maintenant comment sont mesurés ces angles de contact sur des surfaces cylindriques.

#### I.4.5. Mesure de l'angle de contact

Les techniques de détermination de l'angle de contact  $\theta$  d'un liquide sur un solide plan sont nombreuses et sont largement décrites dans la littérature [49], [53] et [67]. Ces techniques sont celles du plan incliné, la tensiométrie ou méthode de Wilhelmy, la méthode de la goutte posée et l'ascension capillaire. Pour les fibres de verre, les méthodes que nous serons amenés à utiliser peuvent être différentes.

Les principes de base pour la mesure d'angle de contact entre un liquide et une surface cylindrique sont les mêmes que ceux appliqués à des surfaces planes en ce qui concerne la tensiométrie et l'ascension capillaire.

Le principal problème pour ces différentes techniques est la taille du solide et les dimensions des phénomènes de mouillage. En effet, la hauteur d'ascension capillaire diminue fortement lorsque le diamètre du filament décroît. Ce phénomène devient donc rapidement difficile à mesurer. De plus, lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur une surface cylindrique, la ligne de raccordement entre le liquide et le solide est plus difficilement analysable que sur une surface plane.

##### ➤ Méthode du cylindre

Ablett et Adam [67] ont mis au point une technique qui consiste à immerger partiellement le cylindre, fibre par exemple, à l'horizontal dans le liquide, jusqu'à ce que le liquide touche les parois du cylindre sans aucun ménisque.

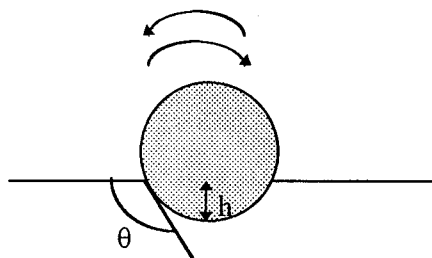


figure 17. Méthode du cylindre.

L'angle de contact est alors donné par :

$$\cos\theta = \frac{h}{r} - 1 \quad (23)$$

avec  $r$  le rayon du cylindre et  $h$  la profondeur d'immersion.

Dans cette technique, le solide a une densité inférieure à celle du liquide. Le cylindre flotte donc toujours. Et les solides utilisés ont un diamètre grand de l'ordre du millimètre ou plus, ce qui permet de mesurer  $h$  avec les techniques courantes (lunette, goniomètre ...). Avec des filaments, la hauteur  $h$  n'est pas mesurable avec des techniques conventionnelles. Cette technique a été utilisée au laboratoire [68] non pas pour la mesure de l'angle de contact mais pour avoir une première idée de la composante dispersive de l'énergie de surface de filaments. En utilisant, une gamme de liquides purs apolaires de densité inférieure à celle de la fibre, on détermine la frontière entre le moment où le solide flotte ( $\theta > 0$ ) et le solide coule ( $\theta = 0$ ). On peut ainsi connaître l'intervalle dans lequel se situe la composante dispersive du solide :

$$\gamma_{L(\text{coule})} < \gamma_S^D < \gamma_{L(\text{flotte})}$$

### > Tensiométrie ou méthode de Wilhelmy

Le solide a la forme d'une fibre. La force agissant sur cette fibre se décompose en un terme de tension superficielle et un terme de poussée d'Archimède :

$$F = p \cdot \gamma_l \cdot \cos \theta - \rho \cdot g \cdot A \cdot d \quad (24)$$

où :

- \*  $p$  le périmètre de la fibre,
- \*  $\gamma_l$  est la tension superficielle du liquide,
- \*  $\theta$  l'angle de contact,
- \*  $\rho$  la densité du liquide,
- \*  $A$  l'aire de la section de la fibre,
- \*  $d$  la profondeur d'immersion.

Si l'on considère que le solide est petit et que l'on extrapole cette relation à profondeur nulle ( $d=0$ ), on peut écrire :

$$\cos \theta = \frac{F}{2p\gamma_l} \quad (25)$$

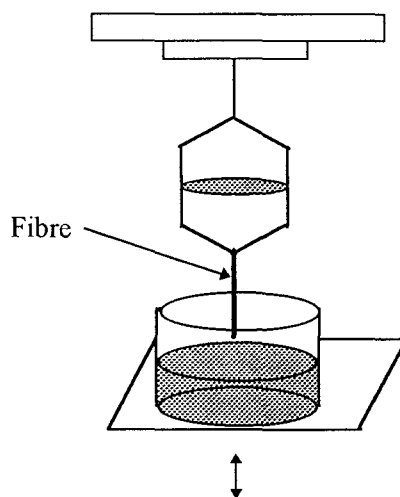


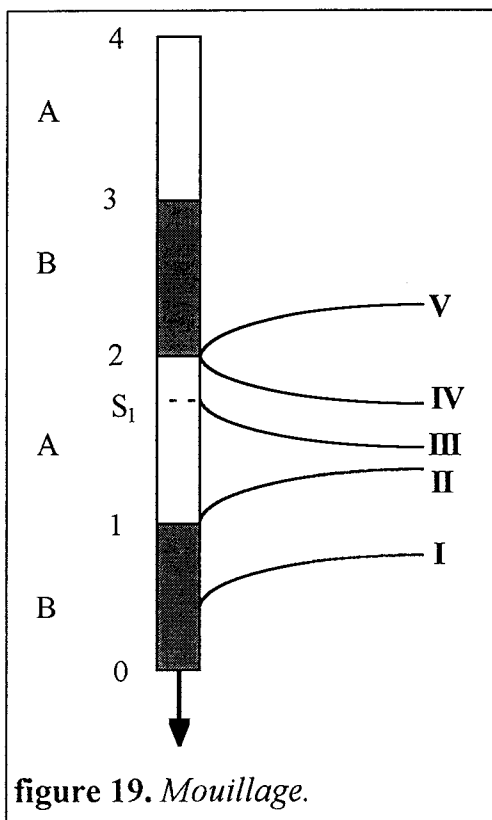
figure 18. Méthode tensiométrique.

Le système de mesure par tensiométrie permet de mettre en évidence l'écart ou l'hystérèse entre l'angle à l'avancée et l'angle à la reculée.

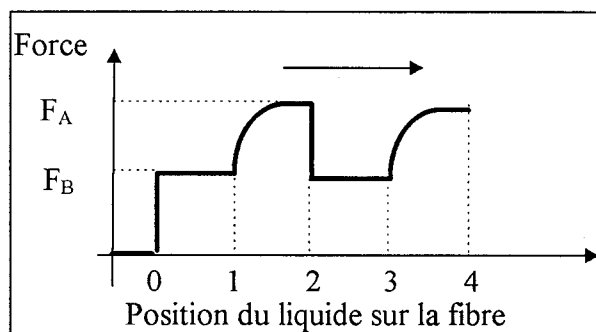
Kamath & co [69] ont développé une méthode tensiométrique qui permet de caractériser l'état de surface d'une fibre sur une grande longueur. La fibre passe dans une membrane. La force exercée est mesurée par une microbalance.

A.D. Mahale & S.P. Wesson [70] ont utilisé le système de R.E. Johnson & R.H. Dettre pour modéliser le phénomène d'hystérésis sur des essais de tensiométrie appliqués à des fibres. Ils ont ensuite appliqué leur programme informatique sur des fibres de Téflon, Silice et PET [71] afin de déterminer la taille des hétérogénéités chimiques.

Soit une fibre constituée de zone de haute (A) et de basse énergie (B) ( $F_A > F_B$ ). Sur cette fibre, une mesure de tensiométrie est réalisée à l'avancée et à la reculée. A.D. Mahale & S.P. Wesson observent comment le liquide sonde se déplace le long de la fibre et ils analysent les mouvements du ménisque formé par le liquide comme un phénomène de stick-slip. Ils en déduisent ensuite le tracé des courbes de tensiométrie de ces fibres modèles dont ils font varier la taille et la distribution de A et B.

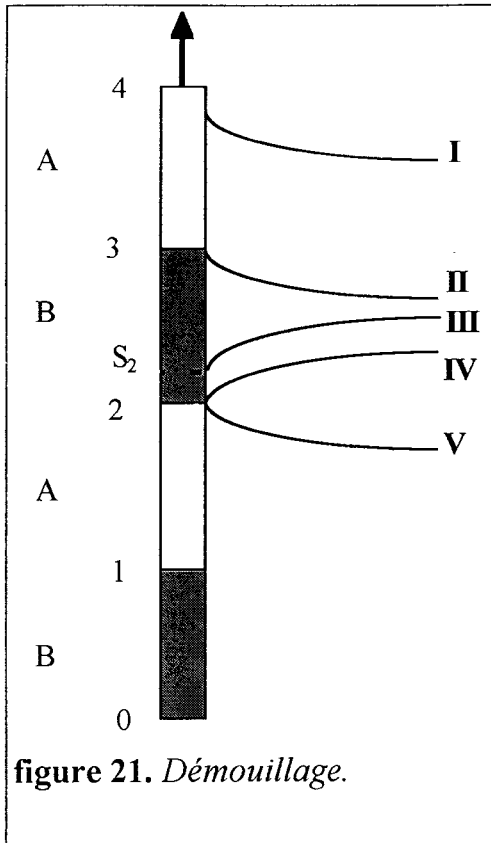


La fibre avance dans le liquide (figure 19). Le premier contact s'effectue sur la zone B où la fibre ne se laisse pas mouiller I. Le ménisque glisse le long de cette zone jusqu'à la zone A II donc une zone mouillante, le ménisque change brutalement de forme III (saut  $S_1$ ). Puis il glisse ainsi jusqu'à une nouvelle zone B IV. Il change de forme V cette fois sans saut et ceci se manifeste par un pic sur la courbe de tensiométrie.

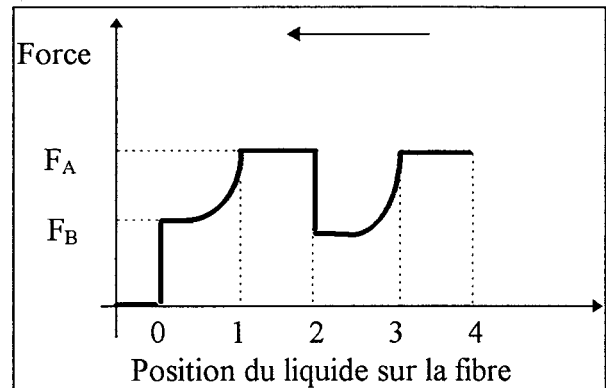


La courbe de mouillage nous permet de déterminer les dimensions des zones de basse énergie (figure 20 : distance de  $0 \Rightarrow 1$  ou de  $2 \Rightarrow 3$ ) et elle donne majoritairement les angles de la zone de basse énergie.





La fibre est retiré du liquide, celui-ci se trouve sur la zone A I et glisse ainsi jusqu'à la zone B II où là par un mouvement brutal (saut) le ménisque change de forme III. Puis il glisse jusqu'à la nouvelle zone A IV et change de forme V ce qui se symbolise par un pic sur la courbe de tensiométrie.



Sur cette courbe, la dimension des zones de haute énergie peut être déterminée et elle donne majoritairement les angles de cette zone.

Au mouillage et au démouillage, nous étions dans le cas simple où la hauteur du saut de ménisque (II $\Rightarrow$ III) est inférieure à la dimension de la zone. Dans le cas où elle est supérieure nous aurions une courbe du type de la figure 23a au mouillage ou figure 23b au démouillage.

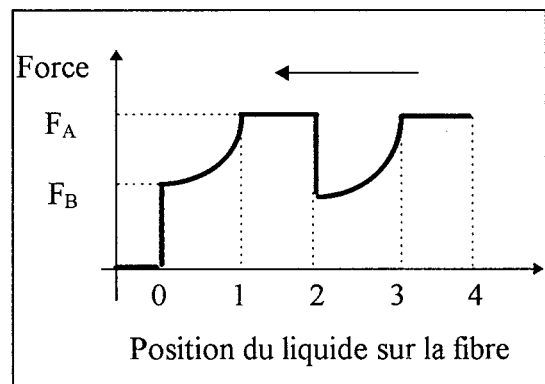
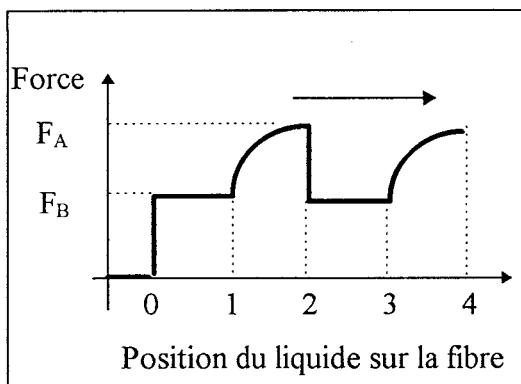


figure 23. Courbe tensiométrique  $S_1 > A$ . (a) ou  $S_2 > B$  (b).

B.B. Sauer [72] a étudié par tensiométrie des fibres de verre recouvertes d'agent couplant avec le polyéthylène téréphthalate comme liquide. Il a remarqué qu'il n'y avait pas un mouillage total lors du contact initial entre les deux produits. Ce mouillage n'apparaît que quelques instants plus tard et témoigne d'une réaction chimique entre l'agent couplant et le polymère.

### ➤ Goutte posée

La mesure d'angle de contact sur des fibres de présente un problème particulier : la mesure ne peut être faite directement. On a recours à l'outil informatique pour le calcul de l'angle de contact [73] et [74]. Des programmes sont réalisés à partir des études réalisées par Carroll [75] et par Yamaki et Katayama [76]. Ils ont établi une relation entre l'angle de contact d'une goutte sur un filament, en l'absence d'effets dûs à la gravité, et les paramètres linéaires du profil du liquide sur la fibre. Pour déterminer l'angle de contact, il suffit de mesurer les dimensions de la goutte, longueur et hauteur, ainsi que le diamètre du filament (figure 24).

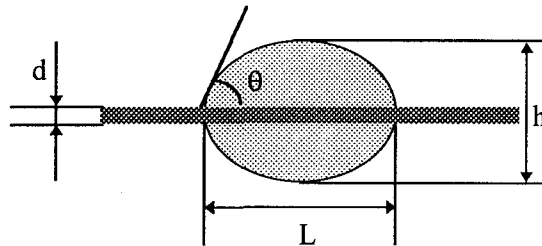


figure 24. Méthode de la goutte posée.

De plus, les gouttes sur les fibres se présentent de trois manières : mouillage total (figure 25a), mouillage partiel (figure 25b) ou non mouillage (figure 25c).

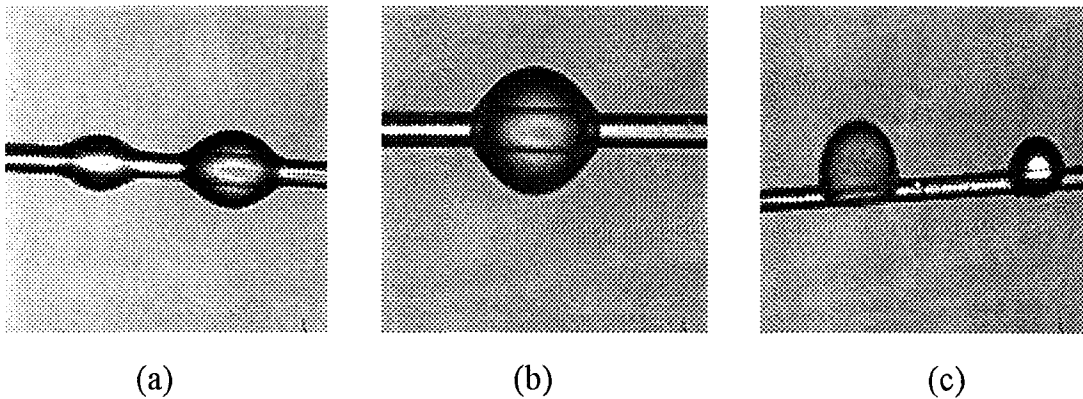


figure 25. Gouttes déposées sur un filament.

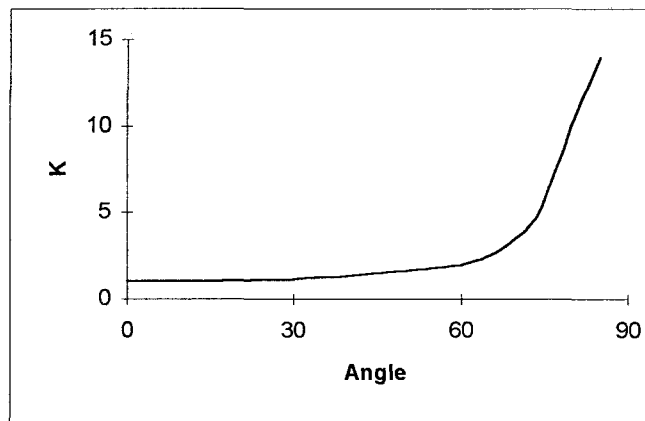
C'est F. Brochard [52] qui la première a essayé de lever le paradoxe qu'une surface plate peut être totalement mouillée par un liquide et non une fibre. Si un liquide mouille totalement une fibre et se met sous la forme d'une gaine entourant le solide, l'interface liquide/vapeur est supérieure à l'interface solide/liquide. Cette gaine de liquide est instable et se met sous la forme d'un chapelet de goutte (figure 25a). En effet, la surface de la gaine est supérieure à celle du chapelet dès que le rayon des gouttes est supérieure au rayon de la gaine. Ce phénomène est connu sous le nom d'instabilités de Rayleigh. Cependant si le film est microscopique la différence entre les deux interfaces devient négligeable. Un liquide peut donc bien mouiller totalement un cylindre mais sous la forme d'un film microscopique invisible par les techniques conventionnelles.

Les angles de contact sont généralement calculés à partir des gouttes axisymétriques (figure 25b) [77] et [78]. Nous détaillerons dans la deuxième partie le calcul de cet angle.

Mais toutes les gouttes posées sur une fibre ne gardent pas forcément une forme axisymétrique (figure 25b) et ce même lorsque les effets de la gravité sont négligeables. Ainsi une goutte dont l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$  ne sera pas axisymétrique pour des raisons interfaciales. D. Quéré [79] a montré que la stabilité des gouttes dans la conformation axisymétrique peut être reliée à leur taille par le paramètre  $K=k/d$  (avec  $k$  : la hauteur de la goutte et  $d$  : le diamètre de la fibre) en fonction de l'angle  $\theta$ . On peut tracer une courbe délimitant deux zones (figure 26). Cette courbe a pour équation :

$$2K^3 \cdot \cos\theta - 3K^2 + 1 = 0 \quad (26)$$

- \* pour les points au-dessus de la courbe : les gouttes sont stables dans la conformation axisymétrique,
- \* pour les points en dessous de la courbe : les gouttes sont métastables dans la conformation axisymétrique.



**figure 26.** Courbe  $K$  en fonction de l'angle de contact.

A. Walliser [73] a développé un modèle permettant l'analyse de gouttes non-symétriques (figure 25c).

Pour étudier, les caractéristiques thermodynamiques des fibres de verre revêtues d'ensimage, nous allons exploiter deux techniques : la goutte posée et la tensiométrie.

## I. Conclusion

Cette étude bibliographique révèle la multitude des travaux dont a fait l'objet l'agent couplant, tant au niveau des réactions mises en jeu pour le faire "réagir" avec la fibre qu'au niveau des interfaces fibre/agent couplant et agent couplant/matrice.

Mais nous nous situons ici dans le contexte d'un ensimage industriel et les phénomènes entrant en jeu s'avèrent beaucoup plus complexes à étudier. C'est pourquoi ce sont les conséquences des interactions susceptibles de se développer entre l'ensimage et la matrice qui sont le plus souvent étudiées au travers d'analyses mécaniques sur les composites.

Ces composites peuvent être modélisés pour permettre une approche micromécanique qui consiste à mesurer des contraintes interfaciales entre un filament et une matrice.

L'approche peut également être macroscopique, cette fois sur des composites "industriels" dont on étudie les propriétés mécaniques à la rupture ou viscoélastiques (dynamiques).

Cependant, nous avons vu que de nombreux phénomènes d'adhésion peuvent se produire. Ils font intervenir des énergies de liaisons plus ou moins fortes ou des phénomènes géométriques. Nous avons donc choisi d'étudier la topographie et le mouillage de nos fibres, tout en les classant suivant leur ensimage à partir d'un test mécanique en traction sur mèche.

Nous allons maintenant présenter les produits utilisés mais aussi les techniques que nous avons choisi d'employer.

*DEUXIEME PARTIE*

**PRODUITS ETUDIES ET  
TECHNIQUES  
EXPERIMENTALES**

## II. Introduction

Cette deuxième partie a pour objectif de décrire les différents produits étudiés : fibres de verre et matrices, ainsi que les techniques utilisées pour caractériser la surface de fibres de verre ensimées.

Elle se décompose en deux parties :

### > Produits étudiés

Nous allons décrire nos fibres de verre, plus exactement notre tissu qui se décompose en fils de trame et en fils de chaîne. Ces deux fils se différencient par la taille de leurs filaments, la géométrie de la mèche mais aussi par leur ensimage. Cet ensimage se différencie par la quantité déposée mais aussi par sa nature. En effet, ces deux fils ne subissent pas le tissage de la même façon.

Ensuite, nous définirons les deux matrices utilisées résine phénolique et latex. Nous donnerons les analyses physico-chimiques de chacune d'elles.

### > Techniques expérimentales

Nous avons vu dans la première partie (page 11) que pour aborder différents modèles d'adhésion (mécanique et thermodynamique), il faut effectuer une étude de la surface de nos fibres de verre au niveau de la topographie et du mouillage.

La topographie sera analysée par une technique de microscopie à sonde locale ou champ proche : la microscopie à force atomique (A.F.M.). La rugosité sera calculée afin d'apprécier une éventuelle adhésion physique ou ancrage mécanique.

Pour nous rendre compte de la compatibilité éventuelle de nos fibres avec la ou les matrices, nous procéderons à une étude de mouillage par la technique de la goutte posée et par tensiométrie.

Les deux techniques précédentes sont utilisées pour étudier la surface de nos fibres de verre ensimées au niveau du filament. Pour simuler les phénomènes d'imprégnation de la fibre de verre par la matrice, nous mesurons l'ascension de liquides sondes au niveau de la mèche.

Ces mèches seront également testées en résistance en traction, à l'état non enduit et enduit de latex ou de résine phénolique.

Afin d'avoir une approche de l'adhésion chimique, nous modéliserons les composantes de notre interface pour apprécier dans quelle mesure des liaisons fortes peuvent se créer entre l'agent couplant et la résine phénolique. Nous présenterons ici les différents modèles utilisés.

## II.1. Produits étudiés

### II.1.1. TISSU DE VERRE

#### II.1.1.1. Processus de fabrication des fibres de verre

La fibre de verre de type E est fabriquée et ensimée chez Owens Corning Fiberglas. Elle est composée principalement de silice, d'alumine, d'oxyde de calcium, de bore et de magnésium. Ces différents éléments sont fondus à 1200°C.

Le mélange passe au travers d'une filière pour former des filaments de verre continus. A cette température, la viscosité permet un écoulement par gravité. Dès la sortie de la filière, les filaments de verre sont étirés à grande vitesse et refroidis.

Après refroidissement, les **filaments** d'une filière sont ensimés sur un même rouleau par "léchage". Ce sont les filaments de quatre filières qui sont ensuite assemblés et enroulés sous forme de "gâteau". Cet assemblage est appelé **mèche**, **fil** ou **fibre** dans le cadre des fibres de verre constituées de filaments continus. Les "gâteaux" vont séjourner plusieurs heures (12 à 24 h) en étuve à 110–120°C. Les mèches de verre du "gâteau" seront ensuite mises sous forme de bobines appelées roving ou yarn.

Nous avons présenté dans le tableau 7, les propriétés générales et mécaniques des fibres de verre E.

Caractéristiques	Valeurs	Unités
Masse volumique	2,59-2,60	g/cm <sup>3</sup>
Module d'élasticité	73000	MPa
Contrainte à la rupture	3400 *	MPa
Allongement à la rupture	4,4-4,5	%
Capacité thermique massique	840	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Coefficient de dilatation linéique (20 à 100°C)	53.10 <sup>-7</sup>	K <sup>-1</sup>
Perte à l'eau bouillante	7,0.10 <sup>-3</sup>	g

tableau 7. Propriétés générales des fibres de verre E [6] (\* ramené à un filament)

#### II.1.1.2. Tissage des fibres de verre

L'opération suivante consiste à assembler ces fibres par un tissage de manière à construire un tissu pourvu de certaines caractéristiques. Ce tissu est composé d'une chaîne (fils parallèles dans le sens du tissu) et d'une trame (fils s'entrecroisant avec les

fil de chaîne). Suivant le schéma d'entrecroisement, on distingue plusieurs sortes de tissages. Si la composition est équilibrée en chaîne et en trame, on appelle ce tissu taffetas. Dans l'armure satin, le fil de chaîne passe sous un grand nombre de fils de trame, ce qui rend le tissu déformable. L'armure sergé est quant à elle un tissu souple et dense.

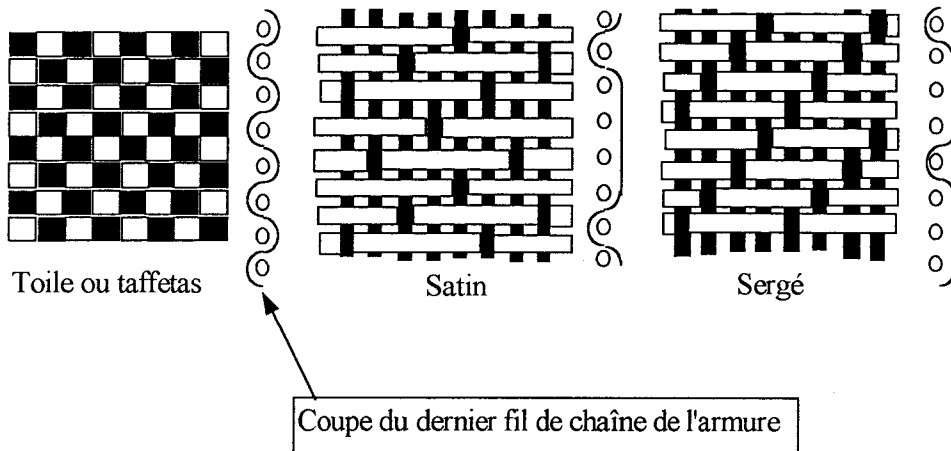


figure 27. Tissus couramment utilisés.

Le tissu utilisé pour nos applications telles que le disque de meule ou le renfort mural est du type "pas de gaze" (figure 28) et utilise une double chaîne.

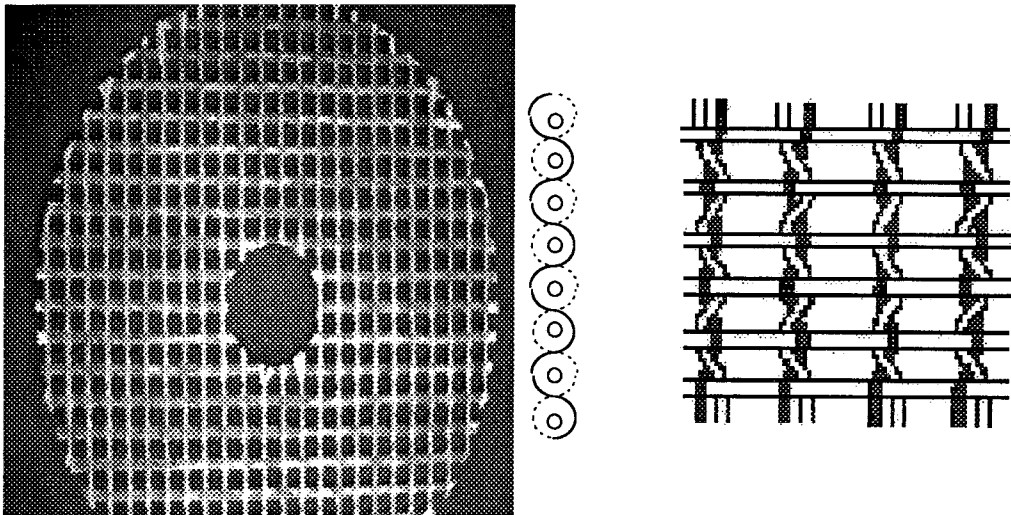


figure 28. Tissu "pas de gaze".

Dans le cadre de notre étude, différents fils de trame et fils de chaîne sont analysés. En fait, ces deux fils se différencient par leur masse linéique ou tex (masse en g de mille mètres de fil), par le diamètre de leurs filaments et par la géométrie de la mèche : plate pour la trame, circulaire pour la chaîne. Ils se distinguent également l'un de l'autre par l'ensimage qu'ils reçoivent. Le fil de chaîne subit en effet beaucoup plus l'action du tissage que le fil de trame et se voit traité par un ensimage spécifique textile.

Nous allons étudier chaque fil du tissu séparément.



### II.1.1.3. Fil ou fibre de trame

Le fil de trame est constitué de filaments de verre ayant un diamètre moyen de 14  $\mu\text{m}$ . Il se présente sous la forme d'une mèche plate de section 2 x 0,2 mm.

Deux types de fibre de masse linéique 320 et 410 tex ont été étudiés, ce qui représente respectivement 800 et 1000 filaments par fibre.

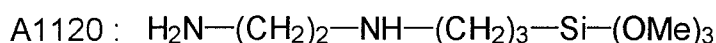
Au total, 11 fils de trame ont été analysés : un fil sans ensimage, six fils uniquement avec un agent couplant, quatre fils avec un ensimage complet. Mais détaillons un peu plus les caractéristiques de chacun d'entre eux.

#### ➤ Fibre sans ensimage ou fibre nue

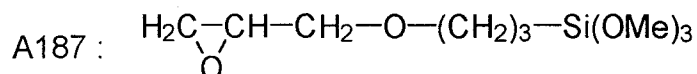
C'est une fibre qui est en fait ensimée à l'eau. A la sortie de la filière, les filaments de verre passent dans le bain d'ensimage qui contient uniquement de l'eau acidifiée à pH 4–5. Cette fibre nue a un tex de 410.

#### ➤ Six fibres avec agent couplant uniquement

Dans le bain d'eau à pH 4–5, il y a cette fois-ci uniquement un agent couplant en émulsion. La concentration de ce dernier est calculée de telle façon qu'il y ait 0,2% en poids d'ensimage sur la fibre de verre. Quatre types d'agent couplant ont été étudiés et ont pour nom commercial : A1100, A1120, A187 et A1128. Leurs formules sont les suivantes :

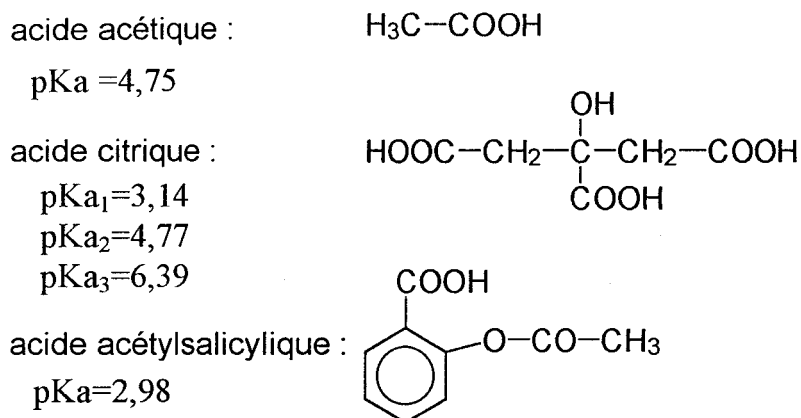


A1128 : breveté



**figure 29.** Formules des silanes utilisés.

Ces quatre agents couplants vont être mis en émulsion dans des bains d'eau contenant trois types d'acide faible :



**figure 30.** Formules des acides utilisés.

Les six fibres dites avec agent couplant ont une masse linéique de 320.

### ➤ Quatre fibres ensimées

Ces quatre fibres sont commerciales et ont un tex de 410. Elles sont revêtues d'un ensimage complet c'est-à-dire contenant un liant de nature epoxy, des lubrifiants, des additifs et un agent couplant. Ces quatre fibres se différencient en fait par la nature de cet agent couplant qui est l'A1100, A1120, A187 ou A1128 (figure 29). La quantité d'ensimage déposée sur la fibre est de 0,5% en poids.

Nous allons appeler ces onze fibres par leur ensimage dont voici la codification qui sera désormais utilisée et reprise tout le long de ce texte.

N° fibre	Code	Signification
1	fibre nue	fibre ensimée à l'eau
2	A1100c	fibre avec agent couplant A1100 et acide citrique
3	A187c	fibre avec agent couplant A187 et acide citrique
4	A1128a	fibre avec agent couplant A1128 et acide acétique
5	A1120a	fibre avec agent couplant A1120 et acide acétique
6	A1120'a	fibre avec 50% en plus d'agent couplant A1120 par rapport à la fibre A1120a
7	A1120s	fibre avec agent couplant A1120 et acide acétylsalicylique
8	EA1100	fibre avec ensimage complet contenant de l'A1100
9	EA187	fibre avec ensimage complet contenant de l'A187
10	EA1128	fibre avec ensimage complet contenant de l'A1128
11	EA1120	fibre avec ensimage complet contenant de l'A1120

**tableau 8.** *Nom des fibres de trame étudiées.*

#### II.1.1.4. Fil ou fibre de chaîne

Le fil de chaîne est constitué d'une mèche de forme circulaire contenant des filaments de verre avec un diamètre moyen de 11  $\mu\text{m}$ . Lors de la mise sur bobine, le fil subit une torsion qui est ici de 28 tours par mètre de fil. On dit que ce fil est "retordu". Une mèche est constituée d'environ 1000 filaments, son tex est de 204.

Sept fibres revêtues d'un ensimage complet sont ici étudiées. En fait, ces sept fibres se classent dans deux familles suivant la nature du liant employé qui est soit du type amidon soit du type époxy. Ce dernier ensimage est appelé "textilo-plastique".

Dans le tableau 8, nous donnons le code, la nature du liant ainsi que le taux pondéral d'ensimage des sept fibres étudiées.

Liant	Code	Taux pondéral d'ensimage en %
Amidon	A	1,0
	B	1,0
	C	0,5
	D	1,0
Epoxy	E1	1,0
	E4	1,0
	F	1,0

**tableau 9.** *Nom des fibres de chaîne étudiées (les fibres E1 et E4 ont le même agent couplant mais la fibre E4 en contient le double par rapport à la fibre E1).*

Nous allons étudier la morphologie, le mouillage et la résistance en traction de ces dix huit fibres (onze fibres de trame et sept fibres de chaîne) dans la troisième et quatrième partie de ce rapport. Intéressons-nous maintenant d'un peu plus près aux matrices mises en contact avec ces fils, la résine phénolique plus particulièrement destinée aux ensimages jusqu'ici évoqués et le latex au caractère plus inerte.

## II.1.2. MATRICES

Deux types de matrices vont être étudiés. La première matrice est une résine phénolique, résine thermodurcissable, susceptible de "réagir" avec les agents couplants présents dans l'ensimage. Ces derniers ont été choisis dans ce sens. Nous pouvons qualifier les ensimages de réactifs face à cette matrice.

La seconde matrice utilisée est du latex donc un élastomère. Ce dernier aura donc un caractère plus "inerte" par rapport aux ensimages avec lesquels il n'a pas d'affinités particulière. Contrairement à la résine phénolique, les liaisons pouvant se former dans l'interphase seront plutôt du type secondaire.

### II.1.2.1 Phénoliques [80]

En fait, deux résines phénoliques de la société Bakélite ont été étudiées : 7878IL et 9445IL. Nous présentons dans le tableau suivant un résumé des fiches techniques des deux résines phénoliques.

	7878 IL	9445 IL
densité	1,11	1,12 à 1,14
viscosité à 20°C	800–1000 mPa.s	700–900 mPa.s
% de méthanol	30–33 %	30–33 %

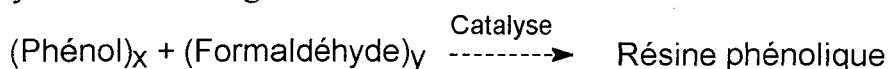
**tableau 10.** *Caractérisations des résines phénoliques.*

Nous allons dans un premier temps présenter la résine phénolique ainsi que sa mise en œuvre. Dans un deuxième temps, nous caractériserons par des analyses physico-chimiques les résines étudiées.

### *a. Présentation du polymère*

Depuis leur introduction en 1910 par L.H. Baekeland, les résines phénoliques sont utilisées dans l'automobile, l'électricité, la construction... Leurs propriétés générales sont : bonne tenue thermique, stabilité dimensionnelle et qualité adhésive.

Les résines phénoliques proviennent de la réaction entre du phénol et du formaldéhyde. La formule générale de la réaction est :



### **réaction 5**

Pour  $x > y$  et catalyse acide : Novolaque

Pour  $x < y$  et catalyse basique : Résol

Il existe donc deux types de résine phénolique :

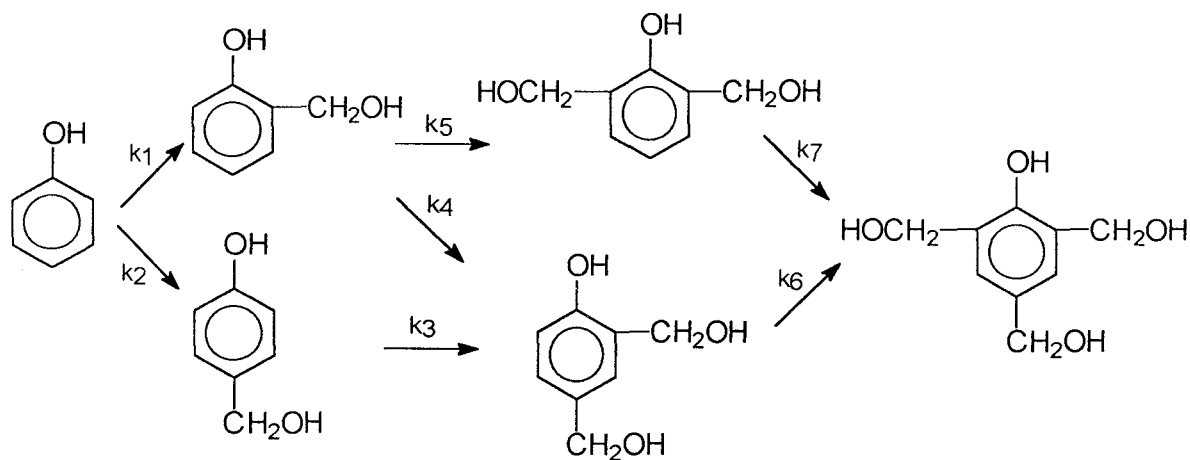
- \* Novolaque synthétisée en deux étapes avec un défaut de formaldéhyde par rapport au phénol (en moles).
- \* Résol synthétisée en une étape avec un excès de formaldéhyde par rapport au phénol (en moles).

Nous utilisons pour notre part des résols. Ils sont généralement liquides, ont la capacité intrinsèque de mouiller différentes fibres et charges à température ambiante et réticulent pour former un composite de grande résistance et de bon retard au feu.

### *b. Fabrication des résols*

Les résols sont fabriqués par réaction du formaldéhyde avec du phénol la réaction est réalisée en milieu basique avec un excès de formaldéhyde (généralement 1,4-2,0 moles de formaldéhyde pour une mole de phénol).

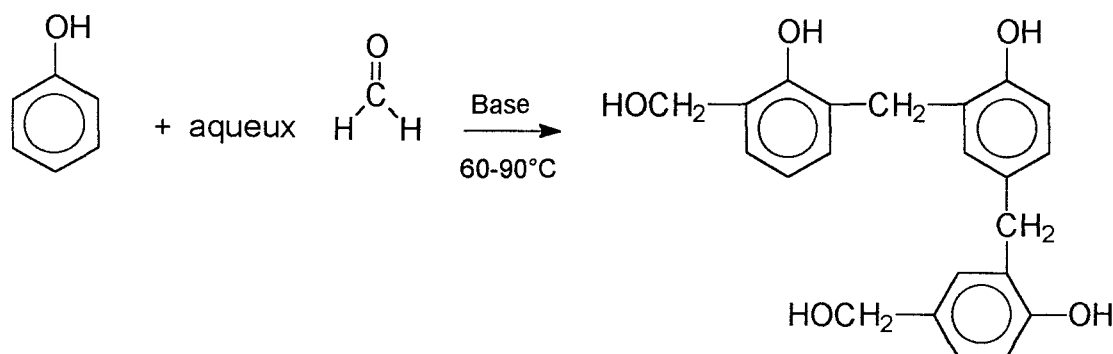
Sous catalyse basique, la vitesse de réaction des groupes méthylol pour former des ponts méthylènes est relativement faible, et de nombreux groupes méthylol subsistent dans le produit. Ils réagiront lors de la réticulation pour former des ponts méthylènes [81] :



réaction 6

où  $k_2$  est la constante de vitesse la plus faible et  $k_7$  la plus rapide.

La réaction se déroule généralement à 60-90°C, l'exothermicité devant être contrôlée. Elle continue jusqu'à ce que le formaldéhyde libre se trouve en faible concentration. Soit la réaction globale :



RESOL

réaction 7

Le produit contient un grand nombre d'oligomères. Typiquement, le poids moléculaire est de 300-800 g.mol<sup>-1</sup>.

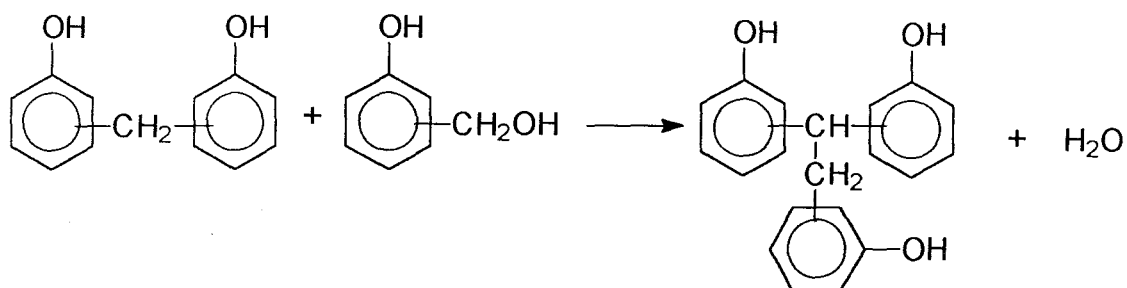
Après la réaction, le catalyseur peut être neutralisé, l'eau est évacuée sous vide jusqu'à obtention de la viscosité désirée. Elle peut être généralement comprise entre 0,1 et 100 Pa.s ou plus. Cependant pour des composites, de relativement faibles viscosités sont nécessaires pour le mouillage des fibres et les charges. La viscosité optimale se situe entre 0,5 et 3,0 Pa.s.

Cette résine peut être réticulée en une étape à chaud mais l'ajout d'un acide permet une réticulation plus rapide.

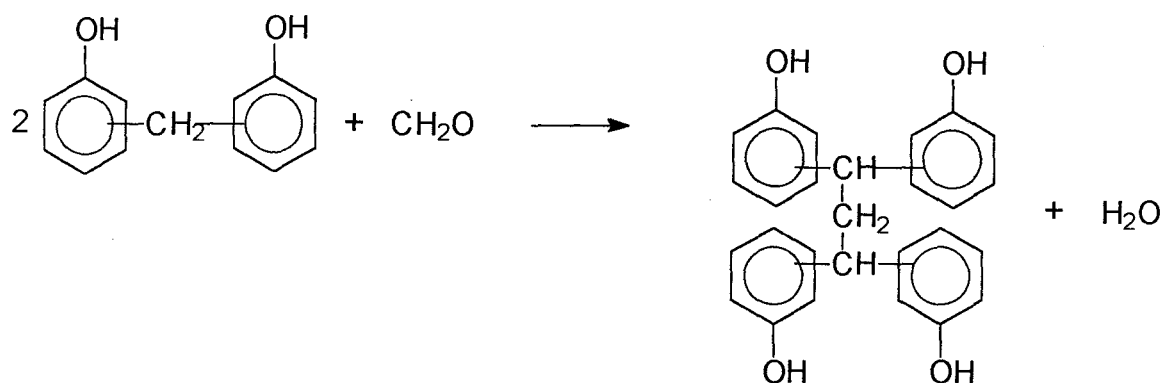
La réticulation par la chaleur pour le résol s'effectue dans des plages de température variant de 130 à 200°C. C'est une réaction de polycondensation.

Dans la littérature, différents mécanismes de réticulation sont décrits. Les ponts méthyles constituent les liaisons les plus stables thermodynamiquement. G.E. Maciel &

co [82] à la suite d'une étude RMN <sup>13</sup>C solide proposent des informations générales sur la réticulation thermique des résols. Deux principales réactions peuvent avoir lieu en plus des réactions de polycondensation classiques :



réaction 8



réaction 9

### c. Etude des résols

La première étape de cette étude consiste à caractériser la résine phénolique sous sa forme non réticulée. Pour cela, nous avons effectué des analyses d'infrarouge, de RMN du proton et du <sup>13</sup>C, de chromatographie liquide haute performance et de thermogravimétrie.

#### ➤ Chromatographie liquide haute performance

L'analyse par chromatographie liquide haute pression, également appelée haute performance offre l'avantage d'être rapide, automatisée, d'utiliser des gradients de solutions (éluant ou mélange d'éluants différents en cours de manipulation). En 1982, W. Werner & O. Barber [83] ont publié des résultats intéressants sur le dosage par HPLC du phénol et du formaldéhyde libre dans les résols et les novolaques. Méchin & co [84] et [85] ont identifié par HPLC de nombreux composés présents dans les résines de type résol (sur des résines synthétisées en laboratoire).

Nous nous sommes quant à nous intéressés au cas d'un polymère industriel, et il est bien évident que nous ne pourrions interpréter nos analyses de façon aussi optimale.

Les échantillons sont dissous dans du méthanol à une concentration de 0,5%, la colonne est de type Versapack C18 10 μm (250\*4,1 mm). La quantité injectée est de 10 μl, avec un débit de 1 ml/mm. La détection s'effectue par U.V. à 280 nm.

Le gradient d'élution [86] eau-méthanol utilisé est le suivant :

t= 0 mn : 60% H<sub>2</sub>O - 40% MeOH,

t= 10 mn à 18 mn : 45% H<sub>2</sub>O - 55% MeOH,

t= 28 mn à 38 mn : 0% H<sub>2</sub>O - 100% MeOH.

Le chromatogramme obtenu est reporté sur la figure 31.

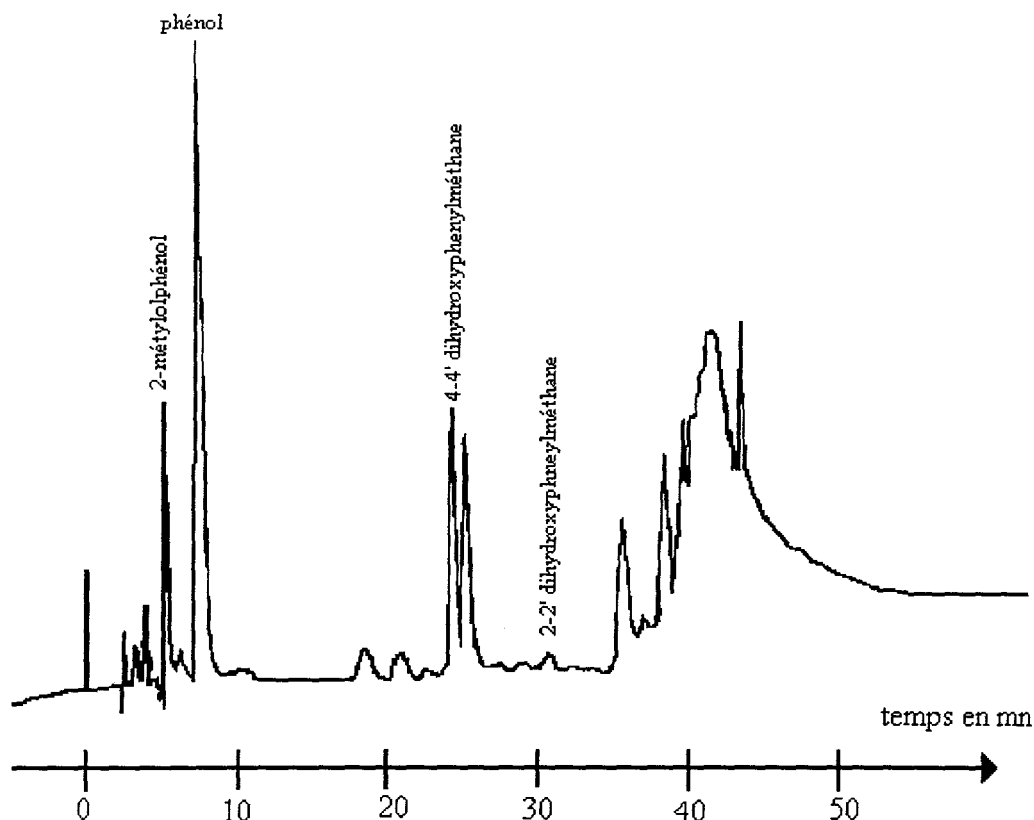


figure 31. Analyse HPLC du résol.

Grâce à des solutions de référence, nous pouvons identifier différentes espèces présentes :

- \* 2-méthylolphénol (t=5mn)
- \* phénol (t=7mn)
- \* 4-4' dihydroxydiphénylméthane (t=24mn)
- \* 2-2' dihydroxydiphénylméthane (t=30mn)

Les pics restant à identifier en début de chromatogramme (0-10 mn) correspondent d'après la littérature [84] aux dérivés méta et para du méthylolphénol.

Le pic à 26 mn correspond au dérivé 2-4' ou 4-2' dihydroxydiphénylméthane. Nous pouvons remarquer que le dérivé ortho-ortho est en très faible quantité.

Les pics se situant au-delà de 30 mn sont des oligomères.

Nous avons dosé les quantités relatives des espèces que nous avons détectées :

- \* 2-méthylolphénol (17%)
- \* phénol (63%)
- \* 4-4' dihydroxydiphénylméthane (18%)
- \* 2-2' dihydroxydiphénylméthane (1%)



## ➤ Infrarouge

Le spectre obtenu est reporté sur la figure 32.

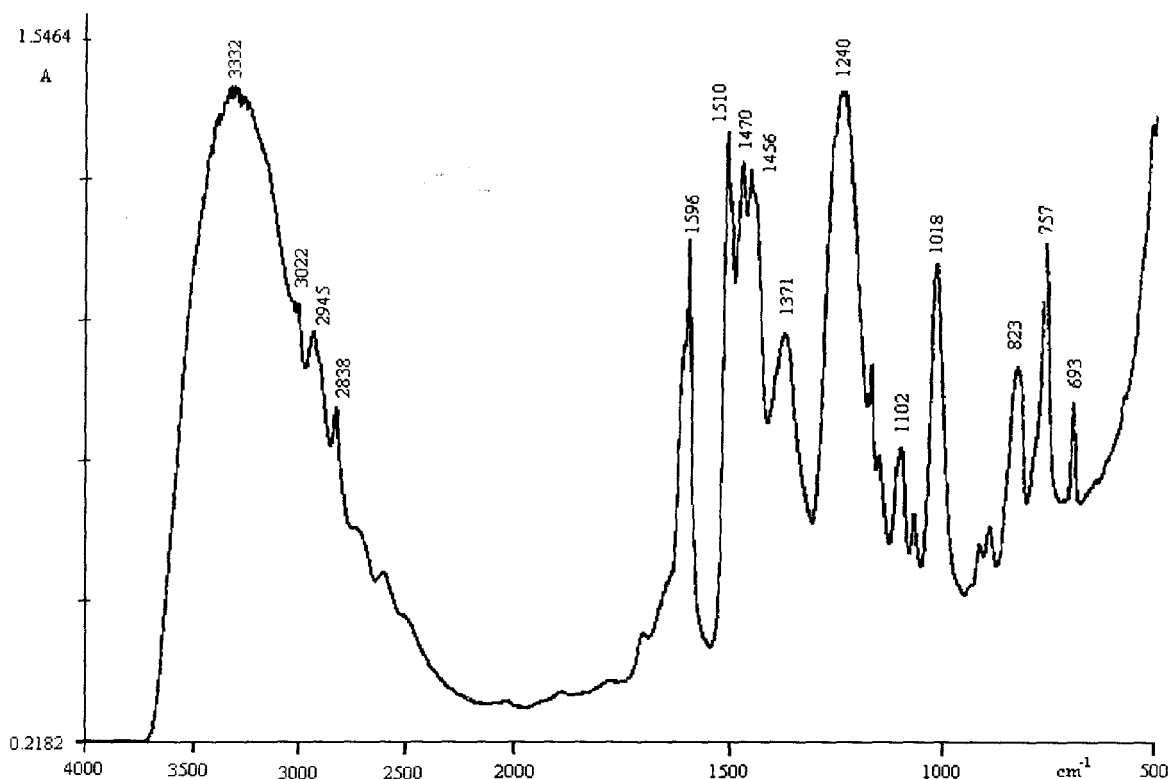


figure 32. Spectre IR du résol.

Si nous schématisons la nature des liaisons présentes avec la formule développée suivante :

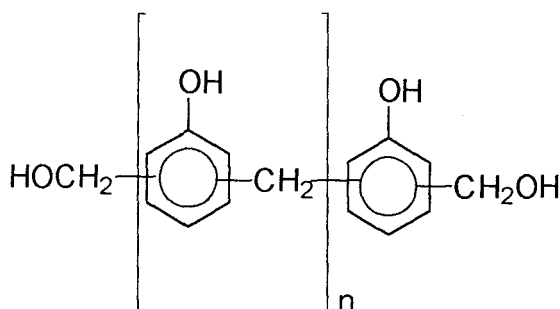


figure 33. Schématisation d'un résol.

nous observons sur le spectre les bandes de vibrations correspondant aux groupements chimiques OH, CH<sub>2</sub>, phényl, CH<sub>2</sub>OH.

Les bandes de valence et de déformations des arC-OH se situent à :

\* 3332 (νOH), 1371 (δOH), 1240 (νarC-OH) cm<sup>-1</sup>,

Les bandes des phényles :

\* 3022, 2945, 1595, 1510, 1470, 1102, 823, 757, 693 cm<sup>-1</sup>,

Les bandes des méthylènes -CH<sub>2</sub> :

\* 2838, 1456 cm<sup>-1</sup>,

Les bandes type méthoxyloxy  $-CH_2OH$  :

\* 2838 ( $\nu CH_2$ ), 1456 ( $\delta CH_2$ ), 1371 ( $\delta OH$ ), 1018 ( $\nu C-O$ )  $cm^{-1}$ .

En regardant de plus près les différentes valeurs des nombres d'ondes, nous pouvons remarquer des bandes communes entre les  $-OH$  et  $-CH_2OH$  et les  $-CH_2-$  et  $-CH_2OH$ .

Les bandes phényl présentent les déplacements disubstitués en para :  $823\text{ cm}^{-1}$  et en ortho :  $757\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $693\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du noyau benzénique monosubstitué donc ici du phénol.

Cette étude nous a permis d'attribuer les nombres d'onde des absorptions aux liaisons chimiques présentes dans le résol liquide et nous pourrions suivre lors de l'étape de réticulation l'évolution de ces liaisons.

### ➤ Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique nous permet d'une part de suivre la réticulation par évaluation de la perte en eau et d'autre part de caractériser la tenue thermique de la résine réticulée. A. Knop [80] a montré que les thermogrammes présentent trois zones comme le montre la figure 34.

Sur la figure suivante, nous pouvons suivre la dégradation du polymère.

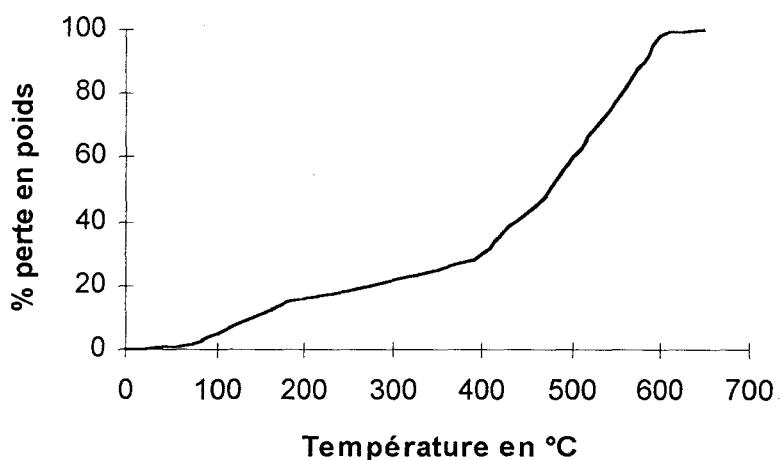


figure 34. Analyse ATG du résol.

Il y a trois zones :

- \* 100-175°C : eau formée lors de la réaction de condensation (15%),
- \* 275-400°C : oligomères de type phénol (15%),
- \* 450-600°C : dégradation de la résine (70%).

### ➤ Résonance magnétique nucléaire

L'analyse RMN nous permet de caractériser à partir des déplacements chimiques les différents types de proton et de carbone de notre polymère.

Néanmoins comme il est précisé dans la littérature [86] cette méthode d'analyse est peu adaptée pour les résols.

Les analyses liquides sont effectuées sur un Bruker 300 MHz dans du méthanol deutéré.

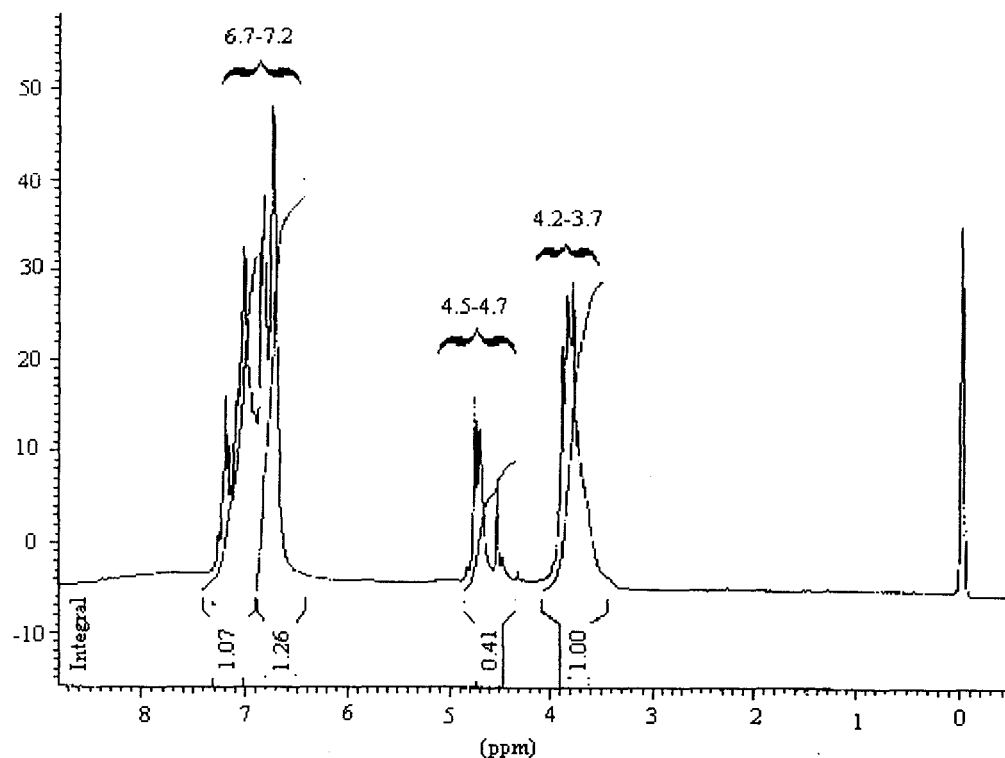


figure 35. Spectre RMN  $^1H$  du résol.

Sur le spectre reporté sur la figure 35, nous pouvons remarquer les différentes zones de résonances caractéristiques :

- \* des protons aromatiques du phényl : 6,7-7,2 ppm,
- \* du groupement  $-CH_2OH$  : 4,5-4,7 ppm,
- \* des  $CH_2$  benzyliques : 3,7-4,2 ppm.

L'utilisation de la RMN du  $^{13}C$  [84] et [85] nous permet de compléter les résultats obtenus avec la RMN du proton.

Le spectre RMN  $^{13}C$  est reporté sur la figure 36, nous pouvons observer les résonances suivantes en ppm :

- \* 156 carbone aromatique substitué par  $-OH$ ,
- \* 128-134 carbone aromatique non substitué en méta et substitué par  $-CH_2-$ ,
- \* 120 carbone aromatique non substitué en para,
- \* 116 carbone aromatique non substitué en ortho,
- \* 58-60  $CH_2OH$ ,
- \* 40 pont para-para  $-CH_2-$ ,
- \* 35 pont ortho-para  $-CH_2-$ ,
- \* 30 pont ortho-ortho  $-CH_2-$ .

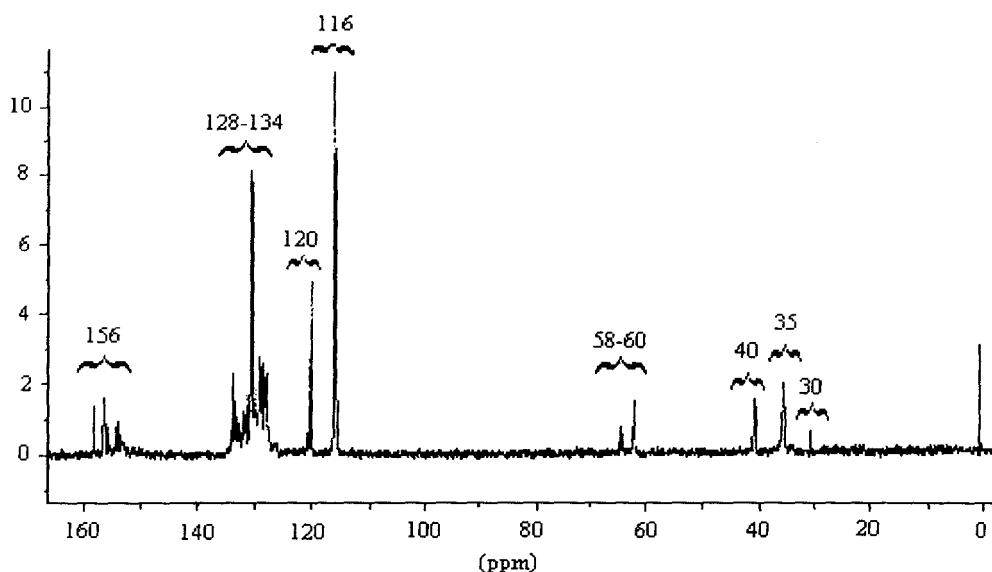


figure 36. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du résol.

Nous pouvons noter que nous ne détectons pas de pont éther dont les déplacements chimiques se situent vers les 70 ppm.

### ➤ Conclusion

Ces quatre types d'analyses nous ont permis de caractériser notre résine de départ. L'analyse HPLC nous permet d'apprendre que malgré le formaldéhyde en excès, nous avons encore du phénol libre dans le polymère.

Nous ne détectons ni en infrarouge ni en RMN  $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$  de pont éther caractéristique de synthèses à pH neutre ou catalysées par des oxydes de type  $[\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Ca}] (\text{OH})_2$ .

Nous avons également mis en évidence un rapport ortho/para très faible. La valeur de ce rapport dépend des conditions opératoires mises en oeuvre pour l'obtention de ce type de résine comme le montre le tableau 11 [80].

pH	ortho/para
8,7	1,1
13,0	0,38

tableau 11. Rapport ortho/para suivant le pH.

Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la résine 7878IL a été obtenue par une synthèse en milieu très basique avec une base de type NaOH.

### d. Réticulation des résines

Nous avons suivi le profil de réticulation utilisé par O.C.F. :

- \* 1 heure à 100°C,
- \* 2 heures 30 minutes à 160°C.

Soit la résine 1 qui a subi la première partie du cycle (1h à 100°C) et la résine 2 qui a subi le cycle complet (1h à 100°C + 2h30 à 160°C), nous analysons ces deux résines par IRTF.

Pour la résine 1, nous ne remarquons aucune disparition ou apparition de pic. Pour la résine 2, le pic à 1018 cm<sup>-1</sup> caractéristique des groupements -CH<sub>2</sub>OH disparaît totalement (figure 37). Cette disparition témoigne de la formation de ponts méthylènes [82].

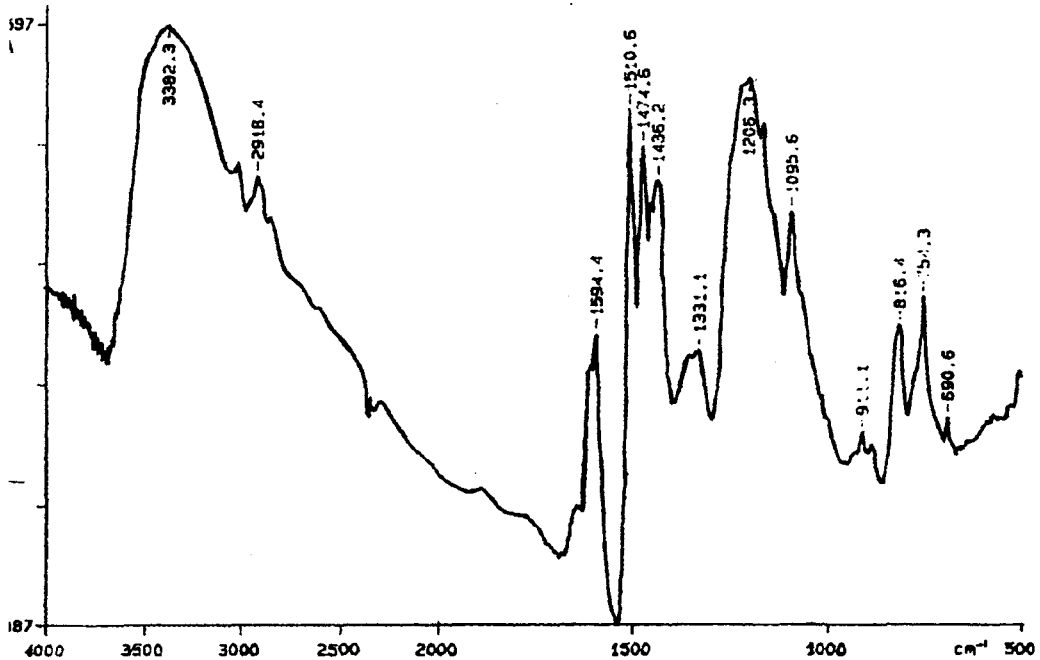


figure 37. Spectre IRTF de la résine 2.

Ces deux résines ont également été étudiées par analyse enthalpique différentielle (DSC) de 40 à 200°C à une vitesse de 10°C/min. Pour la résine 1, nous ne détectons pas de transition vitreuse dans cette gamme de température mais la présence d'un pic exothermique à partir de 120°C.

Pour la résine 2, nous pouvons détecter une transition vitreuse aux alentours de 95°C mais la réticulation n'est pas terminée car un pic exothermique apparaît aux alentours de 140°C.

En fait, au niveau industriel pour l'application disque de meule, la réticulation n'est pas complète. Le tissu de verre est imprégné de résine phénolique. Après imprégnation, le composite subit le traitement thermique 1h à 100°C puis 2h30 à 160°C. Le tissu est ensuite découpé en forme de disque. C'est alors que l'on rajoute de la résine phénolique dans laquelle on déverse de la matière abrasive. Cette matière abrasive peut être de la poussière de diamant, de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, du SiC... Et enfin, le disque abrasif subit une série de post-traitements thermiques de manière à obtenir une réticulation la plus poussée possible et un bon mélange entre le tissu imprégné, la résine et la matière abrasive.

### II.1.2.2. Latex

Le latex comme nous l'avons déjà mentionné ne présente pas d'affinité particulière avec les ensimages étudiés. C'est un élastomère obtenu par copolymérisation radicalaire de styrène et de butadiène. Il est fourni par la société Synthomer. Sa fiche technique nous fournit les renseignements suivants.

% solide	49,0 ± 1,0
pH	8,5 ± 1,0
viscosité à 20°C	400 mPa.s
tension de surface	45 mN/m
densité	1 g/cm <sup>3</sup>

tableau 12. *Caractéristiques du latex.*

Nous allons présenter de façon un peu plus générique ce qu'est un élastomère et ensuite analyser par infrarouge et RMN la constitution de celui que nous avons utilisé.

#### *a. Définition générale du latex [87]*

Le latex fluide, d'aspect laiteux, se définit comme une dispersion colloïdale concentrée et stable d'un polymère dans un milieu aqueux. Le polymère s'y présente sous forme de particules sphériques de diamètre compris entre 30 et 500 nm, dispersées dans un milieu liquide de nature variable. Le milieu de dispersion est généralement constitué par une solution aqueuse diluée, renfermant différents types de molécules hydrosolubles telles que des émulsifiants, des électrolytes, des polymères et des résidus d'amorceurs. Il peut cependant être de nature hydrophobe (solvant organique) voire polymérique.

Les données et les valeurs caractéristiques du latex sont diverses.

Elles comprennent:

- \* La fraction volumique de polymère, la forme des particules, leur masse moléculaire ainsi que leur distribution.
- \* La possibilité de gélification et de réticulation (T<sub>g</sub>, T<sub>f</sub>...) ainsi que les données de viscoélasticité.
- \* La nature du milieu de dispersion, le pourcentage des composés dissous, la ionicité et le pH.
- \* La nature de l'interface particule/milieu de dispersion avec en particulier la présence ou non de groupements fonctionnels et leur pourcentage d'ionisation.

Tous ces paramètres vont influencer la stabilité du latex et orienter son utilisation.

### *b. Le latex Synthomer*

#### ➤ Définition– Fiche technique

C'est une dispersion anionique aqueuse d'un copolymère de type styrène-butadiène-ester acrylique, fonctionnalisé et se réticulant sous l'action de la chaleur.

Ce latex présente d'excellentes propriétés adhésives vis à vis des substrats minéraux et se comporte envers les fibres comme un très bon liant.

Il s'utilise en bain d'imprégnation et, après formation d'un film par évaporation du milieu dispersif, il subit une phase de réticulation par passage à l'étuve à 140°C pendant 30 minutes ; ce temps de réticulation pouvant cependant être raccourci par addition d'agents catalytiques acides.

#### ➤ Obtention et propriétés générales des latex synthétiques comme le latex Synthomer 9020

Les latex synthétiques sont obtenus par polymérisation en émulsion. Cette polymérisation, de type radicalaire, se déroule dans l'eau, sous faible agitation mécanique, à partir de monomères faiblement hydrosolubles (ici le butadiène, le styrène et l'ester acrylique) en présence d'un émulsifiant et d'un amorceur soluble en milieu aqueux.

Dans le cadre de la réalisation de copolymères, les monomères peuvent être introduits soit tous en même temps (on a alors affaire à une polymérisation continue où le motif constitutif dépend du % des différents monomères ainsi que de leurs affinités respectives), soit à différents instants au cours de la réaction (on parle alors de polymérisation "séquentielle" au cours de laquelle la nature des enchaînements est théoriquement mieux contrôlée que précédemment, on obtient des particules à structure complexe cœur-coquille (core-shell)).

Certains types de latex synthétiques sont modifiés afin de comporter un faible pourcentage (=5%) d'unités possédant un groupement fonctionnel réactif tel que par exemple: un groupement acide carboxylique, hydroxyle, sulfonate,...

Ces types de latex sont communément utilisés comme enduit pour papier, comme liquide d'imprégnation pour tissus. Ils présentent de très bonnes propriétés mécaniques, une grande stabilité chimique, ainsi que d'excellentes affinités pour les fibres minérales.

Ces qualités sont en partie dues aux émulsifiants utilisés lors de leurs synthèses et surtout à la présence des fonctions carboxyliques dont la partie la plus hydrophile va se lier avec le substrat.

Nous avons, jusqu'à présent, défini et énoncé les principales propriétés des latex en général et du latex SYNTHOMER. Il serait maintenant intéressant de confirmer ces données par une analyse IR, afin notamment, de repérer les fonctions présentes.

On réalise l'analyse IR à partir de deux échantillons différents. Le premier est constitué d'un film de latex non réticulé contenant donc encore une grande quantité d'eau. Le deuxième est un film réticulé après passage à l'étuve pendant 30 minutes à 140°C.

Après simple observation des spectres obtenus, nous constatons qu'il n'existe pas de différence, à l'exception du pic de l'eau, entre le latex réticulé et le latex non réticulé. Le processus de réticulation n'implique donc pas la consommation ou la création de groupements fonctionnels.

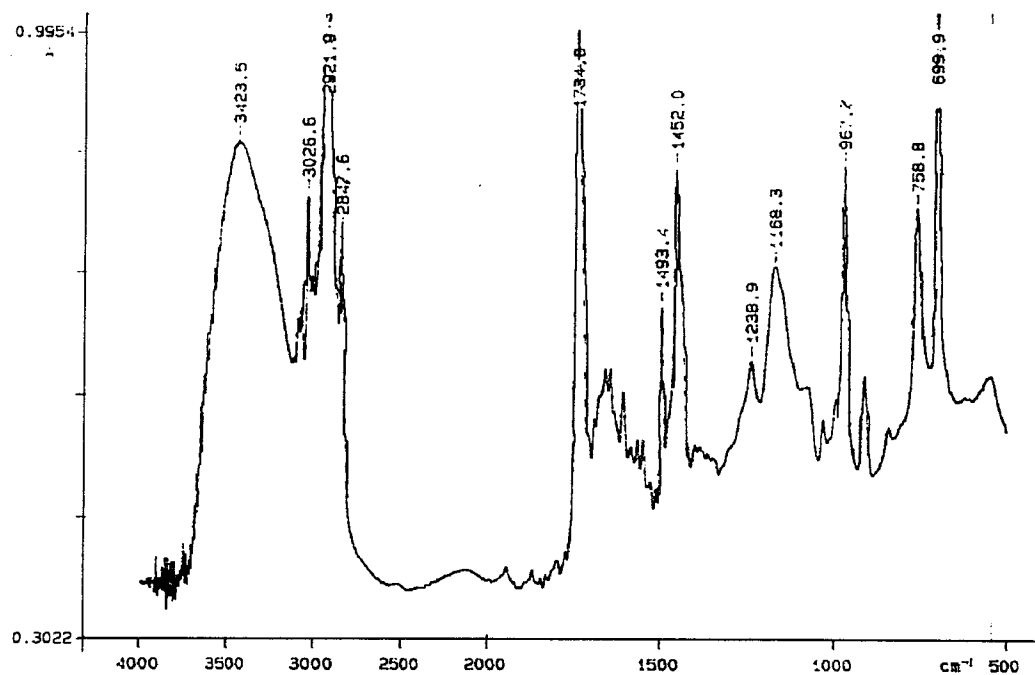


figure 38. Spectre IR du latex.



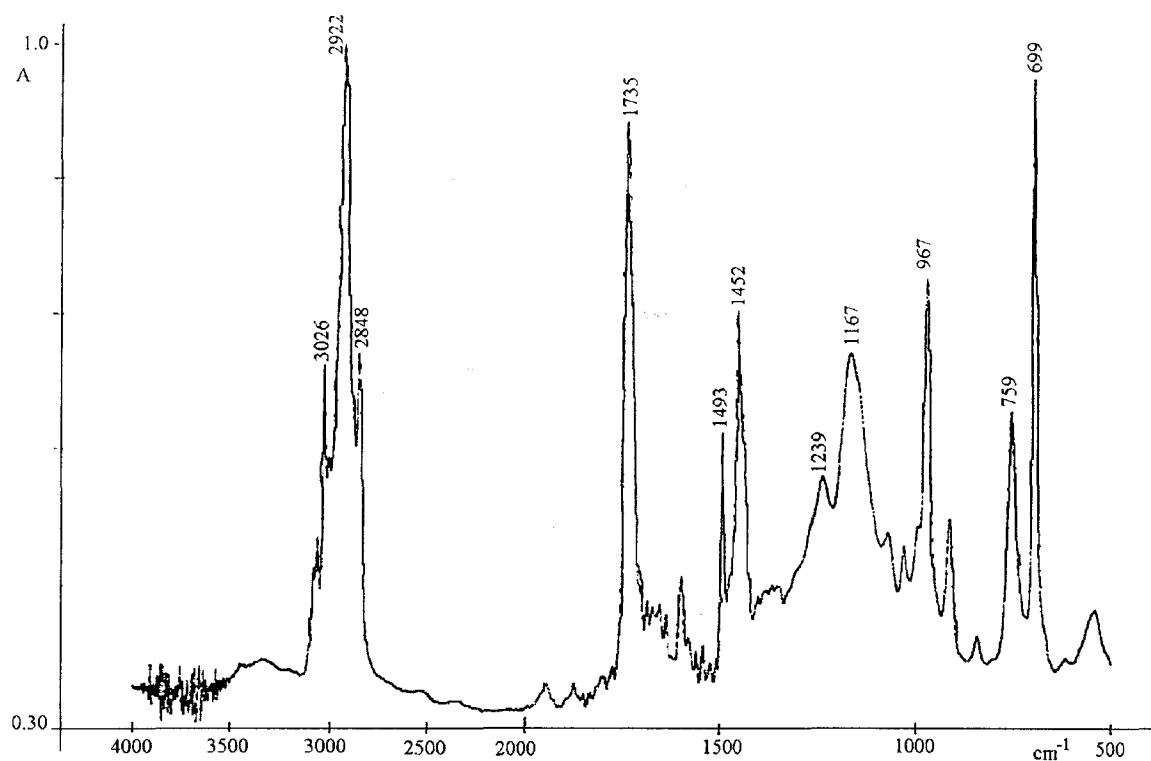


figure 39. Spectre IR du latex réticulé.

Déplacement en $\text{cm}^{-1}$	Attribution
3423	vibration des O-H
3027	valence des CH éthylénique
2922 et 2847	valence des $\text{CH}_2$ et $\text{CH}_3$
1735	valence des C=O d'un ester
1600, 1493 et 1453	valence des C=C aromatiques
1239 et 1168	déformation des C-O d'un ester
968	déformation des protons éthyléniques trans substitué
758	déformation des protons éthyléniques cis substitué
699	déformation du noyau aromatique

tableau 13. Analyse IR du latex.

Cette analyse nous a permis de détecter des fonctions:

- \* Aromatiques,
- \* Ethyléniques,

- \* Esters,
- \* Alcanes saturés.

L'analyse IR nous a permis de caractériser et de déterminer les principales fonctions présentes dans le copolymère styrène/ butadiène/ acrylique.

Nous venons de présenter les différents produits de notre étude. Nous allons maintenant présenter les techniques expérimentales qui ont été utilisées pour caractériser les fibres de verre ensimées.

## II.2. Techniques expérimentales

### II.2.1. ETUDE DE LA TOPOGRAPHIE

L'AFM a été développé récemment par Binnig & co en 1986 [88] à partir du microscope à effet tunnel (STM) pour observer la morphologie de surface des matériaux isolants à l'échelle du micromètre comme à l'échelle atomique.

Le microscope à force atomique (désigné dans la suite par AFM : Atomic Force Microscopy) est un outil de base pour les études de topographie de surfaces. Il permet de réaliser, des images topographiques tridimensionnelles de matériaux très variés, avec une résolution exceptionnelle pouvant aller jusqu'à la dimension atomique. Le principe de l'AFM consiste à enregistrer les déplacements verticaux d'une micropointe montée au bout d'une lame ressort appelée microlevier lorsqu'elle balaye la surface d'un échantillon.

#### II.2.1.1. Principe de l'AFM [89]–[90]

Lorsque un microlevier est approché au voisinage d'une surface, une force d'interactions va le faire se courber (page 32). La déflexion est proportionnelle à la force d'interaction. Il s'agit alors de conserver cette déflexion à un niveau constant préréglé et de faire se déplacer la surface de l'échantillon sous le microlevier pour réaliser des images AFM à force constante. La condition de force constante est réalisée par le système d'asservissement qui mesure la déflexion du microlevier et la maintient constante en montant ou en descendant la surface quand celle-ci présente respectivement un trou ou une bosse.

Pour détecter les variations du microlevier, on utilise la détection optique : cette méthode consiste, avec un miroir, à diriger un rayon laser en direction du dos de la pointe où il se réfléchit pour aller frapper un détecteur à deux photodiodes A et B. Dès que la pointe rencontre un "obstacle" (creux ou bosse), le faisceau laser n'est plus réfléchi à l'intersection entre les deux photodiodes. Un système d'asservissement fait alors descendre ou monter le piézoélectrique où est placé l'échantillon afin que le rayon se réfléchisse à nouveau entre A et B. Les mouvements du piézoélectrique permettent ainsi de reconstituer l'image topographique d'un échantillon.

#### II.2.1.2. Appareillage

Nous nous sommes servis dans les conditions atmosphériques d'un Nanoscope III de chez Digital Instrument. Les analyses sont réalisées en mode contact avec une tête permettant d'effectuer des images de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ . Le balayage maximal du piézoélectrique en z est de  $5,9 \mu\text{m}$ . La force appliquée varie de  $1$  à  $5 \cdot 10^{-8} \text{ N}$ . La pointe utilisée a une constante de raideur de  $0,06 \text{ N/m}$ .

Les variations du microlevier se détectent par le système optique de la figure 40. Le rayon laser réfléchi est détecté par la photodiode divisée en deux parts égales. Tout mouvement du microlevier induit un déséquilibre des courants  $I_A$  et  $I_B$  issus des

photodiodes, la différence fournit un signal d'erreur pour l'asservissement de la distance microlevier/surface.

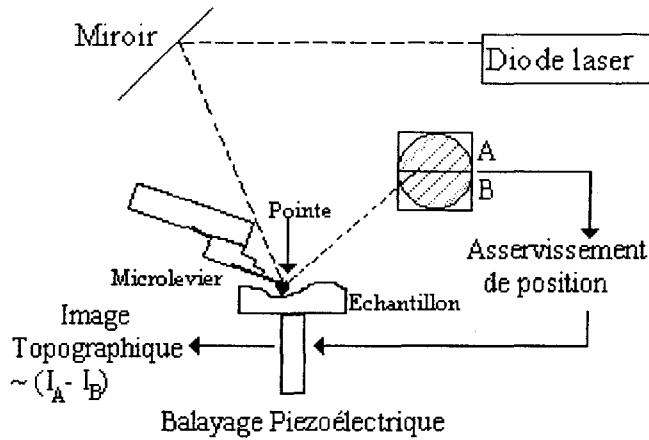


figure 40. Détection de la topographie par un système optique.

### II.2.1.3. Mode opératoire

La fibre de verre est placée sur le piézoélectrique. Elle y est fixée par l'intermédiaire d'un ruban adhésif "double face". Le calibrage de la force est effectué. L'image est réalisée lorsque les balayages aller et retour de la pointe se superposent.

Une fois l'image topographique enregistrée, nous pouvons y effectuer différents traitements : mesure de la taille des aspérités ou mesure de la rugosité. Détaillons un peu plus cette dernière analyse.

### II.2.1.4. Mesure de la rugosité

Cette analyse va permettre de calculer la rugosité de l'échantillon. Des comparaisons entre différents échantillons pourront être réalisées.

Nous avons choisi de mesurer le Ra pour effectuer nos comparaisons. Il se calcule de la manière suivante :

$$Ra = \frac{1}{L_x L_y} \iint_{L_x, L_y} f(x, y) dx dy \quad (27)$$

$f(x, y)$  est la surface moyenne

$L_x$  et  $L_y$  sont les dimensions de la surface choisie pour le calcul de rugosité

## II.2.2. MESURES DES ANGLES DE CONTACT

### II.2.2.1. Technique de la goutte posée

La mesure de l'angle de contact entre une goutte et une fibre ne peut être réalisée directement. Le calcul de cet angle reste donc la possibilité la plus rigoureuse. En effet, le rayon de courbure du ménisque de la goutte déposée est trop important pour réaliser une mesure directe par le tracé d'une tangente. Mais avant de donner le

principe que nous avons utilisé pour déterminer l'angle de contact d'une goutte sur une fibre, revenons sur la forme du ménisque. Cette forme est déterminée par l'équilibre des forces interfaciales et hydrostatiques entre les phases liquide et gazeuse. C'est l'équation de Laplace qui est à la base du calcul du profil d'une goutte sur une fibre :

$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2\gamma}{r} \quad (28)$$

Dans le cas de gouttes de faible taille, c'est-à-dire quand l'effet de la gravité est négligeable, la condition d'équilibre est telle que la différence de pression à l'interface est constante :

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \text{constante} \quad (29)$$

$\gamma$  = énergie de surface,

$R_1$  et  $R_2$  = rayons de courbure principaux de l'interface.

### ➤ Principe

Un modèle élaboré par X. Flambart [74] permet de calculer  $\theta$  par dichotomie à partir des formules développées par J.I. Yamaki & Y. Katayama [76] qui sont les suivantes :

$$\text{Equation } \alpha : \frac{d^2y}{dx^2} = -C \left[ 1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right]^{3/2} + \frac{\left[ 1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right]}{x} \quad (30)$$

$$\text{Equation } \beta : Y_i = Y_{i-1} + \left[ \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=x_{i-1}} \right] \Delta x \quad (31)$$

$$\text{Equation } \chi : \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=x_i} = \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=x_{i-1}} + \Delta x \left( \frac{d^2y}{dx^2} \right)_{x=x_{i-1}} \quad (32)$$

Les équations  $\beta$  et  $\chi$  représentent une relation de récurrence sur  $y$  et  $x$  où  $dy/dx$  est la tangente de l'angle de contact  $\theta$ .

On entre le diamètre  $d$  du monofilament, la longueur  $l$  de la goutte et la hauteur  $k$  de la goutte dans le programme qui en déduit  $K=k/d$  et  $L=2l/d$  afin de rendre le diamètre unitaire.

Le programme fixe alors une constante  $C$  et une valeur de  $\tan\theta$  arbitraires. Une première dichotomie permet d'aboutir à une valeur voisine de  $L$  en faisant varier  $C$ . Le programme compare alors le  $K$  correspondant à la valeur de  $L$  calculée et le  $K$  réel de la goutte. Il change ensuite la tangente de l'angle de contact afin de se rapprocher du  $K$  réel lors d'une seconde dichotomie. Le programme réitère ces deux opérations jusqu'à obtenir un  $L$  et un  $K$  calculés proches des dimensions mesurées de la goutte.

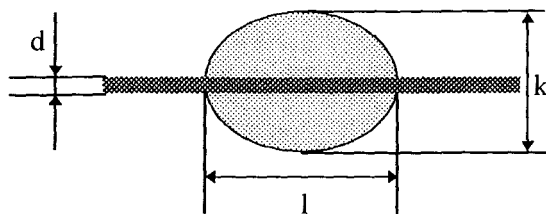


figure 41. Dimensions d'une goutte.

### ➤ Appareillage

Un support en "U" contenant le filament mouillé est placé sous l'objectif (\*20) d'un microscope. Ce dernier est relié à un moniteur par l'intermédiaire d'une caméra et le logiciel de traitement d'image PCSCOPE connecté au moniteur permet de digitaliser l'image. On mesure les dimensions  $l$ ,  $d$  et  $k$  de l'image de la goutte.

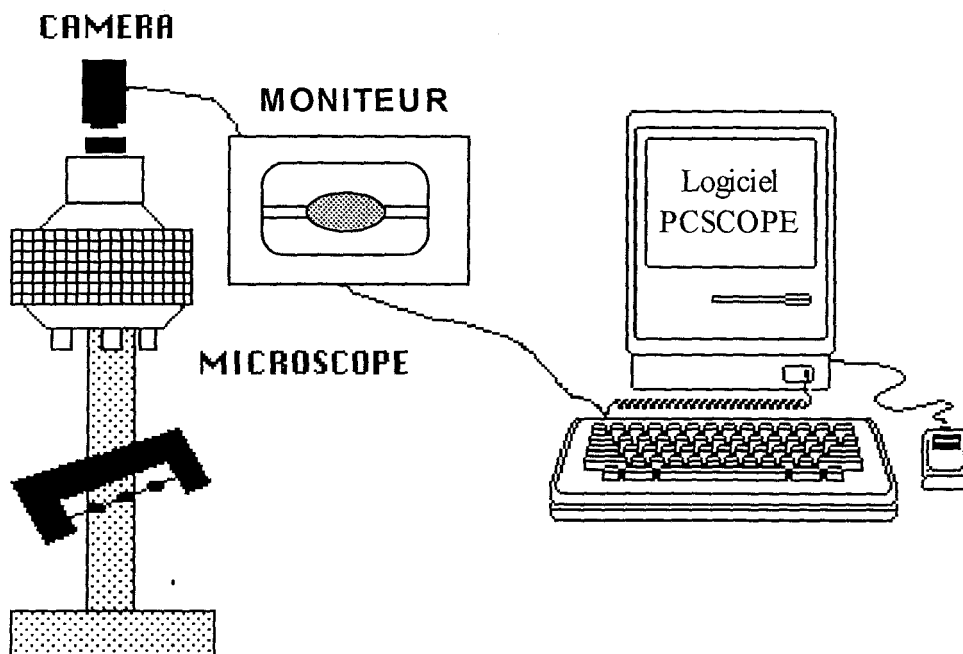
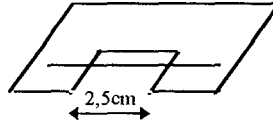


figure 42. Appareillage de mesure de gouttes.

### ➤ Mode opératoire [91]

Chaque mèche est constituée de 800 à 1000 filaments et pour la mesure des dimensions des gouttes, on prélève un filament, que l'on tend et colle sur un support en "U".



**figure 43.** Monofilament tendu sur un support en "U".

Ensuite des liquides sondes sont déposés et nous réalisons des mesures soit au mouillage soit au démouillage.

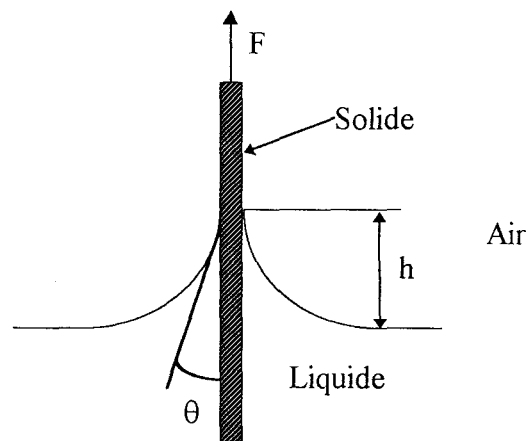
Les mesures d'angle de contact effectuées avec le glycérol ont révélé une grande dispersion et des écarts allant jusqu'à  $10^\circ$  entre deux mesures sur deux filaments d'une même mèche de verre et nous avons alors préféré effectuer dix mesures sur dix filaments par mèche pour des angles élevés (mouillage partiel).

#### II.2.2.2. Tensiométrie

Cette méthode est considérée comme la plus sensible.

### ➤ Principe

Cette technique consiste à mesurer le poids de liquide soulevé par une fibre.



**figure 44.** Liquide soulevé par une fibre.

Lorsque l'on amène une fibre de périmètre  $p$  en contact avec un liquide, il se forme un ménisque de raccordement avec un angle de contact  $\theta$ . La hauteur  $h$  de ce ménisque est donnée par la relation :

$$h = \sqrt{\frac{2\gamma_L}{\rho g}(1 - \sin\theta)} \quad (33)$$

où  $\gamma_L$  est la tension superficielle du liquide,  $\rho$  sa densité et  $g$  l'accélération de la pesanteur.

Par ailleurs, comme le ménisque est en position d'équilibre mécanique, c'est-à-dire que les pressions superficielle et hydrostatique s'équilibrent, on peut démontrer que le poids  $P$  de liquide soulevé par une lame d'épaisseur nulle est :

$$P = 2l\gamma_L \cos\theta \quad (34)$$

Ainsi par des mesures de pesée, on peut :

- \* soit déterminer le cosinus de l'angle de raccordement entre un solide (filament de verre) et un liquide à condition de connaître la tension superficielle  $\gamma_L$  de celui-ci ;
- \* soit mesurer la tension superficielle  $\gamma_L$  du liquide si celui-ci mouille totalement le solide ( $\cos\theta=1$ ). Pour cela, nous utiliserons une surface de très forte énergie comme une lame de platine.

### ➤ Appareillage

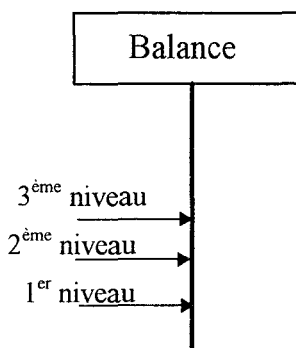
Le dispositif de mesure utilisé pour cette étude est une balance Cahn 322 (capacité  $\pm 150$  mg et une précision de  $1 \mu\text{g}$ ). Elle permet d'effectuer les mesures d'angle de contact en dynamique.

### ➤ Mode opératoire

Après la mise en place du liquide dans la cuve, on vérifie sa tension superficielle à l'aide de la lame de platine sur une balance Cahn 315 (capacité  $\pm 100$ g et une précision de  $10 \mu\text{g}$ ).

On effectue alors la mesure sur une longueur de 3 mm de filament à une vitesse de  $20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Afin de voir l'influence de plusieurs mouillages successifs, nous avons effectué la manipulation suivante:



Un premier mouillage se déroule sur 2 mm, un deuxième sur 4 mm et le dernier sur 6 mm.

Cette manipulation nous permet de déceler une diffusion du liquide, un retournement moléculaire ou d'autres phénomènes au cas où les mouillages successifs ne sont pas reproductibles.

Au cours de cette étude de mesures d'angles de contact, nous utiliserons ces deux techniques : goutte posée et méthode tensiométrique.

## II.2.3. ASCENSION CAPILLAIRE [91]

Avant d'aller plus loin, il faut préciser peut-être qu'on entend par capillaires les interstices formés entre les différents filaments continus de verre du fait de leur



entrecroisement désordonné. L'ascension capillaire traduit la montée du liquide à travers ces espaces libres, la fibre étant totalement imperméable. Contrairement aux deux techniques précédentes, nous travaillons directement sur la mèche. Mais considérons tout d'abord la théorie de l'ascension capillaire.

### II.2.3.1. Théorie

L'ascension de liquides dans les capillaires résulte de la loi de Laplace, de l'angle de contact  $\theta_c$  des liquides dans les capillaires et du principe de l'hydrostatique.

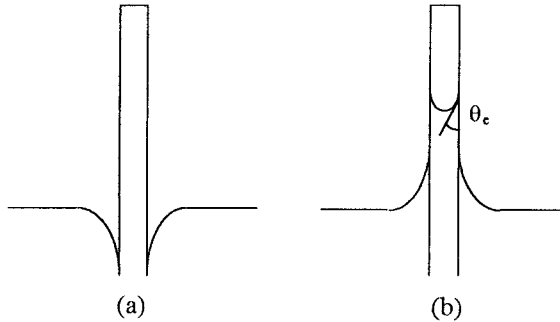


figure 45. Conditions de montée du liquide.

Deux cas se présentent lorsqu'un capillaire débouche sur la surface d'un réservoir de liquide :

Cas a : le liquide ne monte pas dans le capillaire, la courbure à la surface liquide-capillaire est orientée vers l'intérieur du réservoir.

Cas b : la courbure à la surface liquide-capillaire est orientée vers le capillaire, le liquide monte dans le capillaire avec un angle de contact égal à l'angle d'avancée  $\theta_a$ . La courbure du ménisque est telle que la pression juste sous le ménisque est inférieure à celle du réservoir. Cette différence de pression appelle le liquide à monter dans le capillaire jusqu'à l'équilibre avec la pression gravitationnelle.

Pour un capillaire suffisamment fin, la surface montante du liquide à l'intérieur du capillaire peut être considérée comme une calotte. Si  $R_c$  désigne le rayon du capillaire, il est lié au rayon  $R$  de la calotte sphérique par l'intermédiaire de  $\theta_a$  :

$$\cos \theta_a = \frac{R_c}{R} \quad (35)$$

La pression  $\Delta P_c$  est donnée par la loi de Laplace :

$$\Delta P_c = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta_a}{R_c} \quad (36)$$

La pression gravitationnelle quant à elle s'écrit :

$$\Delta P_g = -\rho g h \quad (37)$$

La hauteur  $h_0$  d'équilibre atteinte par le liquide connue sous le nom de loi de Jurin s'exprime comme suit :

$$h_0 = \frac{2\gamma \cos \theta_a}{\rho g R_c} \quad (38)$$

Nous venons de voir le comportement d'un liquide dans un tube à l'état stationnaire. Regardons ce qui se passe en dynamique.

La cinétique de l'ascension capillaire a été étudiée par Washburn. Si on considère un écoulement laminaire du fluide dans le capillaire, la vitesse linéaire moyenne  $v$  du fluide, établie par Poiseuille, est donnée par l'équation :

$$v = \frac{Rc^2 \times \Delta P}{8\eta h} \quad (39)$$

avec  $\eta$  : viscosité du liquide  
 $h$  : hauteur du liquide dans le capillaire

$$\text{or, } \Delta P = \Delta P_c + \Delta P_g = \frac{2\gamma \cos\theta_A}{Rc} - \rho gh \quad (40)$$

D'où l'équation de Washburn

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{Rc^2}{8\eta h} \left[ \frac{2\gamma \cos\theta_A}{Rc} - \rho gh \right] \quad (41)$$

Pour des petites hauteurs, le terme gravitationnel  $\rho gh$  est négligeable et l'équation de Washburn intégrée devient :

$$h^2 = \frac{Rc\gamma \cos\theta_A}{2\eta} \cdot t \quad (42)$$

$$h^2 = Dt \quad (43)$$

Si l'on considère la tension superficielle du liquide, la viscosité du liquide et l'angle de contact constant au cours de l'ascension du liquide, nous obtenons le coefficient de diffusion que l'on peut relier à la taille des rayons capillaires dans notre mèche de verre.

### II.2.3.2. Appareillage

Le montage expérimental utilisé (figure 46) fait appel à la démarche suivante :

- \* après avoir fait passer la mèche par la "queue de cochon" (de manière à ce que la mèche soit tendue dans le bécher) et sur les rouleaux d'amenée, on fixe un poids de 20g accroché à une pince sur la mèche entre la bobine et le premier rouleau d'amenée,
- \* le bécher contenant le liquide coloré est placé sur le plateau mobile de manière à ce que le liquide couvre la "queue de cochon" et la mèche,
- \* la lunette de visée est calée sur le niveau de surface du liquide d'où sort la mèche. Il est important de bien viser ce niveau car c'est à partir de ce dernier que sera évaluée la hauteur d'ascension du liquide dans la mèche,
- \* le plateau mobile nous permet alors, de descendre le bécher de la hauteur  $h$  et de voir à travers la lunette de visée le liquide atteindre le niveau "0" auquel elle avait été calée.

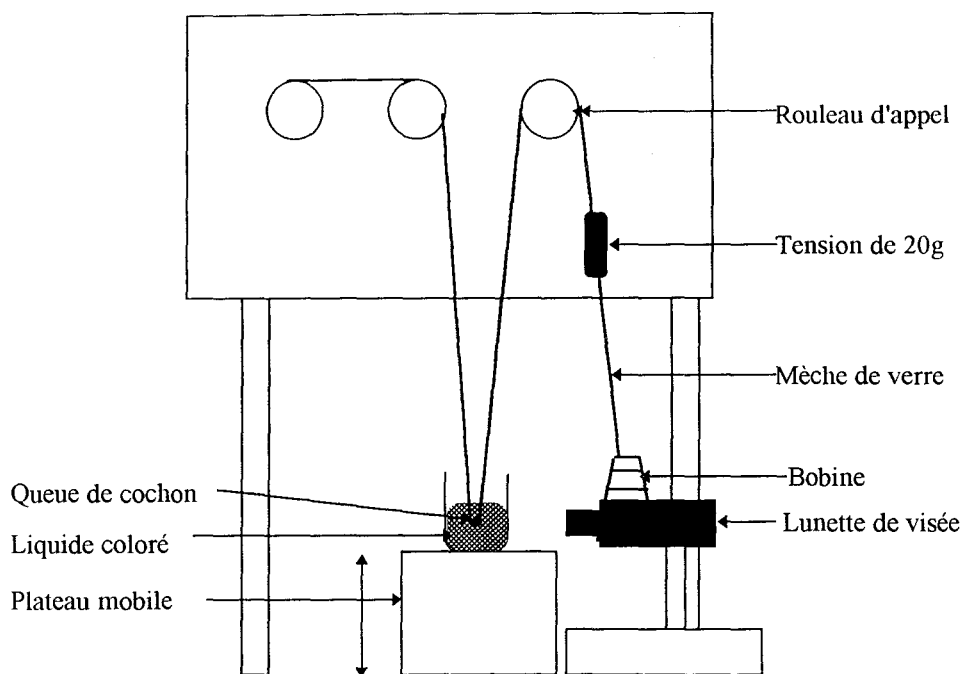


figure 46. Appareillage utilisé pour l'ascension capillaire.

Cette étude d'ascension capillaire, nous permet d'avoir une approche de l'imprégnation de la mèche de verre par la matrice.

Par l'étude de la morphologie de surface, nous pouvons regarder les possibilités d'adhésion mécanique. L'étude du mouillage permet une approche de l'adhésion thermodynamique. Nous allons maintenant considérer la possibilité d'adhésion chimique.

#### II.2.4. REACTIONS MODELES

Cette partie a pour but de voir si des réactions chimiques se produisent entre la fibre et la résine phénolique, ceci à partir des analyses des spectres RMN du proton, du carbone et infrarouge.

Pour ce faire, nous modélisons les agents couplants (figure 29) ( $R-Si(OR')_3$ ) sous la forme : RH pour éviter une réaction chimique entre la résine et la partie Si-OH qui n'est pas fixée sur la fibre de verre. Le groupement  $-Si(OR')_3$  est remplacé par un groupement  $-CH_3$ . L'agent couplant A1128 est confidentiel nous n'avons donc pas pu le modéliser. Par contre, un autre agent couplant utilisé avec les résines phénoliques est modélisé sous forme de butylurée (tableau 15).

La résine phénolique est quant à elle modélisée sous la forme de son motif de répétition c'est-à-dire de l'hydroxybenzylalcool (tableau 14).

Nous présentons en annexe I l'étude RMN et IR des différents modèles que nous avons utilisés.

## II.2.4.1. Modèles utilisés

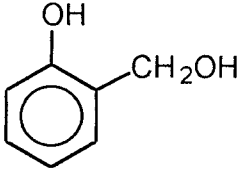
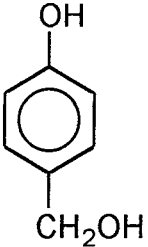
Nom	Formule
2-hydroxybenzyl alcool	
4-hydroxybenzyl alcool	

tableau 14. Modèles de la résine phénolique.

Nom	Formule	Silane	Masse molaire
butylurée	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$		116,16 g/mol
butyl-2,3 époxypropyléther	$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\diagup}}\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	A187	130,19 g/mol
N-propyl-1,3 propanediamine	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	A1120	116,21 g/mol
octylamine	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2$	A1100	129,25 g/mol

tableau 15. Modèles des silanes.

## II.2.4.2. Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml équipé d'un agitateur magnétique et surmonté d'un réfrigérant, on effectue dans un premier temps le mélange stoechiométrique en milieu neutre des modèles de la résine phénolique avec les modèles des silanes pendant une heure à 100°C puis pendant deux heures trente à 160°C. Dans un second temps, les mélanges sont effectués à pH 3-4 qui correspond au pH du bain d'ensimage.

### II.2.5. ENDUCTION - TRACTION

Les différentes techniques expérimentales que nous venons d'évoquer permettent d'avoir différentes approches des phénomènes d'adhésion qui peuvent se produire à l'interface. Tout ceci peut éventuellement expliquer la bonne ou mauvaise résistance en traction des fibres enduites de matrice.

Les tractions sont réalisées sur les mèches non enduites et enduites de résine phénolique ou de latex. Pour les mèches de verre, les essais sont réalisés sur une machine de traction munie de mors "cors de chasse" à une vitesse de 200 mm/mn et pour une distance entre mors de 315 mm. La résistance en traction est calculée sur quinze essais.

Les mèches de verre passent dans un bac d'enduction où se trouve la résine phénolique ou le latex pour former un composite à 70% en poids de fibre de verre. Les mèches enduites passent alors en étuve pour être réticulées. Ensuite les essais de tractions de ces mèches enduites sont réalisés sur une machine munie de mors pneumatiques à une vitesse de 200 mm/mn et pour une distance entre mors de 75 mm. Dix essais sont effectués pour calculer la résistance en traction.

Partant du principe qu'un bon composite est un composite où tous les filaments sont entourés de la matrice, nous regardons s'il y a une influence de la distribution de la matrice dans le renfort fibreux sur la résistance en traction. Nous avons pour cela tenté d'empêcher la pénétration de la résine dans le coeur de la mèche.

Dans un premier temps, les fibres enduites de résine (phénolique ou latex) sont réticulées pendant 20 mn pour le résol et 30 mn pour le latex. C'est dans cette dernière phase que nous avons fixé des poids (2, 5, 10, 20, 50, 100, 125, 200g) au bout des mèches.

Dans un deuxième temps, nous avons empêché la pénétration de la résine en fermant la mèche avant le bac d'enduction. Pour cela, un poids de 200g a été disposé à l'entrée du bac. Ces essais ont été réalisés uniquement avec du latex.

*TROISIEME PARTIE*

**LE FIL DE TRAME**

### III. Introduction

Cette partie porte sur l'étude des fils de trame : la fibre nue, les six fibres avec agent couplant et les quatre fibres avec l'ensimage complet.

Dans un premier temps, nous étudierons la topographie de cinq de ces onze fibres par microscopie électronique à balayage et par microscopie à force atomique. Cette observation à petite échelle nous permettra d'évaluer l'influence de l'ensimage sur la morphologie de la surface. Par la deuxième technique, nous calculons également la rugosité des surfaces analysées.

Dans un deuxième temps, nous mettons ces fibres en contact avec des liquides tests : huile minérale, tricrésylphosphate et glycérol. Nous déterminons au niveau du filament de quatre fibres (deux fibres avec agent couplant et deux ensimées) les angles de contact avec les liquides tests. Ceci nous donne accès aux variations d'angles de contact et d'hystérésis que nous interprétons en termes d'hétérogénéités. Nous avons vu dans la première partie que l'hystérésis de mouillage peut aussi être due à la rugosité de surface. Les résultats de rugosité de surface obtenus par AFM nous éclaireront dans ce sens.

Pour caractériser la mèche, nous réalisons des mesures d'ascension capillaire. Cette technique nous permet d'avoir une approche de l'imprégnation de la mèche par des liquides sondes.

Les mesures de topographie, de mouillage ou encore d'ascension capillaire, ces essais concernent la fibre revêtue d'ensimage. Nous avons ainsi étudié des interactions du type solide/solide dans le premier cas et des interactions du type solide/liquide sonde dans le deuxième. Nous allons ensuite aborder les interactions avec la résine. Nous regardons les réactions chimiques possibles entre les agents couplants et la résine phénolique. Pour cela, nous avons modélisé les deux composants de la réaction et les essais sont réalisés dans des conditions idéales de stoechiométrie.

Enfin, nous testons les fibres de verre en traction ainsi que le composite final : fibre de verre revêtue de résine phénolique.

### III.1. Topographie

Les mesures de topographie permettent d'évaluer le degré d'influence du traitement de la fibre sur la topographie de la surface. Nous allons analyser nos fibres par microscopie à force atomique en mode contact. Certaines fibres sont également observées par microscopie électronique à balayage.

#### III.1.1. FIBRE NUE

La fibre nue (figure 47) a une structure relativement lisse. Nous pouvons cependant y voir de fines particules de dimensions variables.

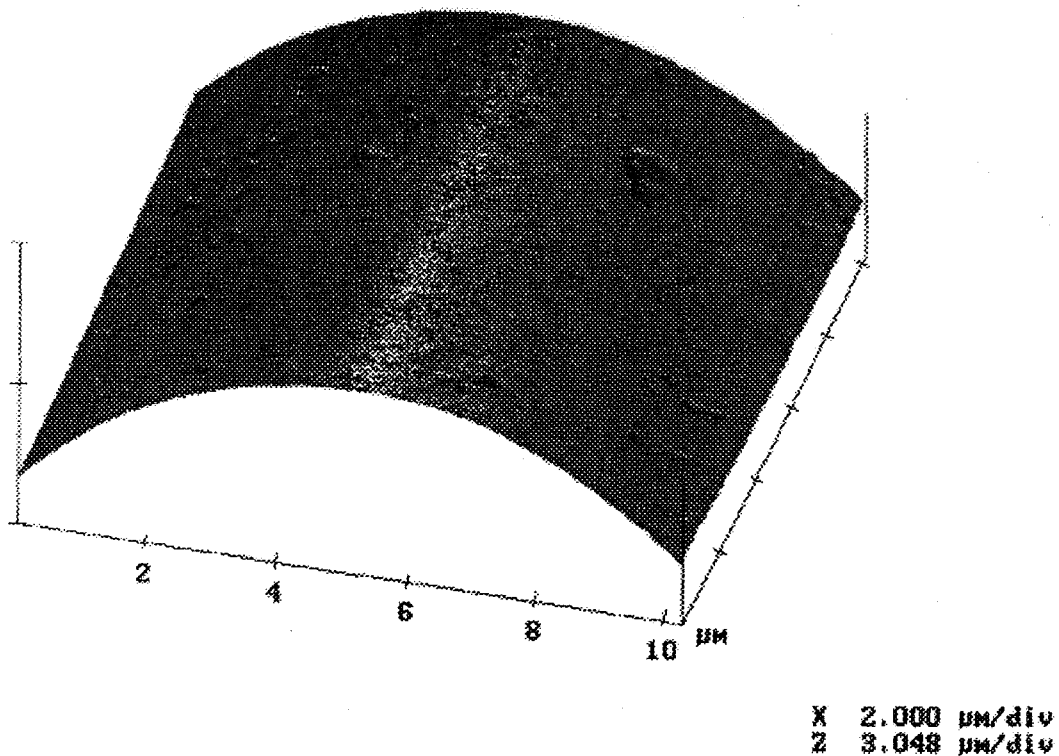


figure 47. Filament nu en AFM.

Ces particules qui font partie de la fibre sont formées soit dès la sortie de la filière soit par des impuretés déposées sur la surface lors du stockage.

De temps en temps, des défauts plus importants sous forme de cratère d'une hauteur de  $0,7 \mu\text{m}$  et une longueur de  $1,563 \mu\text{m}$  sont visibles.



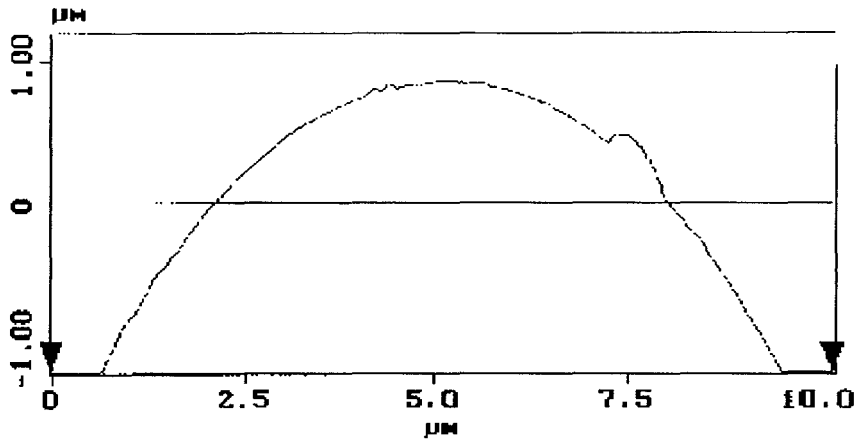
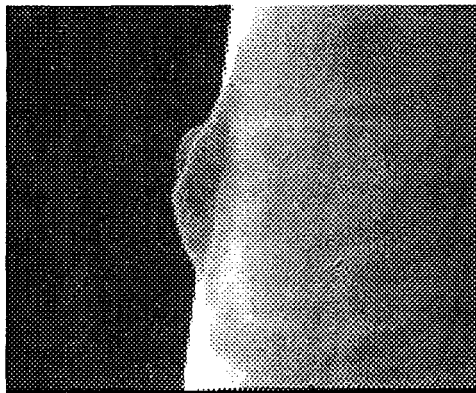
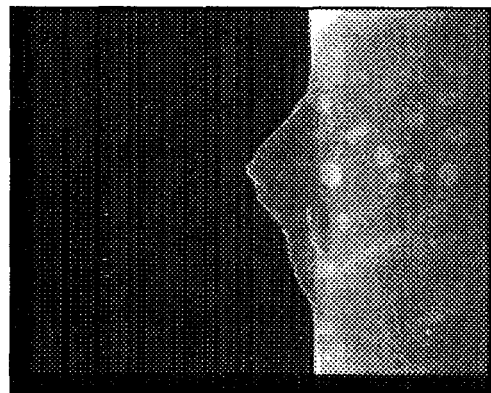


figure 48. Section transversale d'un filament nue en AFM.

Les mêmes types d'observations sont effectués par MEB, qui révèle une surface lisse. Les faibles grains que nous observons en AFM ne sont pas perçus par MEB. Cette technique nécessite en effet de plus importantes variations de taille de particules afin que le contraste soit suffisant pour être observé. Nous analysons ici des images en deux dimensions contrairement à l'AFM où nous sommes en trois dimensions.



(a) x 20000 (0,50µm/cm)



(b) x 15000 (0,67µm/cm)

figure 49. MEB d'un filament nu.

Mais les défauts de taille plus importante que nous observions en AFM sont également visibles au MEB (figure 49). Ses défauts sous forme de cratère ont des dimensions de l'ordre de : 1,75 µm de longueur et 0,35 µm de hauteur (a) et 2,0 µm de longueur et 0,7 µm de hauteur (b).

### III.1.2. FIBRES AVEC AGENT COUPLANT

Nous avons classé les six fibres étudiées en trois familles suivant la topographie observée par AFM.

#### ➤ A187c, A1120a, A1120a' et A1128

Ces quatre fibres ont le même type de topographie en AFM. La majorité des images montrent des surfaces d'arrachement parallèlement à l'axe de la fibre.

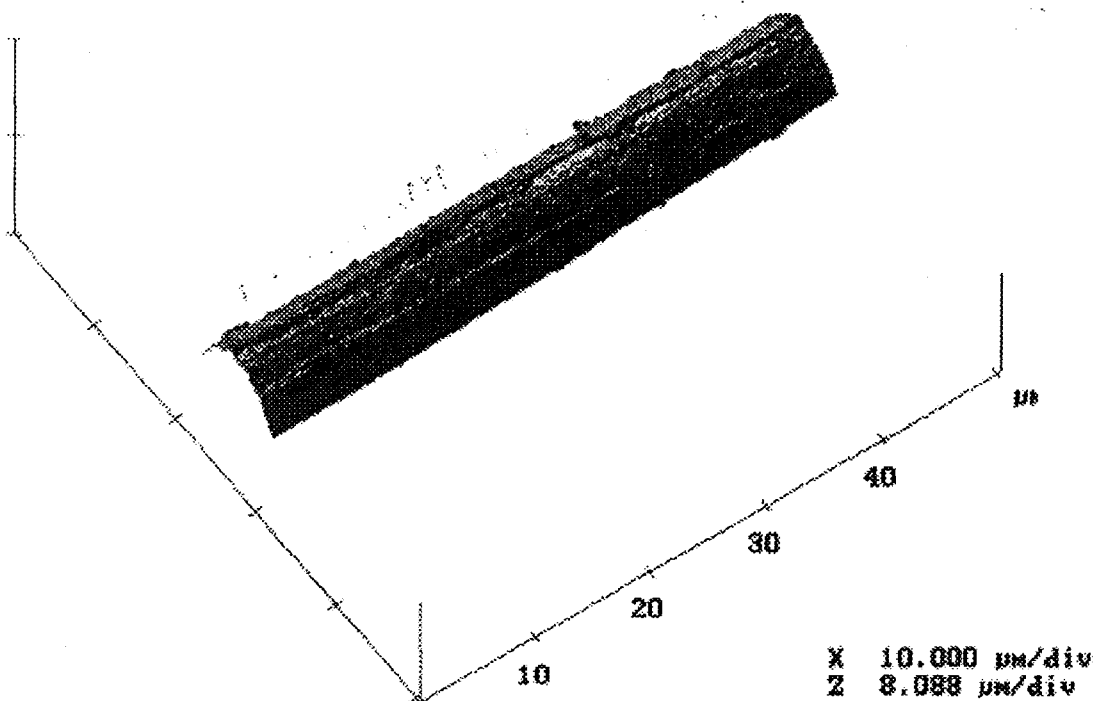


figure 50. Filament A1120a' en AFM.

De telles surfaces sont visibles, car les filaments dans une mèche sont accrochés les uns aux autres, l'agent couplant les collant entre eux. Lors du prélèvement de l'un d'eux, sa trace subsiste sur le filament voisin. La fibre n'est pas totalement ensimée mais revêtue de 0,2 % en poids d'agent couplant. Nous avons vu dans la première partie qu'il y a un gradient de polymérisation et d'adhésion, par rapport à la fibre, des couches d'agent couplant suivant l'éloignement de la fibre. Nous pouvons essayer de déterminer théoriquement l'épaisseur de la couche de silane déposé. Si nous faisons l'hypothèse que la densité de l'agent couplant est de 1, le pourcentage volumique déposé est de 0,5 % ce qui correspond à une couche d'épaisseur 0,07  $\mu\text{m}$ .

Les arrachements sont clairement visibles sur la figure 50 et la figure 51. Nous avons déterminé les dimensions de l'empreinte en effectuant des coupes transversales, la hauteur est de 0,33  $\mu\text{m}$  pour une longueur de 3,4  $\mu\text{m}$ .

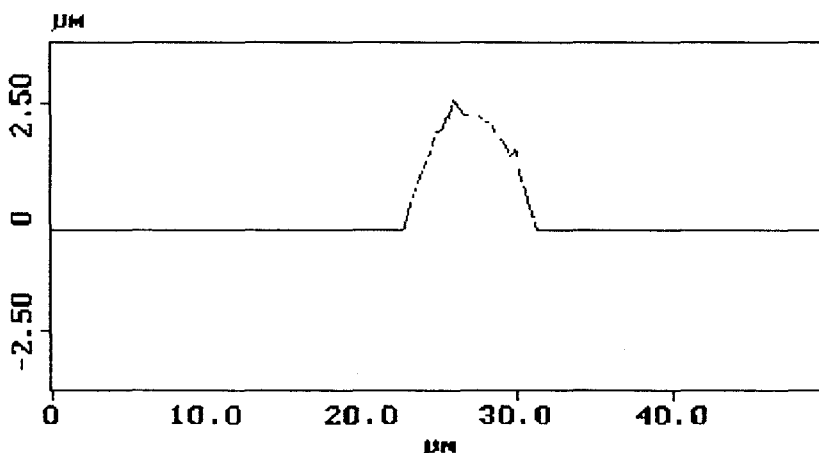


figure 51. Section transversale d'un filament A1120a'.

Si la partie d'agent couplant arrachée correspond à toutes les couches physisorbées et si la couche chimiquement accrochée est d'épaisseur négligeable, la dimension de l'empreinte correspondrait à l'épaisseur de silane déposé. Or la dimension de l'empreinte est 4,7 fois supérieure à l'épaisseur théorique. L'agent couplant n'est donc pas régulièrement reparti sur la fibre. Sur la figure 52, deux filaments sont côte à côte et nous y avons schématisé le dépôt d'agent couplant entre eux deux sur une longueur de  $3,4 \mu\text{m}$  qui correspond à la "largeur" de l'empreinte de la figure 50.

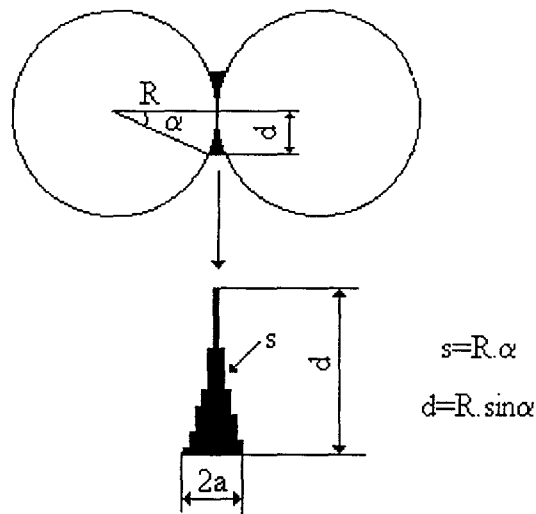


figure 52. Schématisation de l'agent couplant déposé entre deux filaments.

Nous allons calculer la "hauteur" de l'empreinte. Si nous faisons l'approximation que  $s^2 = a^2 + d^2$ , nous pouvons déterminer  $a$  par la relation suivante :

$$a = \sqrt{R^2 \left( \arcsin \frac{d}{R} \right)^2 - d^2} \quad (44)$$

On a  $d = 1,7 \mu\text{m}$  et  $R = 7 \mu\text{m}$  d'où  $a = 0,24 \mu\text{m}$ .

Si l'on extrait un de ces deux filaments sans qu'il ne reste de traces d'agent couplant sur l'autre, la "hauteur" de l'arrachement est de  $0,48 \mu\text{m}$ . Nous mesurons une "hauteur" inférieure ( $0,33 \mu\text{m}$ ), la "rupture" s'effectue donc dans la couche d'agent couplant. Cette rupture serait donc cohésive plutôt qu'adhésive.

Pour les fibres A187c (figure 53) et A1128a (figure 55), nous observons également des arrachements. Nous avons déterminé les dimensions de ces empreintes :  $3,62$  et  $0,44 \mu\text{m}$  pour l'A187c,  $4,58$  et  $0,58 \mu\text{m}$  pour l'A1128a. Dans le tableau 16, nous avons reporté les "hauteurs" calculées qui sont toujours inférieures aux "hauteurs" mesurées.

	H calculée en $\mu\text{m}$	H mesurée en $\mu\text{m}$
A187c	0,55	0,44
A1128a	0,89	0,58

tableau 16. Hauteurs d'empreinte calculées à partir des largeurs mesurées.

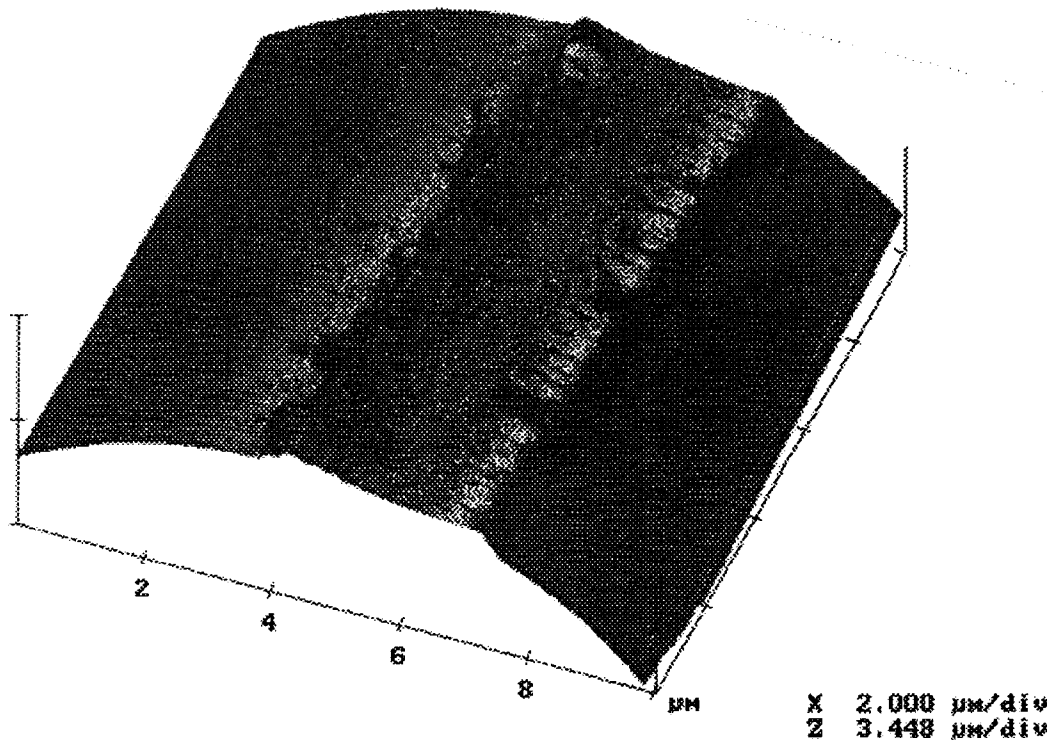


figure 53. Filament interne A187c par AFM.

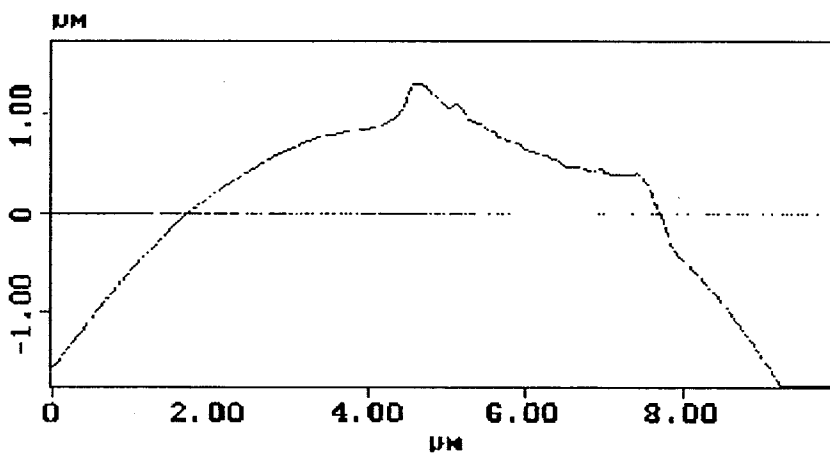


figure 54. Section transversale d'un filament A187 intérieur.

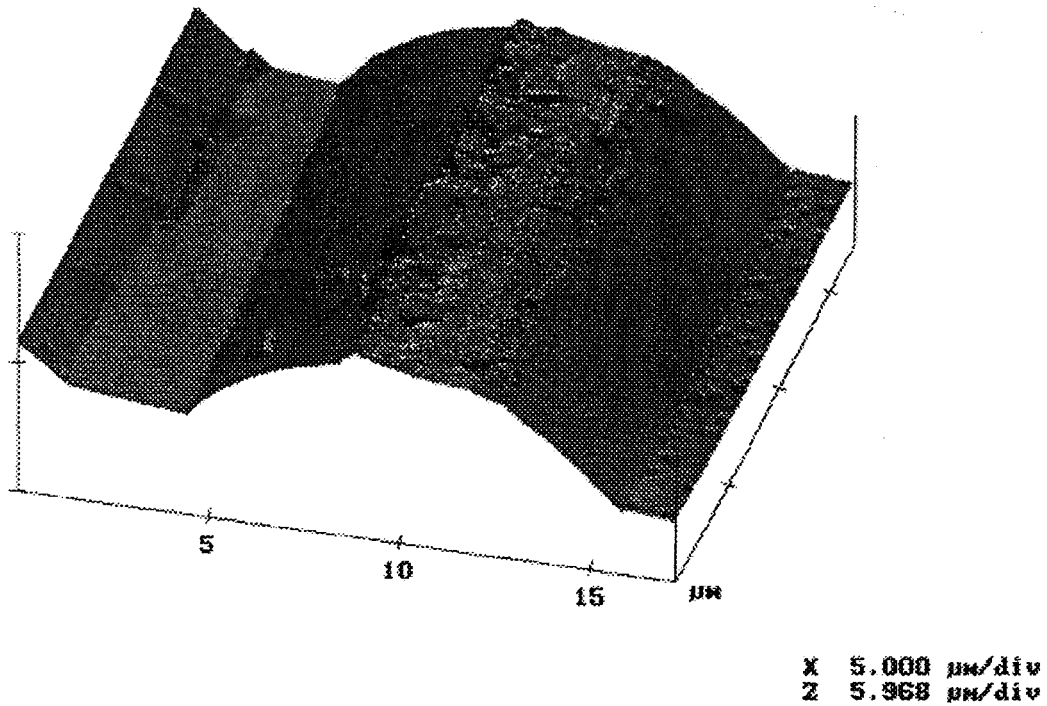


figure 55. Filament interne A1128a par AFM.

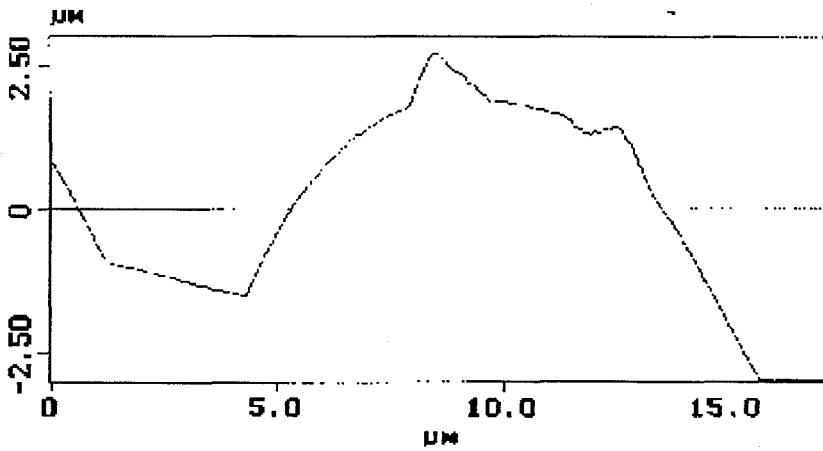


figure 56. Section transversale d'un filament A1128a.

Les filaments sont donc collés les uns aux autres dans la mèche. Par contre pour les filaments à la périphérie (figure 57), nous observons une surface assez rugueuse et sans arrachements.

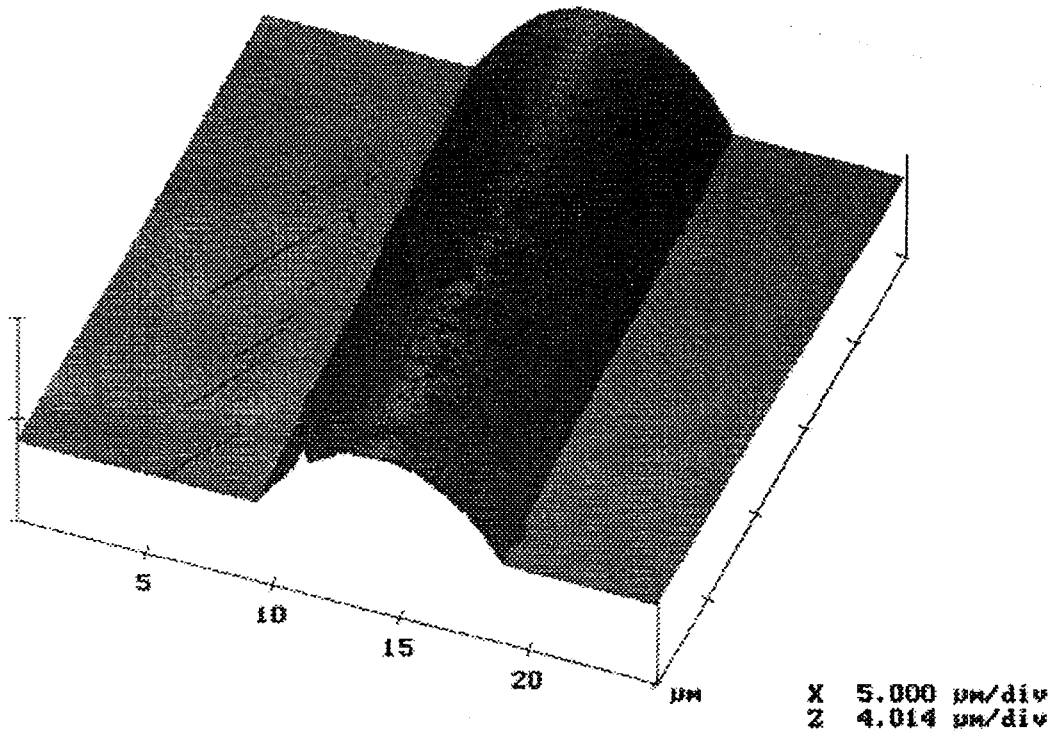
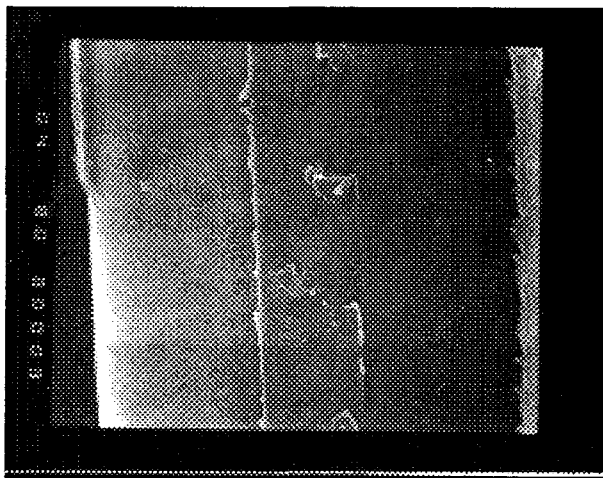


figure 57. Filament externe A187 en AFM.

Pour la fibre A187c, le MEB montre des surfaces lisses présentant des empreintes de 1,12  $\mu\text{m}$  de largeur tout le long de la fibre (figure 58).



x 8000 (1,25  $\mu\text{m}/\text{cm}$ )

figure 58. MEB de filament A187c.

La figure 59 montre deux filaments collés l'un à l'autre par de l'agent couplant.

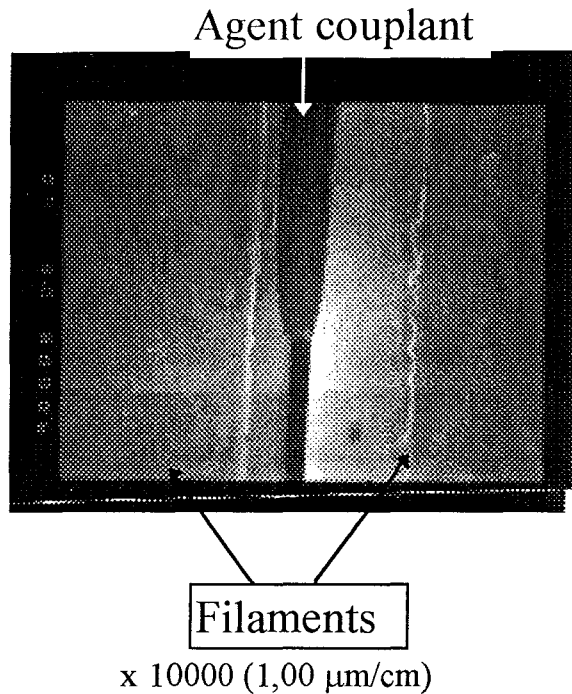


figure 59. MEB filament A187c.

Mais nous remarquons que les filaments ne se touchent pas. Nous n'aurions donc pas la schématisation de la figure 52 mais plutôt la figure 60 :

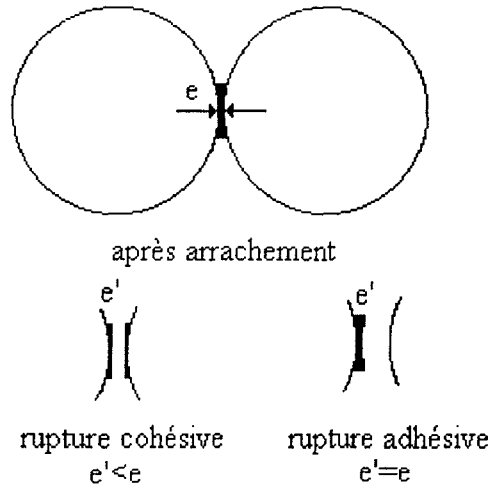


figure 60. Schématisation de l'agent couplant entre deux filaments.

Dans ce cas quelque soit le type de rupture (cohésive ou adhésive), nous ne pouvons pas calculer la "hauteur" de l'empreinte. Nous ne pouvons qu'observer s'il y a présence d'agent couplant ou non sur les deux filaments.

> A1100c

Cette fibre présente une topographie très particulière comme le montre la figure 61. La surface est recouverte de petites gouttes lisses de taille variable.

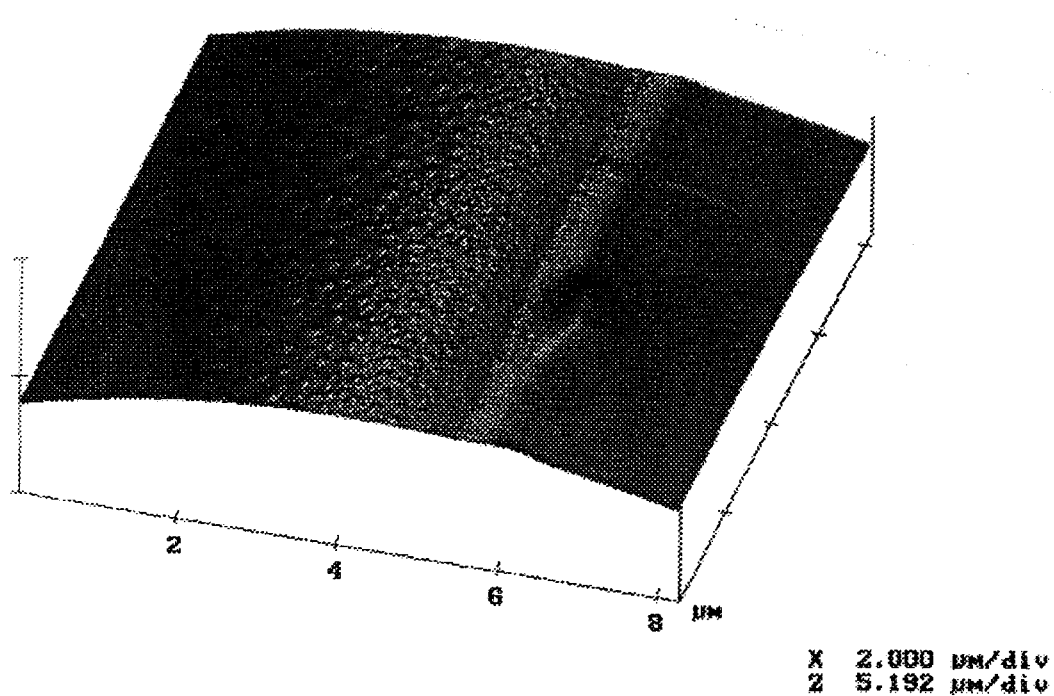


figure 61. Filament A1100c par AFM.

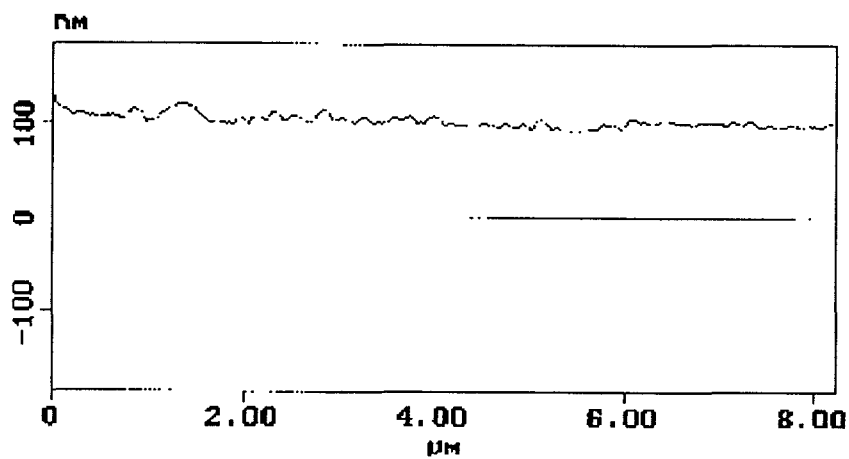


figure 62. Section longitudinale d'un filament A1100c.

De temps en temps, une grosse "boursouffure" est visible (figure 63) dont les dimensions sont de l'ordre : longueur 14,6  $\mu\text{m}$  et hauteur 1,56  $\mu\text{m}$ .



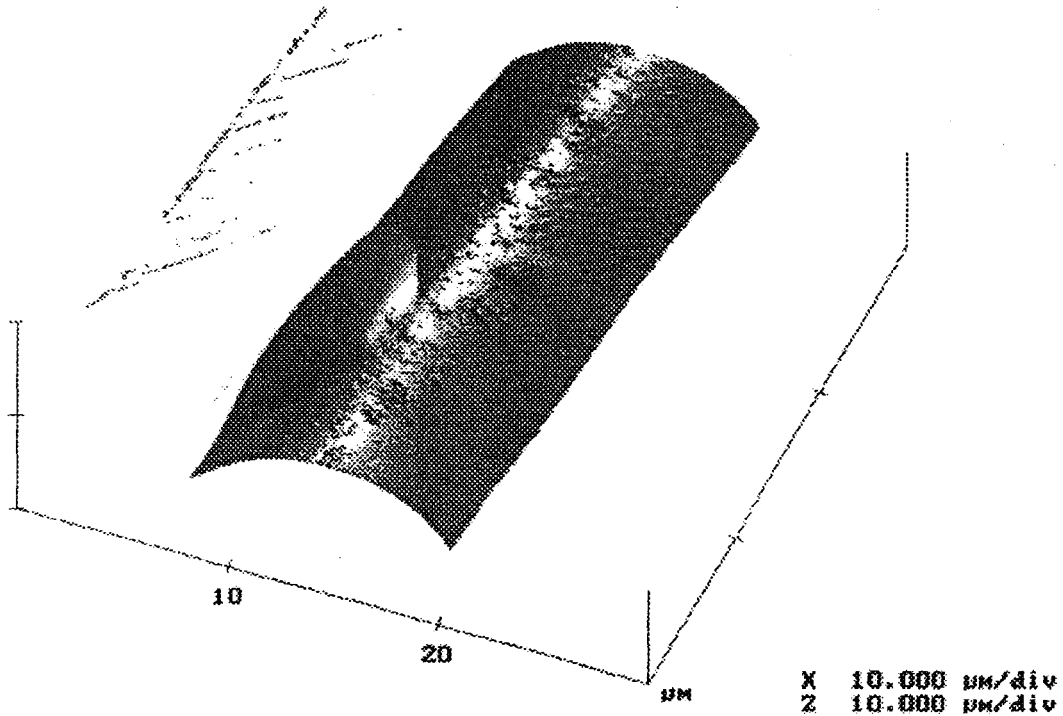


figure 63. Filament A1100c par AFM.

Par MEB (figure 66), des lignes longitudinales sont visibles et nous les observons également par AFM (figure 61). Ces lignes ne correspondent pas à un arrachement comme nous pouvions l'observer pour les fibres revêtues des autres agents couplants mais plutôt à une accumulation d'agent couplant d'une largeur de 1 µm. Ce phénomène peut être dû à la structure particulière de l'agent couplant A1100 qui peut se cycliser. Ceci peut ainsi diminuer le nombre de sites susceptibles de générer une physisorption ou des liaisons hydrogènes avec les couches d'agent couplant déposées sur un filament voisin. H. Ishida [92] & co proposent pour l'A1100 le mode de fixation représenté sur la figure 64.

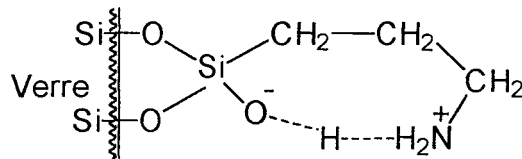
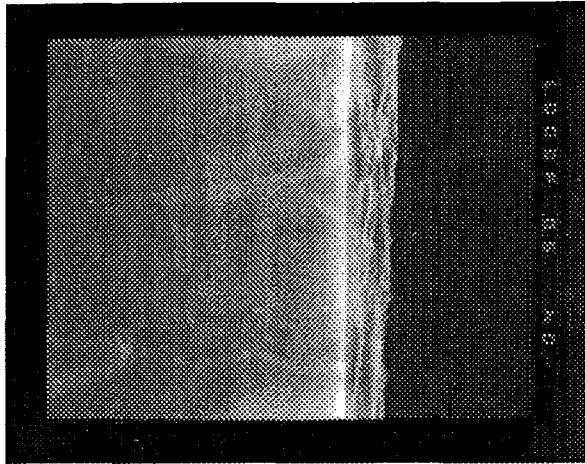
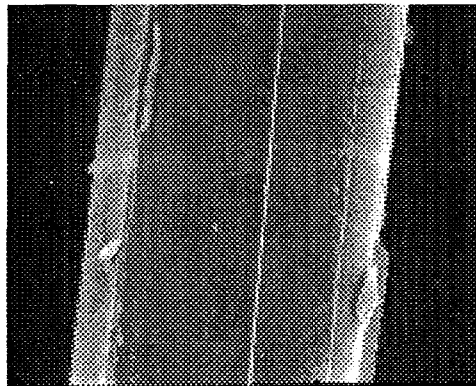


figure 64. Structure possible de l'A1100 sur du verre.



x 50000 (0,20  $\mu\text{m}/\text{cm}$ )

figure 65. *MEB filament A1100c.*



x 20000 (0,50  $\mu\text{m}/\text{cm}$ )

figure 66. *MEB filament A1100c.*

### ➤ La fibre A1120s

Cette fibre présente une structure (figure 67) sans arrachement et sans gouttelettes. Cette topographie rappelle la peau d'une orange. En fait sur cette fibre de l'agent couplant A1120 a été déposé après avoir été mis en émulsion dans un bain d'eau acidifiée avec de l'acide acétylsalicylique. Nous avons remarqué la présence d'arrachements lorsque l'acide du bain était de l'acide acétique. Donc la nature de l'acide influence la topographie du filament.

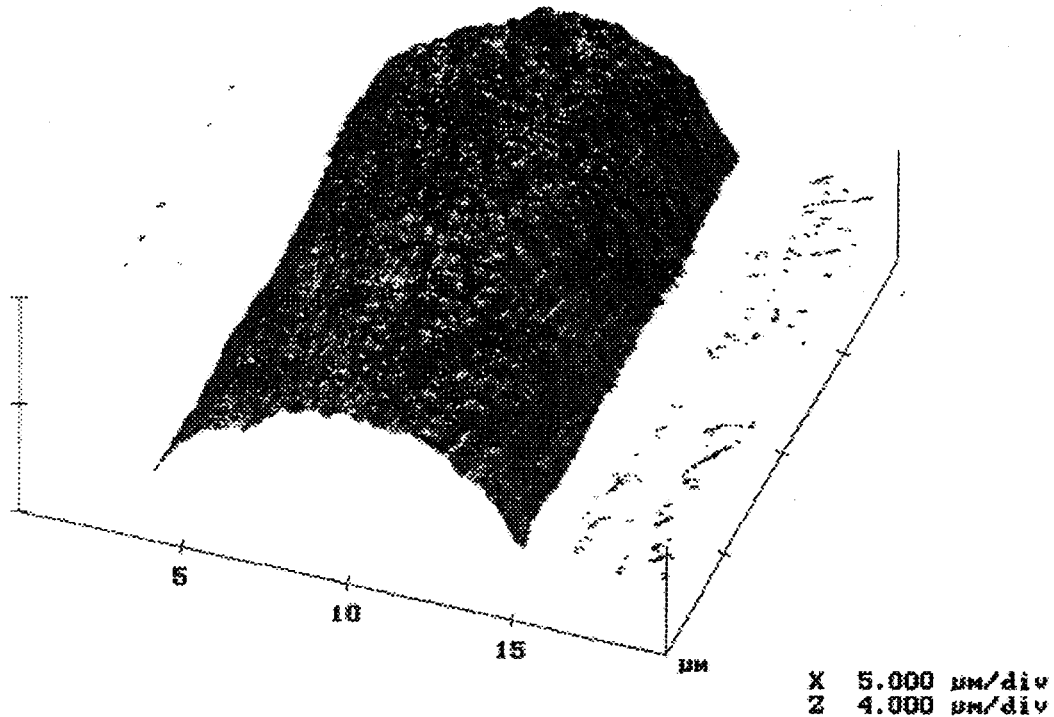


figure 67. Filament A1120s par AFM.

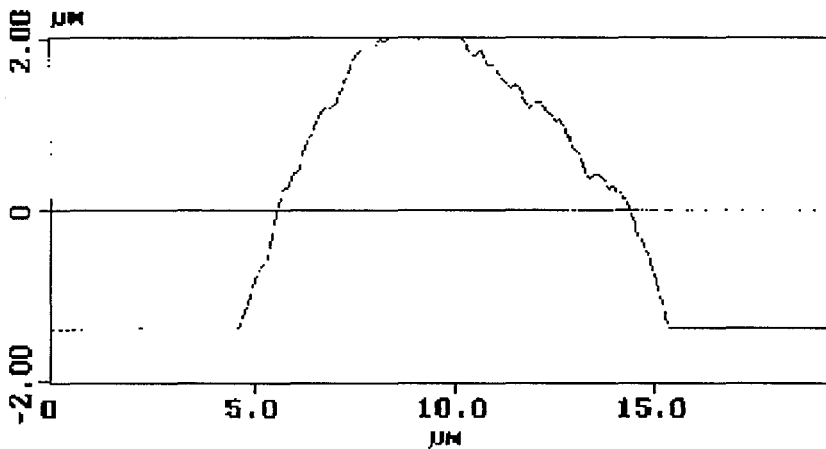


figure 68. Section transversale d'un filament A1120s.

Nous venons de voir que pour les fibres revêtues d'agent couplant la topographie peut varier suivant la nature de l'agent couplant : A1100c et différent de l'A187c pour le même acide. La topographie peut également varier suivant l'acide du bain l'A1120a et différent de l'A1120s. Nous allons regarder maintenant les fibres avec un ensimage complet.

### III.1.3. FIBRES DE VERRE ENSIMEES

Pour les ensimages complets, quelle que soit la fibre, nous n'observons pas d'arrachement. Ceci est dû à la présence de lubrifiant dans l'ensimage. Ces lubrifiants se déposent à la surface de la fibre et empêchent les contacts entre les filaments.

Les images AFM obtenues avec les fibres EA1128 (figure 70) et EA187 (figure 69) sont plutôt lisses.

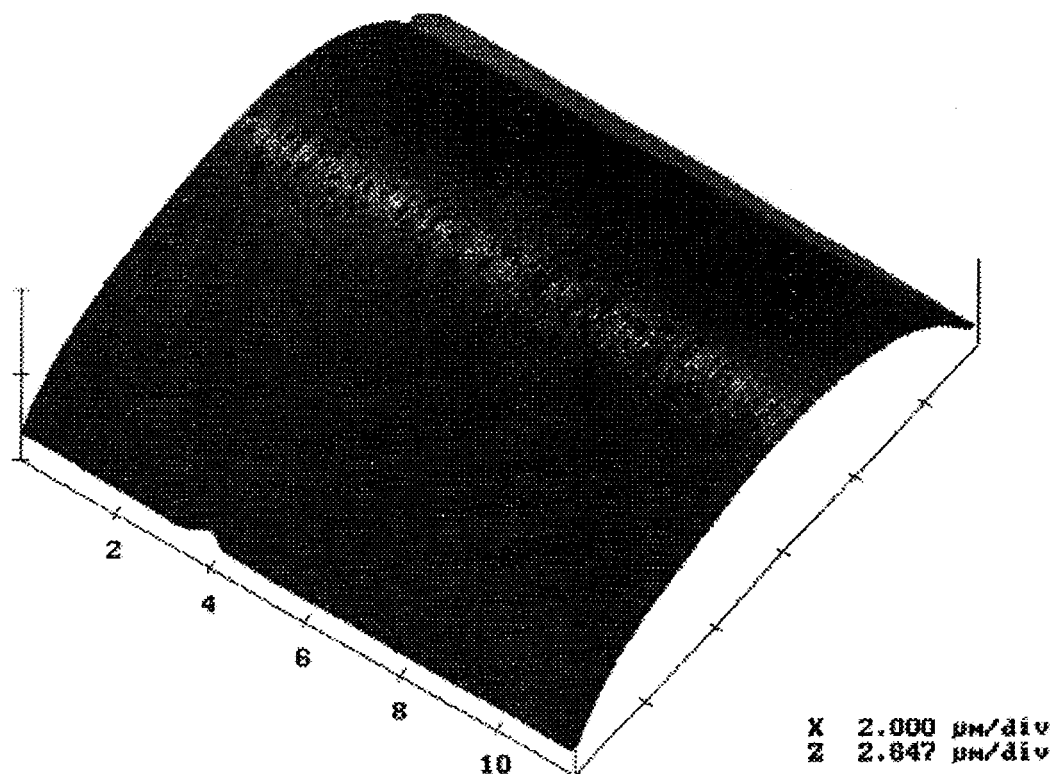


figure 69. Filament EA187 par AFM.

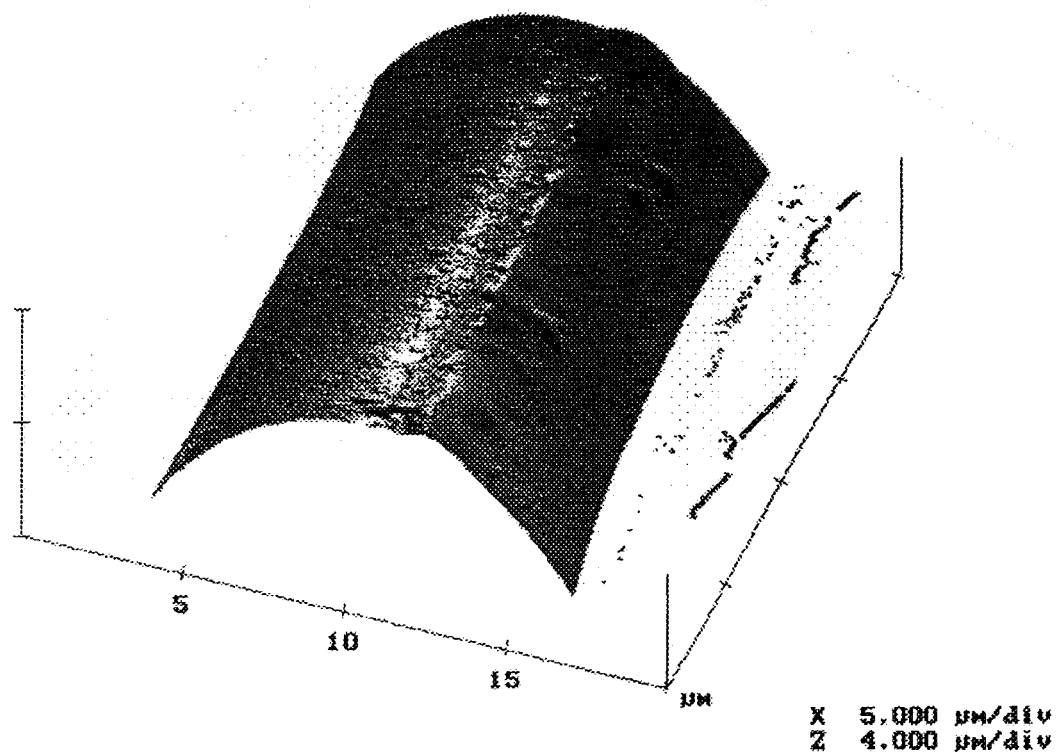


figure 70. Filament EA1128 par AFM.

Les deux autres fibres EA1100 (figure 71) et EA1120 (figure 72) ont des surfaces plus accidentées.

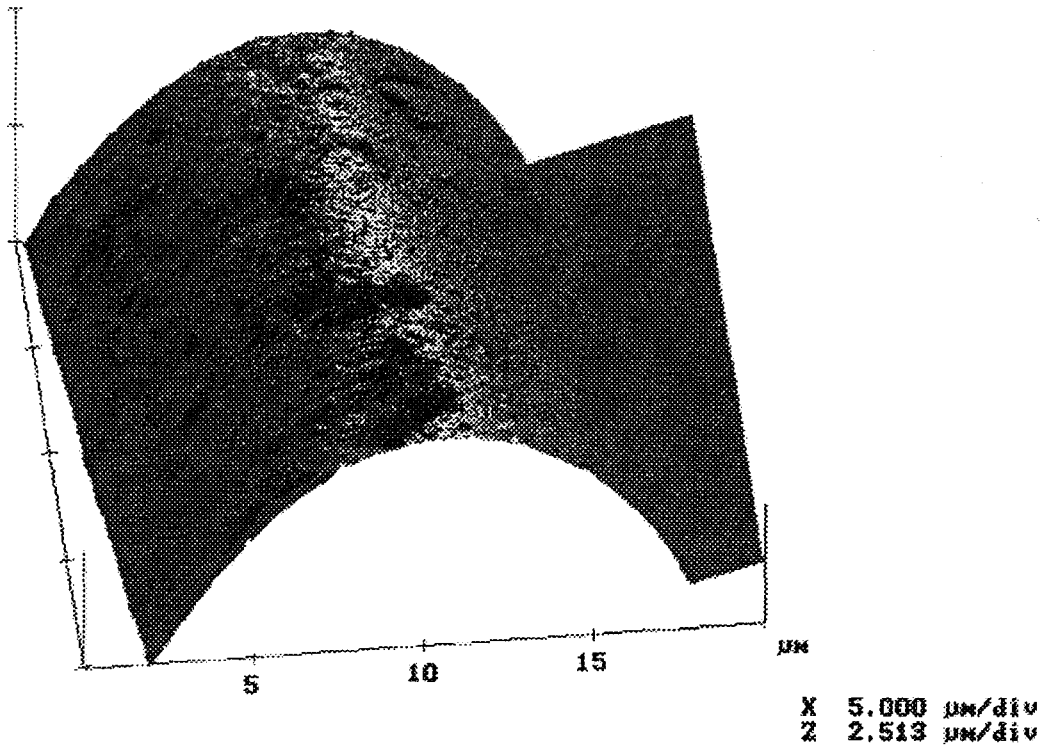


figure 71. Filament EA1100 par AFM.

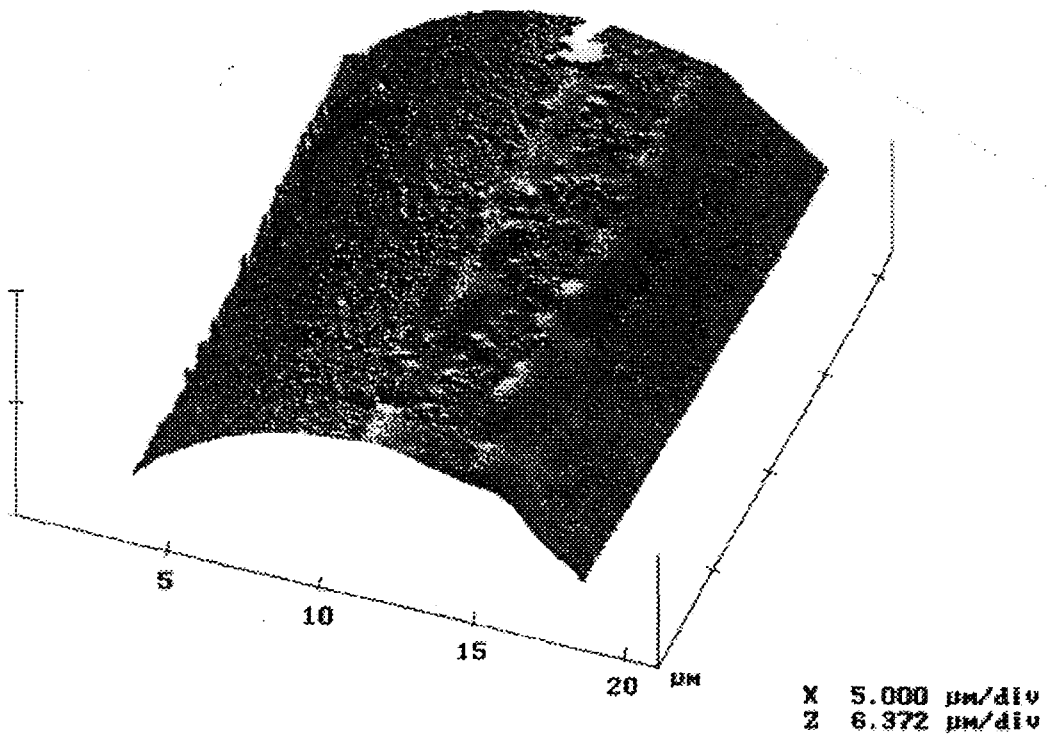


figure 72. Filament EA1120 par AFM.

Les fibres revêtues d'ensimage complet présentent comme les fibres nues des défauts sous forme de cratères.

Les gouttelettes observées dans le cas de l'A1100c ne sont pas remarquées dans le cas de l'ensimage complet. Les photos de MEB avec les fibres EA1100 (figure 73) et EA187 (figure 74) montrent des défauts de la fibre nue revêtue d'ensimage présentant une certaine rugosité.

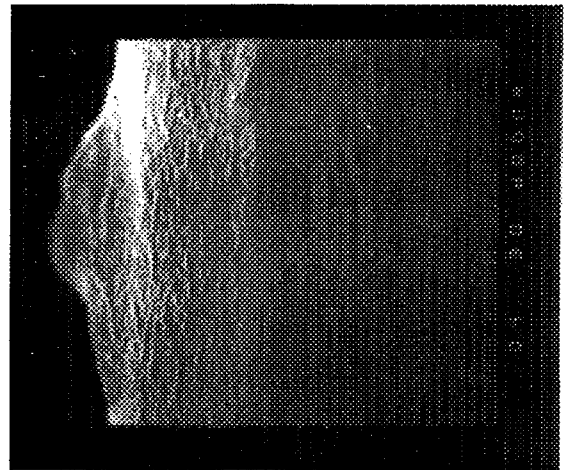
x 20000 (0,50  $\mu\text{m}/\text{cm}$ )x 30000 (0,33  $\mu\text{m}/\text{cm}$ )

figure 73. Filaments EA1100 par MEB.

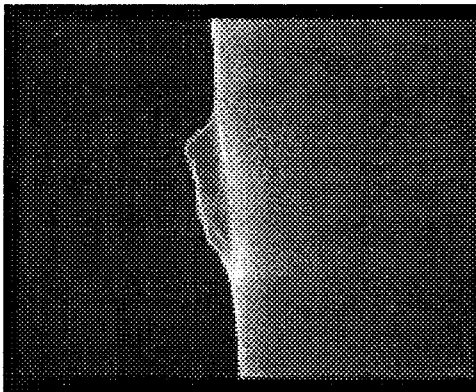
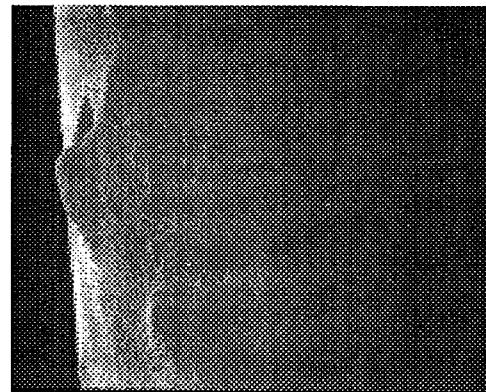
x 20000 (0,50  $\mu\text{m}/\text{cm}$ )x 15000 (0,67  $\mu\text{m}/\text{cm}$ )

figure 74. Filaments EA187 par MEB.

#### III.1.4. MESURES DE RUGOSITE

Nous avons réalisé des mesures de rugosité sur des images de filaments d'une longueur de 20  $\mu\text{m}$ . Dans le tableau 17 et le tableau 18, nous avons récapitulé les résultats de Ra obtenus.

	Fibre nue	A1120a	A1120a'	A187c	A1128a	A1100c	A1120s
Ra ( $\mu\text{m}$ )	0,02	0,11	0,11	0,09	0,12	0,08	0,09

tableau 17. Mesures de Ra des différentes fibres nue et avec agent couplant.

	EA187	EA1128	EA1100	EA1120
Ra ( $\mu\text{m}$ )	0,06	0,06	0,09	0,09

**tableau 18.** Mesures de Ra des différentes fibres ensimées.

La fibre nue présente la rugosité la plus faible. Pour les fibres avec agent couplant, nous trouverons le même ordre de grandeur pour Ra. Les fibres EA187 et EA1128, comme nous le notions déjà au vu des images, ont des Ra plus faibles que les fibres EA1100 et EA1120.

### III.1.5. CONCLUSION

La fibre nue ou les fibres ensimées présentent des topographies régulières avec de temps en temps des défauts sous forme de "cratère".

Les fibres avec uniquement de l'agent couplant présentent des structures différentes suivant l'agent couplant mais également l'acide utilisé dans le bain d'ensimage. Les fibres A187c, A1120a, A1120a' et A1128a présentent des arrachements et les filaments de ces mèches sont collés les uns aux autres ce qui n'est pas le cas des fibres avec ensimages complets puisqu'elles contiennent un lubrifiant qui permet de séparer les filaments les uns des autres. De plus, les filaments à l'intérieur et à l'extérieur de ces mèches présentent des surfaces différentes.

La fibre A1100c présente une topographie sous forme de gouttelettes. Tandis que la fibre A1120s a une structure très particulière sous forme de "peau d'orange" et ceci en changeant uniquement l'acide du bain.

Les fibres ensimées présentent les topographies les plus régulières et n'ont pas d'arrachements ou de gouttelettes.



## III.2. Mouillage

La mesure d'angle de contact est sensible à la composition de surface du solide analysé. Nous allons étudier le comportement de quatre fibres (A1100c, A187c, EA100 et EA187) au mouillage et au démouillage avec du glycérol, du tricrésylphosphate (TCP) et de l'huile minérale. Nous analyserons ainsi la variation des angles de contact ainsi que l'hystérésis de mouillage. Enfin nous essaierons de déterminer les causes de cette hystérésis. Dans le tableau 19, nous donnons les caractéristiques des liquides étudiés.

	$\gamma_l$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_l^d$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_l^p$ (mN.m <sup>-1</sup> )
Huile minérale	30,2	30,2	0,0
Tricrésylphosphate (TCP)	40,9	39,2	1,7
Glycérol	63,4	37,0	26,4

tableau 19. *Caractéristiques des liquides utilisés.*

### III.2.1. HUILE MINERALE ET TCP

Quelle que soit la fibre, des gouttes apparaissent mais leurs caractéristiques correspondent à des angles de contact faibles voire nuls. En fait, nous pouvons dire que malgré la présence de gouttes de liquide, les fibres sont totalement mouillées [52].

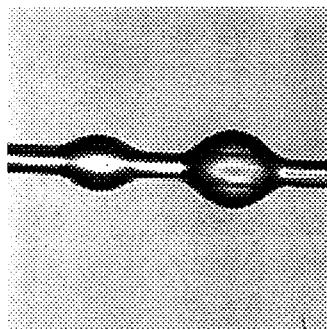


figure 75. *Gouttes de TCP sur une fibre A187.*

J.M. Di Méglia [93] a montré comment vérifier la présence d'un tel phénomène. Il suffit de mettre en évidence le déversement d'une petite goutte dans une grosse goutte voisine. Ce phénomène est appelé phagocytage d'une petite goutte dans une grosse goutte qui prend le nom de "goutte cannibale".



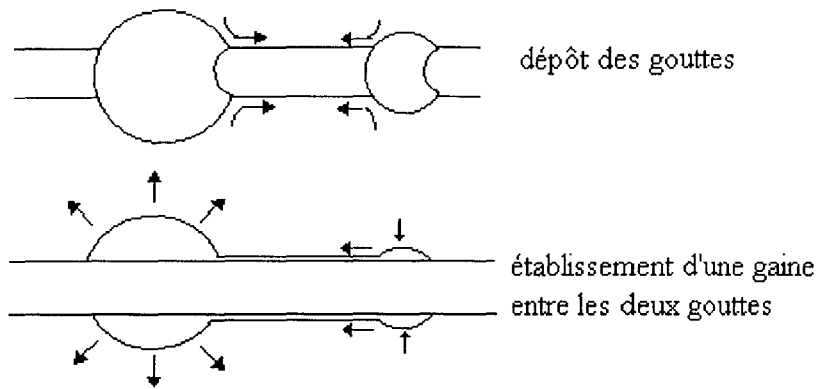


figure 76. "Goutte cannibale".

Selon la loi de Laplace, nous savons que la pression à l'intérieur d'une petite goutte est plus importante que celle à l'intérieur d'une grosse goutte. Si le liquide mouille totalement la fibre, une gaine microscopique va s'établir entre les deux gouttes. Et la petite goutte va se déverser dans la grosse goutte afin de minimiser l'énergie du système. Cependant la cinétique de ce phénomène est très lente de 12 à 24 heures, le liquide utilisé doit donc être très peu volatil.

Nous avons réalisé cette expérience avec les quatre fibres mouillées par le TCP et l'huile minérale. Et nous pouvons conclure que les quatre fibres sont totalement mouillées par ces liquides. Les fibres de verre étudiées ont donc une composante dispersive d'énergie de surface supérieure à  $40 \text{ mJ/m}^2$  qui est la valeur du  $\gamma_l^d$  du TCP. En effet  $S_c = \gamma_s - \gamma_{SL} - \gamma_L > 0$  dans le cas d'un mouillage total.

### III.2.2. GLYCEROL

Le glycérol a une tension de surface bien supérieure à celle des liquides précédents. Les valeurs d'angle de contact seront plus grandes. Les variations d'angle de contact ainsi que l'hystérésis de mouillage seront interprétés en terme d'hétérogénéités physiques (rugosité) ou chimiques (composition de surface).

Mais d'autres causes ont été également évoquées comme la diffusion du liquide sonde ou le retournement moléculaire. Nous pouvons éliminer ce dernier phénomène de notre interprétation étant donné que les ensimages subissent une réticulation de onze heures à  $115^\circ\text{C}$ , nous avons fait l'hypothèse que la transition vitreuse de ces ensimages est supérieure à la température ambiante.

#### III.2.2.1. Fibres avec agent couplant

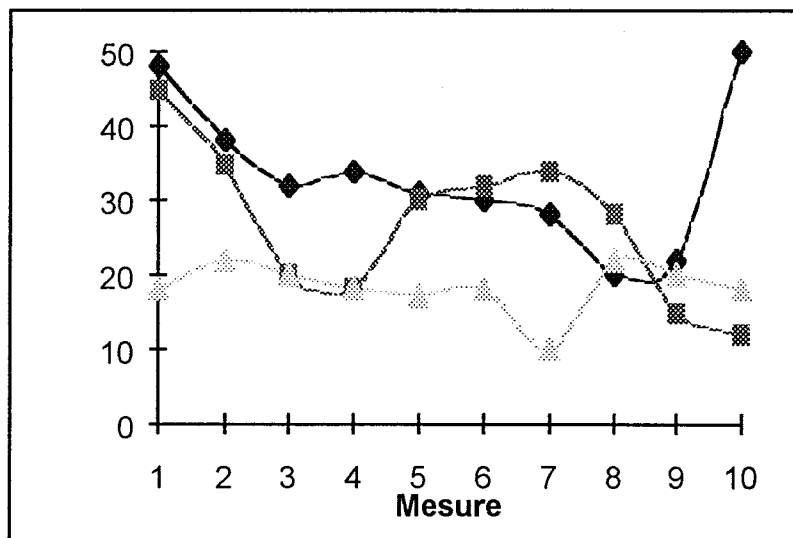
##### > Fibre A1100c

Comme avec l'huile minérale et le TCP, le glycérol forme des instabilités de Rayleigh à la surface de la fibre A1100c. D'après l'équation du coefficient d'étalement, la fibre A1100c aurait donc une très grande énergie de surface ce qui n'est pas en accord avec la littérature : S. Wu [67] ( $35,7 \text{ mJ/m}^2$ ) et E.P. Plueddemann [7] ( $34,2$  et  $42,8 \text{ mJ/m}^2$ ). Il est connu [26] et [29] que les silanes se déposent sur la fibre de verre

en une multitude de couches plus ou moins bien "accrochée" au verre. Des auteurs [67] ont montré que les couches les plus éloignées de la surface peuvent facilement se détacher rien qu'avec un lavage à l'eau froide. Sur les images obtenues par AFM, nous avons remarqué que pour la fibre A1100c la distribution de l'agent couplant est sous forme de gouttelettes (**figure 61**). D'autres auteurs [28] et [38] avaient remarqué cette répartition sous forme d'îlots. L'agent couplant est déposé ici en grande quantité sur la fibre (0,2% en poids) et les îlots peuvent avoir une taille très importante (**figure 63**) avec une hauteur de  $0,02\ \mu\text{m}$  pour un diamètre de  $0,6\ \mu\text{m}$ . Nous pensons que ces molécules qui sont physiquement adsorbées peuvent être détachées par le glycérol. Cette hypothèse est confirmée par le fait que les fibres A1100c trempées 15 minutes dans du glycérol font chuter la tension de surface de celui-ci de  $64,4\ \text{mN/m}$  à  $55,0 \pm 4,0\ \text{mN/m}$ . Il y a non seulement changement de la surface de la fibre mais également diminution de la tension de surface du glycérol. La fibre A1100c semble parfaitement mouillée et ce n'est pas une grande énergie de surface qui explique ce phénomène mais plutôt un changement des énergies du solide et du liquide lorsqu'ils sont mis en contact.

### ➤ Fibre A187c

Cette fibre est totalement mouillée avec les deux liquides : huile minérale et tricrésylphosphate. Mais contrairement à la fibre A1100c, elle présente de grandes distributions angulaires avec le glycérol. Sur la figure 77, nous avons représenté les dix mesures d'angle de contact successives effectuées sur trois filaments.



**figure 77.** Variation des mesures d'angle de contact au démouillage le long de trois filaments d'A187 avec du glycérol.

Nous pouvons remarquer que quel que soit le filament l'angle de contact varie énormément ; cela peut aller jusqu'à  $30\text{--}35^\circ$  sur un même filament. Il y a donc hétérogénéité au niveau du filament. De plus, si nous comparons les filaments entre eux, le filament ◆ a une distribution qui varie autour de  $30\text{--}40^\circ$  tandis que celle du filament ▲ varie autour de  $15\text{--}20^\circ$ . Il y a également des hétérogénéités entre filament.

Au lieu de donner une valeur d'angle de contact moyen, nous avons préféré représenter nos résultats sous forme d'histogramme (figure 78). Ces histogrammes sont réalisés en comptant le nombre de mesures (fréquence) dans chaque classe angulaire. Ces classes ne sont pas proportionnelles (0-16° ou 59-61°) car elles sont déterminées par rapport au  $\cos\theta$  (fonction utilisée dans le programme de calcul de l'angle) qui n'est pas une fonction linéaire. En fait, ces classes sont proportionnelles en  $\cos\theta$  mais pour permettre une lecture plus aisée de nos graphes nous avons préféré convertir ces classes de  $\cos\theta$  en valeur d'angle.

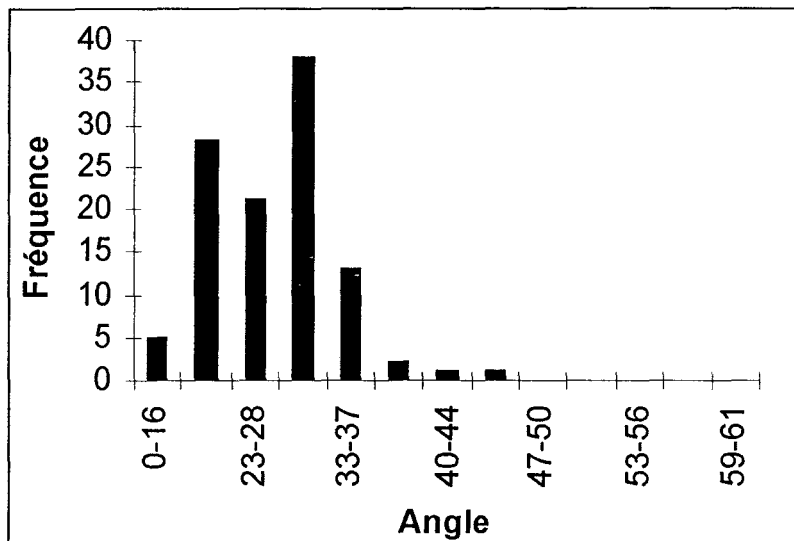


figure 78. Histogramme des angles de contact à la reculée de la fibre A187c avec du glycérol.

Si nous regardons d'un peu plus près cet histogramme, nous remarquons qu'il y a une double distribution. En fait, si nous prenons nos filaments un à un ils se placent soit dans une distribution soit dans l'autre. Si nous regardons la figure 77, le filament ▲ va se placer dans la première distribution (angles les plus faibles) tandis que les filaments ■ ou ◆ vont se placer dans la seconde distribution (angles les plus élevés). Nous représentons alors les valeurs d'angle de contact de la manière suivante :

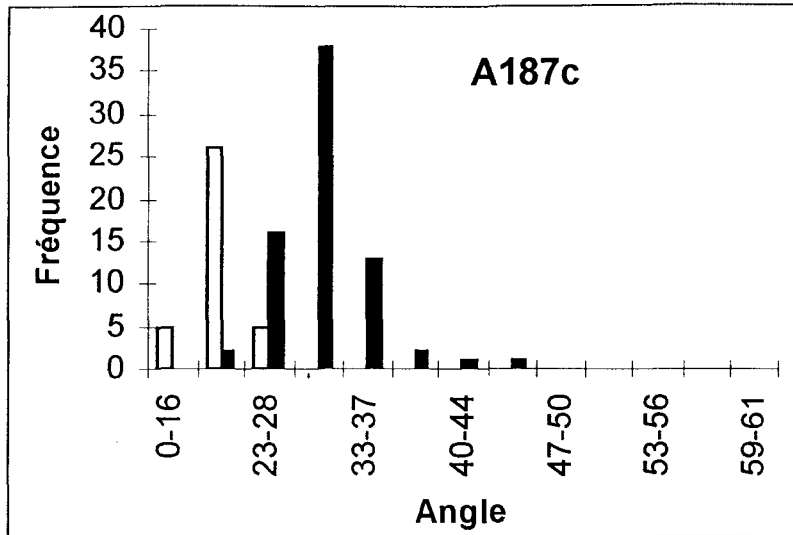


figure 79. Histogramme de démouillage de la fibre A187c.

De la même manière, nous représentons les distributions au mouillage.

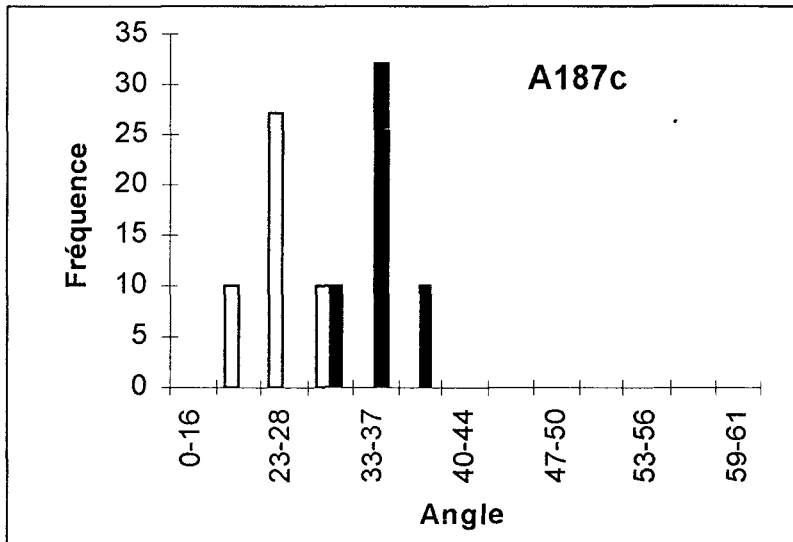


figure 80. Histogramme de mouillage de la fibre A187c.

La double distribution apparaît avec les angles à la reculée (figure 79) et à l'avancée (figure 80). Ces deux distributions ne montrent pas deux types d'hétérogénéités mais plutôt deux types de filaments. Ceci peut s'expliquer par le fait que lors du passage dans le bain d'ensimage tous les filaments ne sont pas imprégnés de la même façon. En effet, l'ensimage est réalisé par "léchage", c'est-à-dire que les filaments arrivent à la vitesse de 500 à 1000 m/mn, tangentiellement sur un rouleau en rotation de 20 à 25 tr/mn et en contact avec le bain d'ensimage. Les filaments ne passent pas un à un sur ce rouleau mais par mèche de 200 filaments. Nous pouvons donc dire que ces deux sortes de filaments ayant différentes hétérogénéités sont représentatifs des filaments à l'intérieur et à l'extérieur de la mèche. Les analyses AFM (figure 53 et figure 57) confirment cette hypothèse.

Les filaments à l'intérieur de la mèche sont collés à leurs voisins et leur surface comporterait, lorsqu'ils sont extraits de la mèche, des surfaces de plus haute énergie.

La première distribution correspond donc à des filaments au centre de la mèche. Nous pouvons également dire que les filaments à l'extérieur ont plus de risque d'être pollués et vont donc avoir une énergie de surface inférieure.

Les valeurs moyennes des angles de contact de chaque distribution sont données dans le tableau 20 (1 : filaments intérieurs, 2 : filaments extérieurs).

	$\theta_{a1}$	$\theta_{r1}$	$\theta_{a2}$	$\theta_{r2}$
A187c	26,2 $\pm$ 2,4	18,7 $\pm$ 3,8	18,7 $\pm$ 3,8	31,6 $\pm$ 4,4

**tableau 20.** Angle d'avancée et de reculée de la fibre A187c avec du glycérol.

Nous avons également déterminé la largeur de chacune de nos distributions (différence entre la classe la plus élevée et la classe la plus faible).

	$\Delta\theta_{a1}$	$\Delta\theta_{a2}$	$\Delta\theta_{r1}$	$\Delta\theta_{r2}$
A187c	17°	12°	28°	31°

**tableau 21.** Les variations des angles de contact pour les différentes distributions de la fibre A187c.

Dans le tableau 22, nous indiquons les valeurs d'hystérésis.

	$H_1$	$H_2$
A187c	7,5	4,0

**tableau 22.** Valeurs des hystérésis de mouillage avec  $H_1 = \theta_{a1} - \theta_{r1}$  et  $H_2 = \theta_{a2} - \theta_{r2}$ .

Nous remarquons que quelle que soit la distribution les écarts types des angles à la reculée sont toujours supérieurs par rapport à ceux à l'avancée. La variation des angles de contact peut être due à la rugosité de surface ou à la composition chimique.

Nous allons nous intéresser à la nature des hétérogénéités. La variation des angles de contact peut être due à la rugosité de la surface. Nous avons visualisé la surface de ces fibres en AFM (**figure 53** et **figure 57**) ; elles sont globalement lisses et ceci a été confirmé par la mesure du Ra que nous avons réalisé par AFM. J.D. Eick et R.J. Good [58] ont montré qu'il n'y a pas d'hystérésis de mouillage lorsque le Ra est inférieur à 0,1  $\mu\text{m}$ .

La variation d'angle de contact serait uniquement due à la variation de la composition chimique de la surface, par AFM on note la présence de surfaces hétérogènes. En effet avec les fibres revêtues uniquement d'agent couplant, les filaments sont collés les uns aux autres (**figure 53** et **figure 59**). Lorsqu'un filament est extrait, un arrachement est créé. Dans cet arrachement, il peut avoir une densité différente de la couche d'agent couplant car comme nous l'avons vu dans la première

partie il y a un gradient de polymérisation des couches d'agent couplant sur la fibre. Il y a également l'effet géométrique de l'arrachement qui crée une "rigole". Ces effets peuvent expliquer la variation de l'angle de contact.

R.E. Johnson et R.H. Dettre [60] ont montré que les surfaces de faible énergie comportant des défauts de haute énergie sont sensibles au démouillage, tandis que les surfaces de haute énergie avec des défauts de faible énergie sont sensibles au démouillage. Le tableau 21 résume les variations des angles de contact des différentes distributions. Pour cette fibre, quelle que soit la distribution  $\Delta\theta_a < \Delta\theta_r$ , la surface présenterait des défauts de plus haute énergie.

### III.2.2.2. Fibres ensimées

Sur la figure 81 et la figure 82, nous avons représenté les histogrammes des angles de contact à la reculée des fibres EA1100 et EA187 mouillées avec du glycérol.

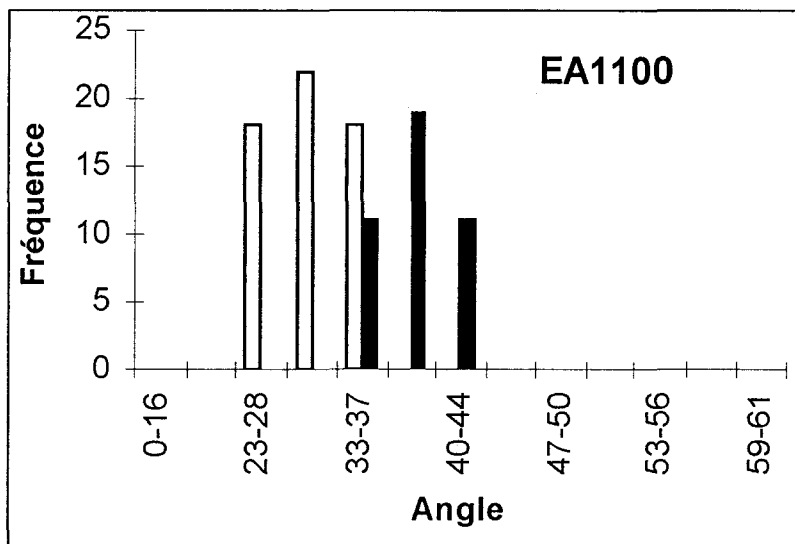


figure 81. Histogramme de démouillage de filaments de la fibre EA1100.

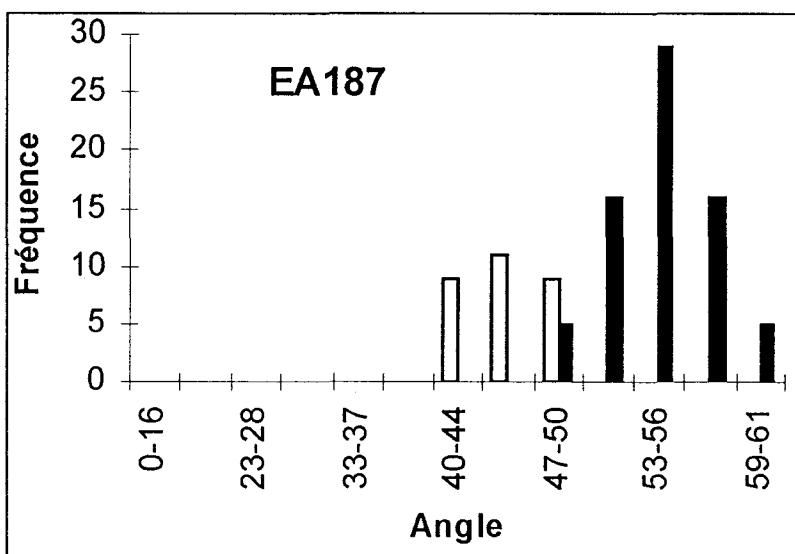


figure 82. Histogramme de démouillage des filaments de la fibre EA187.

La figure 83 et la figure 84 représentent les histogrammes des angles de contact à l'avancée des fibres EA1100 et EA187 mouillées avec du glycérol.

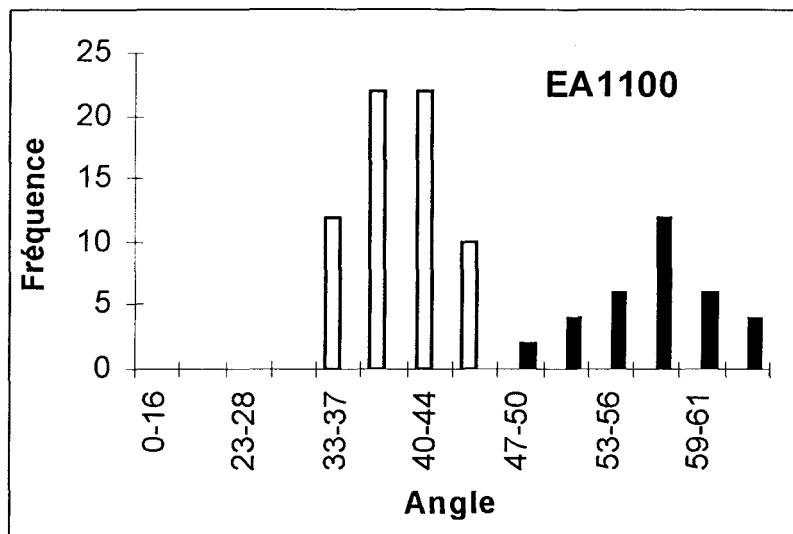


figure 83. Histogramme de mouillage des filaments de la fibre EA1100.

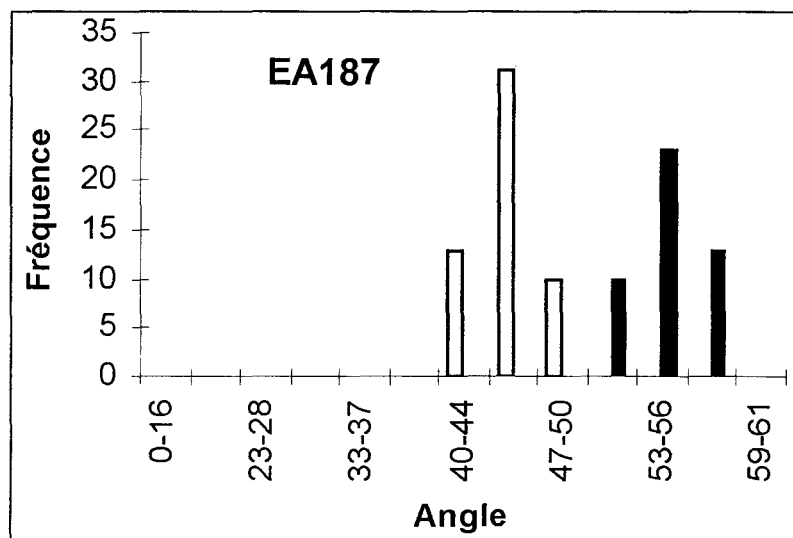


figure 84. Histogramme de mouillage des filaments de la fibre EA187.

Si nous regardons d'un peu plus près la différence de comportement au mouillage d'une fibre avec uniquement un agent couplant par rapport à une fibre totalement ensimée (voir la figure 79 et la figure 82), nous remarquons que les fibres A1100c et A187c sont toujours mieux mouillées que les fibres EA1100 et EA187. En effet sur les fibres ensimées, se trouve du lubrifiant qui a pour fonction de séparer les filaments et son caractère non mouillant est bien connu.

Dans le tableau 23, nous avons calculé les valeurs des angles de contact à l'avancée et à la reculée pour chacune des distributions.

	$\theta_{a1}$	$\theta_{a2}$	$\theta_{r1}$	$\theta_{r2}$
EA1100	38,1 $\pm$ 3,6	55,7 $\pm$ 5,9	31,6 $\pm$ 3,6	40,2 $\pm$ 2,7
EA187	46,0 $\pm$ 2,0	54,2 $\pm$ 1,5	45,9 $\pm$ 2,4	54,0 $\pm$ 2,3

**tableau 23.** Angle d'avancée et de reculée des fibres EA1100 et EA187 avec du glycérol.

L'ensimage déposé est bien sûr confidentiel mais nous savons que le liant qui est le principal composant de l'ensimage recouvre complètement la fibre (figure 69 et figure 71). La variation de l'angle de contact, comme pour la fibre A187c, n'est pas due à la rugosité de surface. Elle serait dans ce cas due à la répartition des autres constituants : lubrifiants, agent couplant, additifs avec comme surface majoritaire le liant.

Comme pour la fibre A187c, nous avons déterminé dans le tableau 24 la taille des distributions.

	$\Delta\theta_{a1}$	$\Delta\theta_{a2}$	$\Delta\theta_{r1}$	$\Delta\theta_{r2}$
EA1100	15°	20°	15°	10°
EA187	10°	10°	15°	15°

**tableau 24.** Les variations des angles de contact pour les différentes distributions des fibres EA1100 et EA187.

Pour la deuxième distribution de la fibre EA1100  $\Delta\theta_a > \Delta\theta_r$ , nous pouvons conclure que nous sommes dans le cas d'une surface présentant des défauts de plus basse énergie.

Nous calculons dans le tableau 25 la valeur des hystérésis. Pour la fibre EA187, quelle que soit la distribution, nous ne détectons pas d'hystérésis de mouillage et les variations des angles de contact sont plutôt faibles. Pour cette fibre, la répartition du liant et des additifs serait homogène.

	$H_1$	$H_2$
EA1100	6,5	15,5

**tableau 25.** Valeurs des hystérésis de mouillage avec  $H_1 = \theta_{a1} - \theta_{r1}$  et  $H_2 = \theta_{a2} - \theta_{r2}$ .

Pour la fibre EA1100, nous pouvons reprendre les mêmes arguments que pour la fibre A187c pour déterminer quelle distribution correspond aux filaments intérieurs. Ces derniers sont protégés dans l'environnement, ceux à l'extérieur sont plus facilement "pollués" et ont donc une énergie de surface qui diminue. D'une autre manière, nous pouvons dire que les filaments en périphérie "équilibrent" leur énergie de surface avec



l'extérieur tandis que les filaments au centre créent un "équilibre" avec l'environnement intérieur. Nous pouvons noter que la valeur de l'hystérésis est différente suivant les distributions. Cette valeur est beaucoup plus grande pour les filaments externes, nous pouvons penser que non seulement il n'y a pas pénétration uniforme du liant ni des additifs et en particulier du lubrifiant qui ne se distribuerait pas de la même manière sur les filaments intérieurs et extérieurs.

### III.2.3. CONCLUSION

Les mesures d'angles de contact ont été réalisées avec trois liquides sondes sur quatre fibres : deux avec un agent couplant et deux avec un ensimage complet. Cette technique a révélé la grande hétérogénéité de surface de ces fibres.

Les quatre fibres sont totalement mouillées avec les liquides apolaires utilisés et présentent dans ce cas des instabilités de Rayleigh. Par contre avec un liquide polaire comme le glycérol, seule la fibre A1100c est totalement mouillée. Les trois autres fibres présentent dans ce cas de grandes variations angulaires. Ces hétérogénéités sont principalement de nature chimique.

En AFM, nous avons remarqué que les filaments intérieurs et extérieurs pouvaient ne pas avoir la même topographie. En mouillage, nous remarquons également une différence entre les filaments au coeur de la mèche et ceux en périphérie. Ceux au coeur de la mèche présentent toujours des énergies de surface supérieures.

Les hétérogénéités ont été quantifiées par la largeur de leur distribution à l'avancée et à la reculée ainsi que par l'hystérésis de mouillage. Que la fibre soit revêtue d'agent couplant ou d'ensimage complet, sa rugosité est trop faible pour participer à l'hystérésis de mouillage. L'hystérésis et la variation de l'angle de contact sont principalement dues à des hétérogénéités de la composition de surface.

### III.3. Ascension capillaire

Nous venons de voir l'influence de l'ensimage sur le mouillage de fibres de verre par des liquides tests. Nous allons maintenant aborder, non plus au niveau du filament mais au niveau de la mèche, l'aptitude d'imprégnation par deux liquides : huile minérale et glycérol.

	$\gamma_l$ en mN/m	viscosité en Pa.s
huile minérale	30,2	0,108
glycérol	63,4	0,788

tableau 26. *Caractéristiques des liquides sondes.*

Nous reprenons donc les quatre fibres précédentes : A1100c, A187c, EA1100 et EA187 dans le cadre d'une étude d'ascension capillaire. Nous allons d'abord déterminer la tension idéale pour réaliser les mesures.

#### III.3.1. INFLUENCE DE LA TENSION

Nous avons regardé l'influence de la tension sur la diffusion du glycérol dans la mèche de verre EA1100 en fixant la hauteur mouillée à 2 mm.

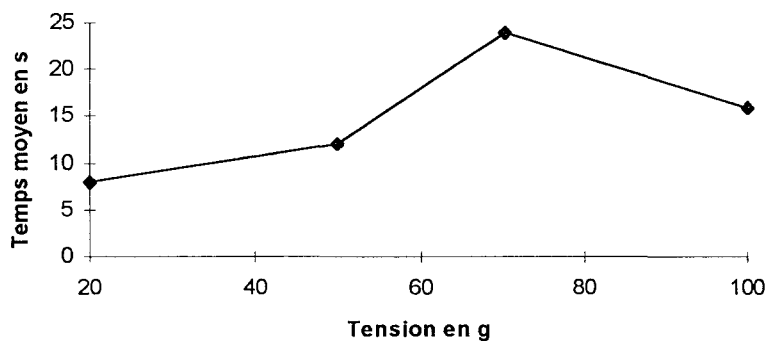


figure 85. *Influence de la tension sur l'ascension capillaire du glycérol sur EA1100 pour  $h=2mm$ .*

Nous constatons que plus la tension augmente, plus le temps d'ascension est long, autrement dit plus le coefficient de diffusion  $D$  est faible. Cela peut être interprété par une diminution des rayons capillaires sous l'effet de la tension.

Pour une tension de 100 g, le temps d'ascension décroît et nous remarquons visuellement des cassures de filaments. Par conséquent, en plus du poids intervient un phénomène de frottement qui provoque des ruptures.

Toutes les expériences qui ont suivi ont été réalisées sous une tension de 20 g, ce choix tient compte d'une faible dégradation de la mèche et du fait que dans les tissus les fils conservent en général une tension de l'ordre de 10 à 20 g.

### III.3.2. RESULTATS AVEC L'HUILE MINERALE

Pour l'huile minérale, la diffusion à travers la mèche est rapide et les hauteurs analysées ont varié de 2 à 8 mm.

L'analyse de la répartition des coefficients de diffusion fait apparaître que les fibres A1100c et A187c ont une population quasi identique (figure 86) ainsi que les fibres ensimées EA1100 et EA187 (figure 87).

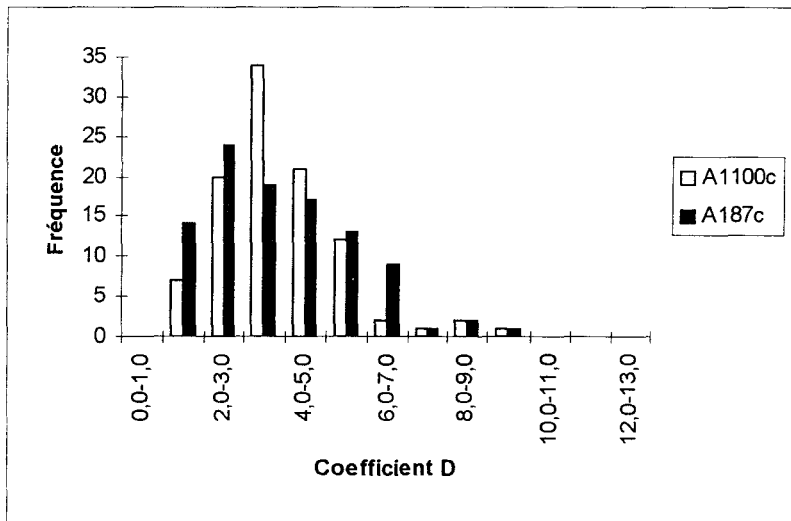


figure 86. Ascension capillaire avec de l'huile minérale sur A1100c et A187c.

La fibre A1100c a une répartition des coefficients de diffusion D d'allure gaussienne et centrée autour de la classe 3-4. Par contre pour la fibre A187c, l'allure n'est pas gaussienne et centrée sur plusieurs classes de coefficient D de 1 à 6.

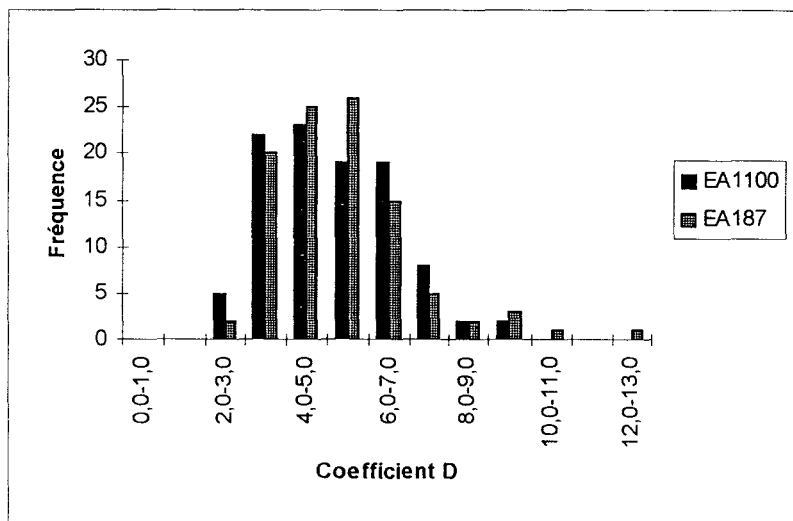
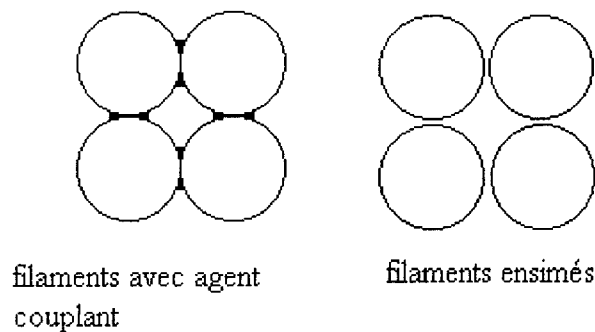


figure 87. Ascension capillaire avec de l'huile minérale sur EA1100 et EA187.

Si nous comparons les fibres ensimées et les non ensimées pour un même agent couplant (EA1100–A1100c et EA187–A187c), nous remarquons que pour les fibres avec agent couplant seul, le coefficient  $D$  est plus petit. On peut exclure l'influence du  $\cos\theta$ , puisque l'huile mouille parfaitement toutes les fibres.  $D$  est donc directement proportionnel à  $R_c$  et nous pouvons dire que pour les fibres ensimées,  $R_c$  est plus grand. Cela est conforme à l'effet du lubrifiant contenu dans l'ensimage qui éloigne les filaments les uns des autres. De plus, nous avons observé en AFM et MEB que les fibres avec agent couplant pouvaient coller les unes aux autres dans la mèche. Dans ces dernières, la diffusion s'effectuerait dans des petits capillaires (figure 88).



**figure 88.** Schématisation de coupe des fibres ensimées et de fibres avec agent couplant.

### III.3.3. RESULTATS AVEC LE GLYCEROL

Dans le cas du glycérol, la fibre A1100c est totalement mouillée. Par contre pour les fibres A187c, EA1100 et EA187, l'angle de contact varie. Pour obtenir des renseignements sur le rayon capillaire  $R_c$ , il faut ramener la répartition du coefficient  $D$  à celle de  $D$  en fonction de la répartition de  $\cos\theta_a$  (figure 89 et figure 90). En fait, pour chaque classe de  $D$ , nous avons une répartition de  $\cos\theta_a$ . Mais chaque classe a un poids différent dans la distribution totale puisque chacune a une fréquence propre. En tenant compte de cette distribution, nous effectuons la somme des répartitions de chaque classe pour obtenir les histogrammes des coefficients de diffusion  $D$  corrigés. Il faut noter que pour les répartitions de  $\cos\theta_a$ , nous avons pris des répartitions totales (figure 78) et non pas celle des filaments internes et externes (figure 79). Plus exactement pour chaque  $D$  mesuré, nous le divisons par les valeurs d'angle de contact au mouillage. Nous avons ensuite disposé ces  $D$  corrigés sous forme d'histogramme de fréquence.

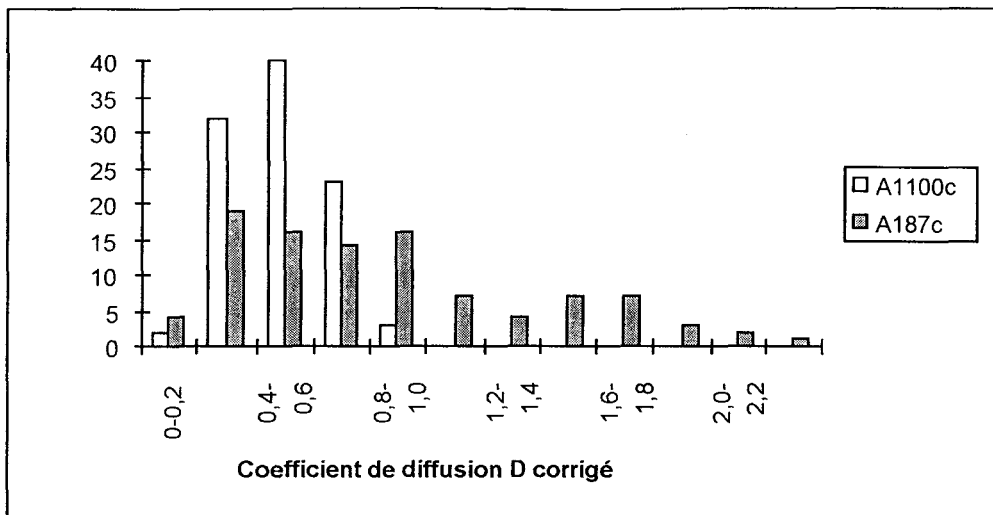


figure 89. Ascension capillaire avec du glycérol sur A1100c et A187c.

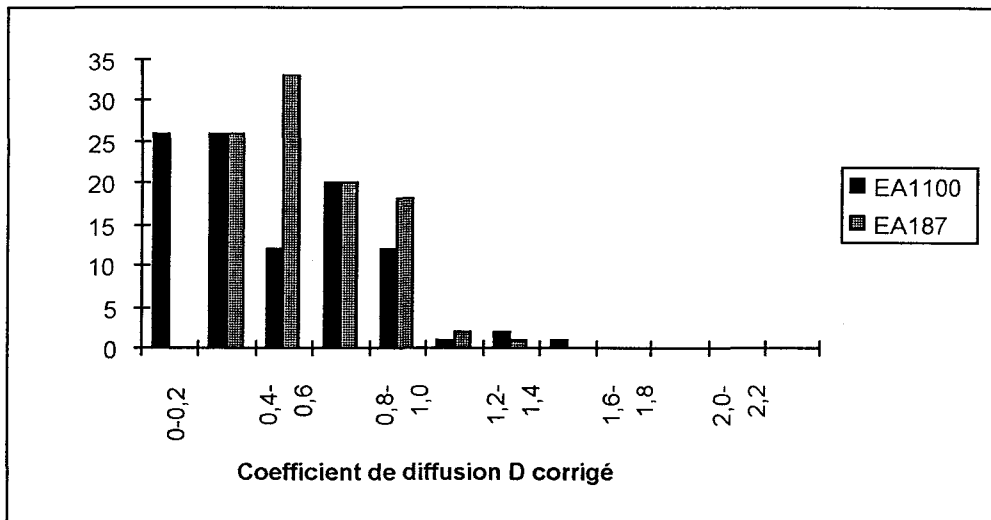
Nous pouvons remarquer que les coefficients de diffusion pour le glycérol varient entre 0 et 2,4 pour l'A187c et entre 0 et 1,0 pour l'A1100c tandis qu'avec l'huile minérale la variation allait de 1,0 à 10,0 pour les deux fibres. Le coefficient de diffusion est donné par la formule  $D=(R_c \cdot \gamma_l \cdot \cos\theta_a)/2\eta$ . Il nous faut donc corriger du rapport  $\gamma_l/\eta$ . Nous multiplions la distribution avec le glycérol par 3,48. Les coefficients de diffusion varient alors entre 0,3 et 8,3 pour l'A187c et 0,3 et 3,48 pour l'A1100c. La différence vient probablement du fait qu'il y a des interactions entre la fibre A1100c et le glycérol. Il faut savoir que le glycérol et l'A1100 (sous forme liquide) sont miscibles ce qui n'est pas le cas avec l'A187 (sous forme liquide). Ces interactions auraient donc tendance à ralentir l'ascension du liquide dans le cas de la fibre A1100c.

Comme avec l'huile minérale, la distribution des coefficients de diffusion D de la fibre A1100c est d'allure gaussienne et centrée autour de la classe 0,4–0,6. Par contre, la fibre A187c présente une répartition de D très large et pas centrée autour d'une classe ce que nous notions également avec l'huile minérale, mais cette tendance semble plus accentuée avec le glycérol. Lors des mesures d'angle de contact, nous notions la présence d'une double distribution qui était synonyme de filament intérieur et filament extérieur. Pour l'histogramme (figure 89) des  $D/\cos\theta$ , il apparaît également une double distribution. La première s'étend de la classe 0–0,2 à la classe 1,0–1,2, quant à la seconde, elle varie de la classe 1,0–1,2 à 2,2–2,4. La première correspond à des temps plus longs que la seconde, donc à des tailles de capillaires plus petites. Ces capillaires se situent plus au coeur de la mèche lorsque les filaments sont collés les uns aux autres. Nous avons vu dans la deuxième partie que les filaments sont ensimés par paquets de 200–250. Quatre de ces paquets sont ensuite assemblés pour former la mèche. Ce sont certainement ces points d'intersection entre les paquets de la mèche qui correspondent aux gros capillaires de la deuxième distribution. Mais ceci n'est pas suffisant pour expliquer que les coefficients de diffusion D de la fibre A187c soient nettement plus grands que ceux des autres fibres. Car le phénomène que nous venons d'évoquer devrait se vérifier pour toutes les fibres.

L'ascension capillaire pour cette fibre est plus rapide en particulier pour la deuxième distribution. Nous ne pouvons pas expliquer ce résultat par l'angle de contact

du glycérol avec la fibre, puisqu'elle n'est pas totalement mouillée contrairement à la fibre A1100c, ni par un rayon capillaire  $R_c$  plus grand, car ce phénomène n'apparaît pas avec l'huile minérale.

Si nous comparons les répartitions de  $D$  des fibres A187c et A1100c (figure 89), nous pouvons encore une fois expliquer la différence entre les deux par le fait que les interactions epoxy-glycérol ne ralentissent pas la diffusion du glycérol alors que la miscibilité amine-glycérol (voir partie mouillage fibre A1100c avec glycérol et réactions chimiques dans la partie suivante) agit dans le sens inverse de l'ascension.



**figure 90.** *Ascension capillaire avec du glycérol sur EA1100 et EA187.*

Avec les fibres EA1100 et EA187, les distributions sont assez resserrées et s'étendent sur les mêmes classes. La répartition de  $D$  pour ces fibres est quasi identique (figure 90).

### III.3.4. CONCLUSION

Nous avons vu par les mesures d'angle de contact que la fibre de verre est hétérogène à l'échelle du filament. L'ascension capillaire nous permet de dire que la fibre est également hétérogène au niveau de la mèche.

Les variations du coefficient de diffusion le long de la hauteur d'ascension montrent toute la complexité de l'imprégnation de la fibre de verre par des liquides.

Mais nous avons tout de même pu dégager les conclusions suivantes :

- \* la diffusion du liquide est plus lente sur les fibres tendues,
- \* les différences des coefficients de diffusion entre les deux liquides sondes pourraient s'expliquer par des interactions différentes,
- \* la gamme des coefficients de diffusion sur fibres ensimées est plus large que celle des fibres avec agent couplant seul.

### III.4. Réactions modèles

Les agents couplants déposés sur les fibres de verre ont été choisis pour être compatibles avec la résine phénolique. Pour appréhender les réactions possibles entre cette résine et les agents couplants, nous les avons modélisés : la résine par du 2- et 4-hydroxybenzylalcool (voir page 81), et les agents couplants par leur partie organique.

Les mélanges sont réalisés de manière stoechiométrique en milieu neutre et en milieu acide (pH 4–5). Afin de simuler le cycle de réticulation de la résine, nous les avons chauffé 1h à 100°C et 2h30 à 160°C.

#### III.4.1. REACTIONS SANS ACIDE

Les réactions sont réalisées en mélangeant les produits sans contrôle particulier du pH. Les mélanges avec les amines ont un caractère basique tandis que ceux avec l'époxy sont neutres.

##### III.4.1.1. Une heure à 100°C

Nous effectuons des mélanges mole à mole entre le 2 et 4-hydroxybenzylalcool et chacun des réactifs (butyl-2,3 époxypropyléther, buthylurée, N-propyl-1,3 propane diamine, octylamine).

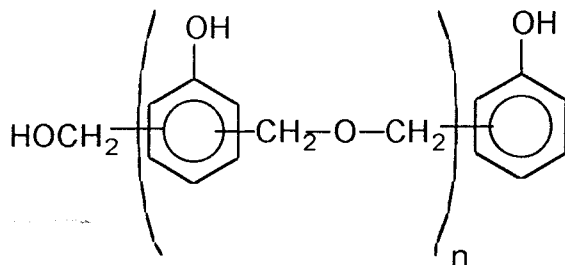
Aucune réaction n'a été observée avec les mélanges réalisés à température ambiante. Par contre, une coloration légèrement jaune est apparue dans le cas des mélanges qui subissent un chauffage ; sauf avec le butyl-2,3 époxypropyléther où l'on n'observe aucun changement de couleur.

Dans tous les spectres réalisés, nous remarquons la superposition des spectres des produits initiaux. Nous pouvons affirmer qu'aucune réaction chimique ne s'est produite lors du mélange du 2 et 4-hydroxybenzylalcool avec les différents réactifs dans les conditions expérimentales choisies.

##### III.4.1.2. Deux heures trente à 160°C

###### ➤ Avec le butyl-2,3 époxypropyléther

L'analyse des spectres IR et RMN  $^1\text{H}$  montre qu'il n'y a pas de réaction chimique entre les deux réactifs puisque l'on ne remarque aucune disparition de pics ou de bandes de valence. Par contre en RMN  $^{13}\text{C}$ , l'apparition d'une famille de pics aux alentours de 70 ppm témoigne d'une polymérisation du type :



réaction 10

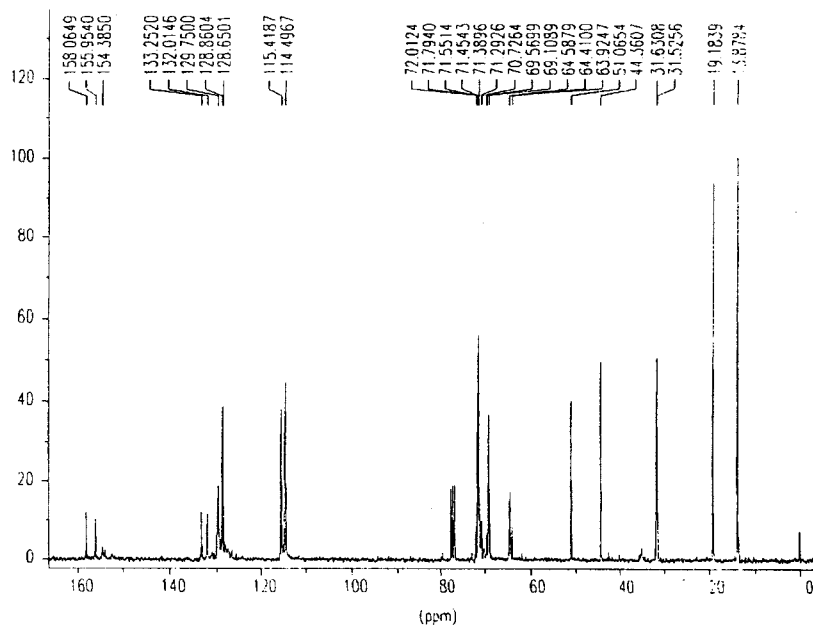
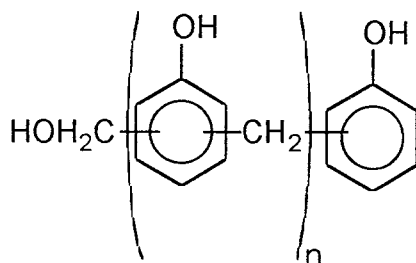


figure 91. RMN  $^{13}\text{C}$  de la réaction 4 hydroxybenzylalcool et butyl-2,3 époxypropyléther.

Nous avons vu dans la deuxième partie (page 60) qu'il y avait formation de pont éther dans la synthèse de résine phénolique à pH neutre ce qui est le cas ici. Par contre à un pH basique la polymérisation est du type :



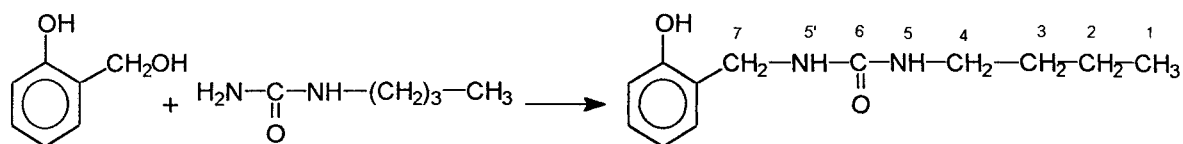
réaction 11

Et c'est ce type de polymérisation que nous rencontrons avec les amines.



➤ Avec le butylurée

Sur le spectre IR, il y a disparition de la bande de vibration à  $1003\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison C–O du groupe  $\text{CH}_2\text{OH}$ . La disparition de cette bande témoigne soit de la polymérisation du produit soit de la réaction suivante :



réaction 12

Sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  :

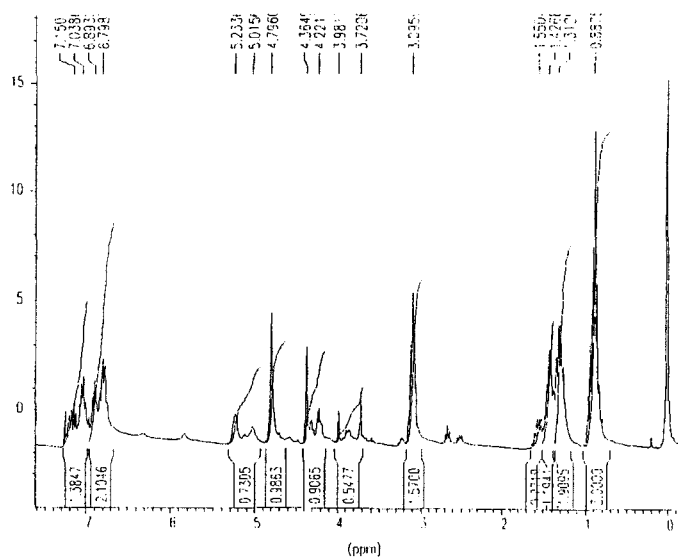


figure 92. RMN  $^1\text{H}$  de la réaction 2-hydroxybenzylalcool et butylurée.

Déplacement en ppm	Attribution
4,0	$\text{CH}_2$ lié à deux groupes phényles
4,3	$\text{CH}_2$ (7) de l'hydrobenzylalcool qui a réagi
4,8	$\text{CH}_2$ de l'hydrobenzylalcool qui n'a pas réagi
5,0 et 5,2	NH (5) et NH (5')

tableau 27. RMN  $^1\text{H}$  de la réaction butylurée avec l'hydroxybenzylalcool.

Sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  :

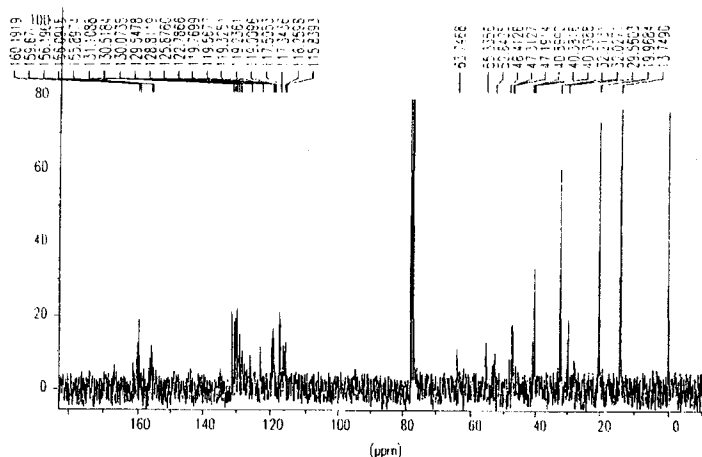


figure 93. RMN  $^{13}\text{C}$  de la réaction 2-hydroxybenzylalcool et butylurée.

A 64,3 ppm, la raie correspond au  $\text{CH}_2\text{OH}$  de l'hydroxybenzylalcool qui n'a pas réagi. La raie à 47,3 ppm correspond au carbone  $\text{CH}_2$  (7).

A 160°C, l'hydrobenzylalcool réagit avec le butylurée selon la réaction 12 et il y a une réaction de polymérisation (réaction 11).

#### ➤ Avec le N-propylpropanediamine

Sur le spectre IR, il y a disparition de la bande  $1003\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration de valence C-O.

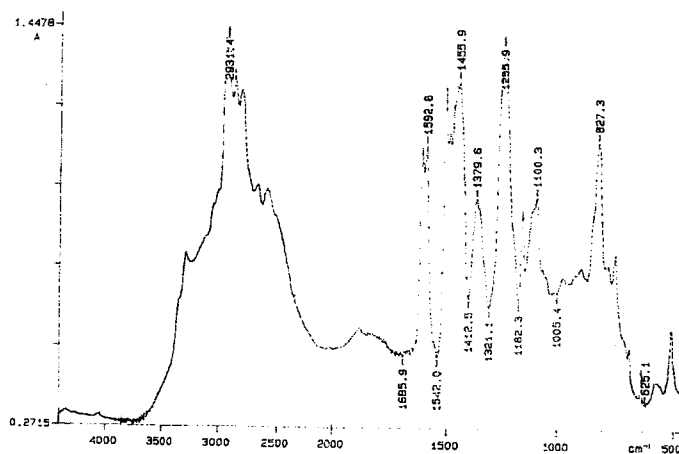


figure 94. IR de la réaction 4-hydroxybenzylalcool et N-propylpropane diamine.

Sur le spectre RMN  $^1\text{H}$ :

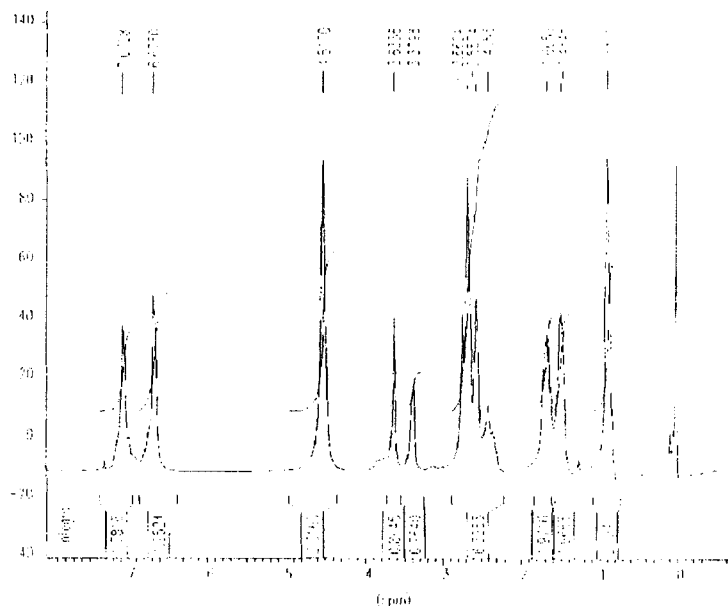


figure 95. RMN  $^1\text{H}$  de la réaction 4-hydrobenzylalcool et N-propylpropane diamine.

Déplacement en ppm	Attribution
3,7	CH <sub>2</sub> lié à NH et au phényl
3,9	CH <sub>2</sub> lié à deux phényles
4,8	CH <sub>2</sub> de l'hydrobenzylalcool qui n'a pas réagi
4,9	raie large correspondant aux amines

tableau 28. RMN  $^1\text{H}$  de la réaction du N-propylpropanediamine et de l'hydroxybenzylalcool.

Sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  :

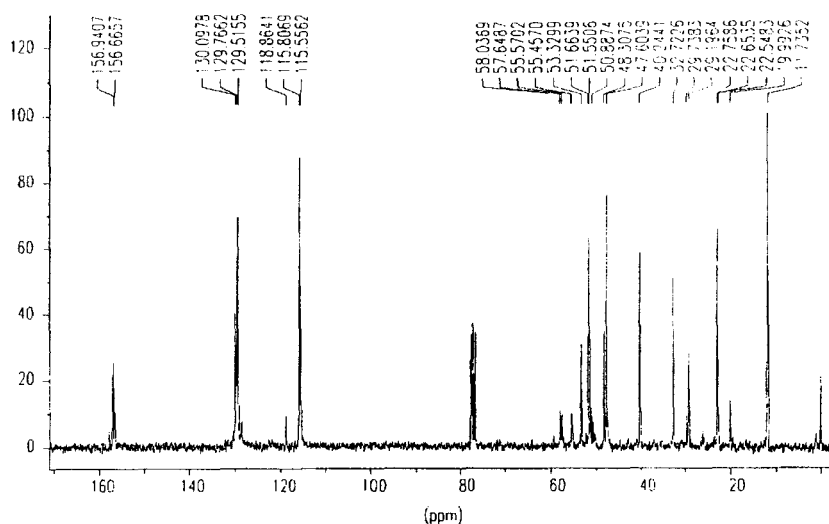
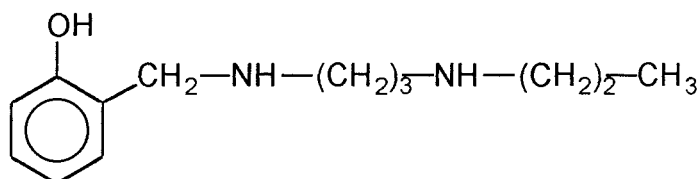


figure 96. RMN  $^{13}\text{C}$  de la réaction 4-hydroxybenzylalcool et N-propylpropane diamine.

La raie à 64,3 ppm caractéristique du carbone portant le groupement hydroxyle a disparu. Par contre, une raie à 55 ppm correspondant à  $\text{CH}_2$  lié à NH et au groupe phényl apparaît.

A  $160^\circ\text{C}$ , l'hydroxybenzylalcool réagit sur la N-propylpropanediamine pour donner le produit :



### réaction 13

En plus de cette réaction, on observe également la polymérisation (réaction 11).

#### ➤ Avec l'octylamine

Sur le spectre IR, la bande de vibration de valence du C-O à  $1000\text{ cm}^{-1}$  a disparu.

Sur le spectre RMN  $^1\text{H}$ , la raie à 4,8 ppm caractéristique des protons du  $\text{CH}_2\text{OH}$  a disparu. A 3,75 ppm, un singulet de 2H correspondant aux protons  $\text{CH}_2$  liés à NH et au phényl est apparu. De même, à 3,95 ppm la raie correspondant aux protons  $\text{CH}_2$  provenant de la polymérisation de l'hydroxybenzylalcool est également apparu. Ce produit est majoritaire.

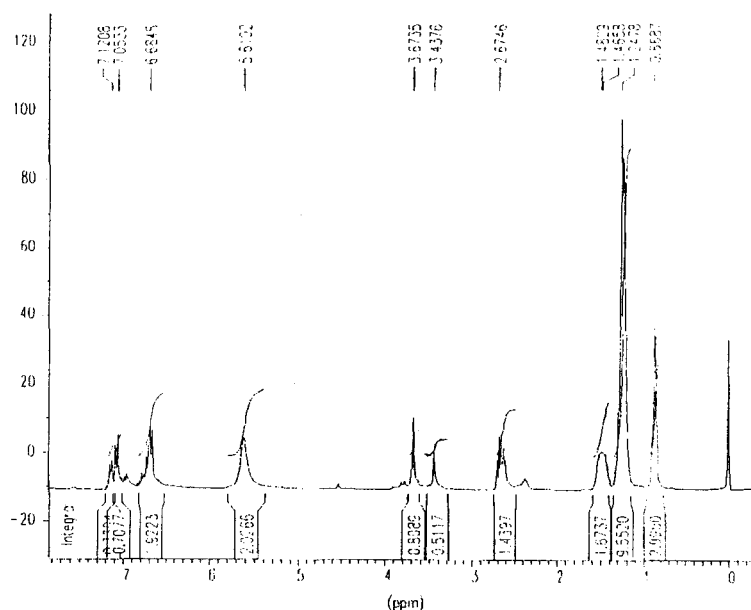


figure 97. RMN  $^1\text{H}$  de la réaction 4-hydroxybenzylalcool et octylamine.

Sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$ , la raie à 64,3 ppm correspondant au  $\text{CH}_2\text{OH}$  lié au phényle a disparu tandis qu'à 53,6 ppm une raie correspondant au carbone lié à NH et au phényle est apparu.

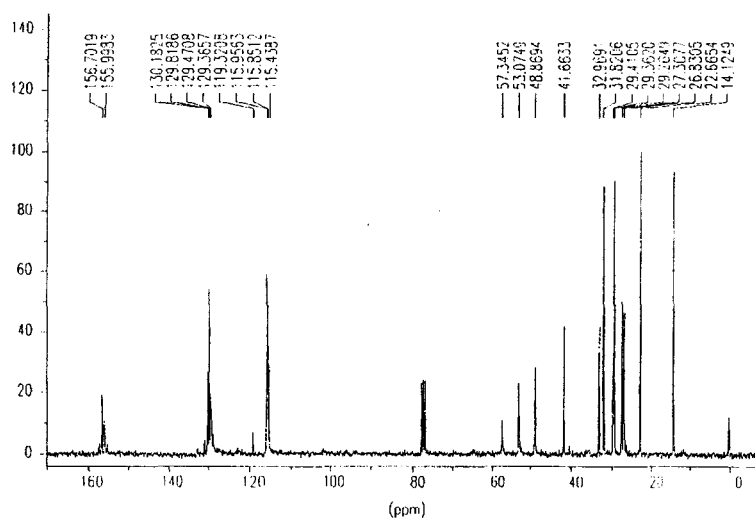
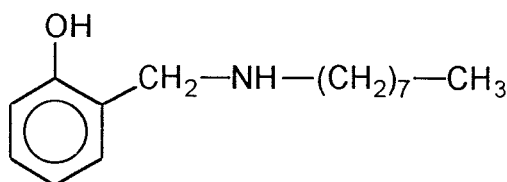


figure 98. RMN  $^{13}\text{C}$  de la réaction 4-hydroxybenzylalcool et octylamine.

Dans les conditions expérimentales, l'hydroxybenzylalcool réagit sur l'octylamine pour donner minoritairement le produit :



### III.4.2. REACTION A PH 4–5

A 100°C, le mélange avec le butyl–2,3 époxypropyléther ne donne lieu à aucune réaction particulière. Par contre, les réactions entre l'octylamine d'une part et le N–propylpropanediamine d'autre part sont exothermiques et il se forme un liquide huileux : c'est le sel issu de la réaction acido–basique entre l'acide acétique et les amines.

A 160°C en plus de la protonation des amines, il y a ouverture du cycle époxy.

### III.4.3. CONCLUSION

Les résultats obtenus à partir de nos analyses ont mis en évidence deux types d'agents couplants :

➤ **les agents couplants de types amino :**

Il y a présence d'une réaction de polymérisation (**réaction 11**) plus ou moins majoritaire du 2- et 4- hydroxybenzylalcool. Mais également des réactions entre les deux réactifs que nous allons détailler pour chaque type de modèle d'agent couplant.

- \* R–NH<sub>2</sub> où une réaction minoritaire (**réaction 14**) par rapport à la polymérisation de l'hydroxybenzylalcool est constatée.
- \* H<sub>2</sub>N–R–NH–R', un rapport égal entre la polymérisation et la **réaction 13**.
- \* R–NH–CO–NH<sub>2</sub>, la réaction de polymérisation est minoritaire par rapport à la **réaction 12**.

➤ **les agents couplants du type époxy**

Aucune réaction entre les deux réactifs n'est observée si ce n'est la polymérisation (**réaction 10**).

Pour toutes les réactions, nous nous sommes placés dans un cas simple où l'agent couplant est purement organique. L'idéal aurait été d'étudier les réactions entre la résine et l'agent couplant une fois celui-ci sur la fibre de verre.

### III.5. Traction

Les composites fibres de verre/résine phénolique sont mis en oeuvre pour servir de renfort de disque de meule. Ce renfort sous forme de tissu permet de travailler à de plus grandes vitesses de rotation en évitant "l'éclatement du disque". La résistance à l'éclatement est en corrélation avec la résistance en traction des mèches. Nous allons dans cette partie classer les fibres de verre en fonction de cette résistance en traction. Les mèches sont étirées sans résine et avec résine.

#### III.5.1. TRACTION SUR MECHEs

La résistance en traction est déterminée pour les onze fibres et les résultats sont répertoriés dans le tableau 29.

	Force de rupture en N	Contrainte en g/tex	Contrainte en N/mm <sup>2</sup>
fibre nue	38,7	9,4	237,4
A1100c	43,5	13,6	353,7
A187c	63,0	19,7	512,2
A1128a	98,2	30,7	798,4
A1120a	74,9	23,4	608,9
A1120a'	109,1	34,1	887,0
A1120s	112,6	35,2	915,4
EA1100	184,4	43,9	1167,1
EA187	169,3	40,3	1071,5
EA1128	148,7	35,4	941,1
EA1120	178,1	42,4	1127,2

**tableau 29.** Résistance en traction des mèches de verre.

La résistance en traction est donnée en g/tex. Cette unité, utilisée par les industriels, tient compte de la masse linéique de la fibre. Elle est calculée de la manière suivante :

pour la fibre vierge, la force à la rupture est de 38,7 N. Cette fibre a un titre de 410 tex. La résistance de la fibre est de 94,4 mN/tex soit 9,44 g/tex.

Si nous analysons les résultats du tableau 29, nous remarquons de suite que les fibres se classent suivant les trois familles : fibre nue, fibres avec agent couplant et fibres avec ensimage complet. L'ensimage joue donc bien son rôle de protection par rapport à la fibre.

Dans le tableau 29, nous donnons également la contrainte en  $N/mm^2$  que nous avons déterminé de la manière suivante :

Les filaments ont un diamètre de  $14 \mu m$  avec une masse volumique de  $2,5 g/cm^3$  et les mèches ont un titre de 320 ou 410 tex.

$$\text{Section de la mèche} = \text{nombre du filament} \times \pi \cdot R^2 \quad (45)$$

$$\text{nb. filaments} = \frac{\text{tex}}{\rho \cdot \pi R^2 \cdot 1000} \quad (46)$$

$$\text{d'où Section de la mèche} = \text{tex} / (1000 \cdot \rho) \quad (47)$$

La section de la mèche est de  $0,128 mm^2$  pour le tex de 320 et de  $0,163 mm^2$  pour le tex de 410.

Maintenant si nous classons les fibres suivant leur résistance en traction, nous obtenons la figure 99.

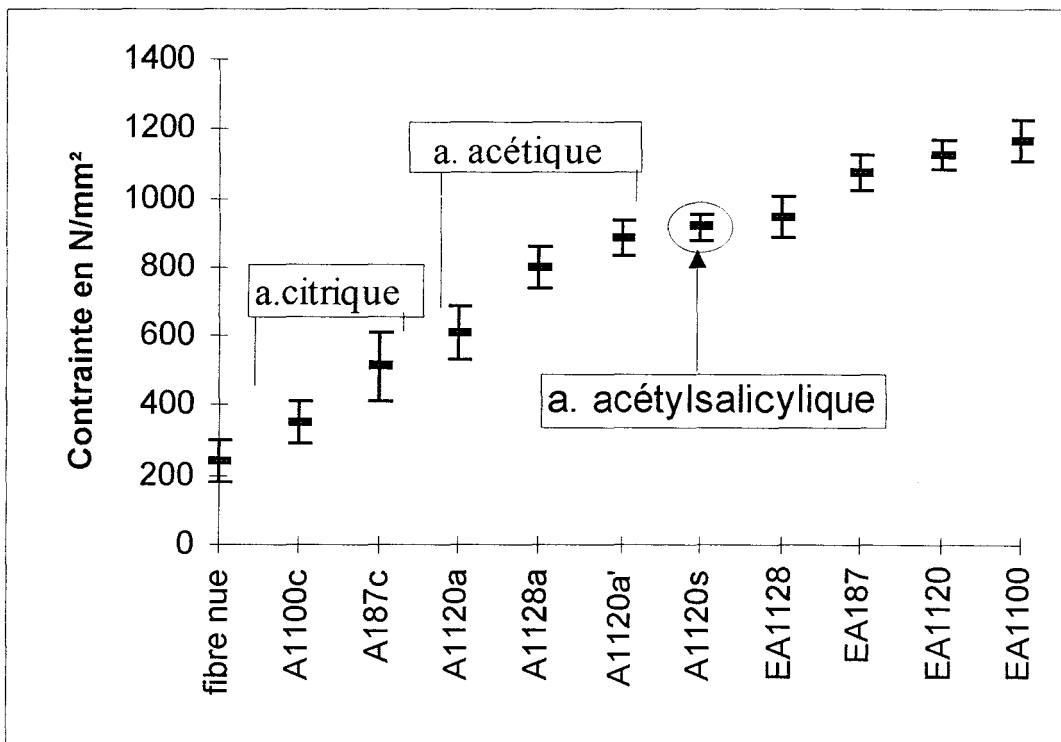


figure 99. Classement des fibres suivant leur résistance en traction.

Les fibres avec agent couplant se classent suivant la nature de l'acide du bain d'ensimage : acide citrique, acide acétique et acide acétylsalicylique. Nous avons déjà remarqué des différences de topographie suivant les acides. D'après les résultats de traction, nous pouvons affirmer que le comportement de la fibre est différent suivant l'acide utilisé (protection différente ou attaque chimique du bain sur le verre différente ?).



### III.5.2. TRACTION SUR MECHEs ENDUITES

Les fibres de verre sont enduites de résine phénolique. Les composites sont à 30% en poids de résine. Un bon composite est obtenu lorsque tous les filaments sont entourés de résine. A partir de cette hypothèse, nous allons calculer la surface du composite afin de déterminer la contrainte de traction en N/mm<sup>2</sup>.

Les mèches sont enduites à 30% en poids de résine ce qui représente 50% en volume. Sur une section, nous pouvons considérer que la surface est occupée à moitié par la fibre et l'autre moitié par la résine. La section de la mèche enduite est de 0,256 mm<sup>2</sup> pour le tex de 320 et de 0,326 mm<sup>2</sup> pour le tex de 410.

	Force de rupture en N	Contrainte en g/tex	Contrainte en N/mm <sup>2</sup>
fibre nue	139,4	34,0	427,6
A1100c	136,2	42,6	532,1
A187c	175,1	54,7	684,1
A1128a	228,1	71,3	890,9
A1120a	130,0	40,6	507,9
A1120a'	192,9	60,3	753,6
A1120s	213,3	66,6	833,1
EA1100	336,3	82,0	1031,7
EA187	326,9	79,7	1002,0
EA1128	346,0	84,4	1061,5
EA1120	322,6	78,7	989,5

**tableau 30.** Résistance en traction des mèches enduites de résine phénolique.

S'il n'y a pas de phénomènes d'adhésion dans un composite, la contrainte du composite est calculé à partir des contraintes de la fibre et de la matrice à l'aide de l'équation [16] suivante :

$$\sigma_{\text{composite}} = \% \text{volumique}_{\text{fibre}} \cdot \sigma_{\text{fibre}} + \% \text{volumique}_{\text{matrice}} \cdot \sigma_{\text{matrice}} \quad (48)$$

Cette contrainte est appelée contrainte de traction théorique et nous l'avons déterminée pour chacun de nos composites (tableau 31). Si nous calculons la différence entre la contrainte expérimentale et la contrainte théorique, nous pouvons

avoir une idée de l'importance de l'adhésion de chacun des produits étudiés (tableau 31).

	Contrainte théorique en N/mm <sup>2</sup>	Différence contrainte théorique et expérimentale en N/mm <sup>2</sup>
fibre nue	323,0	104,6
A1100c	380,2	151,9
A187c	461,2	222,9
A1128a	623,7	267,2
A1120a	506,2	0,0
A1120a'	661,6	92,0
A1120s	677,2	155,9
EA1100	881,9	149,8
EA187	775,1	226,9
EA1128	747,2	314,3
EA1120	783,7	205,8

**tableau 31.** *Contrainte théorique de traction des mèches enduites et différence avec la contrainte expérimentale.*

Sur la figure 100, nous avons résumé tous les résultats obtenus en traction.

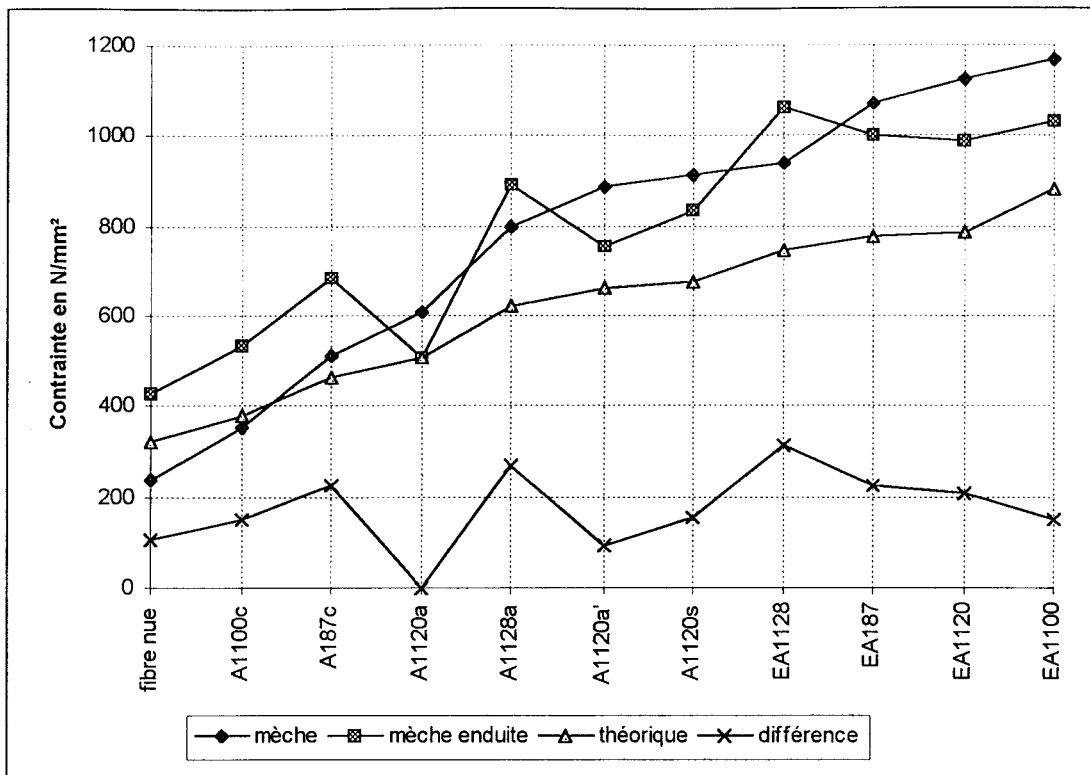


figure 100. Résultats des tractions sur mèches.

Le composite qui donne les meilleurs résultats en traction est celui avec la fibre EA1128 et pour les fibres avec agent couplant c'est également le produit contenant de l'A1128 qui donne les meilleurs résultats.

De même, si nous regardons la courbe de différence entre la contrainte expérimentale et théorique, ce sont les fibres contenant de l'agent couplant A1128 qui donnent les meilleurs résultats. Vient ensuite la fibre contenant de l'A187.

Il est intéressant de remarquer pour ces deux fibres la concordance ensimage complet/agent couplant. En effet, l'ensimage complet conserve l'identité de l'agent couplant malgré son faible pourcentage.

De plus, au niveau des agents couplants, hormis l'A1128 à caractère confidentiel, ce sont ceux dont l'adhérence chimique avec la résine phénolique (création de liaisons covalentes lors des réactions modèles) est faible voire inexistante, qui génèrent les meilleures améliorations en matière de résistance en traction. On trouve ainsi par ordre croissant l'A1120, l'A1100 et l'A187.

Il est intéressant de remarquer la concordance ensimage complet/agent couplant. En effet, l'ensimage complet conserve l'identité de l'agent couplant malgré son faible pourcentage.

### III. Conclusion

Nous avons dans cette partie analysé nos produits de l'état unitaire : le filament jusqu'à l'état final le composite.

Au niveau du filament, nous avons regardé sa topographie et son aptitude à être mouillé par des liquides sondes. Au niveau de la mèche, nous avons effectué une approche de l'imprégnation de ces mèches par des liquides sondes.

Il ressort de ces trois analyses bien évidemment des différences de comportement entre les fibres avec agent couplant et les fibres ensimées.

Les fibres avec agent couplant présentent des topographies plus irrégulières et ont une énergie de surface plus élevée que les fibres ensimées.

Mais nous pouvons également différencier ces fibres avec agent couplant entre elles. Elles ne présentent pas toujours la même topographie suivant la nature de l'agent couplant mais également suivant l'acide du bain d'ensimage. Et ces différences, nous les notons aussi lors du classement des mèches par rapport à leur résistance en traction. Ces mèches se classent suivant la nature de l'acide du bain et nous avons par ordre croissant : l'acide citrique, l'acide acétique et l'acide acétylsalicylique. Donc déjà avant d'enduire ces fibres d'une matrice phénolique, leur résistance en traction varie suivant l'ensimage déposé.

Lorsque l'on enduit nos fibres d'une matrice, nous avons regardé si ce classement était conservé. Mais avant cela, nous avons effectué une étude modèle des réactions possibles entre l'agent couplant et la résine phénolique. Il n'y a pas de réactions totales qui se déroulent entre les modèles des agents couplants et ceux de la résine. Mais ceux contenant une fonction amine en bout ou dans la chaîne carbonée permettent d'obtenir le plus de liaisons covalentes.

Nous avons enfin enduit nos fibres de résine phénolique et nous les avons testées en traction. Nous ne retrouvons pas le même classement entre les mèches non enduites et enduites. En fait, il apparaît que la fibre ensimée (EA1128) qui donne les meilleurs résultats contient l'agent couplant qui obtient également les meilleurs tractions. L'ensimage conserve donc l'identité de l'agent couplant.

*QUATRIEME PARTIE*

**LE FIL DE CHAINE**

## IV. Introduction

Nous sommes en présence d'un tissu donc d'un fil de trame et d'un fil de chaîne. Nous nous sommes intéressés dans la troisième partie au fil de trame. En fait plus particulièrement, onze fils de trame ont été "étudiés" : un fil nu, six fils traités uniquement avec un agent couplant et quatre fils avec un ensimage complet. De ces fils, nous avons fait l'analyse de la topographie, du mouillage, de l'ascension capillaire et de la traction. Ces fils de trame étaient enduits d'une résine phénolique de type résol de la société Bakélite de référence 7878 IL. En fait, nous sommes en présence d'un matériau composite fibres de verre-résine phénolique dont nous avons étudié la résistance en traction.

Dans cette quatrième partie, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'étude du fil de chaîne avec une résine phénolique toujours de type résol de la société Bakélite de référence 9445 IL. L'étude est menée sur des mèches de 204 tex comportant des filaments de diamètre moyen 11 $\mu$ m. Sept fils sont étudiés sous la dénomination : A, B, C, D, E1, E4 et F. Ces sept fils ont tous un ensimage complet de type textile. Comme pour le fil de trame, différentes analyses ont été réalisées : mouillage et AFM sur le filament, traction sur la mèche. Pour l'étude des composites fibres de verre-résine phénolique, nous avons réalisé des tests de traction. Puis, nous avons porté notre attention sur l'influence de la pénétration ou non de la résine dans le fil, mise en évidence par des coupes microscopiques et par des tractions sur des échantillons dont la pénétration par la résine a été limitée.

La nouvelle optique d'OCF étant d'imprégner les fils par du latex, une étude de traction et de mouillage est entreprise sur l'ensemble des sept fils. Nous avons également regardé l'influence de la non pénétration du latex en traction et en microscopie optique.

Les fils de chaîne et les fils de trame sont tissés pour former un tissu du type "pas de gaze". Les fils de chaîne passent dans des lisses, nous pouvons assimiler cela au "chas" d'une aiguille. Ces fils subissent donc des frottements importants lors de l'opération de tissage. Après avoir étudié les fils de chaîne non tissés en topographie, mouillage et traction, nous allons analyser l'influence du tissage sur le mouillage, la traction sur mèches et la traction sur mèches enduites de latex.

## IV.1. Fils non tissé

### IV.1.1. TOPOGRAPHIE

Contrairement aux fils de trame, nous allons ici analyser uniquement des fibres avec ensimage complet. Pour les fils de trame, les quatre fibres analysées avaient le même type de structure avec un ensimage bien réparti tout le long des filaments et présentant une certaine rugosité de surface. Nous n'avons pas décelé la présence d'arrachement ou l'empreinte d'un filament voisin pour ces fibres.

Pour les fils de chaîne, nous avons regardé ces sept fibres par AFM. Elles se classent dans deux familles : "amidon" et "textiloplastiques" que nous reprenons dans l'analyse topographique. La topographie de fibres a été prise en mode contact avec une force de 70 à 80 nN. Ceci n'a pas occasionné de problème particulier en ce qui concerne les fibres A, B, C et D. Par contre pour les fibres E1, E4 et F, les filaments peuvent être abîmés par ce mode de fonctionnement à force constante. Nous avons donc diminué cette force à 30-40 nN.

#### IV.1.1.1. Amidon

##### > Fibre A

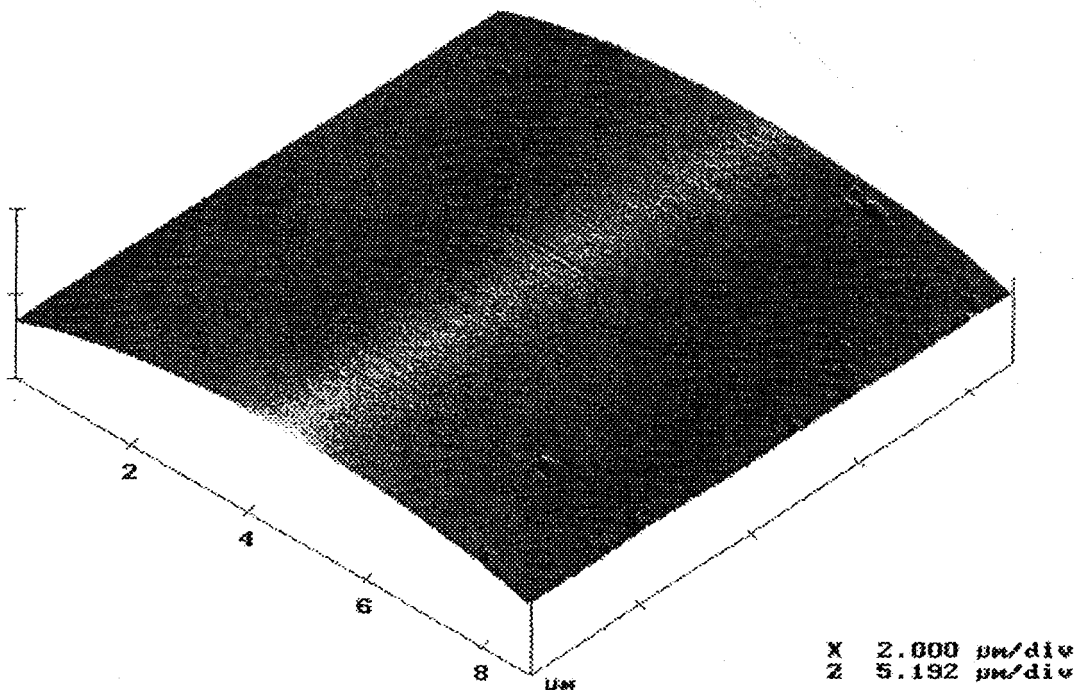


figure 101. *Filament A.*

Nous ne différencions pas les filaments intérieurs des filaments extérieurs en topographie. Mais tous les filaments ne présentent pas la même topographie. Nous pouvons avoir une surface très lisse où il n'y a pas de détails très particuliers (figure 101) comme une surface très accidentée (figure 102) où nous pouvons voir l'empreinte

d'un filament voisin. Nous pouvons remarquer sur cette image (figure 102) de nombreux "défauts" dont nous avons mesuré la taille en effectuant des coupes transversales (figure 103). La longueur de ces imperfections varie de 0,83 à 1,06  $\mu\text{m}$  pour une hauteur variant entre 0,13 et 0,38  $\mu\text{m}$ .

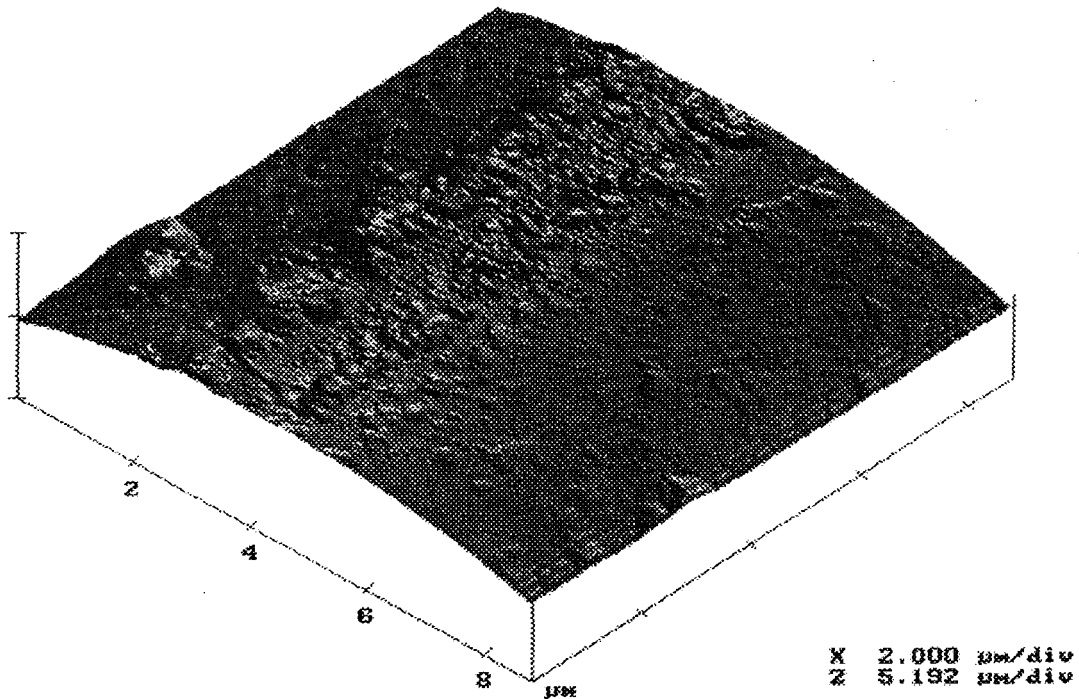


figure 102. *Filament A.*

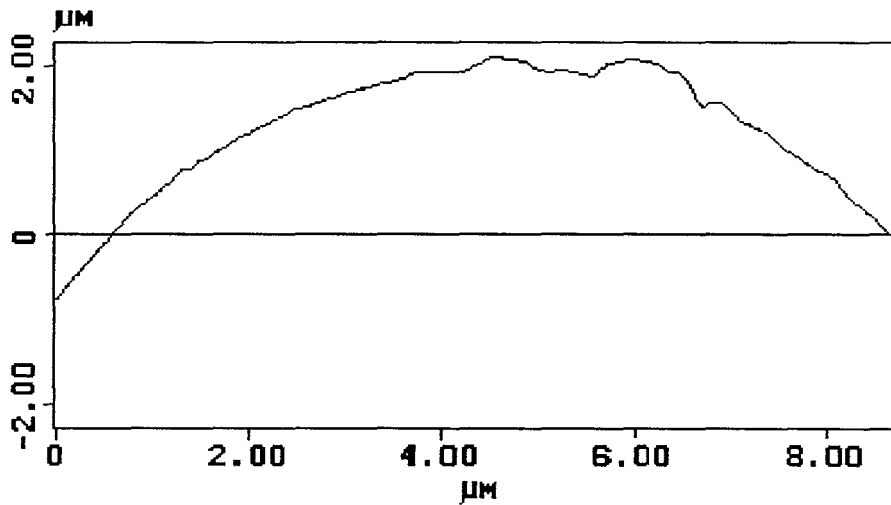


figure 103. *Section transversale d'un filament A.*



➤ **Fibre B**

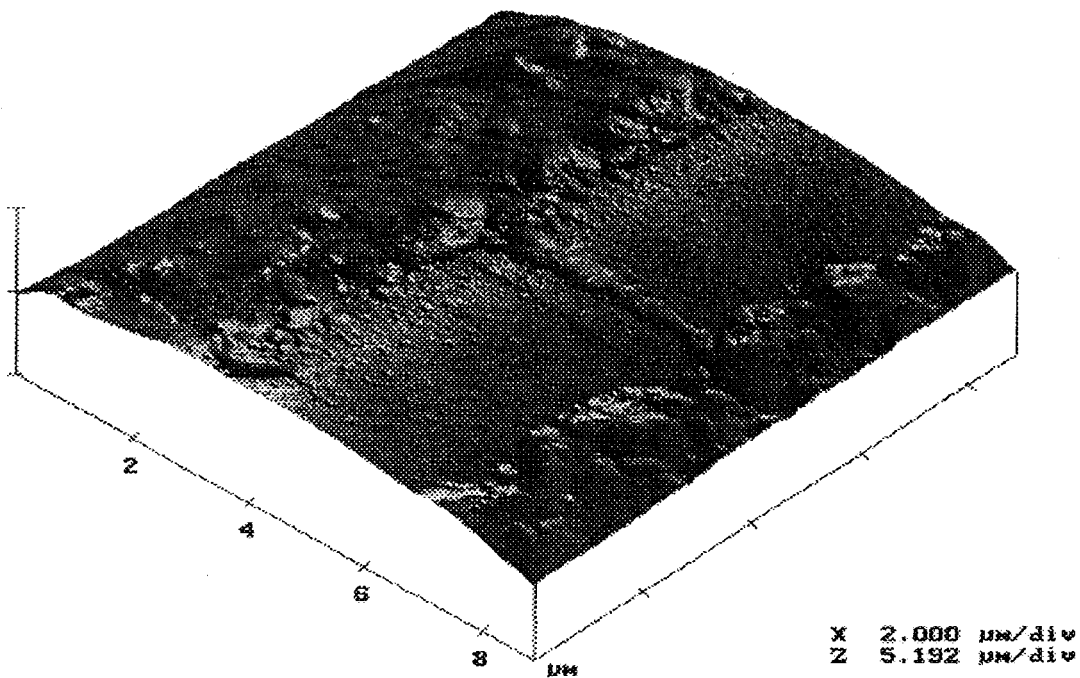


figure 104. *Filament B.*

Les filaments intérieurs et extérieurs ne se différencient pas par leur topographie. Par contre, comme avec la fibre A, nous remarquons que ces filaments ne présentent pas tous la même structure. La figure 104 présente par exemple une surface très accidentée. Nous avons ici nettement l'impression qu'un filament voisin a laissé son empreinte. Dans cette empreinte, la structure paraît très lisse comme si la rupture était adhésive entre l'ensimage et ce filament et non pas cohésive dans l'ensimage.

Si nous regardons un second filament (figure 105), nous avons une surface qui apparaît très lisse hormis quelques défauts dans le bord supérieur gauche. Nous avons ensuite réalisé sur le même filament une deuxième analyse (figure 106) dans une région différente. La surface est ici beaucoup plus accidentée. Nous avons l'impression que l'ensimage se trouve réparti sur l'ensemble du filament mais pas de façon homogène. La répartition de l'ensimage est hétérogène entre filaments mais aussi au niveau du filament.

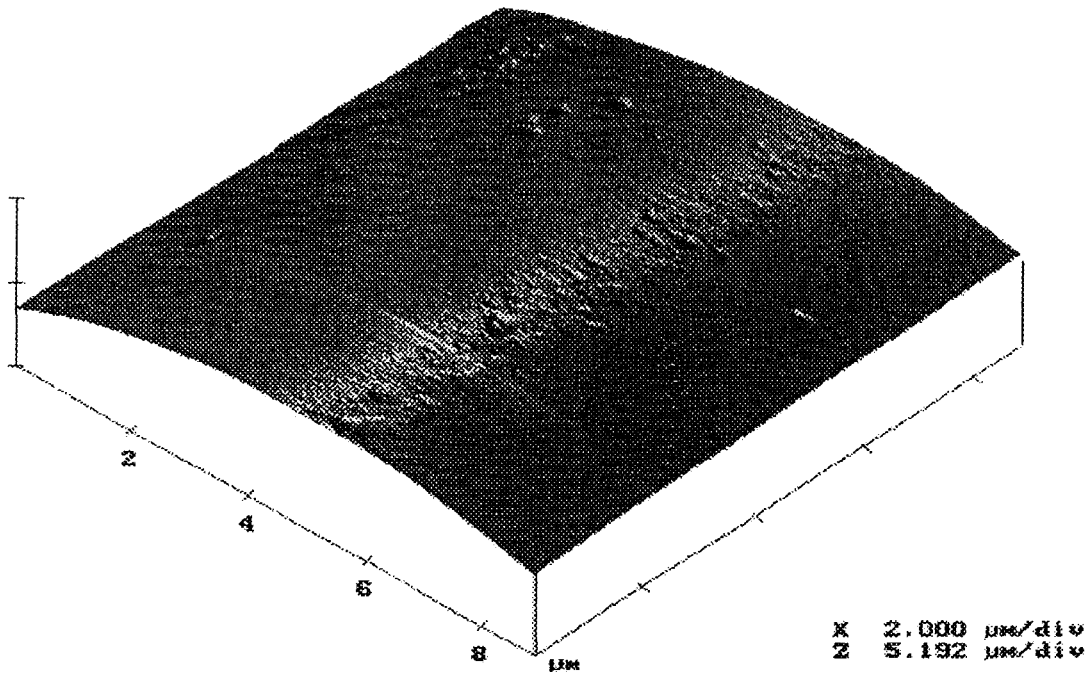


figure 105. *Filament B première section.*

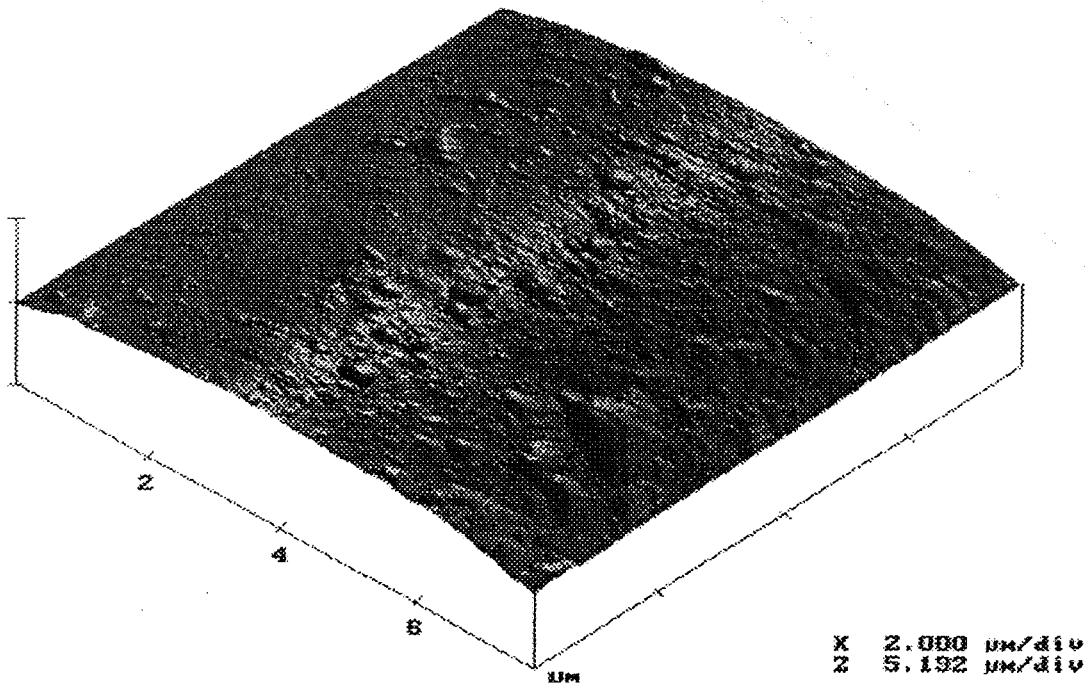


figure 106. *Filament B deuxième section.*

Nous avons réalisé une coupe transversale (figure 107) du filament de la figure 106. Sur cette coupe, il y a une irrégularité de longueur  $1,47 \mu\text{m}$  et de hauteur  $0,47 \mu\text{m}$ .

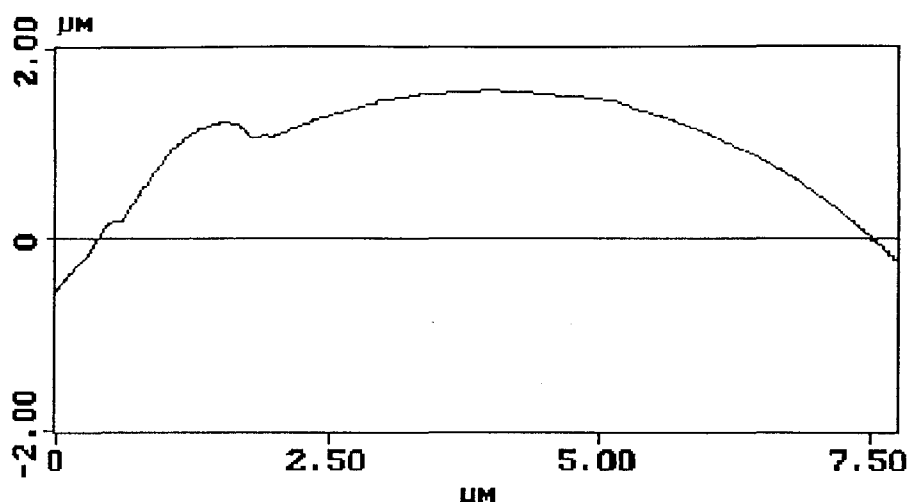


figure 107. Section transversale d'un filament B.

### ➤ Fibre C

Les filaments intérieurs et extérieurs peuvent présenter le même type de topographie. La surface d'un de ces filaments (figure 108) n'est pas lisse mais l'ensimage est réparti de façon bien homogène, bien régulière. Sur le même filament de la figure 108, nous avons réalisé une analyse dans une région différente. Nous avons une image qui ressemble exactement à la précédente. Ceci confirme la répartition homogène de l'ensimage contrairement à la fibre B où la structure n'est pas toujours la même sur l'ensemble du filament.

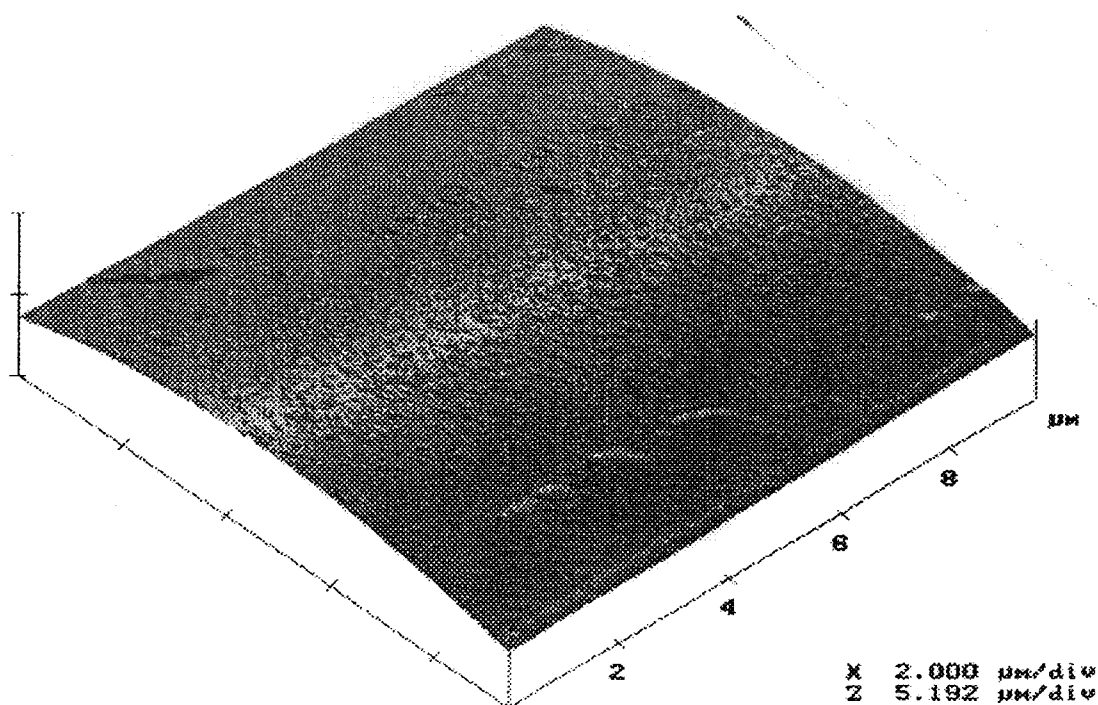


figure 108. Filament C.

Sur d'autres filaments (figure 109), nous avons une structure qui ressemble beaucoup à l'image précédente. Nous retiendrons que pour la fibre C nous avons une bonne répartition de l'ensimage.

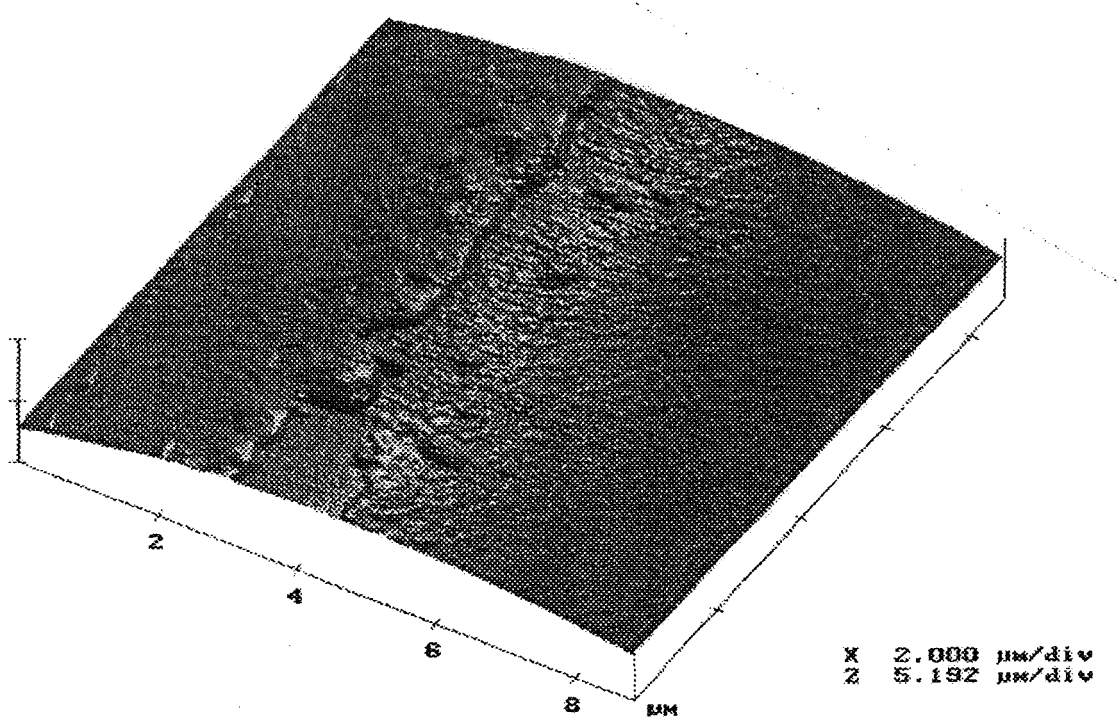


figure 109. *Filament C.*

Cependant nous pouvons noter sur la figure 109 des défauts au centre de l'image : une sorte de "boursouffure" peut-être causée par un filament voisin ? Nous avons mesuré la taille de ce défaut (figure 110) qui a une longueur de 1,58  $\mu\text{m}$  pour une hauteur de 0,27  $\mu\text{m}$ .

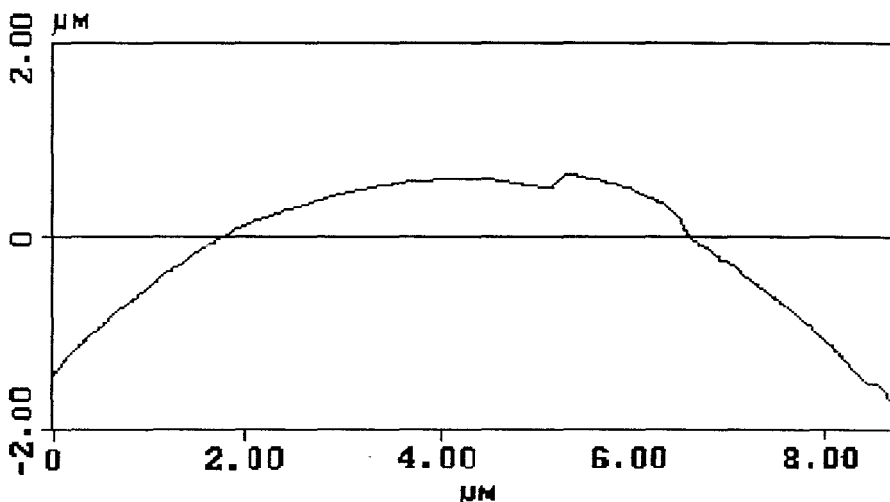


figure 110. *Section transversale d'un filament C.*

### > Fibre D

Sur la figure 111, la surface du filament ne présente pas de défauts particuliers ; l'ensimage est très bien réparti sur la fibre. La structure est très homogène et très fine. C'est la surface la plus régulière rencontrée jusqu'à présent.

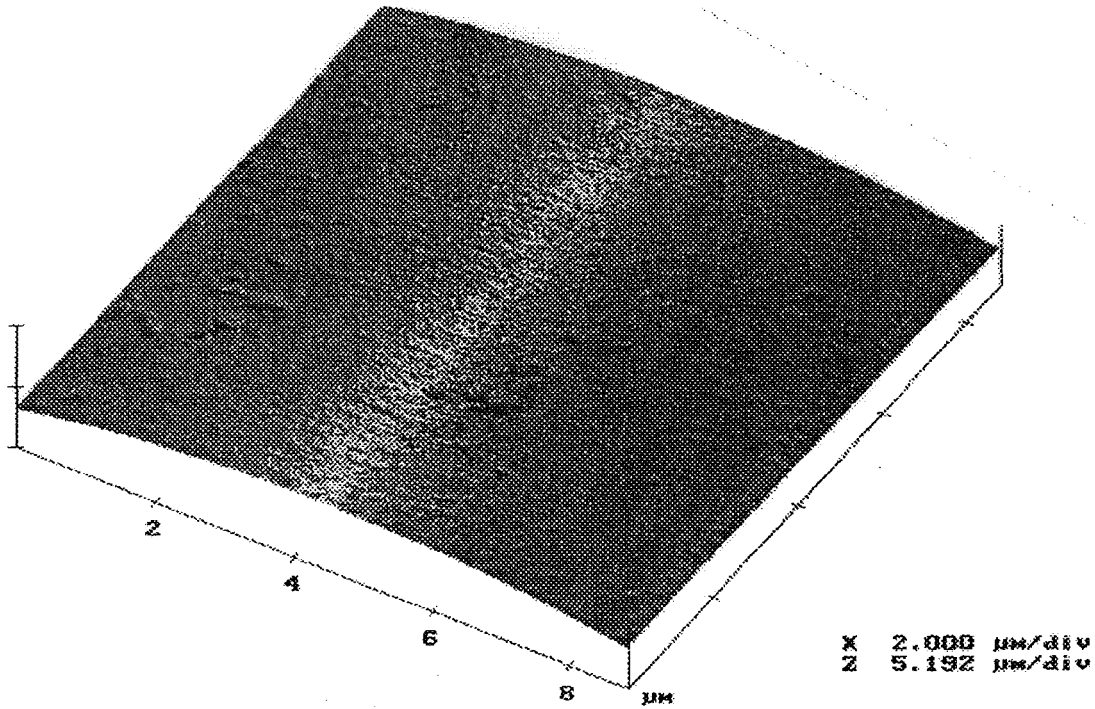


figure 111. *Filament D.*

Sur la figure 112, un second filament est présenté ayant la même topographie que le précédent.

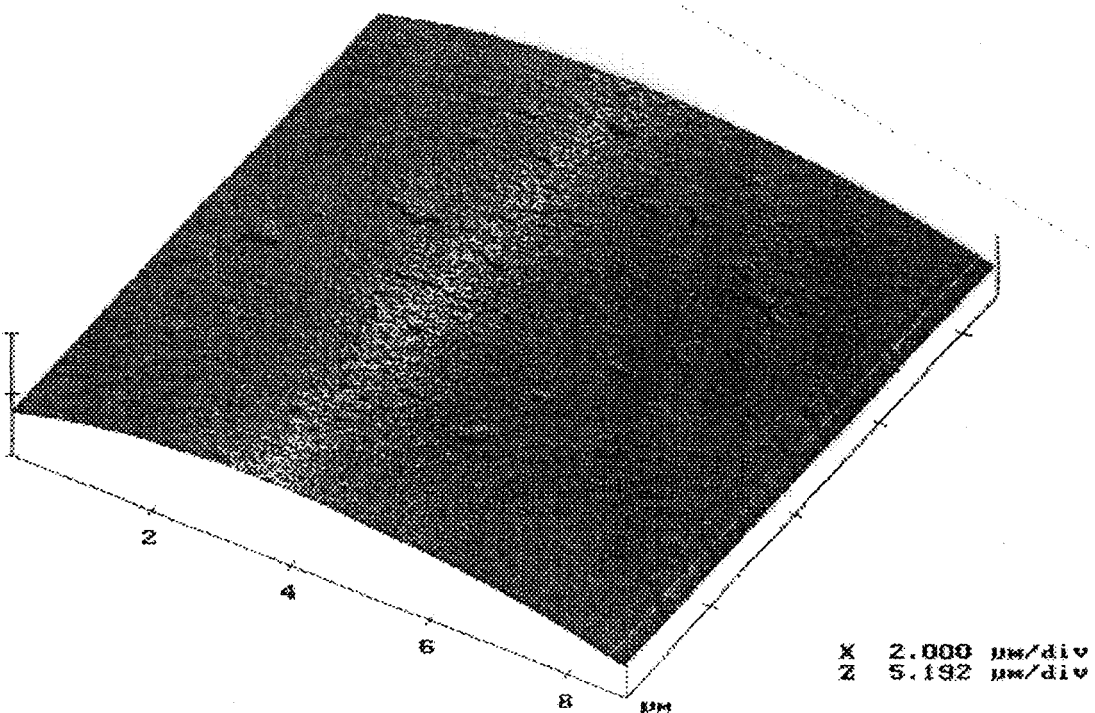


figure 112. *Filament D.*

Nous avons réalisé une coupe transversale de ce filament (figure 113) qui montre bien une surface ne présentant pas de défaut particulier.

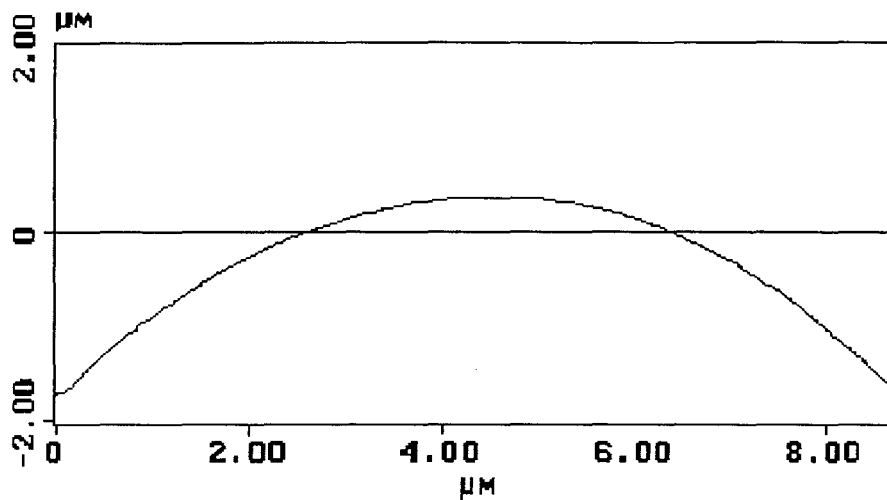


figure 113. Coupe transversale d'un filament D.

Après les quatre fibres revêtues d'un ensimage de type "amidon", nous allons analyser les fibres avec un ensimage de type "textiloplastique".

#### IV.1.1.2. Textiloplastique

##### ➤ fibre E1

L'ensimage est bien réparti tout le long du filament (figure 114). Mais nous remarquons sur le bord droit du filament des traces de la pointe AFM. L'ensimage serait donc assez mou et la pointe laisse des traces lorsque nous appliquons une force de 70-80 nN. Nous avons donc diminué cette force (figure 115) à 30-40 nN et réalisé une nouvelle image dans une région différente. Nous remarquons le même état de surface ce qui témoigne de l'homogénéité de la répartition de l'ensimage le long du filament. L'ensimage n'est plus abîmé comme précédemment.

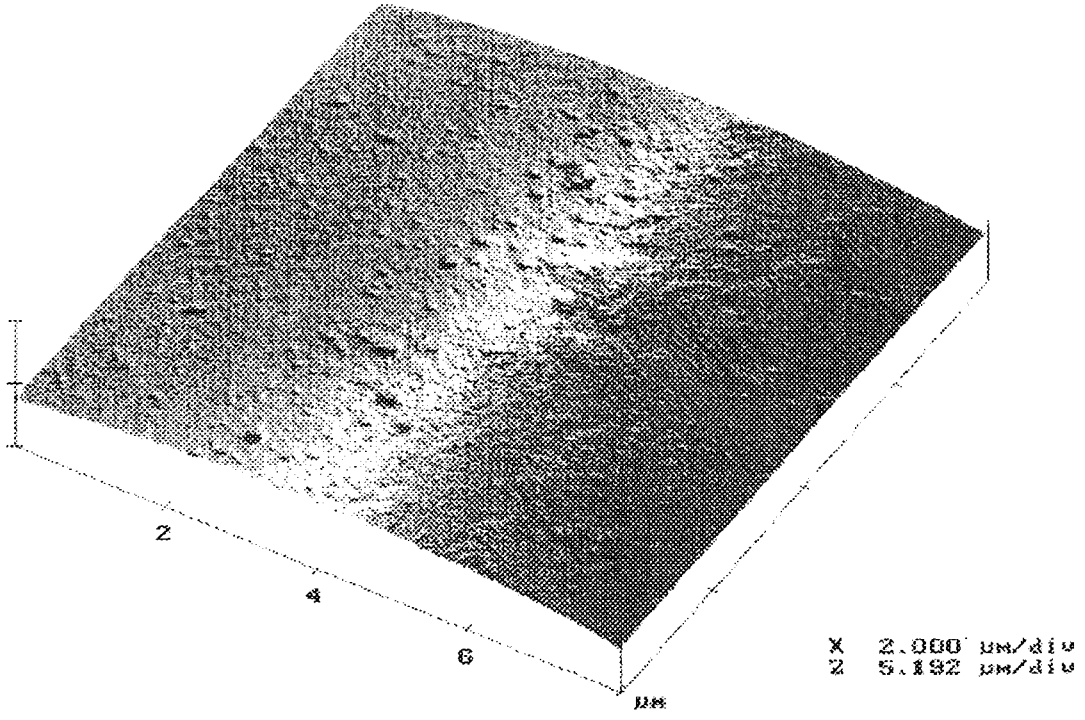


figure 114. Filament E1, première section  $F=70-80$  nN.

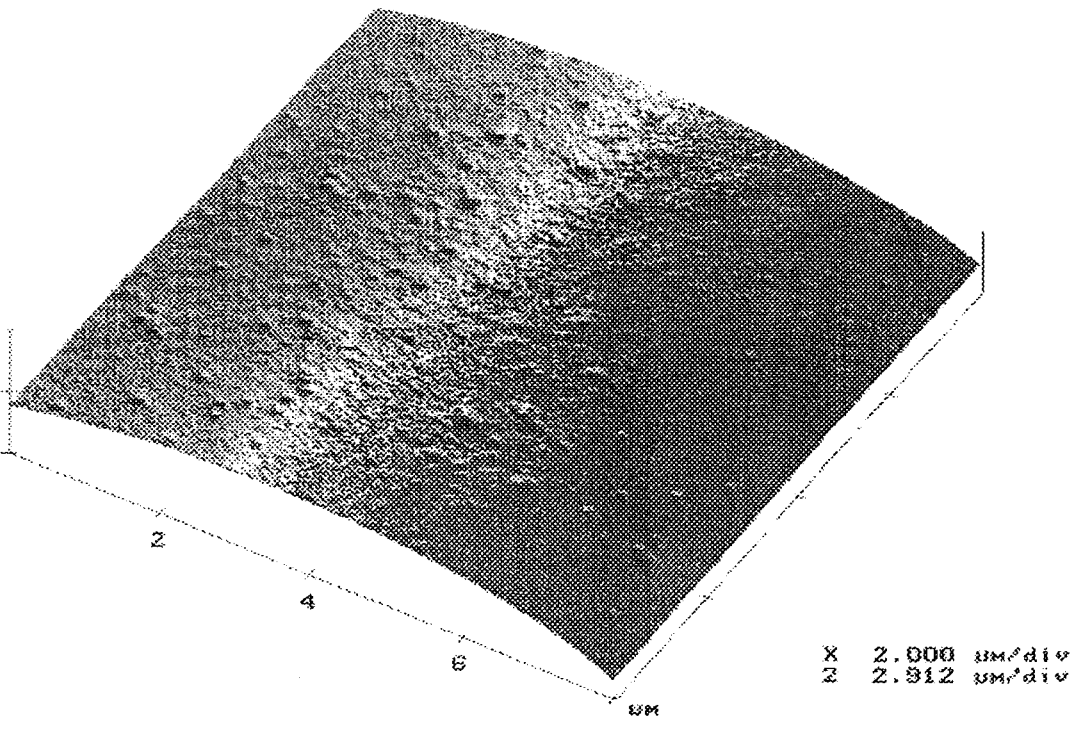
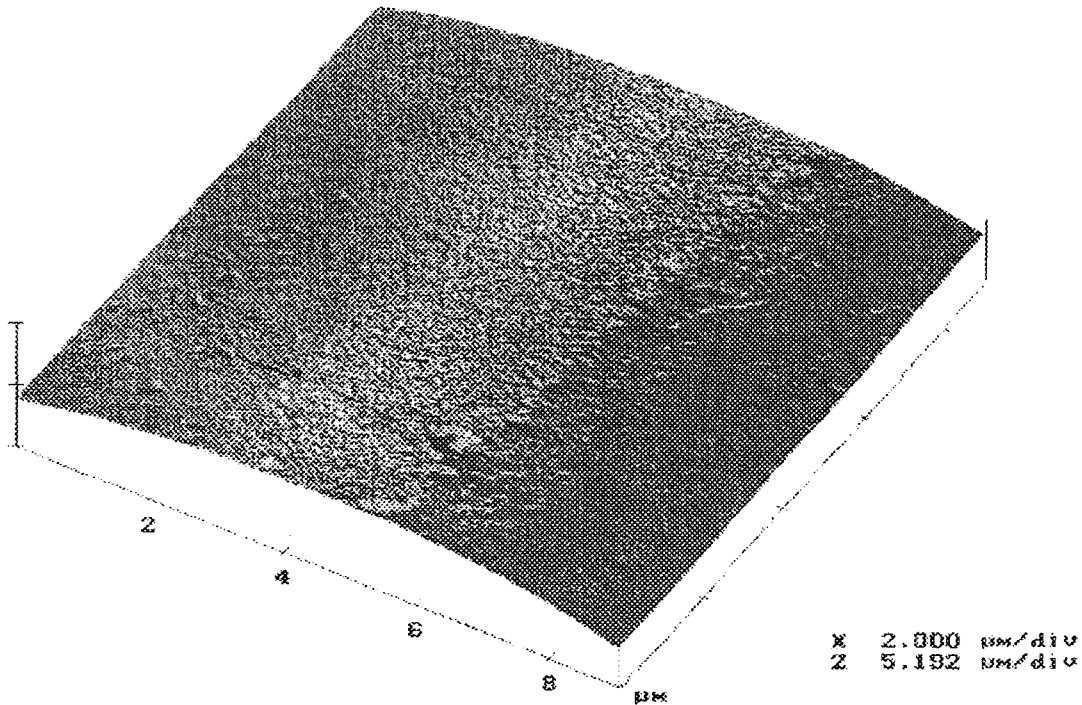


figure 115. Filament E1, deuxième section  $F=30-40$  nN.

**> fibre E4**

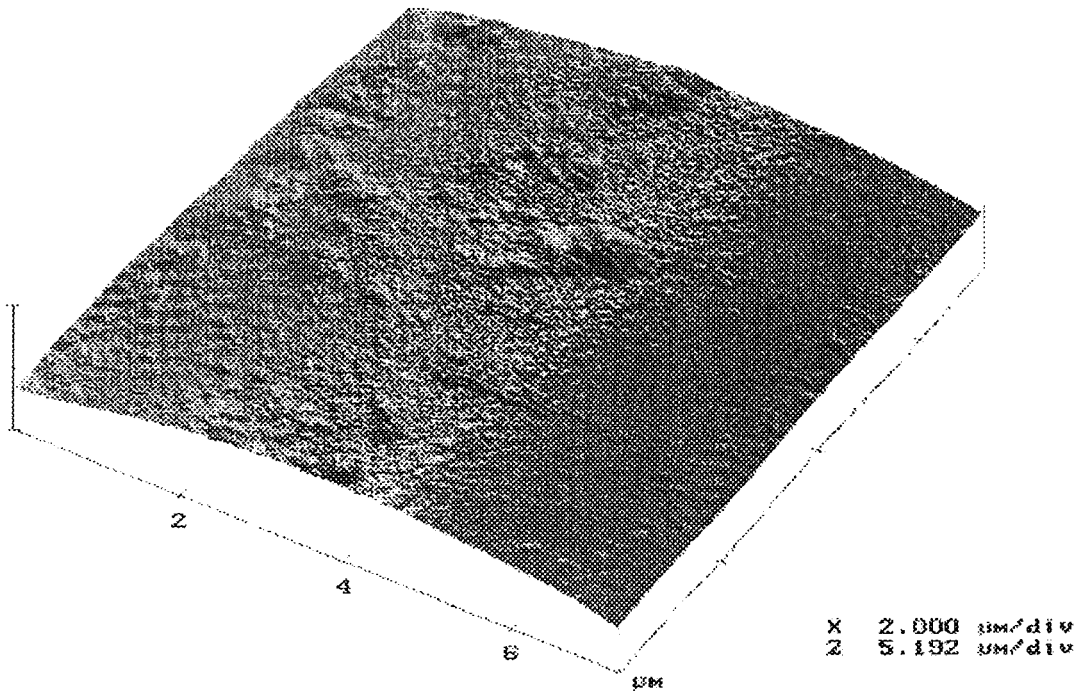
L'ensimage (figure 117a) est bien réparti sur le filament. Sur le bord droit de l'image, on peut voir une empreinte laissée par un filament voisin. L'ensimage apparaît fragile comme pour la fibre E1 lorsque la force appliquée est de 70-80 nN.



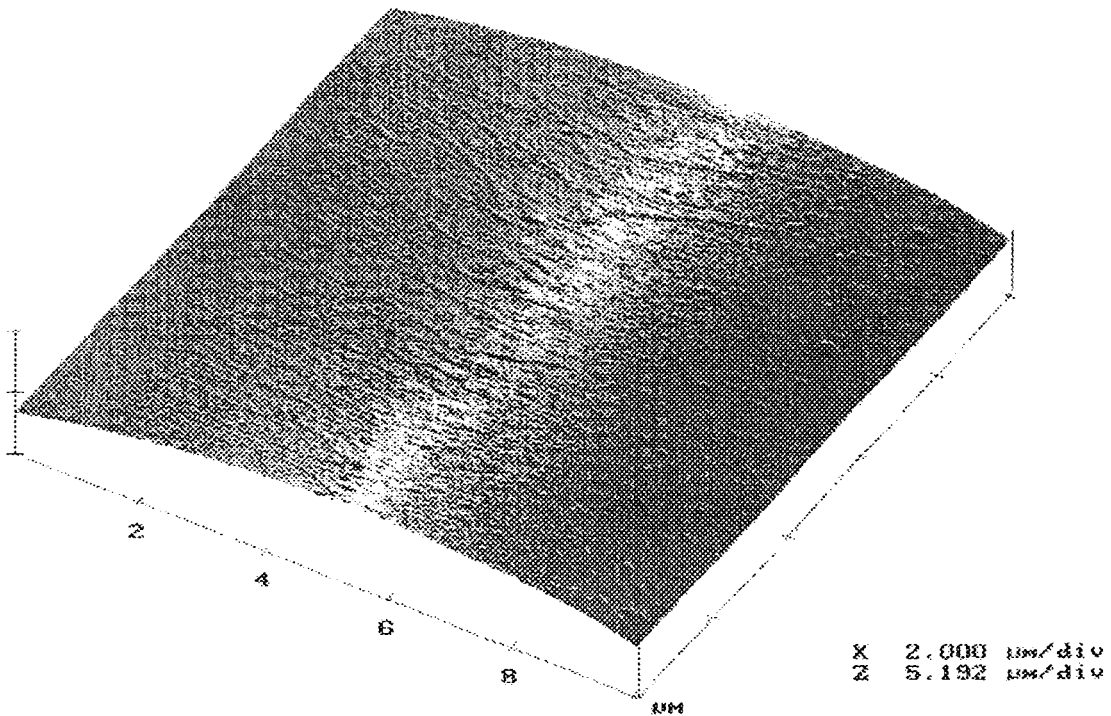
**figure 116.** *Filament E4, première section.*

Nous avons diminué cette force à 30-40 nN et analysé la topographie d'un nouveau filament (figure 117). Nous remarquons que l'ensimage y est bien réparti.



figure 117. *Filament E4.*

> fibre F

figure 118. *Filament F.*

La surface du filament (figure 118) est lisse. Mais la fibre est abîmée en mode contact à une force de 70-80 nN. L'ensimage se révèle mou. Nous avons donc réalisé une nouvelle analyse en diminuant la force de contact à 30-40 nN (figure 119).

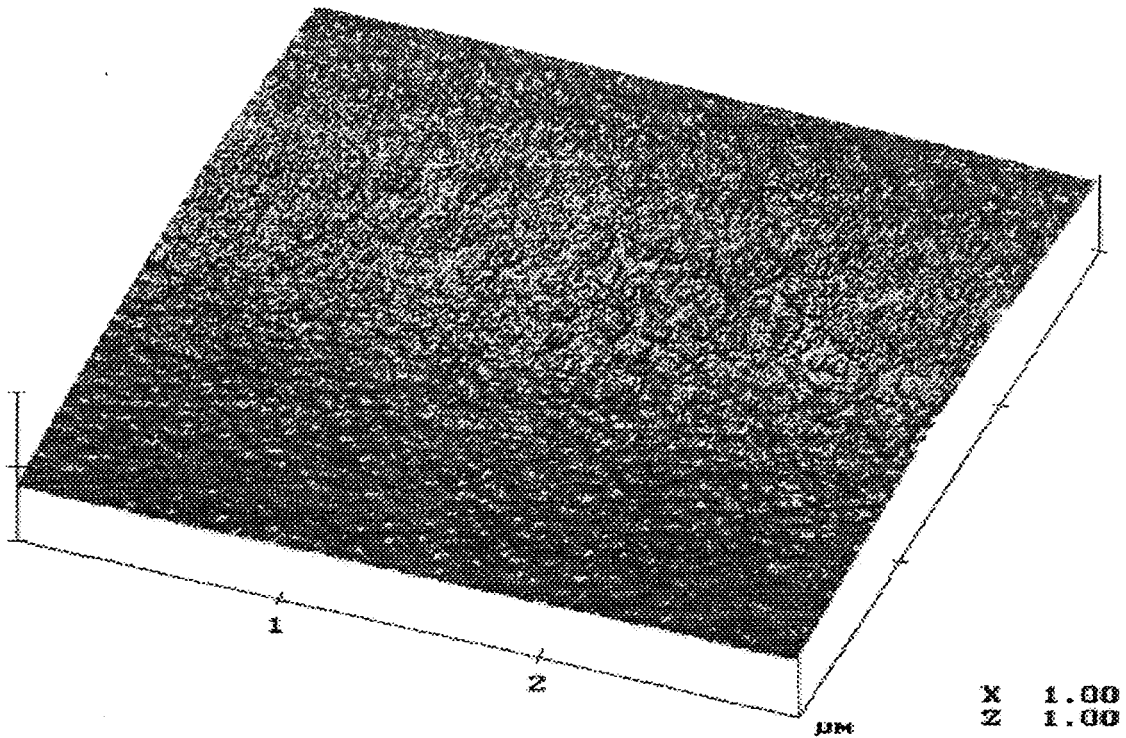


figure 119. *Filament F.*

L'ensimage est régulièrement réparti sur cette image.

#### IV.1.1.3. Mesures de rugosité

Nous avons réalisé des mesures de rugosité sur des images de filaments d'une longueur de 20  $\mu\text{m}$ . Dans le tableau 32, nous avons récapitulé les résultats de Ra obtenus.

	A	B	C	D	E1	E4	F
Ra ( $\mu\text{m}$ )	0,06	0,09	0,08	0,03	0,05	0,07	0,03

tableau 32. *Mesures de Ra des différentes fibres de chaîne.*

Nous ne notons pas de différence particulière entre les fibres "amidon" et "textiloplastique".

#### IV.1.1.4. Conclusion :

Les fibres A et B présentent quasiment les mêmes morphologies de surface : une répartition de l'ensimage peu homogène, pas de reproductibilité entre les filaments du même type et sur le filament. Les morphologies sont plutôt très accidentées et on peut noter la présence d'empreintes de filament voisin.

Les fibres C et D possèdent également l'une et l'autre quasiment la même structure : une bonne répartition homogène de l'ensimage et une reproductibilité au niveau du filament mais aussi entre filaments. La fibre D présente un état de surface un

peu plus lisse que la fibre C (Ra plus faible) : on a l'impression qu'elle a un grain plus fin.

Les fibres E1, E4 et F sont toutes les trois caractérisées par un ensimage "mou" : la pointe AFM abîme la surface du filament. Nous avons réalisé de nouvelles images à des forces inférieures. Nous y remarquons que l'ensimage est bien réparti et que la surface présente moins de défauts que pour les filaments A et B.

#### IV.1.2. MOUILLAGE

Avec le fil de trame, le mouillage a été réalisé en utilisant la technique de la goutte posée : technique qui consiste à déposer des gouttes d'un liquide défini sur un fil et à calculer l'angle de contact entre le solide et le liquide. Cette technique a été à nouveau utilisée avec le fil de chaîne. Cette année au laboratoire [68], une technique simple et rapide a été mise au point : elle consiste à déposer un filament sur un liquide défini et à regarder s'il flotte ou s'il coule. Cette technique nous a permis d'avoir une idée rapide de la composante dispersive de l'énergie de surface des fibres de verre. En plus des deux techniques précédentes, nous avons utilisé également la tensiométrie.

##### IV.1.2.1. Filament déposé sur un liquide

Un filament est déposé horizontalement à la surface d'un liquide connu (de densité inférieure à celle du filament). Si le filament coule, il y a mouillage total. Si le filament flotte, il y a mouillage partiel. Avec des liquides apolaires de différentes tensions de surface, nous déterminons la frontière entre la flottaison et la chute du filament au fond du récipient.

Liquide	densité	$\gamma_l$	$\gamma_l^d$
$\alpha$ -bromo-naphtalène	1,48	44,6	44,6
1-méthyl naphtalène		38,0	38,0
acétone	0,79	18,4	18,4

**tableau 33.** *Caractéristiques des liquides utilisés.*

Nous avons utilisé cette technique sur les fibres "amidon". Le tableau 34 résume les résultats obtenus.

Liquide	filament (comportement : chute (C), flottaison (F))			
	A	B	C	D
$\alpha$ bromo-naphtalène	F	F	F	F
1-méthyl naphtalène	F	F	F	F
acétone	C	C	C	C

**tableau 34.** Résultats avec les fibres "amidon" du filament déposé sur un liquide.

Nous sommes en présence de liquides apolaires. Nous pouvons donc appliquer l'équation suivante :

$$\cos\theta = \frac{2(\gamma_s^d)^{1/2} \cdot (\gamma_l^d)^{1/2}}{\gamma_l} - 1 \quad (49)$$

d'où s'il y a mouillage total  $\gamma_s^d = \gamma_l$ .

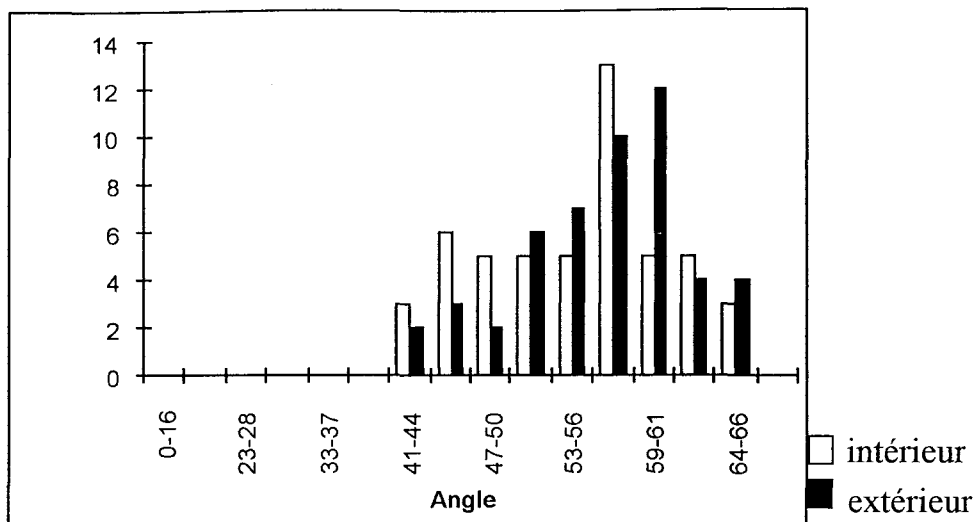
A partir de cette expérience, nous pouvons donc avoir un encadrement de la composante dispersive des filaments :  $18,4 < \gamma_s^d < 38,0$ . Les fibres de type "amidon" (A, B, C et D) ont donc une composante dispersive de l'énergie de surface beaucoup plus faible que les fibres de trame (EA1100 et EA187).

#### IV.1.2.2. Goutte posée

Par la méthode de la goutte posée, nous avons réalisé des mesures au démouillage avec du glycérol et du TCP. Nous donnons ici les résultats pour quatre fibres : deux "amidon" A-B et deux "textilo-plastique" E4-F. Les histogrammes des fibres C, D et E1 se trouvent en annexes II.

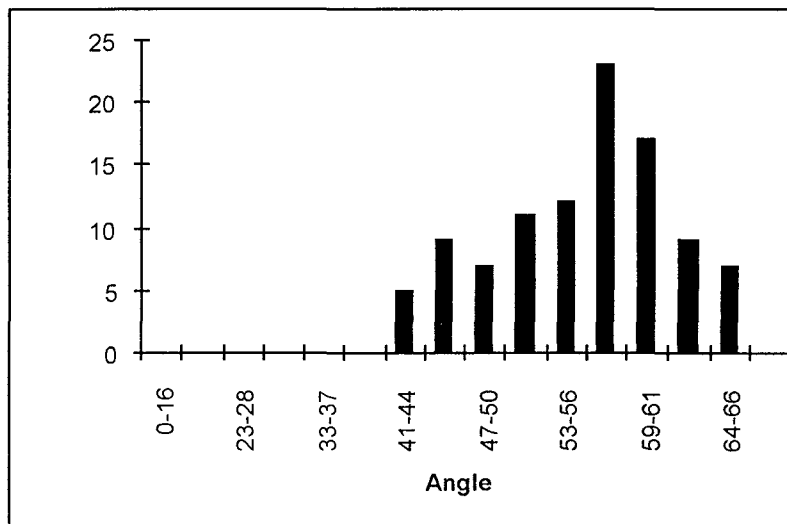
##### ➤ "Amidon"

Avec la fibre A mouillée par du glycérol, nous obtenons la distribution suivante :



**figure 120.** *Histogramme de démouillage avec du glycérol des filaments intérieurs et extérieurs de la mèche A.*

Nous remarquons qu'il n'y a pas de différence de distribution entre les filaments intérieurs et les filaments extérieurs (figure 120). Les deux distributions se superposent bien. Nous allons donc représenter les distributions sous forme globale, c'est-à-dire la somme des distributions des filaments intérieurs et extérieurs (figure 121).



**figure 121.** *Histogramme de démouillage avec du glycérol des filaments de la mèche A.*

La moyenne est bien centrée autour de 56–60° mais l'enveloppe n'est pas tout à fait Gaussienne et aurait tendance à être plus resserrée au delà de 60° et plus étalée en deçà de 56° (mais là nous sommes peut-être aux limites du logiciel qui ne donne pas de valeurs au-delà de 66,8°). Effectivement la valeur 56–60° n'est peut-être pas la véritable valeur d'angle de contact. De fait, nous pouvons voir sur le fil la présence de nombreuses gouttes non axisymétriques dont nous ne pouvons pas calculer l'angle de contact. D'après la figure 26, ces fibres de verre ont un angle de contact supérieur à 70°. La distribution quant à elle est globalement assez resserrée.

Avec la fibre B, l'enveloppe de l'histogramme est irrégulière (pas de type Gaussienne) et très large. L'état de surface de ces filaments serait moins régulier que pour ceux de la fibre A. La même remarque que pour la fibre A peut être faite en ce qui concerne la limite haute des mesures (max. à 66°) et la présence de gouttes non axisymétriques. Nous retiendrons donc que nous avons ici une distribution d'angles de contact très large.

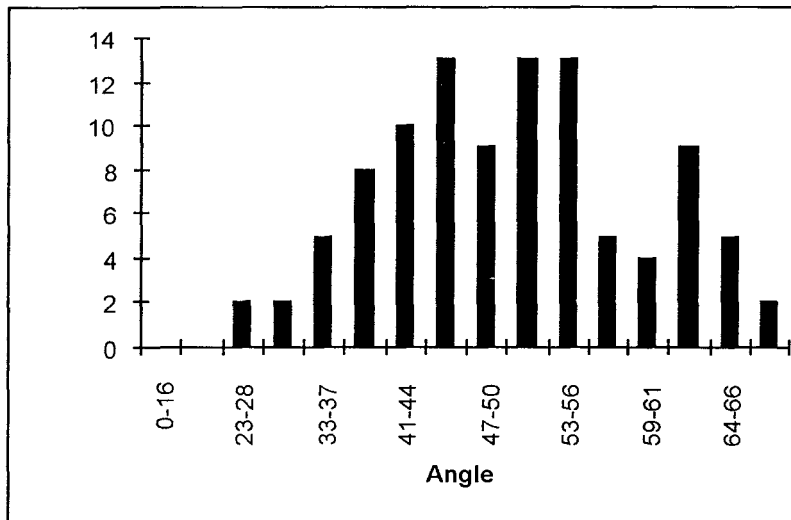


figure 122. Histogramme de démoillage avec du glycérol des filaments de la mèche B.

Les deux fibres A et B présentent des angles de contact à la reculée élevés lorsqu'elles sont mouillées avec du glycérol ( $\gamma_l=63,4$  mN/m). Nous avons également effectué des mesures avec un liquide apolaire, le tricrésylphosphate ou TCP ( $\gamma_l=40,9$  mN/m). Sur la figure 123, nous avons représenté l'histogramme de démoillage avec la fibre B. Les angles de contact à la reculée sont bien plus faibles avec le TCP qu'avec le glycérol. La répartition semble également plus régulière avec ce liquide mais de largeur équivalente ( $\approx 40^\circ$ ).

De plus, nous confirmons bien que ces fibres ont une composante dispersive de l'énergie de surface plus faible que les fibres de trame qui étaient totalement mouillées par le TCP.

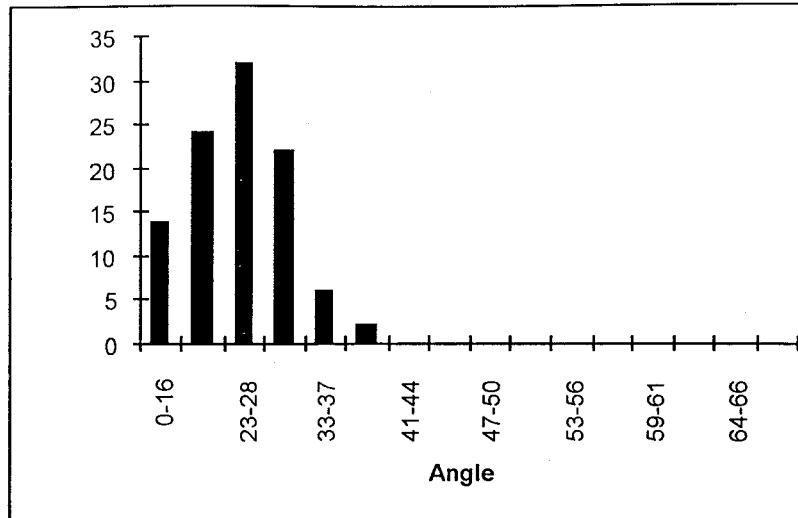


figure 123. *Histogramme de démouillage avec du TCP des filaments de la mèche B.*

### ➤ "Textiloplastiques"

Pour ces fibres, nous remarquons que les distributions se situent à des angles de contact plus faibles que pour les "amidon". Elles ont donc une énergie de surface plus élevée et pourront donc être mieux mouillée par des matrices.

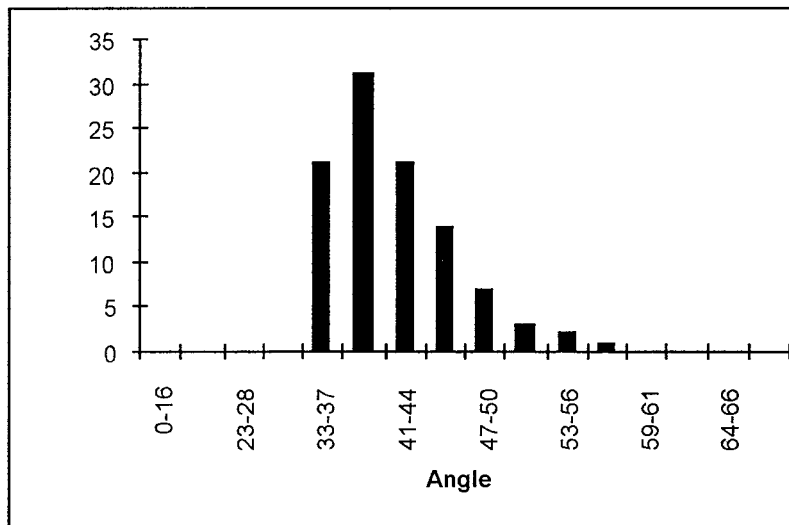


figure 124. *Histogramme de démouillage avec du glycérol des filaments de la mèche E4.*

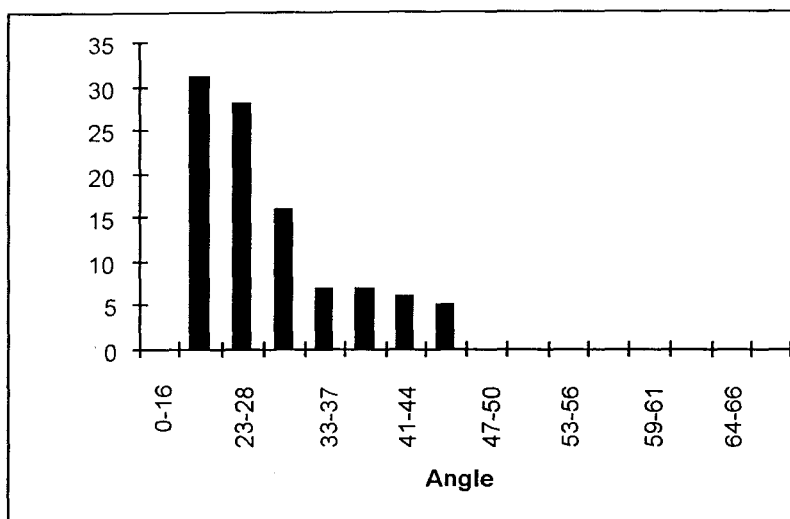


figure 125. *Histogramme de démoillage avec du glycérol des filaments de la mèche F.*

Les distributions sont plus resserrées que pour la fibre B. Nous remarquons que la répartition de la fibre F se situe à des angles de contact plus faibles que pour la fibre E4.

Nous avons également réalisé des mesures d'angle de contact à la reculée sur cette fibre avec du TCP (figure 126). Ces angles sont faibles (près de 90% se situent à des valeurs inférieures à 23°). Et ici encore avec un liquide apolaire, la fibre E4 a des angles inférieurs par rapport à la fibre B.

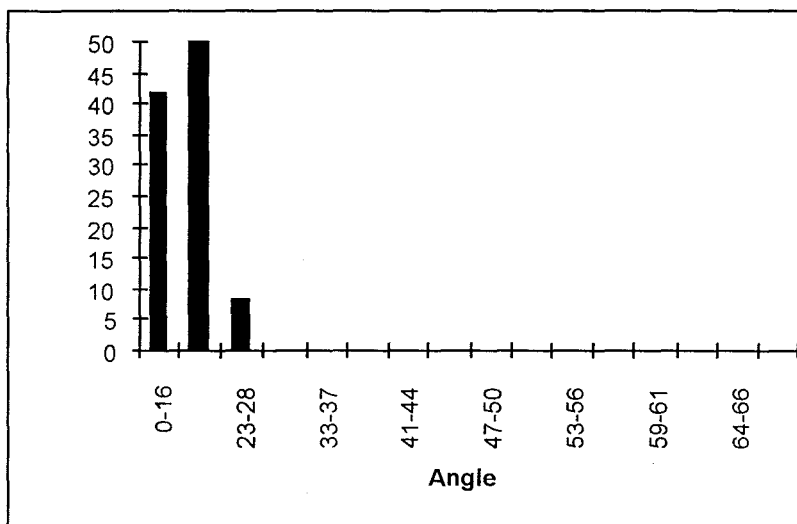


figure 126. *Histogramme de démoillage avec du TCP des filaments de la mèche E4.*

### ➤ Conclusion

Nous remarquons une différence de comportement entre les fibres "amidon" et "textiloplastique" lors de mesures d'angle de contact au démoillage avec du glycérol et du TCP. Les fibres "amidon" ont des angles de contact plus élevés que les fibres "textiloplastique" donc des énergies de surface plus faibles. De plus, les fibres "amidon" présentent de nombreuses gouttes non axisymétriques dont l'angle de contact



n'a pas été déterminé mais ceux ci sont certainement des angles supérieurs à 70°. Les répartitions sont homogènes et assez resserrées sauf pour la fibre B en présence de glycérol. Cette fibre présenterait plus d'hétérogénéités. Enfin, nous différencions les deux fibres "textiloplastique". La fibre F se fait mieux mouiller par le glycérol que la fibre E4.

#### IV.1.2.3. Tensiométrie

Nous allons maintenant analyser le mouillage et le démouillage de nos fibres par tensiométrie. Nous avons utilisé trois liquides : tricrésylphosphate (TCP), polyéthylène glycol (PEG) et du latex (tableau 35).

	$\gamma_l$ (mN/m)	$\gamma_l^d$ (mN/m)	$\gamma_l^p$ (mN/m)
TCP	40,9	39,5	1,7
PEG 400	44,5	30,0	14,5
Latex	44,5	\	\

tableau 35. *Caractéristiques des liquides utilisés.*

Sur la figure 127, nous avons représenté la courbe type de tensiométrie que nous obtenons pour une vitesse de 20  $\mu\text{m/s}$  avec une prise de point toutes les secondes. Le mouillage et le démouillage sont réalisés sur 3 mm ce qui correspond à 150 mesures d'angle à l'avancée et 150 mesures d'angle à la reculée. Nous traitons ensuite ces mesures pour les représenter sous forme d'histogramme. Nous allons ici étudier principalement les résultats de deux fibres B et E4. Pour les cinq autres (A et F), nous nous référerons à l'annexe III pour leurs histogrammes.

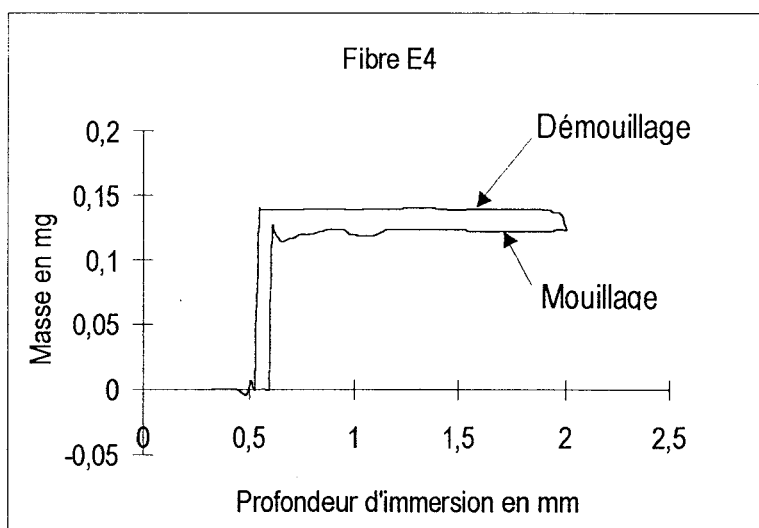


figure 127. *Courbe type de tensiométrie.*

### ➤ Amidon

Nous allons tout d'abord regarder le comportement des filaments de la fibre B avec du TCP (figure 128). Nous remarquons qu'au mouillage comme au démouillage il y a des variations locales de la masse de liquide soulevée le long du filament, il y a donc des variations d'angles de contact aussi bien au démouillage qu'au mouillage (ce dernier étant le plus perturbé). En plus de ces variations d'angle de contact, nous notons la présence d'une hystérésis qui elle aussi révèle la présence d'hétérogénéités de surface.

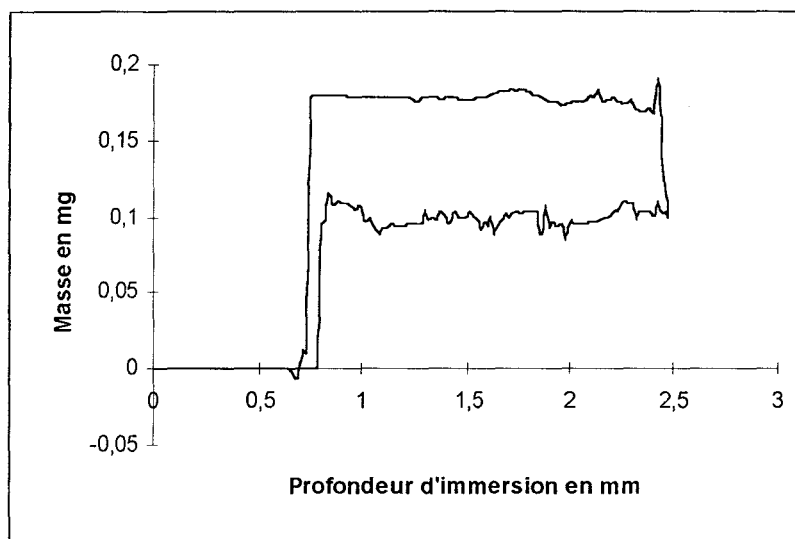


figure 128. Filament B avec du TCP.

Sur la figure 129, nous avons représenté les courbes de mouillage de cinq filaments de la fibre B avec du TCP. Nous pouvons remarquer que tous les filaments de la fibre B donnent le même type de courbe. Les filaments seraient donc homogènes entre eux mais non au niveau du filament.

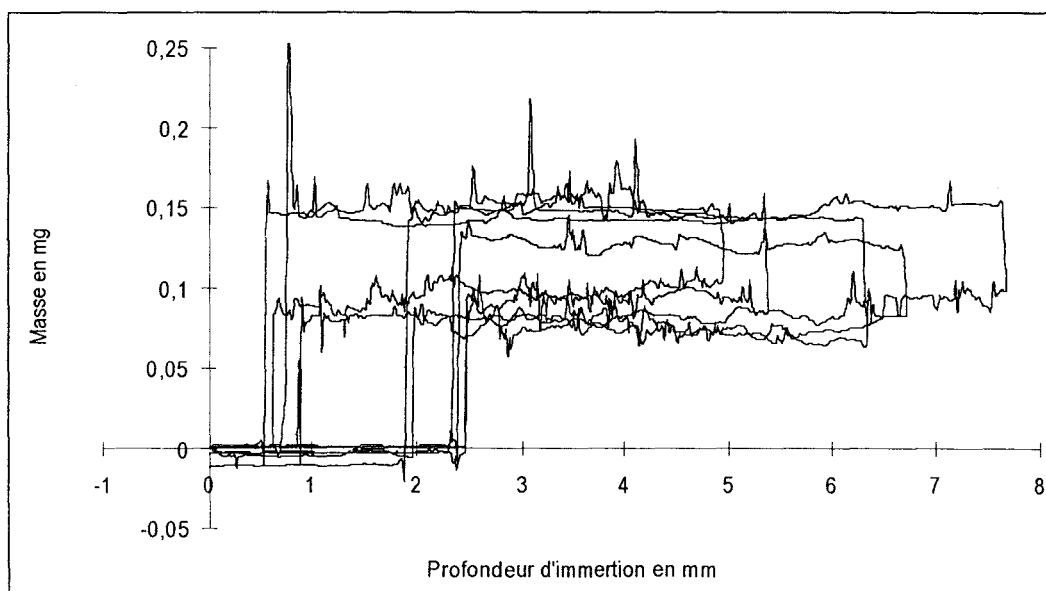
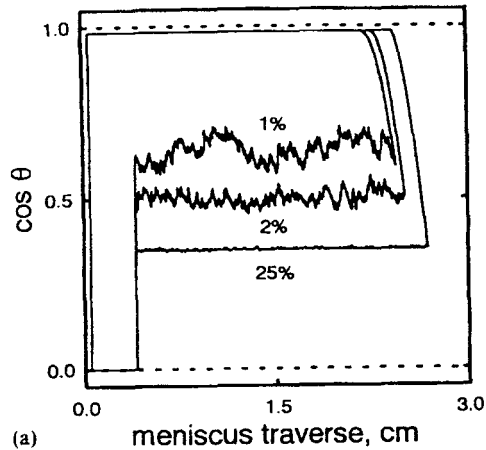


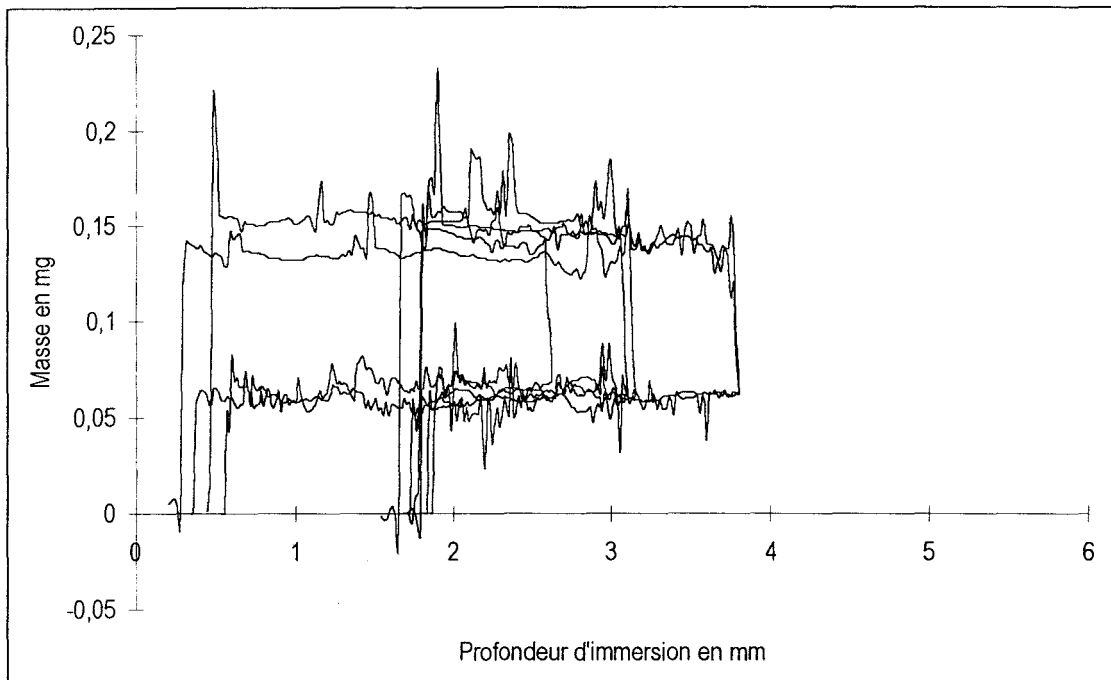
figure 129. Filaments B avec du TCP.





**figure 131.** *Courbe de tensiométrie modélisée pour une fibre de haute énergie avec des défauts de basse énergie [70].*

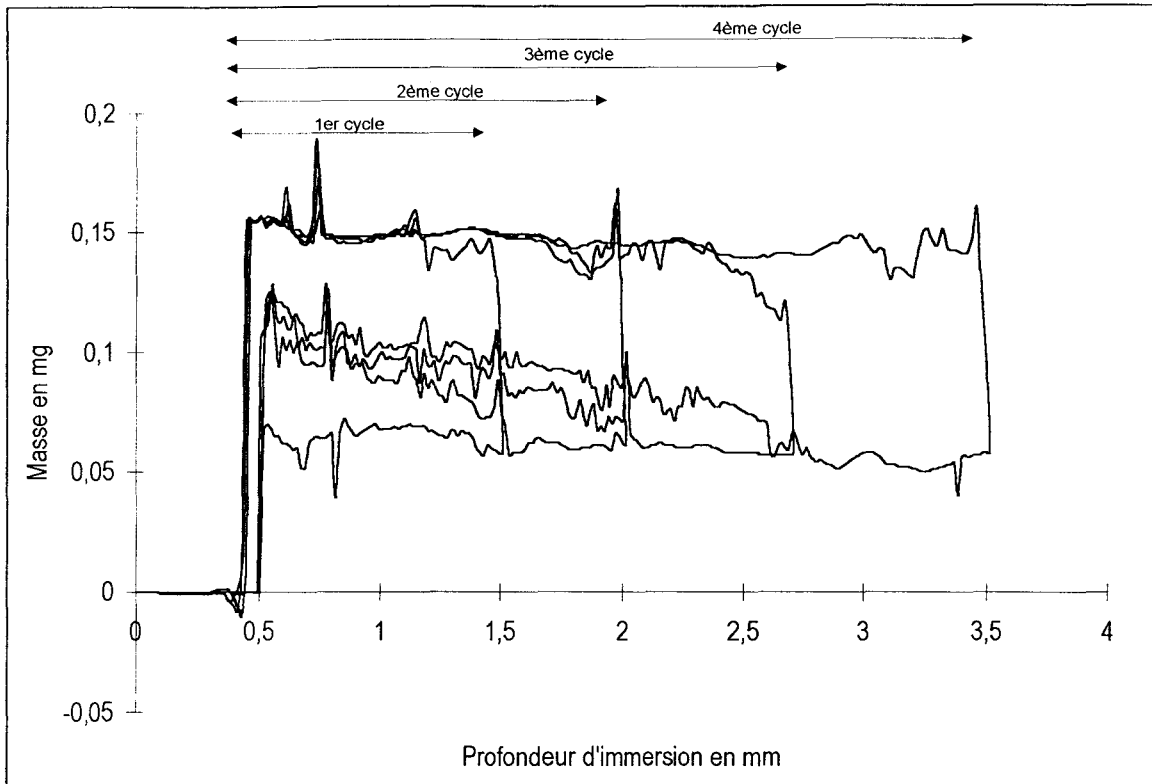
Sur la figure 132, nous avons représenté les courbes de mouillage de cinq filaments avec du PEG. Comme avec le TCP, nous remarquons que ces filaments sont homogènes entre eux.



**figure 132.** *Filaments B avec du PEG.*

Sur la figure 133, nous avons représenté quatre cycles successifs d'un filament B dans du PEG. Nous remarquons que le démouillage possède un profil identique pour tous les cycles réalisés. Par contre au mouillage, nous n'observons pas les mêmes valeurs de masse de liquide soulevé par la fibre, lorsque le liquide repasse à un endroit où il y a déjà eu contact de la fibre avec le liquide. Ces valeurs sont fonction de la profondeur d'immersion et du nombre de passages. En effet pour le deuxième cycle, la masse soulevée au mouillage est supérieure à celle du premier cycle, pour le troisième

elle est encore supérieure, pour finir augmenter encore lors du quatrième. Et ces valeurs tendent à diminuer jusqu'à l'endroit où le fil n'a pas encore été mouillé.



**figure 133.** Plusieurs cycles avec sur fibre B avec du PEG.

La surface de la fibre est donc modifiée après mouillage d'autant plus que le temps de contact fibre/PEG est long. Ceci pourrait s'expliquer par des phénomènes d'adsorption de liquide [94] pouvant localement être amplifiée par les rugosités de surface.

L'influence du temps laisse supposer qu'il existe également de l'absorption du PEG dans l'ensimage amidon.

De la figure 134 à la figure 137, nous avons représenté respectivement les distributions angulaires de la fibre B avec du TCP et du PEG. Comme pour la goutte posée, nous avons représenté ces distributions de manière globale c'est-à-dire comme la somme de la distribution des filaments intérieurs et de celle des filaments extérieurs. On constate à nouveau que ces deux types de filaments ne se distinguent pas. Les distributions d'angle obtenues avec le TCP au démouillage sont comparables entre les deux techniques (goutte posée et tensiométrie).

Par tensiométrie, on trouve également une distribution assez resserrée au mouillage avec du TCP et avec le PEG.

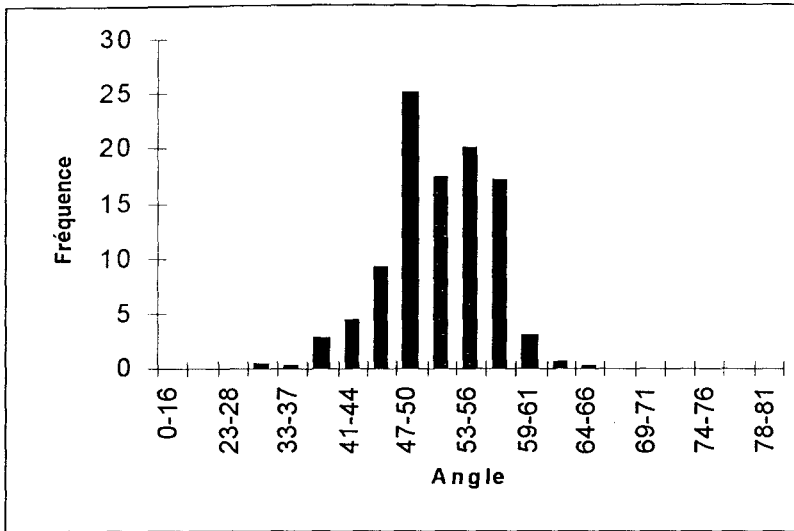


figure 134. Filaments de la fibre B au mouillage avec du TCP.

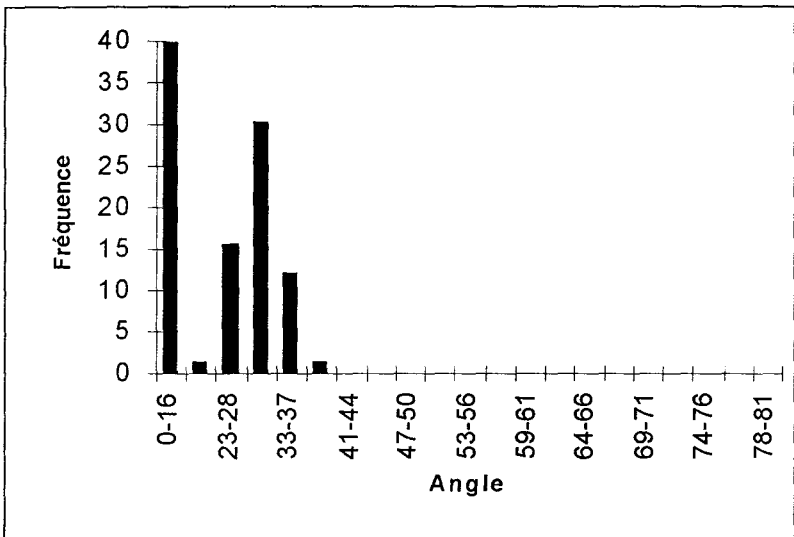
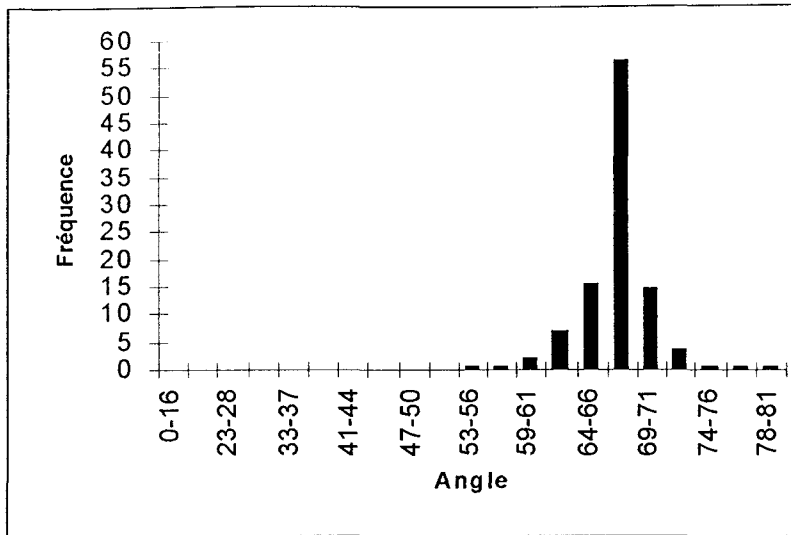


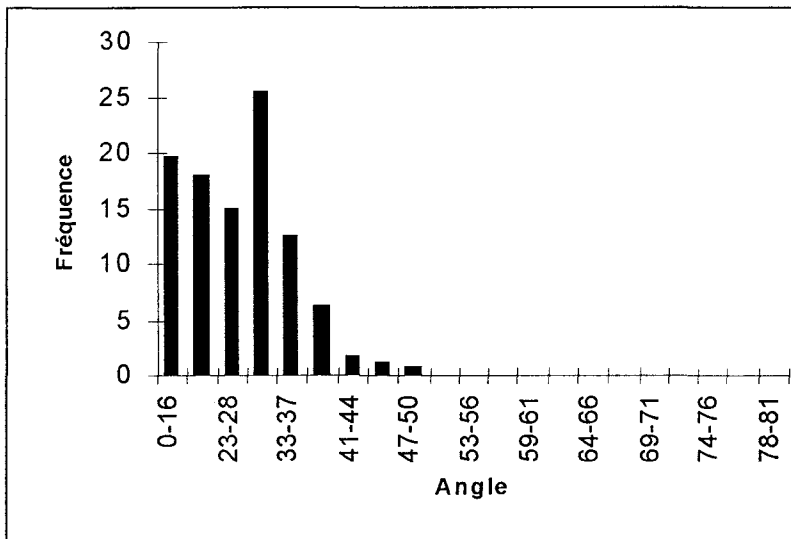
figure 135. Filaments de la fibre B au démouillage avec du TCP.

Les angles de contact au mouillage sont centrés autour de 67° avec le PEG et autour de 54° avec le TCP. Cette différence s'explique par les tensions superficielles de ces deux liquides. L'énergie de surface à l'avancée se situe dans l'intervalle  $25 < \gamma_s < 30 \text{ mJ/m}^2$ .



**figure 136.** Filaments de la fibre B au mouillage avec du PEG.

Par contre au démouillage, les distributions d'angles pour les deux liquides se situent autour de valeurs plus faibles (inférieures à  $30^\circ$ ). L'énergie de surface à la reculée se trouve dans l'intervalle  $39 < \gamma_s < 48 \text{ mJ/m}^2$ .



**figure 137.** Filaments de la fibre B au démouillage avec du PEG.

Les autres fibres présentent des comportements similaires (voir en annexe III la fibre A).

La figure 138 représente la distribution au mouillage des quatre fibres "amidon" avec du latex. Les distributions sont équivalentes, nous ne pouvons pas différencier ces fibres entre elles.

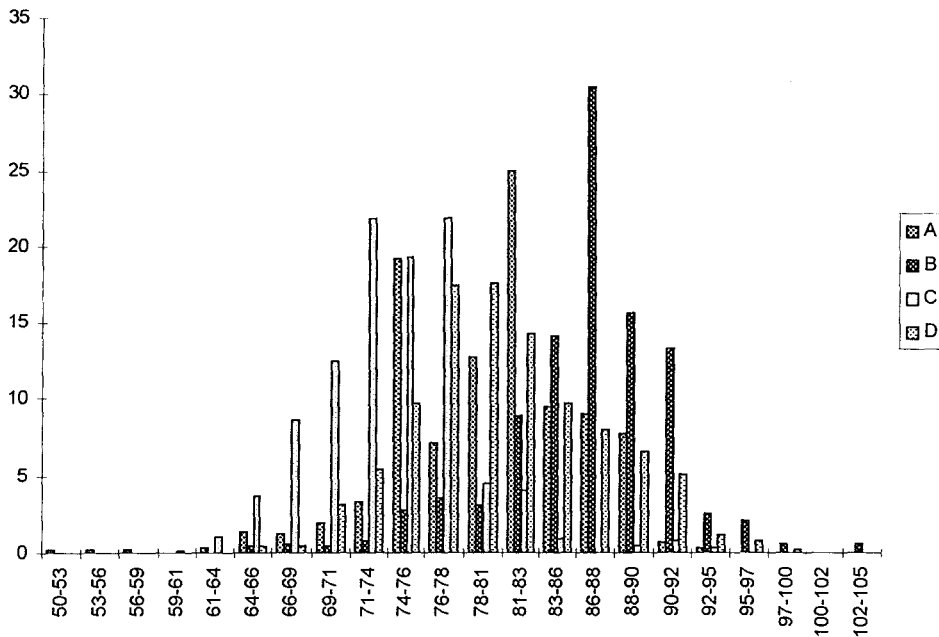


figure 138. Mouillage avec du latex des fibres "amidon".

La figure 139 représente la distribution au démouillage des quatre fibres "amidon" avec du latex. Les angles de contact sont faibles, du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec les liquides tests.

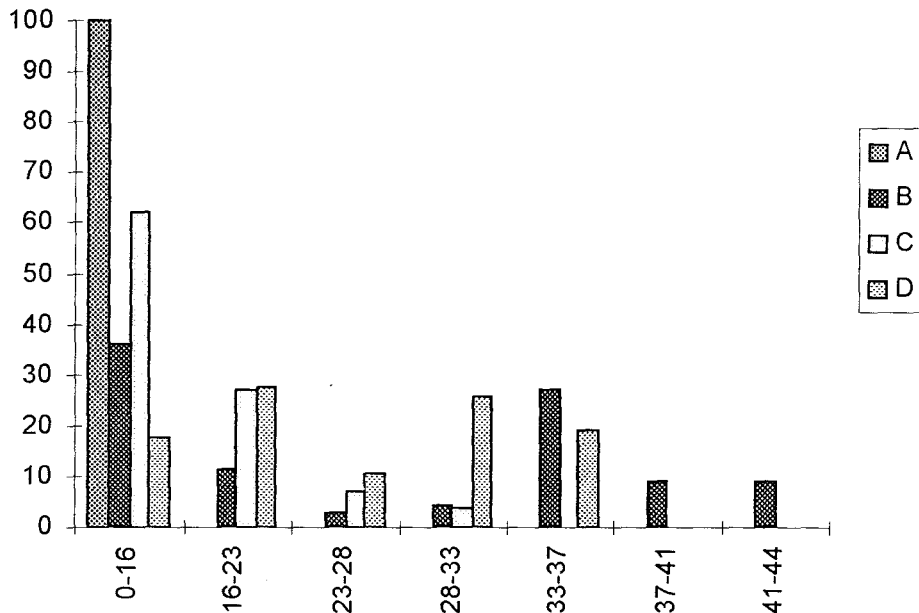


figure 139. Démouillage des fibres "amidon".

Les courbes de tensiométrie obtenues avec les fibres " amidon" et le latex présentent une grande hystérésis de mouillage. L'angle de contact à l'avancée serait représentatif de la partie aqueuse ; à la reculée, les angles sont faibles, comme avec les liquides organiques.



Nous allons étudier maintenant les fibres de type "textiloplastique".

➤ "Textiloplastique"

Sur la figure 140, nous avons représenté la courbe de tensiométrie d'un filament E4 mouillé par du TCP. Au mouillage, nous pouvons noter des fluctuations tandis que le démouillage s'avère très homogène. Par rapport à la fibre B (figure 128), l'hystérésis est très faible.

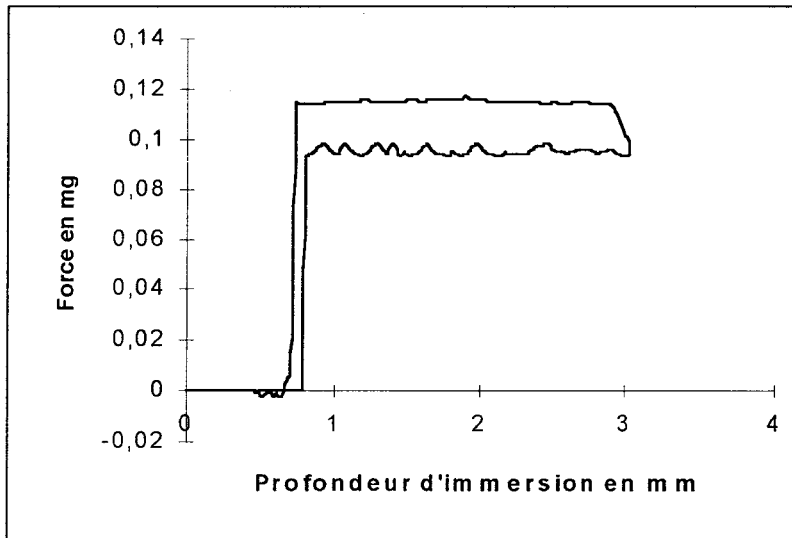


figure 140. Filament E4 avec du TCP.

Sur la figure 141, nous avons représenté le mouillage de cinq filaments avec du TCP. Nous remarquons que les filaments sont hétérogènes entre eux.

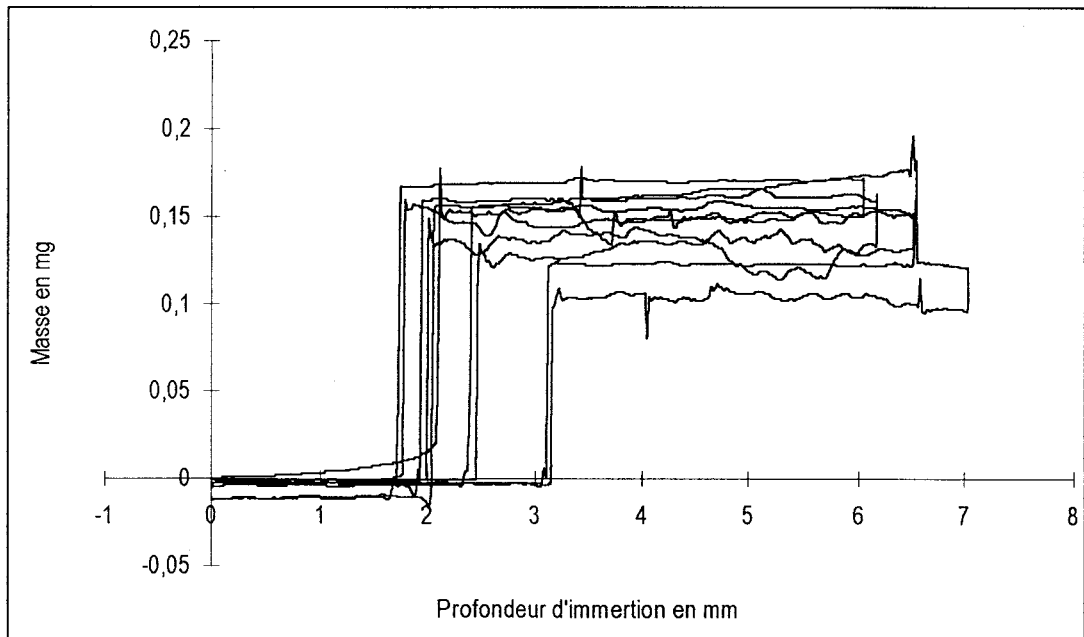


figure 141. Fibre E4 avec du TCP.

Sur la figure 142, nous avons représenté un filament E4 mouillé par du PEG. Comme avec le TCP, ce filament se distingue par un comportement homogène au démouillage et hétérogène au mouillage.

L'hystérésis est ici plus importante qu'avec le TCP mais toujours inférieure à celle rencontrée avec la fibre B mouillée avec du PEG.

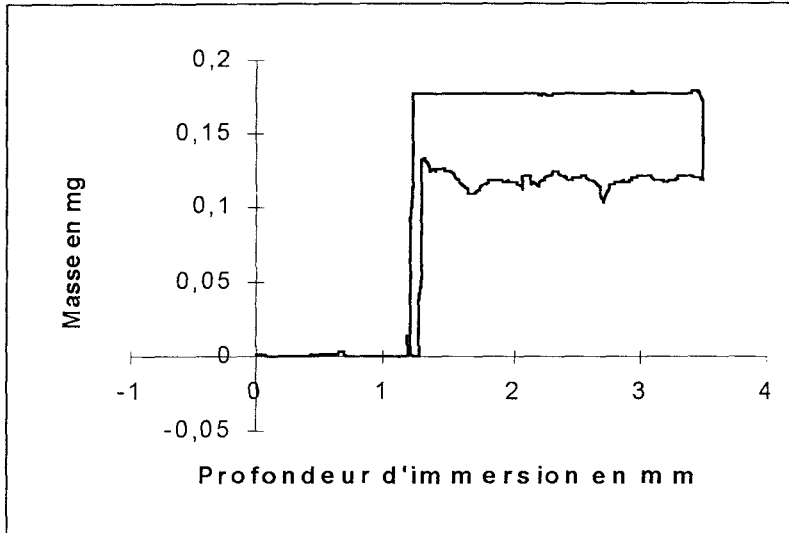


figure 142. Filament E4 avec du PEG.

La fibre E4 et la fibre B mouillées avec du PEG présentent un profil de courbe qui s'apparente à celui de la figure 131. Nous pouvons alors dire que vraisemblablement nous sommes en présence d'une surface à faible pourcentage de défauts de plus basse énergie.

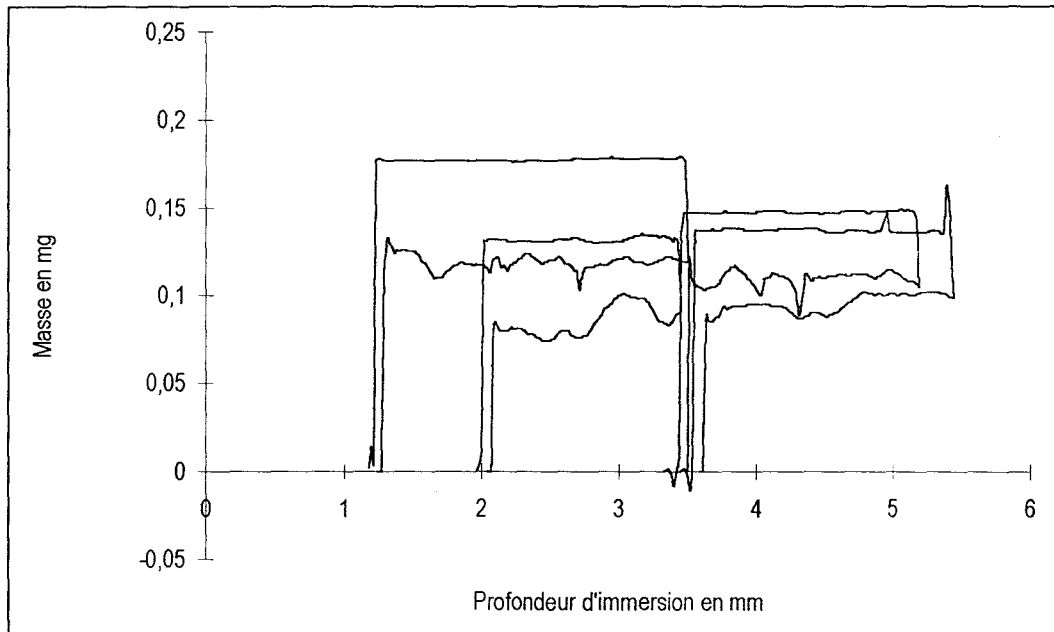


figure 143. Fibre E4 avec du PEG.

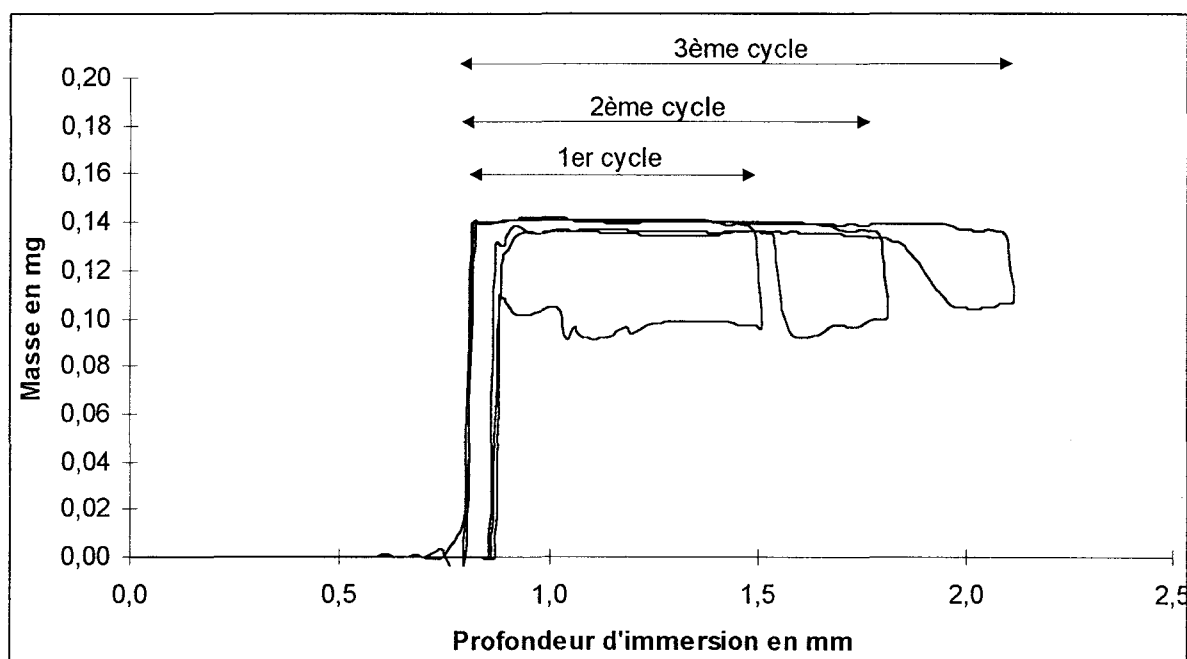
Si nous réalisons plusieurs cycles avec la fibre E4 (figure 144), nous remarquons que, comme pour la fibre B, le démouillage possède un profil identique pour tous les cycles réalisés. Par contre au mouillage, nous ne retrouvons pas le même

profil là où la fibre a déjà été mouillée. Nous constatons que les valeurs de masse de liquide soulevé au deuxième cycle sont supérieures aux valeurs de masse de mouillage du premier cycle : l'hystérésis est quasiment nulle à cet endroit au deuxième cycle.

Par contre, lorsque le liquide continue de s'enfoncer dans le liquide, après un petit décalage, les valeurs de la masse de mouillage redeviennent identiques à celles du cycle 1.

Il peut y avoir des interactions entre le liquide et la fibre (au niveau de l'ensimage) soit une diffusion du liquide dans l'ensimage soit une adsorption. Ceci va entraîner un gonflement de la fibre.

Cependant il est important de remarquer que lors du deuxième cycle, lorsque la fibre est immergée dans le liquide aux mêmes endroits que lors du cycle 1, les valeurs de masse de liquide soulevé coïncident avec celles du démouillage. Ainsi les angles des contact de mouillage et de démouillage sont identiques : alors l'hystérésis est nulle. Si l'hystérésis est nulle, nous pouvons supposer que la surface est homogène à cet endroit. Il s'est donc peut être formé un film de liquide qui homogénéise la surface. Nous pouvons également avoir un retournement ou une réorganisation de fonctions présentes à la surface de la fibre.



**figure 144.** Plusieurs cycles avec une fibre E4 et du PEG.

Sur la figure 145 et la figure 148, nous avons représenté les histogrammes au mouillage et au démouillage de la fibre E4 avec du TCP et du PEG. Ces distributions ont la même largeur que pour les fibres "amidon" mais se situent à des angles plus faibles au mouillage et équivalents au démouillage. Nous confirmons bien par tensiométrie que les fibres "textilo-plastique" ont une énergie de surface plus élevée que les fibres "amidon" comme nous l'avons déjà vu avec la technique de la goutte posée.

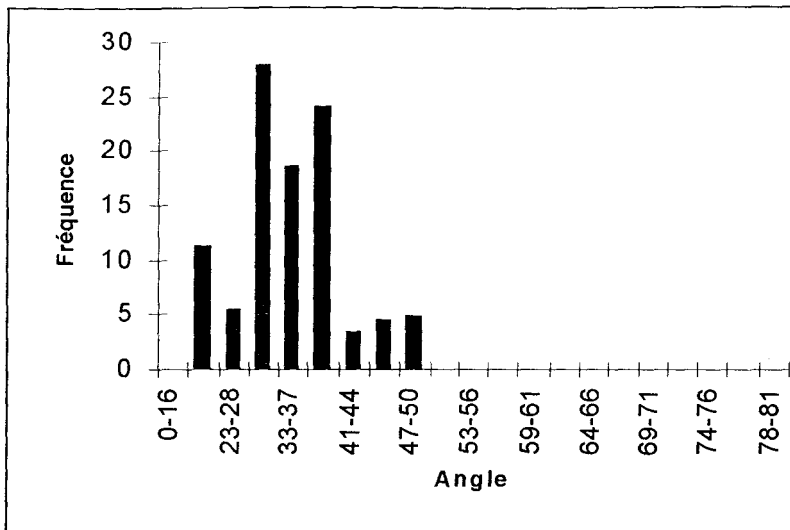


figure 145. Fibre E4 mouillage avec du TCP.

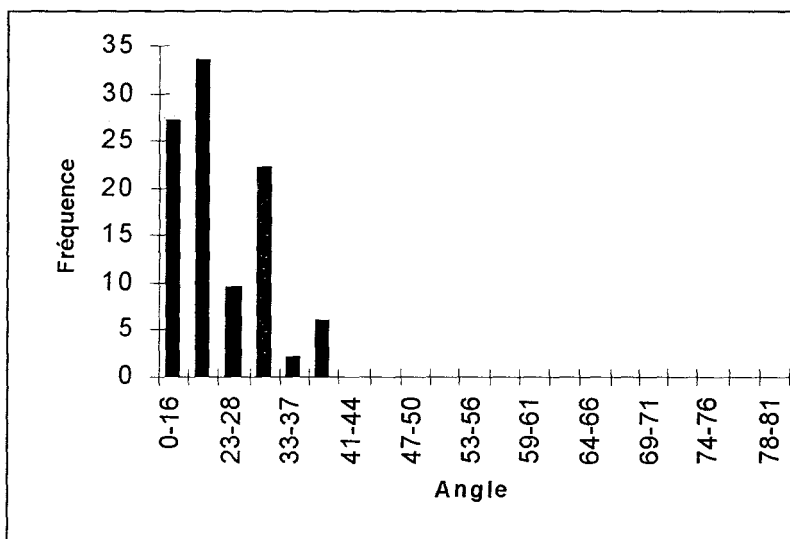


figure 146. Fibre E4 démouillage avec du TCP.

Les angles de contact au mouillage sont centrés autour de  $37^\circ$  avec le TCP (figure 145) et autour de  $50^\circ$  avec le PEG (figure 147). L'énergie de surface à l'avancée se situe dans l'intervalle  $33 < \gamma_s < 40 \text{ mJ/m}^2$ . Elle est plus élevée que celle des fibres "amidon".

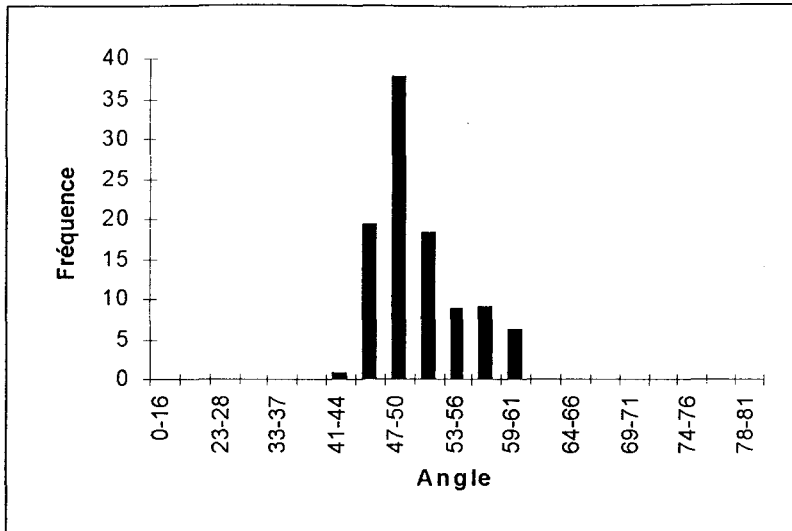


figure 147. Fibre E4 mouillage avec du PEG.

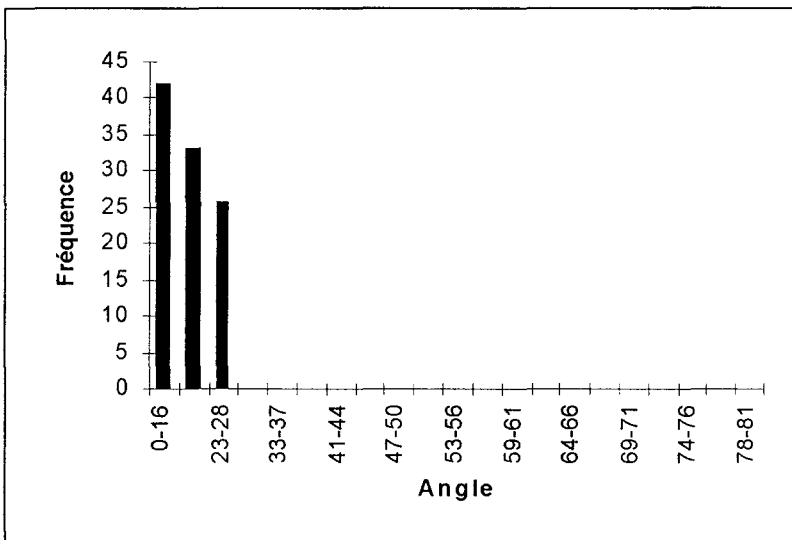


figure 148. Fibre E4 dé mouillage avec du PEG.

Au dé mouillage, les distributions d'angles des deux liquides se situent à des valeurs faibles. L'énergie de surface à la reculée se trouve dans l'intervalle  $41 < \gamma < 46$  mJ/m<sup>2</sup>. Nous retrouvons à la reculée des valeurs équivalentes à celles trouvées avec les fibres "amidon".

Sur la figure 149, nous avons représenté les distributions des trois fibres "textilo-plastique" au mouillage avec du latex. Contrairement aux fibres de type "amidon", nous pouvons différencier les fibres entre elles. La fibre F est la mieux mouillée, se place ensuite la fibre E1 et enfin la fibre E4.

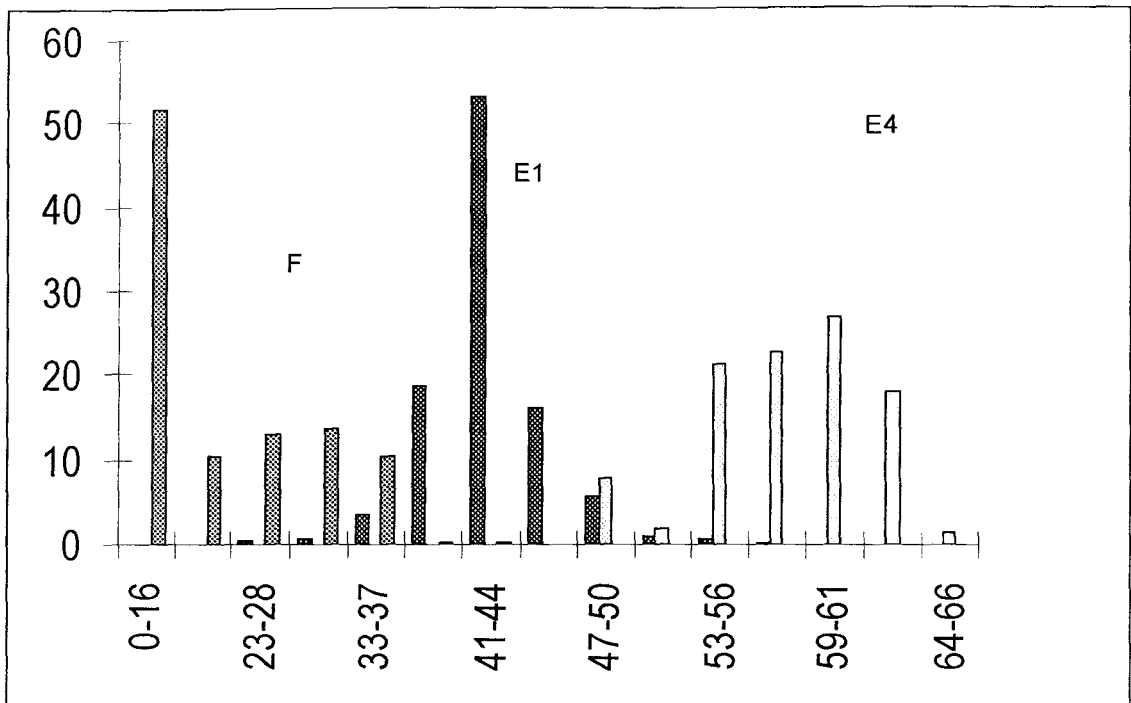


figure 149. Mouillage avec du latex des fibres "textiloplastique".

Sur la figure 150, nous représentons ces trois fibres au démouillage avec du latex et nous retrouvons le même classement qu'au mouillage : F, E1 et E4. La fibre F serait donc la fibre que se laisse le mieux mouiller par du latex.

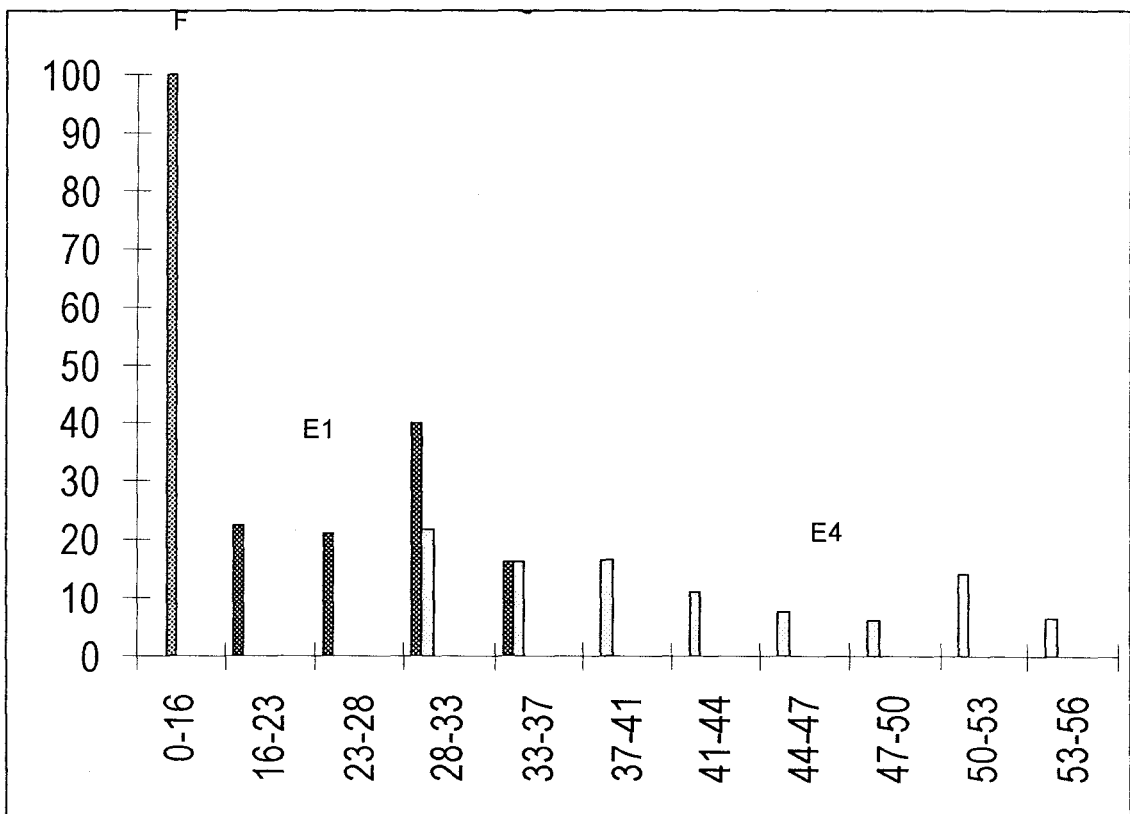


figure 150. Démouillage avec du latex des fibres "textiloplastique".

### ➤ Conclusion

Comme pour les mesures de topographie, au mouillage, nous différencions les fibres "amidon" des fibres "textilo-plastique". Les fibres "amidon" sont hétérogènes au niveau du filament mais homogènes entre filaments tandis que pour les fibres "textilo-plastique", c'est le contraire. De plus, nous rencontrons sur les fibres "amidon" des hétérogénéités physiques (rugosité) et de grandes hystérésis. Pour les fibres "textilo-plastique", les hétérogénéités sont plutôt chimiques et avec des hystérésis plus faibles.

Nous ne différencions pas les fibres "amidon" entre elles. Par contre pour les "textilo-plastique", c'est la fibre F qui se fait le mieux mouiller par du latex.

Enfin, nous avons remarqué un changement de l'état de surface après le passage du liquide sonde qui témoigne d'interactions entre le solide et le liquide. Celles-ci suggèrent un "échange" entre l'ensimage et le liquide sonde, susceptible d'entraîner des réorientations ou des retournements moléculaires. En étudiant cependant plusieurs cycles sur un même filament, nous sommes à même de détecter la présence de phénomènes d'adsorption ou de diffusion du liquide dans l'ensimage ou une dissolution de l'ensimage dans le liquide sonde.

#### IV.1.2.4. Conclusion des mesures de mouillage

La méthode d'analyse de la forme de gouttes a l'avantage d'être rapide. Par contre, nous ne pouvons pas faire des mesures d'angles de mouillage ou de démouillage sur le même filament. Nous ne pouvons donc pas déterminer l'hystérésis au niveau de ce filament. Avec le montage actuel, nous pouvons déterminer uniquement les angles de contact des gouttes symétriques, les non axisymétriques sont donc négligées ce qui peut fausser certaines distributions (en particulier pour les fibres "amidon").

L'intérêt de la technique de tensiométrie est donc de mettre en évidence l'hystérésis entre un angle à l'avancée et un angle à la reculée. En effet, pour un même filament nous pouvons déterminer ces deux angles de contact. Nous pouvons ainsi avoir une approche des caractéristiques de la surface de la fibre : l'hystérésis de mouillage est due aux hétérogénéités de surface, qu'elles soient chimiques ou géométriques.

Lorsque nous comparons ces deux techniques que ce soit pour les fibres "amidon" (figure 123 et figure 137) et les fibres "textilo-plastique" (figure 126 et figure 147), nous remarquons que pour la goutte posée les distributions angulaires se situent toujours à des valeurs plus faibles qu'en tensiométrie. Au démouillage, les gouttes ont plus le choix de se former dans les zones de plus haute énergie alors qu'en tensiométrie le liquide est obligé de passer tout le long du filament.

#### IV.1.3. TRACTION

Comme pour les fils de trame, nous allons étudier la résistance en traction des mèches, des mèches enduites de résine phénolique et de latex. Ensuite, nous

chercherons à voir s'il y a une influence sur la résistance en traction lorsque la résine ou le latex ne pénètre pas au coeur de la mèche.

#### IV.1.3.1. Traction sur mèches

La résistance en traction est déterminée pour les sept fibres et les résultats sont répertoriés dans le tableau 36. La résistance en traction  $\gamma$  est donnée en g/tex et en  $N/mm^2$ . Les fibres ont une section de  $0,082 \text{ mm}^2$ .

	Contrainte en g/tex	Contrainte en $N/mm^2$
A	$74,1 \pm 1,3$	$1862 \pm 32$
B	$78,0 \pm 1,3$	$1960 \pm 32$
C	$71,2 \pm 1,2$	$1789 \pm 30$
D	$78,9 \pm 1,4$	$1982 \pm 35$
E1	$66,9 \pm 1,5$	$1681 \pm 37$
E4	$75,8 \pm 2,8$	$1904 \pm 71$
F	$69,1 \pm 1,5$	$1736 \pm 39$

tableau 36. Résistance en traction des mèches de verre.

Si nous classons nos fibres suivant leur résistance en traction, nous obtenons la figure 151.

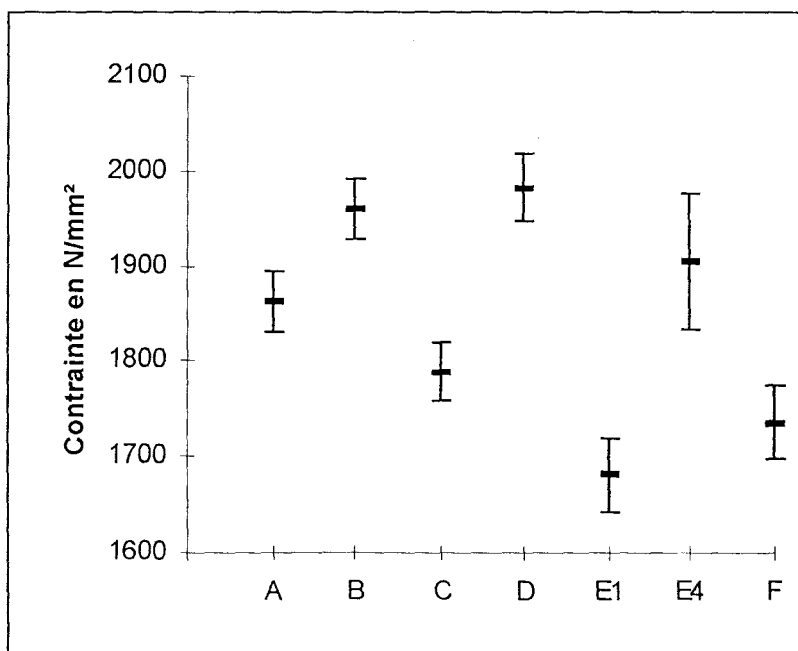


figure 151. Classement des fibres suivant leur résistance en traction.



En ce qui concerne les tractions "à sec", nous pouvons remarquer que les fibres se classeraient en deux familles : A, B, D, E4 qui ont les contraintes les plus élevées et C, E1, F qui ont les contraintes les plus faibles. Ici, les fibres "amidon" ne se différencient pas des fibres "textilo-plastique" par leur résistance en traction.

#### IV.1.3.2. Traction enduite

Les fibres sont enduites à 30% en poids de résine phénolique ou de latex. Nous avons calculé la section d'une mèche en partant de l'hypothèse que nous sommes dans le cas d'un bon composite c'est-à-dire que tous les filaments sont entourés de 50% en volume de matrice. La section d'une mèche enduite est alors de  $0,163 \text{ mm}^2$ .

##### ➤ Phénolique

Les fibres ont été enduites, réticulées (1h  $100^\circ\text{C}$ , 2h30  $160^\circ\text{C}$ ) et étirées jusqu'à rupture. Nous avons répertorié les résultats pour les fils de chaîne dans le tableau 37.

	Contrainte en g/tex	Contrainte en N/mm <sup>2</sup>
A	$122,6 \pm 1,4$	$1534 \pm 17$
B	$124,6 \pm 1,8$	$1559 \pm 23$
C	$118,4 \pm 1,9$	$1482 \pm 24$
D	$122,1 \pm 2,0$	$1528 \pm 25$
E1	$120,5 \pm 2,0$	$1508 \pm 25$
E4	$131,7 \pm 1,9$	$1648 \pm 24$
F	$122,6 \pm 1,9$	$1534 \pm 24$

tableau 37. Résistance en traction des fibres enduites.

Nous allons calculer la contrainte du composite en supposant qu'il n'y a pas d'adhésion entre la fibre et la matrice suivant la formule que nous avons utilisée pour les fils de trame.

$$\sigma_{\text{composite}} = \%volumique_{\text{fibre}} \cdot \sigma_{\text{fibre}} + \%volumique_{\text{matrice}} \cdot \sigma_{\text{matrice}} \quad (50)$$

Pour les fils de trame, nous avons pris la valeur de  $400 \text{ N/mm}^2$  pour la contrainte en traction de la résine phénolique. Nous reprenons cette valeur pour calculer la contrainte théorique du composite fibre-matrice.

	Contrainte théorique en N/mm <sup>2</sup>	Différence contrainte théorique et expérimentale en N/mm <sup>2</sup>
A	1131	403
B	1180	379
C	1095	387
D	1191	337
E1	1040	468
E4	1152	496
F	1068	466

**tableau 38.** *Contrainte théorique de traction des mèches enduites et différence avec la contrainte expérimentale.*

Nous remarquons qu'une fibre sort du lot : la E4 (tableau 37). Elle a une résistance en traction au-dessus des six autres une fois enduite de résine phénolique. Les fibres A et B sont plutôt bonnes tandis que les quatre autres : C, D, E1 et F ont une résistance inférieure. Par contre en terme d'amélioration (voir la colonne "différence" du tableau 38), nous différencions bien les "amidon" des "textilo-plastique". Ces dernières sont celles dont la résistance est la plus améliorée par l'enduction phénolique. Si nous représentons ceci sous forme de courbe :

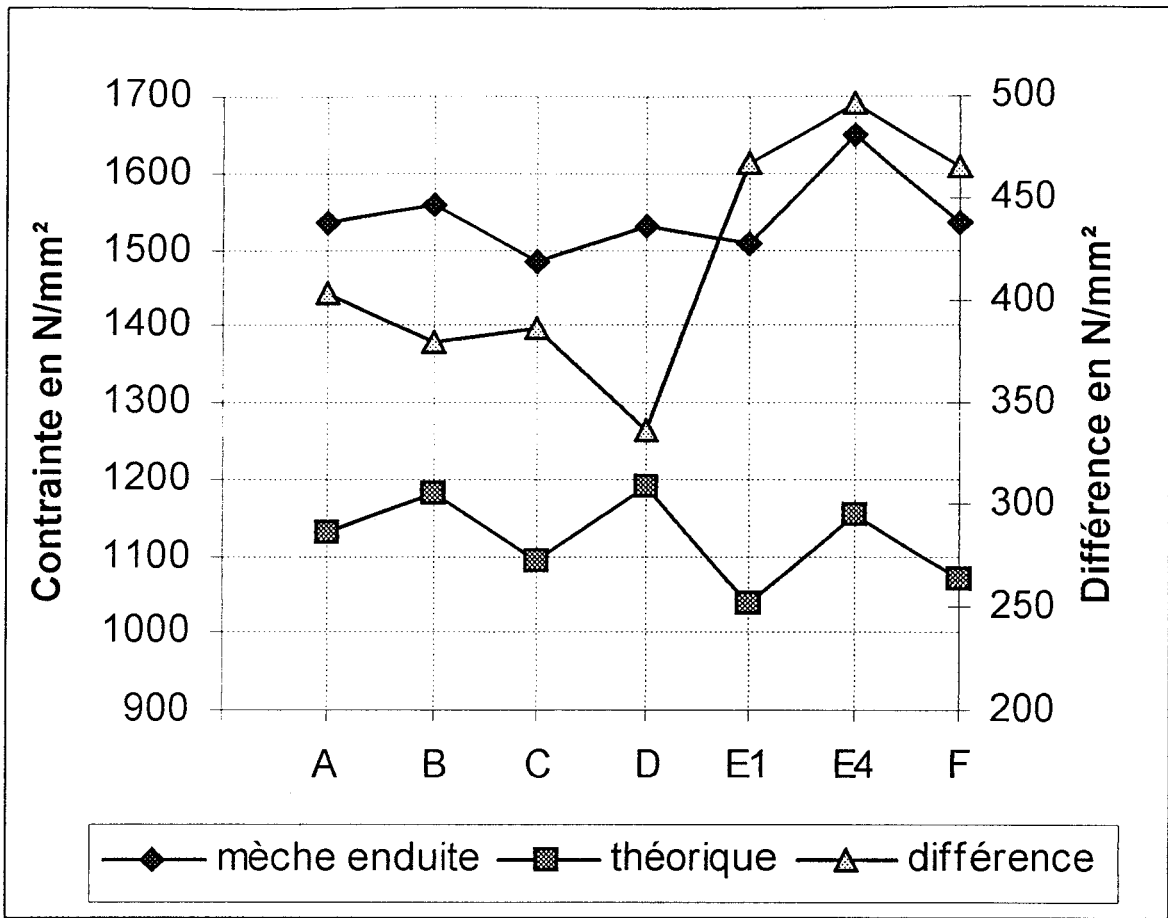


figure 152. Résultats des tractions sur mèches enduites de résine phénolique.

Nous pouvons remarquer que la fibre E4 se détache par une résistance à la rupture bien supérieure aux autres au contraire de la fibre C. Il est assez difficile de différencier les autres fibres mais cependant les fibres B, F et A ont une contrainte en rupture légèrement supérieure alors que D et E1 ont une contrainte plus faible.

#### > Latex

Les fibres ont été enduites, réticulées (30mn à 140°C) et étirées jusqu'à rupture. Nous avons répertorié les résultats dans le tableau 39.

	Contrainte en g/tex	Contrainte en N/mm <sup>2</sup>
A	99,0 ± 1,9	1239 ± 24
B	102,3 ± 1,8	1280 ± 22
C	96,3 ± 2,7	1205 ± 34
D	96,6 ± 3,0	1209 ± 37
E1	92,0 ± 2,4	1151 ± 30
E4	98,0 ± 1,9	1226 ± 24
F	97,9 ± 2,1	1225 ± 27

**tableau 39.** *Résultats des tractions sur mèches.*

Nous allons calculer la contrainte du composite en supposant qu'il n'y a pas d'adhésion entre la fibre et la matrice suivant la formule que nous avons utilisée pour les fils de trame.

$$\sigma_{\text{composite}} = \%volumique_{\text{fibre}} \cdot \sigma_{\text{fibre}} + \%volumique_{\text{matrice}} \cdot \sigma_{\text{matrice}} \quad (51)$$

Nous avons pris la valeur de 20 N/mm<sup>2</sup> pour la contrainte en traction du latex. Nous reprenons cette valeur pour calculer la contrainte théorique du composite fibre-matrice.

	Contrainte théorique en N/mm <sup>2</sup>	Différence contrainte théorique et expérimentale en N/mm <sup>2</sup>
A	941	298
B	990	290
C	905	300
D	1001	208
E1	851	300
E4	962	264
F	878	347

**tableau 40.** *Contrainte théorique de traction des mèches enduites et différence avec la contrainte expérimentale.*

Nous remarquons qu'une fibre sort légèrement du lot : la B (tableau 39). Elle a une résistance en traction au-dessus des six autres une fois enduites de latex. Les fibres A, C, D, E4 et F sont plutôt bonnes tandis que la E1 a une résistance nettement inférieure. Par contre en terme d'amélioration (voir la colonne "différence" du tableau 40), nous ne différencions pas les "amidon" des "textilo-plastique". La D a la moins bonne amélioration, nous avons déjà ceci avec la résine phénolique (figure 152). La fibre F est celle dont la résistance est la plus améliorée par l'enduction de latex. Nous avons représenté ces résultats sous forme de courbes (figure 153).

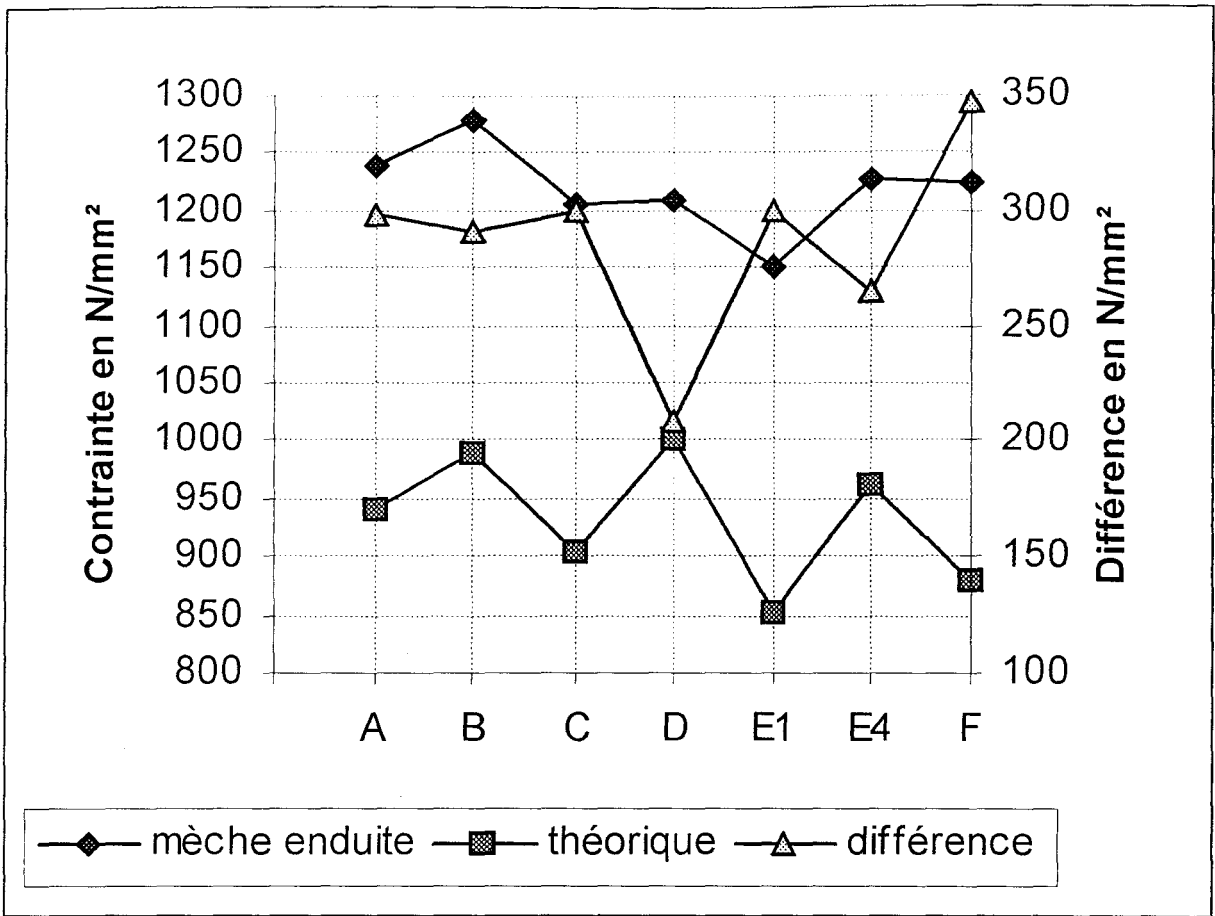


figure 153. Résultats des tractions sur mèches enduites de latex.

Parmi les mèches enduites, une fibre donne de bons résultats : la B. La fibre E1 n'a pas une très grande résistance. Restent cinq autres fibres que nous ne parvenons pas à différencier.

#### IV.1.3.3. Influence sur la résistance en traction de l'imprégnation par la mèche de la matrice

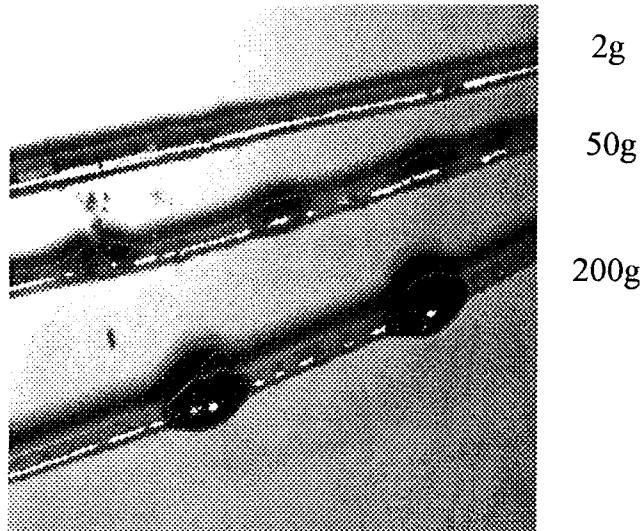
Un bon composite est un composite où le renfort est bien enduit de matrice. Pour notre cas, il faut que chaque filament soit entouré de résine phénolique ou de latex. Afin de voir si cette condition a une éventuelle influence sur la résistance en traction de nos mèches enduites, nous avons voulu empêcher la pénétration de la résine dans la mèche soit après le bac d'enduction lors de la réticulation soit avant le bac d'enduction.

##### ➤ Tension lors de la réticulation

Nous avons dans cette étude tenté d'empêcher la pénétration de la résine dans le cœur de la mèche. Pour cela, les fibres ont été enduites lors d'un passage direct dans le bac d'enduction. A la sortie, les fibres enduites de résine (phénolique ou latex) sont réticulées (20 mn à 140°C pour la résine phénolique, 30 mn à 140°C pour le latex).

C'est dans cette dernière phase que nous avons fixé des poids (2, 5, 10, 20, 50, 100, 125, 200 g) au bout des mèches.

Après cette phase de réticulation, toutes les fibres enduites n'ont pas la même allure. En effet, plus le poids fixé est important, plus des gouttes de résine apparaissent en surface des mèches :



**figure 154.** *Fibres enduites de résines phénoliques qui ont subi différentes tensions lors de la réticulation.*

En remarquant ce changement de géométrie sur la mèche enduite, nous pensions que la résine ne se situait plus qu'en périphérie de la mèche et non plus au coeur de la mèche. Poursuivant ce raisonnement, nous étions amenés à croire que les résistances en traction pâtiraient de cet effet. Dans le tableau 41, nous avons donné les résultats de cette résistance en traction pour la mèche enduite de résine phénolique et de latex.

Tension (en g) lors de la réticulation	Contrainte en g/tex pour la résine phénolique	Contrainte en g/tex pour le latex
0	92,8 ± 2,1	88,2 ± 3,6
2	87,8 ± 3,9	93,8 ± 1,7
5	91,9 ± 2,2	91,9 ± 2,2
10	93,4 ± 4,8	92,5 ± 1,8
20	95,4 ± 3,4	92,2 ± 1,4
50	89,6 ± 4,7	93,8 ± 2,5
100	87,9 ± 3,0	92,0 ± 2,6
125	96,3 ± 2,4	92,9 ± 1,5
200	95,0 ± 2,7	92,1 ± 1,6

**tableau 41.** Résultats des résistances en traction après tension lors de la réticulation sur une mèche B enduite de résine phénolique ou de latex.

Quelle que soit la fibre utilisée, quelle que soit la résine d'enduction, les résultats en traction ne dépendent pas de la charge imposée lors de la réticulation. L'observation au microscope optique des coupes transversales de la mèche enduite nous a semblé être une méthode intéressante pour caractériser l'intérieur de celle-ci.

De la figure 155 à la figure 157, nous avons représenté trois coupes de mèche B enduites de résine phénolique qui ont subi trois tensions différentes lors de la réticulation en étuve.





**figure 155.** *Coupe d'une fibre enduite de résine phénolique avec une tension de 2g.*



**figure 156.** *Coupe d'une fibre enduite de résine phénolique avec une tension de 20g.*



**figure 157.** *Coupe d'une fibre enduite de résine phénolique avec une tension de 200g.*

Ces coupes montrent que la résine phénolique se dispose différemment suivant la tension appliquée. En fait, pour toutes ces coupes nous avons l'impression que les filaments s'entourent d'un minimum de résine. Et la résine "en excès" va se positionner différemment selon que le poids tend à assembler les filaments ("excès" de résine vers l'extérieur de la coupe : B 200g) ou non ("excès" de résine vers l'intérieur de la coupe : B 2g).

Dans cette étude, nous pouvons remarquer que la matrice enduit la fibre dès le passage dans le bac d'enduction. Nous allons donc "fermer" la mèche avant le bac d'enduction afin d'empêcher la pénétration de la matrice dans la mèche.

#### ➤ Tension à l'entrée du bac

Pour "fermer" la mèche, nous avons disposé sur la mèche une tension de 200g. Dans le tableau 42, nous avons donné les résultats de traction de ces mèches "fermées" (tension de 200g) avant le bac d'enduction et nous avons récapitulé les résultats de traction des mèches "non fermées" (tension de 0g). Nous avons également calculé la différence de ces deux résistances.

Fibre	Tension de 0g	Tension de 200g	Différence
A	99,0 ±1,9	82,0 ±3,5	17,0
B	102,3 ±1,8	86,0 ±4,5	16,3
C	96,3 ±2,7	81,0 ±2,5	15,3
D	96,6 ±3,0	81,0 ±2,5	15,6
E <sub>1</sub>	92,0 ±2,4	80,0 ±4,0	12,0
E <sub>4</sub>	98,0 ±1,9	86,0 ±3,0	12,0
F	97,9 ±2,1	88,0 ±4,5	9,9

tableau 42. Variation de la tension avant le bac d'enduction.

Ici encore, nous pouvons différencier les fibres "amidon" des fibres "textilo-plastique". Ces dernières ont une résistance en traction qui subit moins le contrecoup d'une tension appliquée avant le bac d'enduction. Nous avons repris ces résultats sur la figure 158.

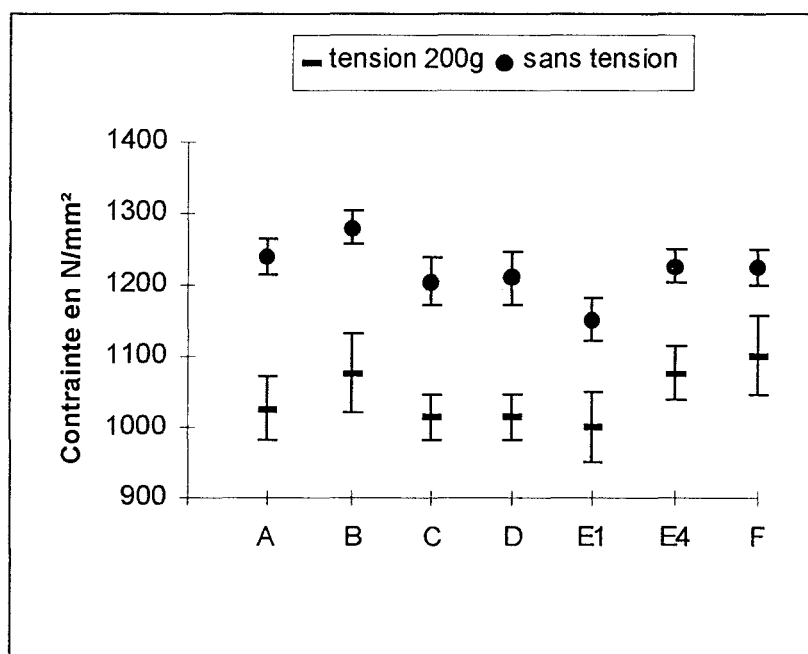
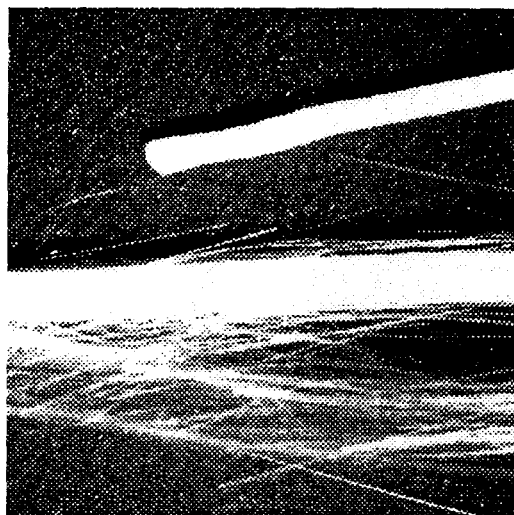


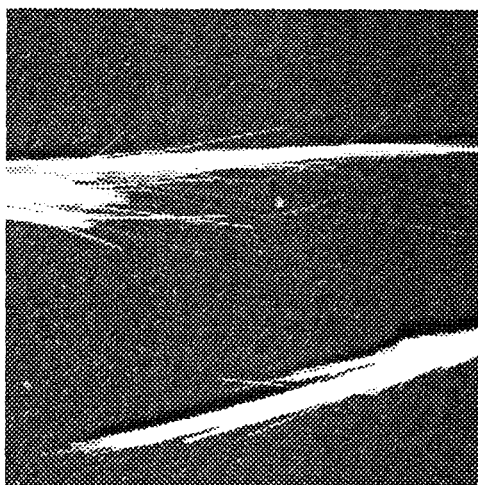
figure 158. Influence sur la résistance en traction de la tension à l'entrée du bac.

En fait, nous avons remarqué que l'allure des mèches après rupture était différente pour les fibres "amidon" et pour les fibres "textilo-plastique". Lorsqu'il n'y a pas de tension à l'entrée du bac d'enduction, la rupture est nette (voir mèche B supérieure de la figure 160). Par contre, lorsque les mèches sont enduites avec une

tension à l'entrée du bac d'enduction, la rupture n'est plus nette et varie suivant la nature de l'ensimage. Sur les fibres "amidon", la mèche est ouverte et les filaments ne collent pas les uns aux autres (mèche B inférieure de la figure 159). Pour les fibres "textiloplastique", nous conservons la même allure (mèche E4 de la figure 160) qu'une mèche sans tension.



**figure 159.** *Aspect après rupture des fibres B enduites de latex.*

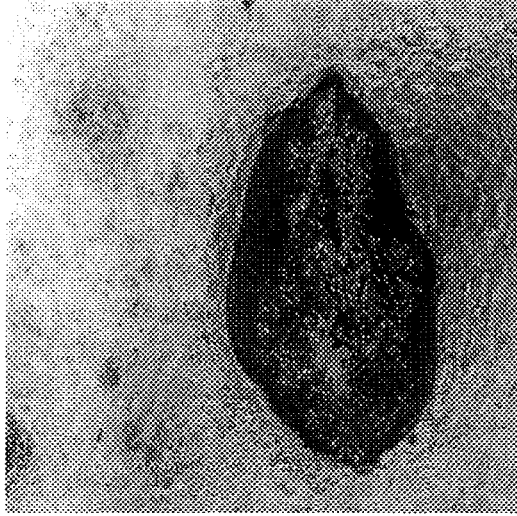


**figure 160.** *Aspect après rupture des fibres E4 enduites de latex.*

Nous avons également réalisé des coupes de ces mèches enduites avec une tension à l'entrée du bac (figure 161 et figure 162). Ces coupes sont différentes pour les fibres "amidon" et "textiloplastique". Sur la coupe de la mèche B (figure 161), nous pouvons voir au centre un trou où se situaient des filaments non enduits de latex. Par contre sur la coupe de la mèche E4 (figure 162), ce trou est quasiment inexistant. Les fibres "amidon" ont une énergie de surface inférieure à celle des fibres "textiloplastique" et se laissent donc moins facilement enduire de latex.



**figure 161.** Coupe à 200g de tension à l'entrée du bac d'enduction des fibres B enduites de latex.



**figure 162.** *Coupe à 200g de tension à l'entrée du bac d'enduction des fibres E4 enduites de latex.*

➤ **Conclusion**

Pour que l'enduction soit optimale, il ne faut donc pas de tension à l'entrée du bac d'enduction afin de ne pas faire chuter la résistance en traction. Par contre, il est préférable de tendre la mèche lors de la réticulation afin que l'excès de matrice se dispose sous forme de gaine protectrice.

## IV.2. Fils tissés

Nous avons étudié l'influence du tissage sur deux fibres "amidon" : A et B et sur deux fibres "textilo-plastique" : E4 et F. Cette influence est regardée en mouillage et en traction.

### IV.2.1. MOUILLAGE

Les quatre fibres sont étudiées par tensiométrie avec du TCP, du PEG 400 et du latex. Nous avons représenté les histogrammes au mouillage et au démouillage des fibres B et E4 avec du PEG (A et F se trouvent en annexe IV).

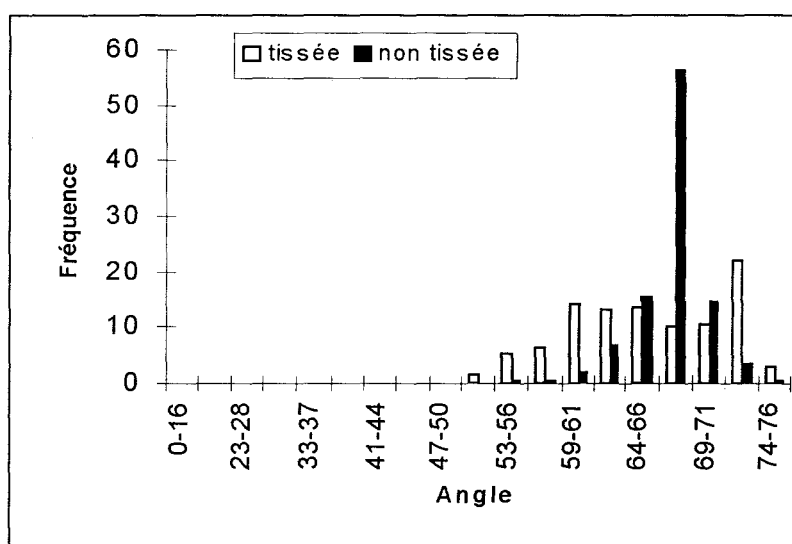


figure 163. Fibre B tissée et non tissée au mouillage avec du PEG.

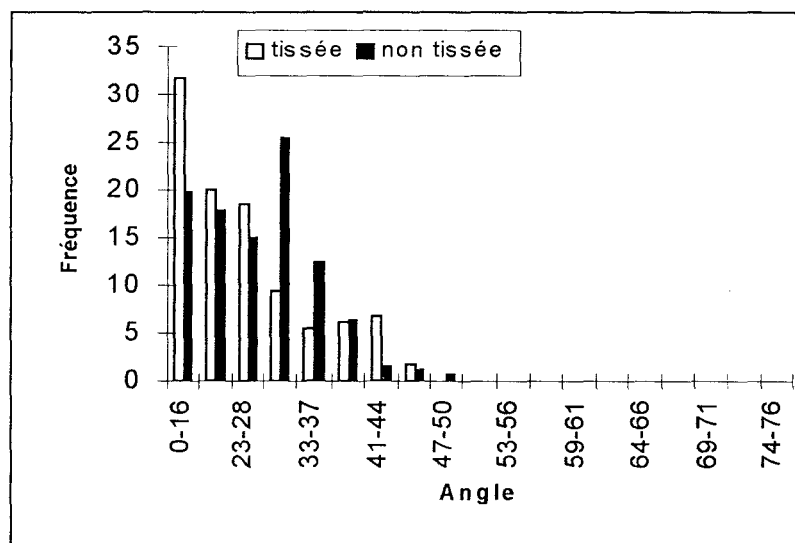


figure 164. Fibre B tissée et non tissée au démouillage avec du PEG.

Pour la fibre B de type "amidon", nous ne remarquons pas de différence entre les angles de contact sur les filaments avant tissage et après tissage.

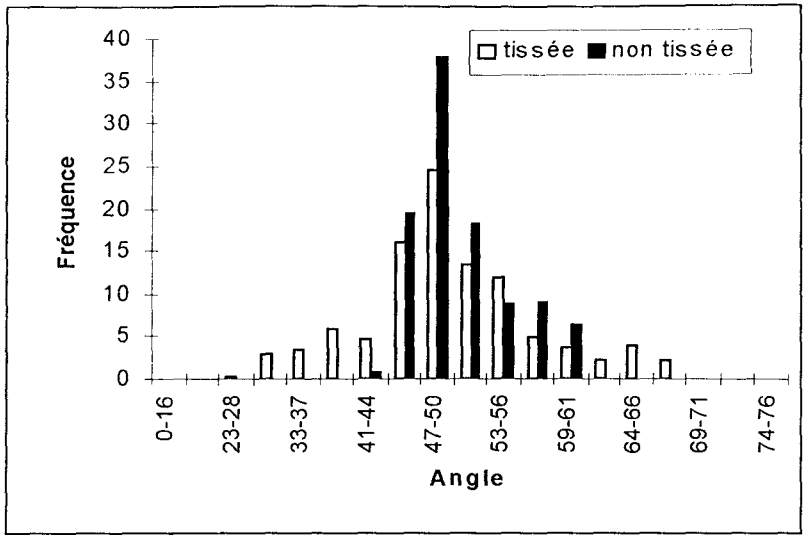


figure 165. Fibre E4 tissée et non tissée au mouillage avec du PEG.

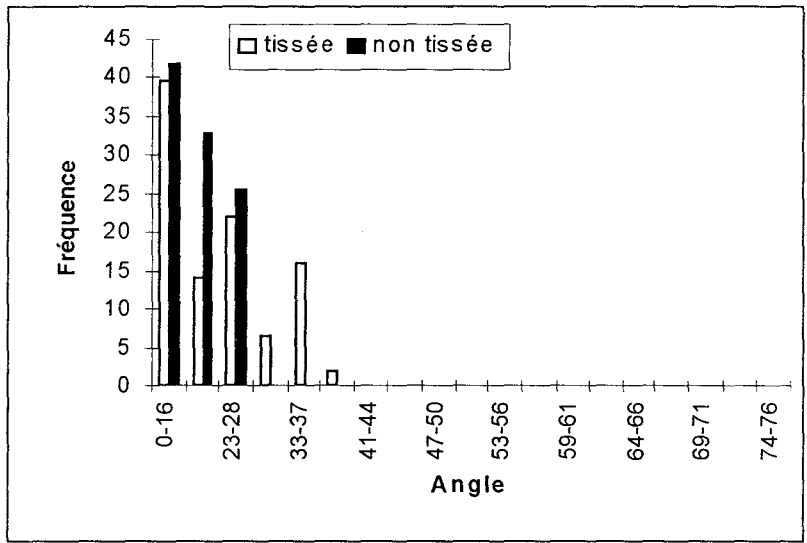


figure 166. Fibre E4 tissée et non tissée au démouillage avec du PEG.

De même que pour les fibres "amidon", nous ne notons pas de différence au niveau des valeurs et des variations d'angles de contact avant et après l'action du tissage. Les fibres conservent donc la même énergie de surface.

Le tissage n'a aucune influence sur la capacité des mèches à être mouillées par des matrices.

Nous allons regarder maintenant l'influence du tissage sur la résistance en traction des fibres enduites ou non de latex.

**IV.2.2. TRACTION**

**IV.2.2.1. Traction sur mèches**

Après tissage, nous avons enlevé nos mèches du tissu et nous les avons testées en traction (tableau 42).



Fibre	$\sigma$ en g/tex non tissée	$\sigma$ en g/tex tissée	différence non tissée/tissée
A	74,1 $\pm$ 1,3	27,9 $\pm$ 2,2	46,2 $\pm$ 2,6
B	78,0 $\pm$ 1,3	33,9 $\pm$ 2,0	44,1 $\pm$ 2,4
E4	75,8 $\pm$ 2,8	27,3 $\pm$ 1,6	48,5 $\pm$ 3,2
F	69,1 $\pm$ 1,5	41,1 $\pm$ 1,6	28,0 $\pm$ 2,2

**tableau 43.** Résistance à la traction des fibres tissées.

Nous remarquons que la résistance à la traction après tissage chute énormément pour les quatre fibres. Les fibres A, B et E4 voient leurs résistances en traction chuter de 55 à 65% tandis que pour la fibre F cette diminution n'est que de 40%.

#### IV.2.2.2. Traction sur mèches enduites de latex

Les mèches tissées sont enduites de latex puis testées en traction (tableau 43).

Fibre	$\sigma$ en g/tex non tissée	$\sigma$ en g/tex tissée	différence non tissée/tissée
A	99,0 $\pm$ 1,9	65,3 $\pm$ 4,6	33,7 $\pm$ 5,0
B	102,3 $\pm$ 1,8	67,1 $\pm$ 3,0	35,2 $\pm$ 3,5
E4	98,0 $\pm$ 1,9	57,2 $\pm$ 1,9	40,8 $\pm$ 2,7
F	97,9 $\pm$ 2,1	78,8 $\pm$ 2,1	19,1 $\pm$ 3,0

**tableau 44.** Résistance en traction des fibres non tissées et tissées enduites de latex.

Sur la figure 162, nous représentons ces résultats sous la forme d'un graphique de nuages de points.

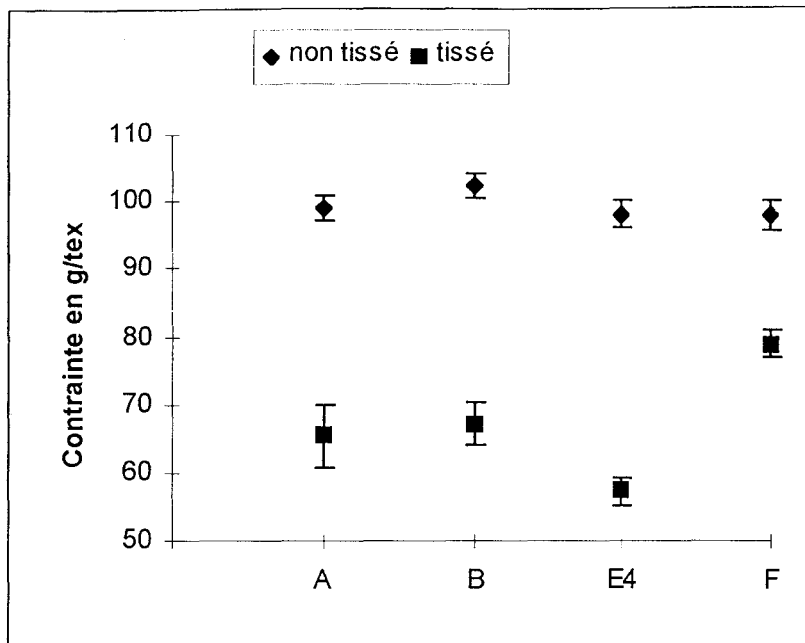


figure 167. Résistance en traction des fibres tissées imprégnées et non tissées imprégnées.

Encore une fois, la fibre F enduite de latex conserve la meilleure résistance en traction après tissage. Nous remarquons que la diminution de la résistance avant et après tissage chute de 35 à 40% pour les fibres A, B et E4. Cette chute n'est que de 20% pour la fibre F. Il est intéressant de remarquer que nous conservons le même écart (15-20%) entre le groupe de fibres A, B et E4 et la fibre F qu'elles soient enduites ou non de latex.

#### IV.2.3. CONCLUSION

Nous n'avons pas enregistré de différence notable entre l'énergie de surface de nos fibres avant et après tissage.

La principale influence du tissage se remarque sur la résistance en traction. Cette dernière chute énormément (plus de 55%) pour les fibres A, B et E4 mais beaucoup moins pour la fibre F (40%). Une fois enduite de latex, nous constatons toujours que cette fibre F présente la meilleure résistance en traction et une perte de résistance la plus faible sous l'action du tissage.

Il est intéressant de noter toutefois que cette même fibre non enduite présente une résistance en traction inférieure à celle des fibres A, B et E4. Après enduction de latex, toutes ces fibres ont un comportement quasi identique en traction.

L'action du tissage, quant à elle, a pour effet d'attribuer à la fibre F des qualités en traction supérieures à celles des autres fibres, cette action se manifestant à la fois sur la fibre non enduite et sur la fibre enduite de latex.

## IV. Conclusion

L'étude sur les fibres de chaîne a été réalisée pour deux familles d'ensimage. Ces deux familles se différencient par la nature de leur liant : "amidon" et "textiloplastique". Quelles que soient les analyses réalisées sur ces deux fibres, topographie, mouillage, traction enduite, nous distinguons bien les fibres suivant leur famille.

En analyse topographique, les filaments "textiloplastique" ont un ensimage "mou". Il nous faut opérer à des forces de contact faibles pour ne pas abîmer l'ensimage. Cet ensimage est réparti de façon uniforme sur ces fibres. Les filaments "amidon" ne sont pas détériorés lors des mesures d'AFM réalisées à des forces de 70-80 nN.

En mouillage, les filaments "amidon" ont une énergie de surface inférieure aux filaments "textiloplastique". Les "amidon" sont hétérogènes au niveau du filament mais homogènes entre filaments. Ainsi, nous ne différencions pas les quatre filaments A, B, C, D au mouillage.

Par contre, les "textiloplastique" présentent moins de variation d'angle de contact au niveau du filament. Mais ces filaments sont hétérogènes entre eux. Et nous pouvons distinguer les filaments "textiloplastique" entre eux. Nous pouvons les classer par ordre croissant d'angle de contact :  $F < E1 < E4$ .

Nous avons travaillé ensuite au niveau de la mèche, en réalisant des tractions. C'est la seule analyse où les fibres ne se classent pas suivant la nature de leur liant.

Nous les avons ensuite enduites de résine phénolique et de latex pour procéder à de nouveaux essais de traction. Avec la résine phénolique, une fibre se détache du lot la E4 qui a une résistance en traction la plus élevée. En terme "d'adhésion", les fibres "textiloplastique" apportent une meilleure amélioration que les fibres "amidon". Par contre avec le latex, les fibres sont indifférenciées en termes de résistance en traction mais en termes d'amélioration la fibre F est la meilleure.

Enfin, nous avons analysé l'influence sur les résistances en traction de la non pénétration de la matrice dans la mèche.

Nous avons donc tenté d'empêcher que la matrice arrive au coeur de la mèche. Par cette étude, nous avons également remarqué une différence de comportement entre les fibres "amidon" et "textiloplastique". Ces dernières ont une énergie de surface plus élevée, le latex peut ainsi diffuser plus facilement dans la mèche.

Nous avons conclu que pour avoir une enduction optimale, il ne faut pas de tension à l'entrée du bac pour que la matrice pénètre. En revanche, il est recommandé de mettre une tension lors de la réticulation pour que l'excès de matrice se dispose en périphérie de la mèche et créer ainsi une gaine protectrice.

Nous avons à la fin de cette quatrième partie regardé l'influence du tissage sur nos mèches. En fait, c'est principalement la résistance en traction qui chute, la fibre F par contre subit le moins cette action et conserve les meilleures tractions sur mèches et après enduction avec du latex.

## **CONCLUSION GENERALE**

Cette étude avait pour but d'analyser dans un premier temps l'influence de certains ensimages sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques de tissus de verre revêtus de ces ensimages.

Dans un deuxième temps, des fibres de verre ont été enduites de résine phénolique ou de latex et nous avons étudié l'influence de ces ensimages sur les propriétés mécaniques du composite.

En fait, nous avons essayé de comprendre à partir de certains modèles de l'adhésion (mécanique, thermodynamique et chimique) pourquoi certaines fibres ensimées et enduites de matrices donnent de meilleurs résultats en résistance en traction que d'autres.

Nous avons pour ce travail décomposé notre tissu jusqu'au filament. Et nous avons étudié la morphologie et le mouillage de ce dernier. Nous obtenons ainsi une description du filament. Nous sommes ensuite remontés au niveau de la mèche en étudiant l'influence de l'ensimage sur les propriétés mécaniques mais aussi en effectuant des réactions modèles entre la matrice et l'agent couplant. Nous nous sommes enfin intéressés au procédé en essayant de définir les conditions d'enduction optimales pour obtenir le composite avec la meilleure résistance en traction. Il restait en tout dernier lieu à analyser l'influence du tissage sur les propriétés de la fibre.

L'étude a été réalisée sur dix-sept fibres : une fibre nue, six fibres avec agent couplant et onze fibres avec un ensimage complet.

La topographie a été étudiée par AFM où nous avons pu mettre en évidence une différence de morphologie de surface suivant l'agent couplant mais aussi suivant l'acide contenu dans le bain d'ensimage. Les ensimages quant à eux se différencient suivant la nature de leur liant qui est soit une résine soit un amidon.

Nous avons abordé l'étude du mouillage par l'intermédiaire de plusieurs techniques : filament déposé sur un liquide, goutte posée et tensiométrie. Ces deux dernières techniques nous ont permis de mettre en évidence les hétérogénéités de ces filaments. Ces hétérogénéités sont principalement dues à des variations de composition de surface.

Pour les fibres de trame, les filaments intérieurs et extérieurs n'ont pas la même énergie de surface. Par contre, il n'y a pas de différence d'énergie de surface suivant la position du filament dans la mèche pour les fibres de chaîne. Néanmoins, l'énergie de surface de ces filaments est différente suivant la nature du liant contenu dans l'ensimage.

Les mèches ont été classées suivant leur résistance en traction. En fait, l'ensimage qui est en proportion très faible sur la fibre (0,5 à 1% en poids) va "protéger" la fibre différemment suivant la nature de cet ensimage. De plus, les fibres avec agent couplant sont classées "en traction" suivant la nature de l'acide dans le bain d'ensimage.

Ces fibres ensimées sont enduites de résine phénolique ou de latex. En résistance en traction, nous avons pu mettre en évidence une correspondance agent couplant-ensimage pour les fibres de trame enduites de résine phénolique.

Dans le cas des fibres de chaîne, les "textiloplastique" ont les meilleures résistances mais surtout permettent la meilleure amélioration lorsqu'elles sont enduites de résine phénolique. Ceci confirme une bonne compatibilité entre les deux produits. Avec le latex, toutes les fibres présentent la même résistance mais la fibre F permet d'obtenir les meilleures "améliorations" par rapport à la mèche non enduite. Cette fibre a également la plus grande énergie de surface.

Nous avons examiné le processus d'enduction afin d'obtenir le composite présentant les meilleures résistances à la traction et lors de son utilisation. Une tension a été imposée à l'entrée du bac, et dans ces conditions, c'est encore la fibre F ainsi enduite qui a donné les meilleurs résultats en traction.

Nous avons conclu qu'une enduction est optimale avec une tension à l'entrée du bac la plus faible possible, et une tension appliquée lors de la réticulation de la matrice.

Le tissage entraîne une forte diminution de la résistance à la rupture. A nouveau, la fibre F se distingue par une diminution moindre, qu'elle soit enduite ou non.

Afin de confirmer la nature des hétérogénéités au niveau du filament, il faudrait entreprendre en AFM des mesures de friction. Partant de l'hypothèse que deux éléments de nature différente ont un coefficient de frottement différent, nous pouvons réaliser une cartographie de la composition chimique d'un filament à partir des déviations horizontales d'une pointe d'AFM.

Pour analyser plus finement l'influence de l'agent couplant ou de l'ensimage sur l'adhérence dans le matériau composite, des tests micromécaniques sont à envisager.

Enfin, une analyse des résistances en traction sur tissu enduit serait la bienvenue pour mieux comprendre les phénomènes puisque les fibres après tissage ne conservent pas leur résistance initiale.

Dans cette étude, le critère de qualité d'un ensimage a été la résistance en traction de la mèche ayant rencontré dans son élaboration les différents éléments de l'ensimage en question.

Si l'on se réfère à la littérature, le critère de choix d'un bon ensimage apparaît à travers l'établissement d'une bonne adhérence fibre/matrice. Dans le domaine plus précis des fibres de verre, un intérêt accru est porté aux "fameux" agents couplants.

C'est dans ce sens que notre recherche a dans un premier temps été orientée. Les différents agents couplants occasionnent en effet des différences de résistance en traction. Nous avons néanmoins compléter cette information déjà mentionnée par diverses études par l'influence singulière de l'acide du bain d'ensimage. En outre, et sans être négligeable, la répartition de l'ensimage sur la fibre de verre semble apporter sa contribution aux propriétés mécaniques du composite. Nous avons pu à ce titre montrer qu'une réaction chimique ensimage/matrice n'est pas forcément nécessaire pour l'obtention d'une bonne résistance.

Non contents des renseignements fournis par l'étude du rôle des agents couplants, nous nous sommes intéressés également à l'ensimage dans son intégralité. De toute évidence, l'ensimage conserve l'identité de l'agent couplant : les meilleures résistances sont obtenues pour un ensimage contenant l'agent couplant qui apportait à lui seul déjà la meilleure résistance mécanique.

Cela dit, cette même résistance augmente très sensiblement en présence d'un ensimage complet. L'ensimage contient donc un autre élément au rôle majeur. Le liant entrant pour 90 à 98% dans sa composition, nous avons supposé qu'il était la cause de ce gain en résistance.

L'étude du liant textiloplastique nous a ainsi appris que le critère de choix d'un ensimage était une bonne répartition sur la fibre et un bon mouillage de celle-ci. Certes, cela ne va pas sans mentionner l'importance d'une bonne adhérence. Mais nous émettrons l'hypothèse que vraisemblablement un autre facteur intervient, mettant en cause des paramètres viscoélastiques.

Enfin, et dans notre cas de figure, on ne saurait l'omettre, cet ensimage se doit de bien résister à l'influence du tissage.

# ANNEXES



## Annexe I

## ANALYSES IR ET RMN DES MODELES

## 2-hydroxybenzylalcool

## ➤ IR

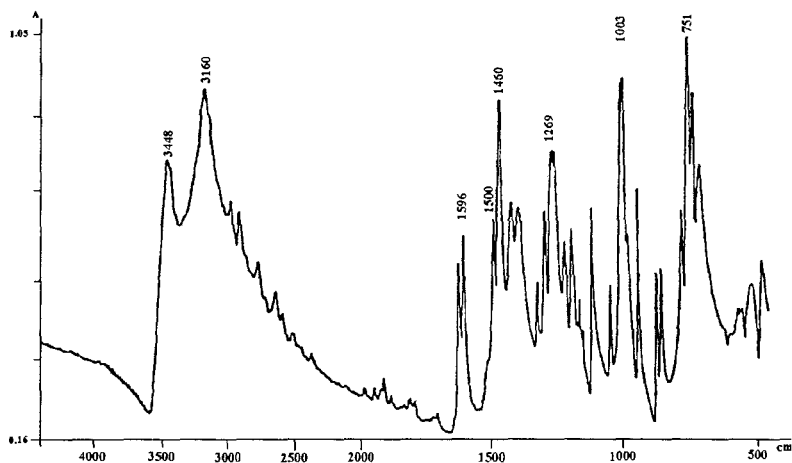


figure 168. IR du 2-hydrobenzylalcool.

Déplacement en $\text{cm}^{-1}$	Attribution
751	déformation de la position ortho du noyau benzénique
1003	valence du C–O de l'alcool
1269	déformation du C–O du phénol
1460, 1500, 1596	déformation du noyau benzénique
3160	valence du C–H du groupement benzénique
3448	valence des C–O de l'alcool et du phénol

tableau 45. Infrarouge du 2-hydroxybenzyl alcool.

➤ RMN  $^1\text{H}$

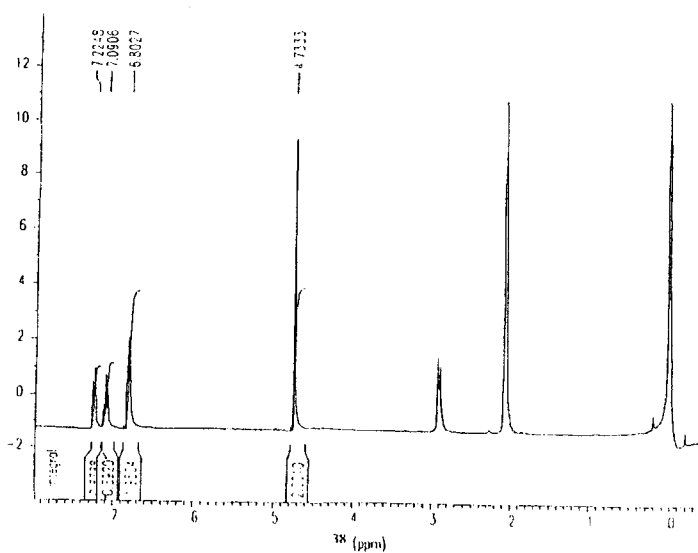


figure 169. RMN  $^1\text{H}$  du 2-hydroxybenzylalcool.

Déplacement en ppm	Attribution
4,7	protons benzénique
7,0	CH <sub>2</sub> de l'alcool

tableau 46. RMN  $^1\text{H}$  du 2-hydroxybenzylalcool.

➤ RMN  $^{13}\text{C}$

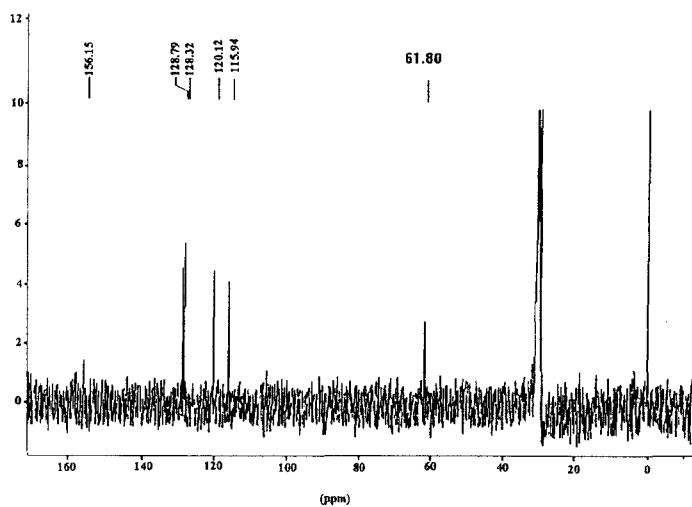
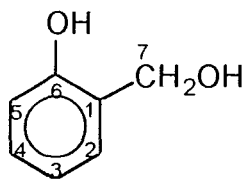


figure 170. RMN  $^{13}\text{C}$  du 2-hydroxybenzylalcool.



Déplacement en ppm	65,3	115,9	121,3	128,1	128,7	128,8	154,2
Attribution	C <sub>7</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>

tableau 47. RMN <sup>13</sup>C du 2-hydroxybenzylalcool.

### 4-hydroxybenzylalcool

➤ IR

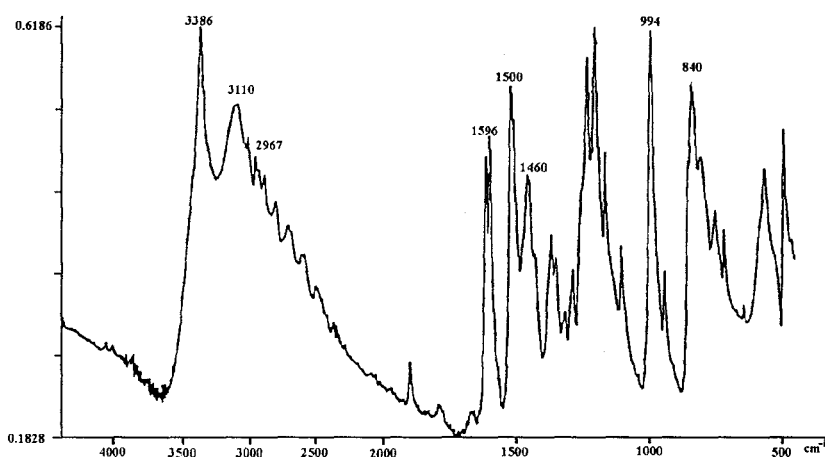


figure 171. Spectre IR du 4-hydroxybenzylalcool.

Déplacement en cm <sup>-1</sup>	Attribution
840	déformation de la position para du noyau benzénique
994	valence du C–O de l'alcool
1460, 1500, 1596	déformation du noyau benzénique
2967 et 3110	valence des C–H
3386	valence des C–O de l'alcool et du phénol

tableau 48. IR du 4-hydroxybenzylalcool.

### ➤ RMN <sup>1</sup>H

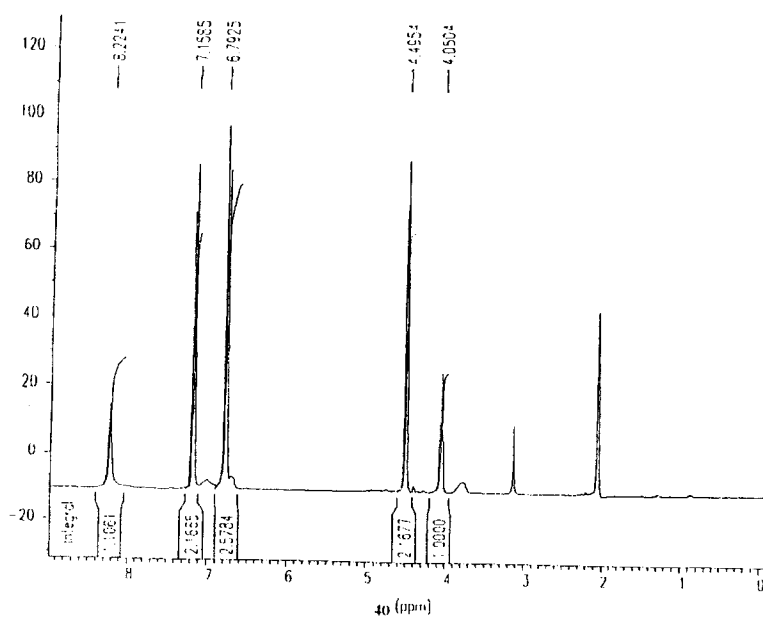
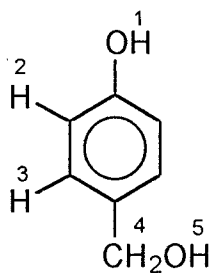


figure 172. Spectre RMN <sup>1</sup>H du 4-hydroxybenzylalcool.



Déplacement en ppm	9,0	7,1	6,7	4,9	4,4
Allure du "pic"	singulet	doublet	doublet	triplet	doublet
Attribution	H <sub>1</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>4</sub>

tableau 49. RMN <sup>1</sup>H du 4-hydroxybenzylalcool.

### ➤ RMN <sup>13</sup>C

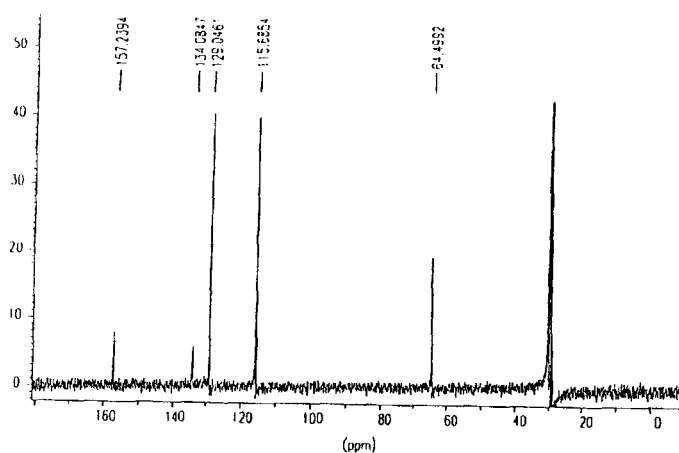
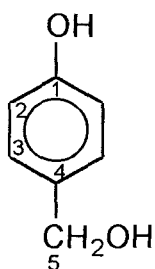


figure 173. RMN <sup>13</sup>C du 4-hydroxybenzylalcool.



Déplacement en ppm	63,3	114,8	128,0	132,5	156,2
Attribution	C <sub>5</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>1</sub>

tableau 50. RMN <sup>13</sup>C du 4-hydroxybenzylalcool.

### Butylurée

### ➤ IR

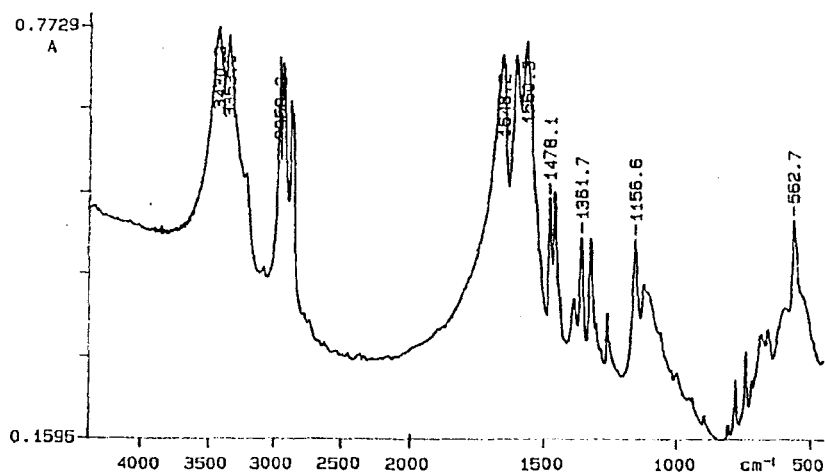


figure 174. IR du butylurée.

Déplacement en $\text{cm}^{-1}$	Attribution
1124 et 1157	déformation des C-N
1560 et 1599	déformation des N-H
1648	valence du C=O
3431 et 3354	valence de N-H de l'amine primaire et secondaire

tableau 51. IR de la butylurée.

> RMN  $^1\text{H}$

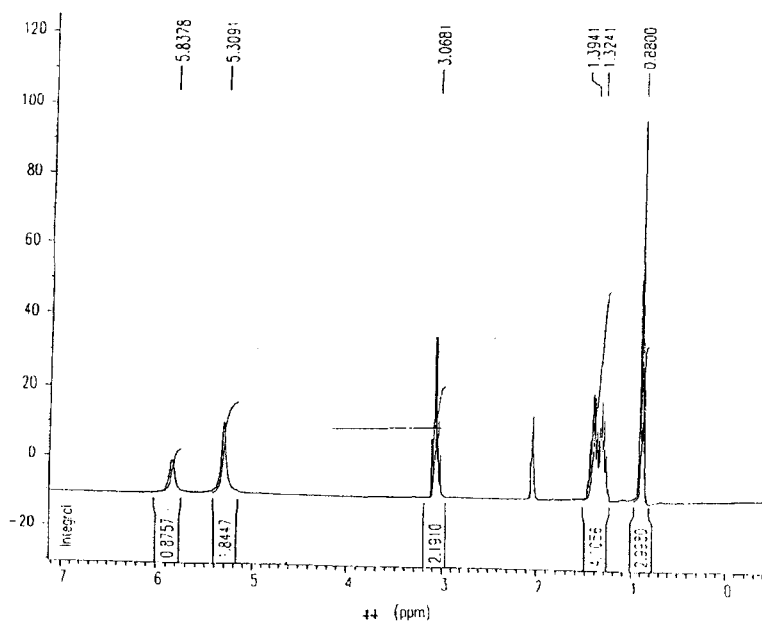
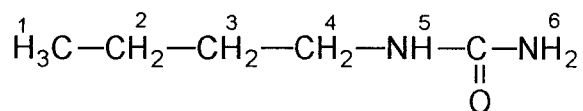


figure 175 RMN  $^1\text{H}$  du butylurée.



Déplacement en ppm	0,8	1,3	2,9	5,4	5,9
Allure du "pic"	triplet	multiplet	quadruplet	singulet	singulet
Attribution	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub> et H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>5</sub>

tableau 52. RMN  $^1\text{H}$  de la butylurée.

### ➤ RMN <sup>13</sup>C

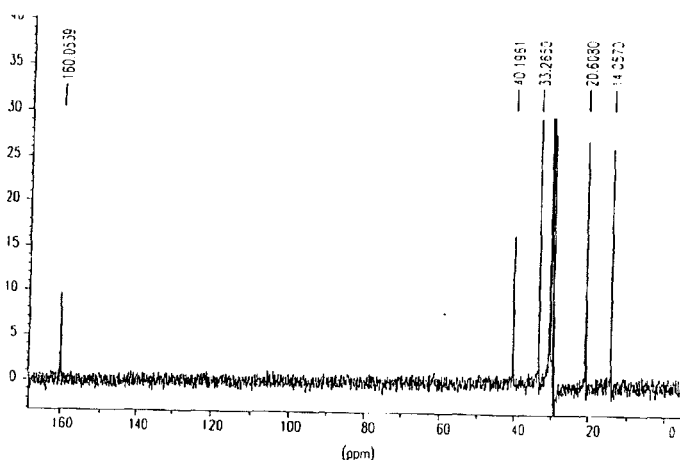
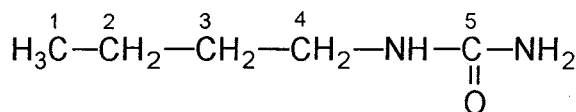


figure 176. RMN <sup>13</sup>C du butyrique.



Déplacement en ppm	13,6	19,5	32,1	38,8	158,7
Attribution	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>

tableau 53. RMN <sup>13</sup>C de la butyrique.

### Butyl-2,3 époxypropyléther

### ➤ IR

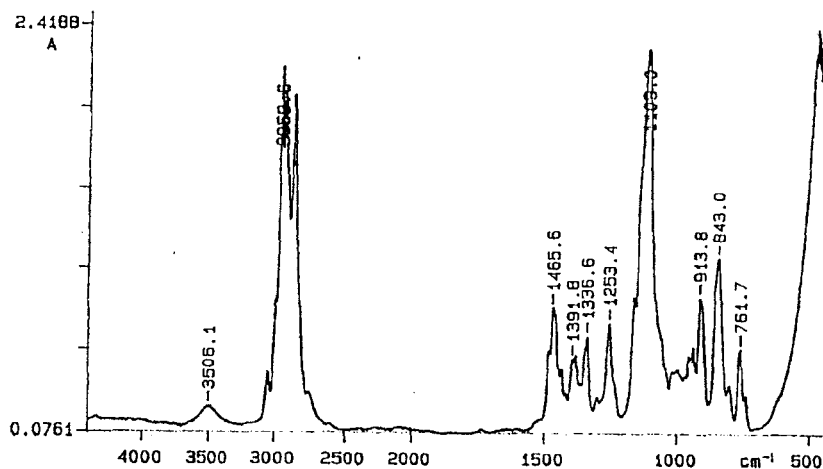


figure 177. IR du butyl-2,3 époxypropyléther.

Déplacement en $\text{cm}^{-1}$	Attribution
843, 914 et 1253	déformation de l'époxy
1105	déformation de l'éther
2870 et 2959	valence de $\text{CH}_2$ et $\text{CH}_3$

tableau 54. IR du butyl-2,3 époxypropyléther.

➤ RMN  $^1\text{H}$

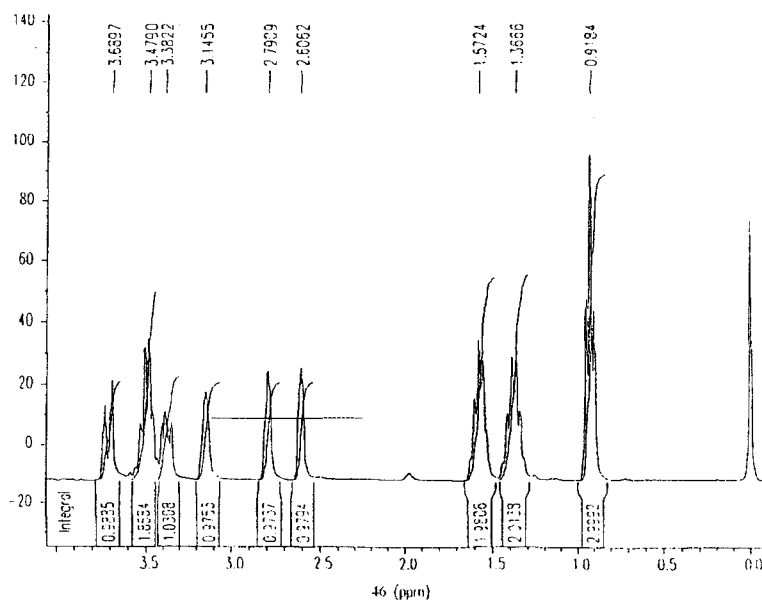
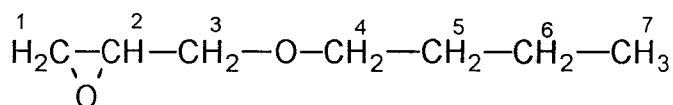


figure 178. RMN  $^1\text{H}$  du butyl-2,3 époxypropyléther.



Déplacement en ppm	0,9	1,4	1,6	2,7	3,2	3,4	3,7
Allure du "pic"	triplet	multiplet	multiplet	doulet dédoublé	multiplet	doulet dédoublé	doulet dédoublé
Attribution	H <sub>7</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>3</sub>

tableau 55. RMN  $^1\text{H}$  du butyl-2,3 époxypropyléther.



### ➤ RMN <sup>13</sup>C

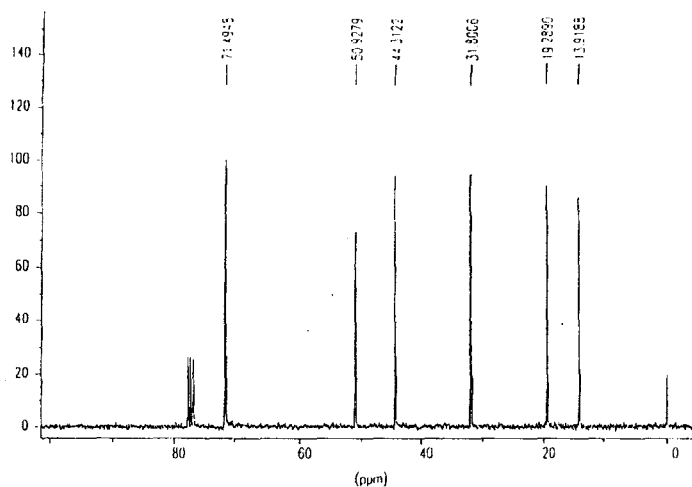
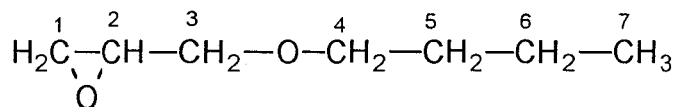


figure 179. RMN <sup>13</sup>C du butyl-2,3 époxypropyléther.



Déplacement en ppm	14,0	19,1	33,2	40,7	53,9	69,6	75,3
Attribution	C <sub>7</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>

tableau 56. RMN <sup>13</sup>C du butyl-2,3 époxypropyléther.

### N-propyl-1,3 propanediamine

### ➤ IR

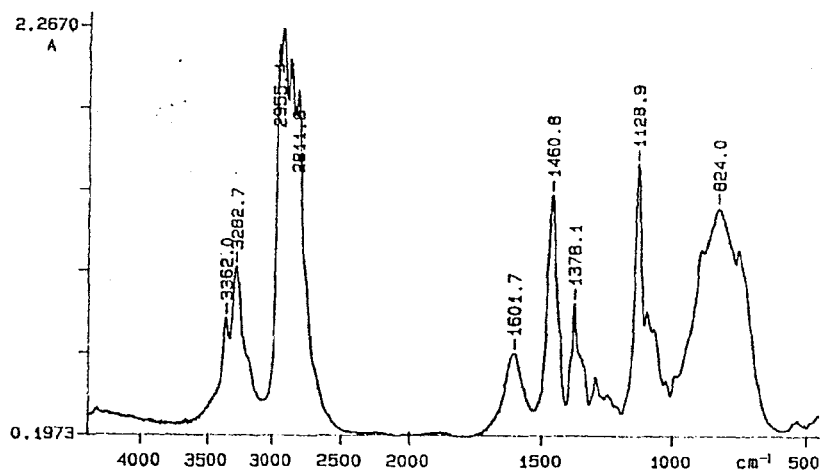


figure 180. IR du N-propyl-1,3 propanediamine.

Déplacement en $\text{cm}^{-1}$	Attribution
747 et 894	déformation de l'amine $\text{NH}_2$
1132 et 1462	déformation des alkyles
1605	déformation de l'amine
2800 et 2959	valence des alkyles
3277 et 3356	valence des amines ( $\text{NH}$ et $\text{NH}_2$ )

tableau 57. IR du *N*-propylpropanediamine.

➤ RMN  $^1\text{H}$

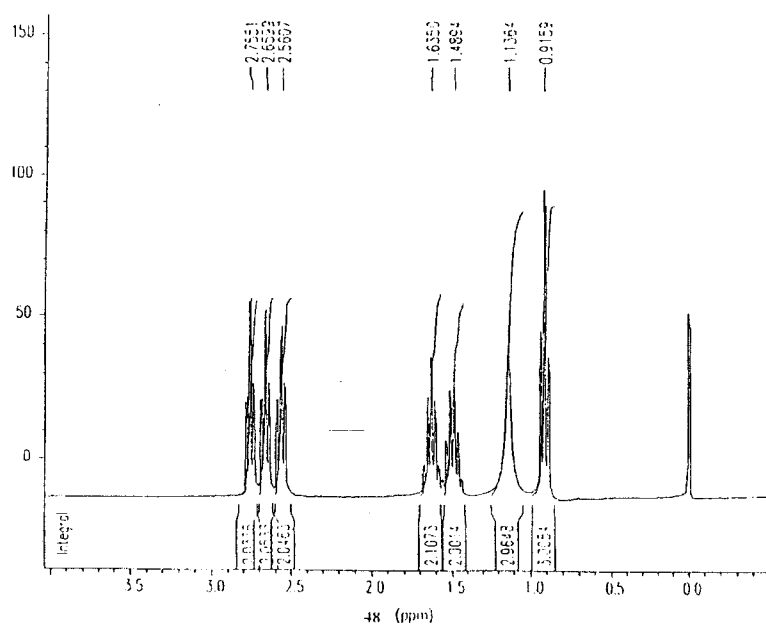


figure 181. RMN  $^1\text{H}$  du *N*-propylpropanediamine.

➤ RMN <sup>13</sup>C

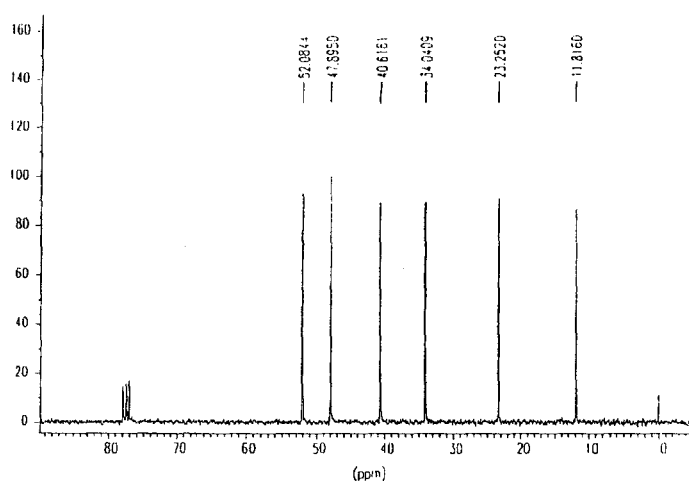
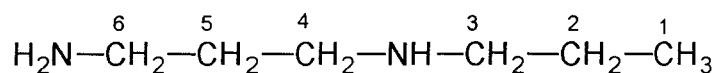


figure 182. RMN <sup>13</sup> du N-propylpropanediamine.



Déplacement en ppm	11,4	25,0	36,3	39,7	47,9	51,7
Attribution	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>

tableau 59. RMN <sup>13</sup>C du N-propylpropanediamine.

Octylamine

➤ IR

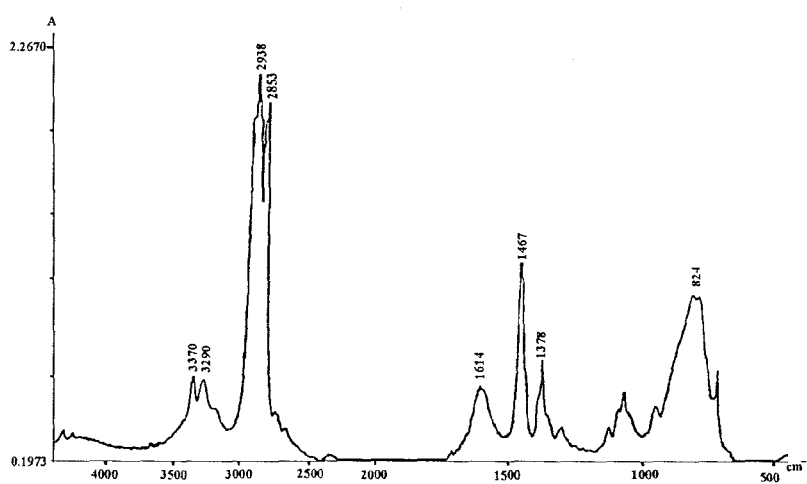


figure 183. IR de l'octylamine.

Déplacement en $\text{cm}^{-1}$	Attribution
820 et 1620	déformation de l'amine
1380 et 1450	déformation des alkyles
2800 et 3000	valence des alkyles
3246 et 3400	valence de l'amine

tableau 60. IR de l'octylamine.

➤ RMN  $^1\text{H}$

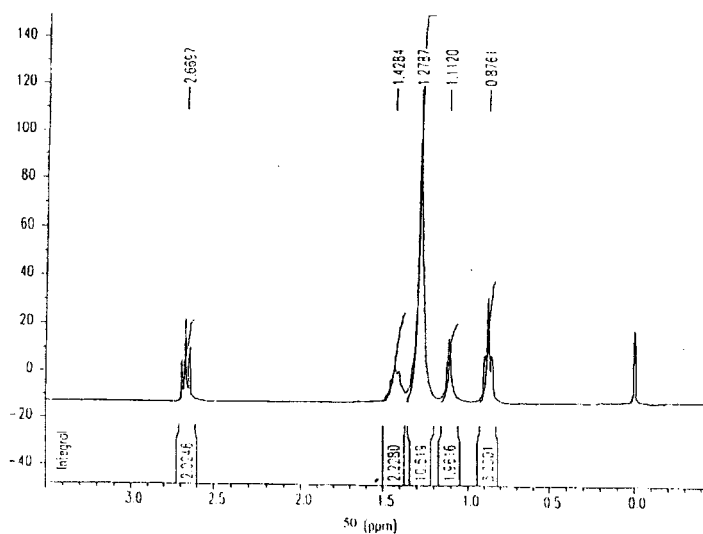
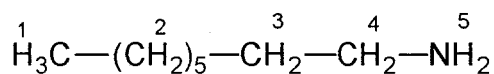


figure 184. RMN  $^1\text{H}$  de l'octylamine.



Déplacement en ppm	0,8	1,1	1,3	1,4	2,7
Allure du "pic"	triplet	singulet	singulet	multiplet	multiplet
Attribution	H <sub>1</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>

tableau 61. RMN  $^1\text{H}$  de l'octylamine.

➤ RMN  $^{13}\text{C}$

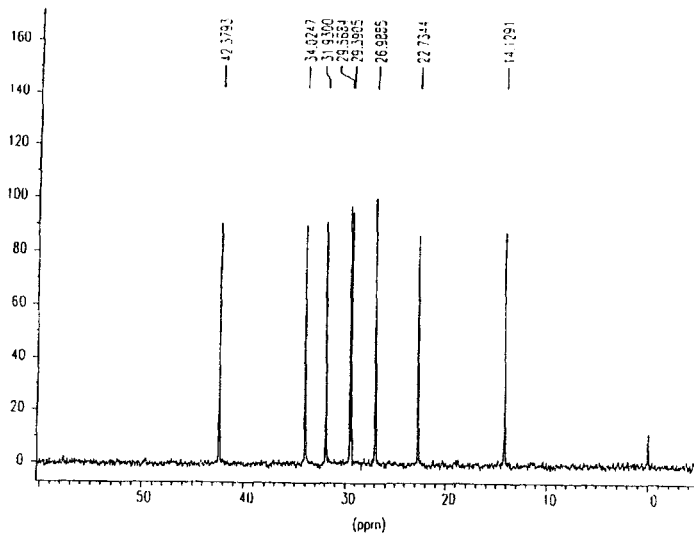
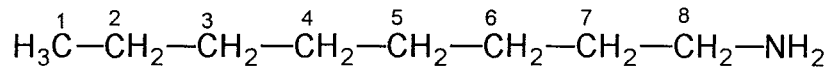


figure 185. RMN  $^{13}\text{C}$  de l'octylamine.



Déplacement en ppm	14,1	22,7	27,0	29,4	29,6	31,9	34,1	42,4
Attribution	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>

tableau 62. RMN  $^{13}\text{C}$  de l'octylamine.

## Annexe II

HISTOGRAMMES DE DEMOULLAGE AVEC DU GLYCEROL PAR LA TECHNIQUE  
DE LA GOUTTE POSEE DES FIBRES C, D ET E1

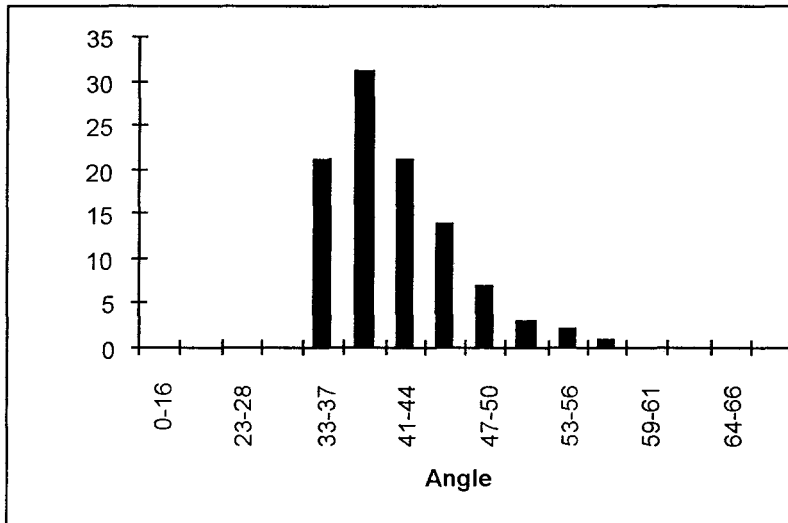


figure 186. Histogramme de démoillage avec du glycérol des filaments de la mèche C.

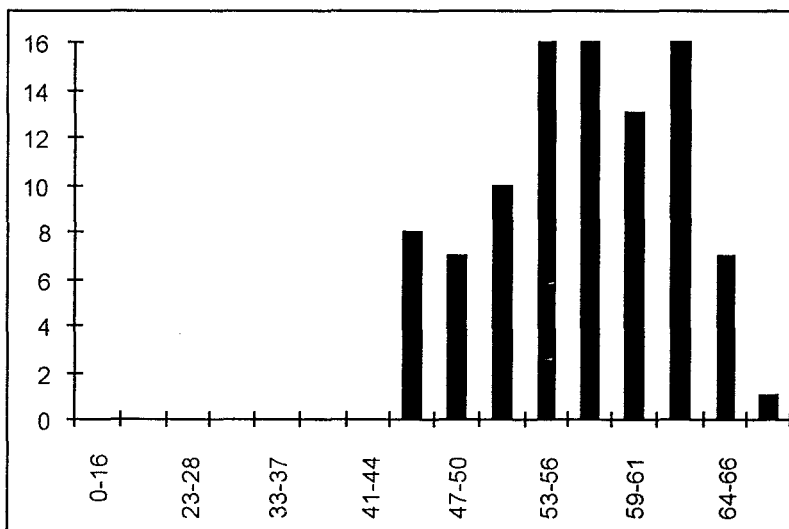


figure 187. Histogramme de démoillage avec du glycérol des filaments de la mèche D.

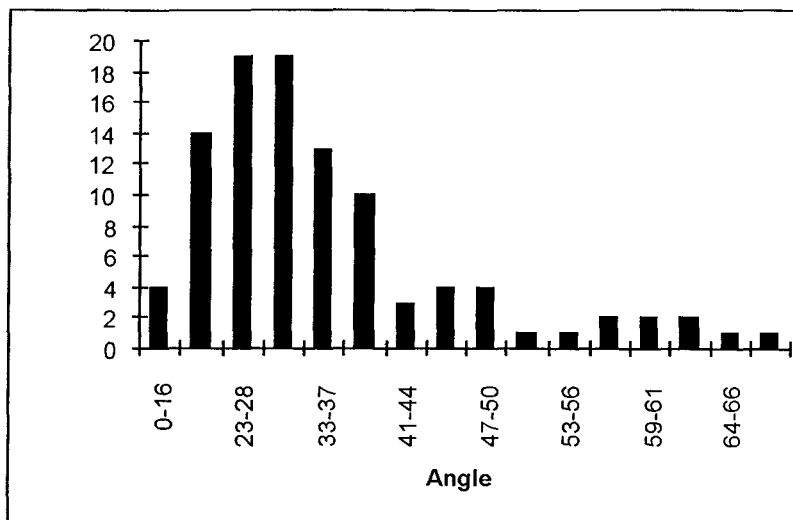
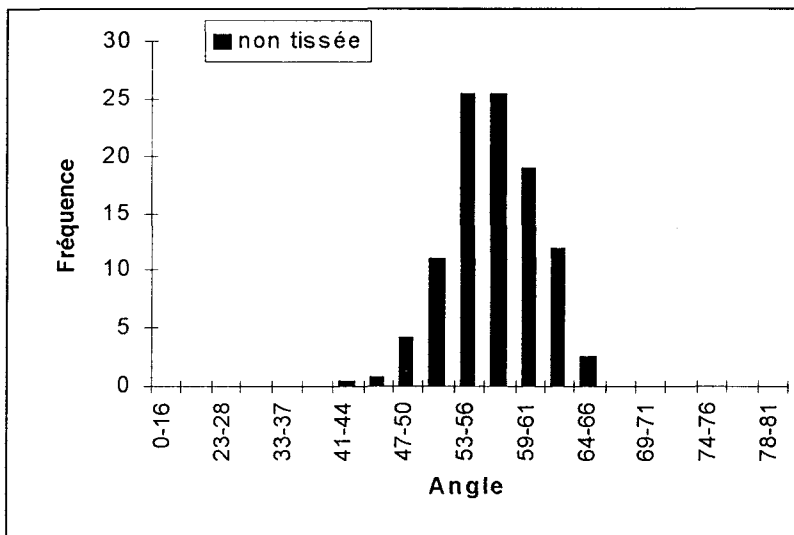
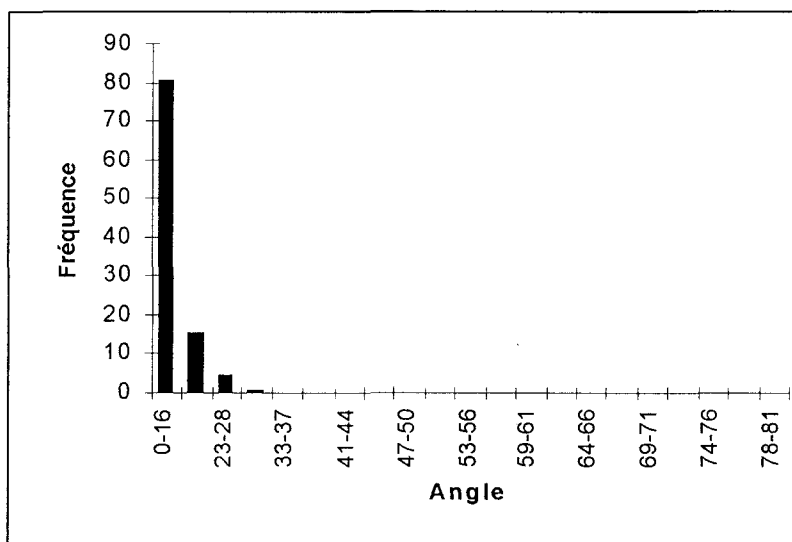


figure 188. *Histogramme de démouillage avec du glycérol des filaments de la mèche E1.*



## Annexes III

## HISTOGRAMMES DES MESURES DE MOUILLAGE PAR TENSIOMETRIE DES FIBRES A ET F

figure 189. *Fibre A mouillage avec du TCP.*figure 190. *Fibre A dé mouillage avec du TCP.*



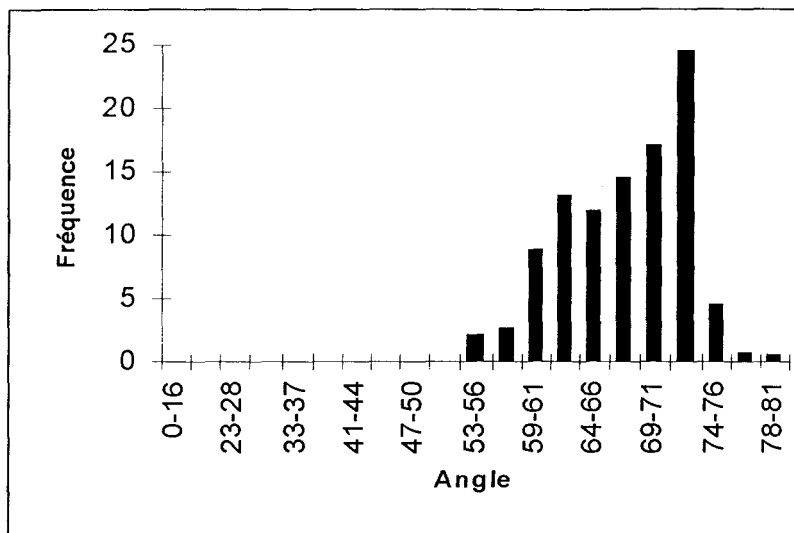


figure 191. Fibre A mouillage avec du PEG.

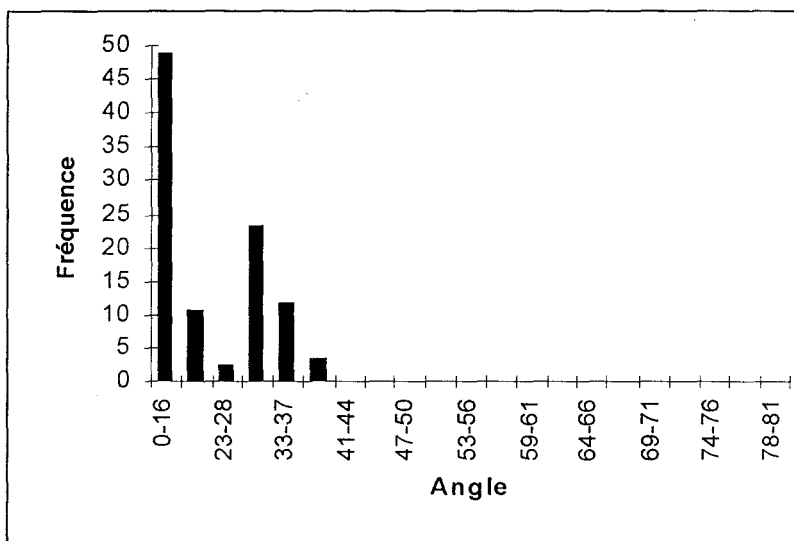


figure 192. Fibre A démouillage avec du PEG.

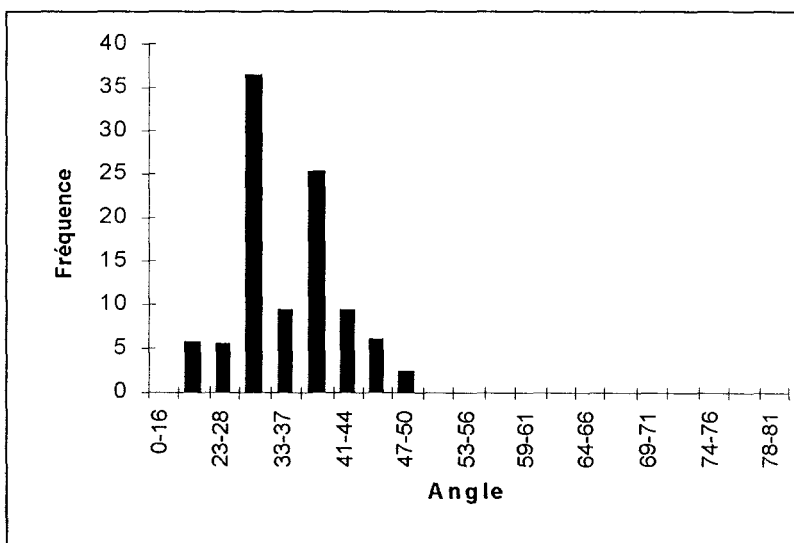


figure 193. Fibre F mouillage avec du TCP.

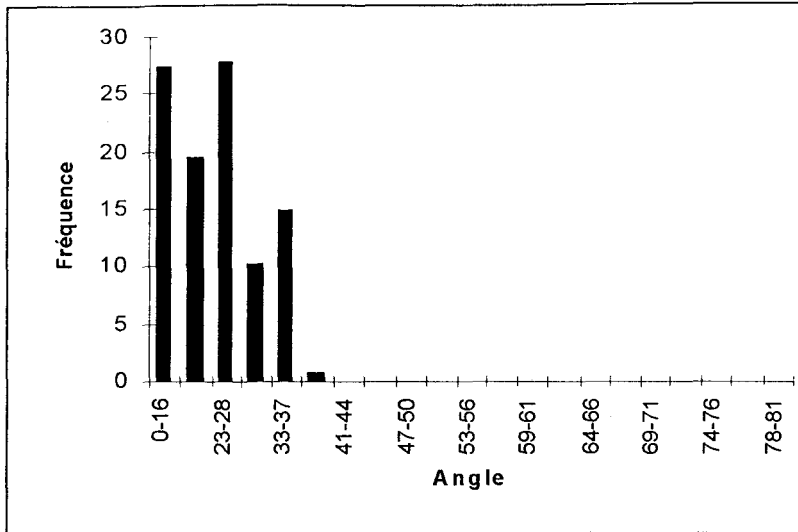


figure 194. *Fibre F démouillage avec du TCP.*

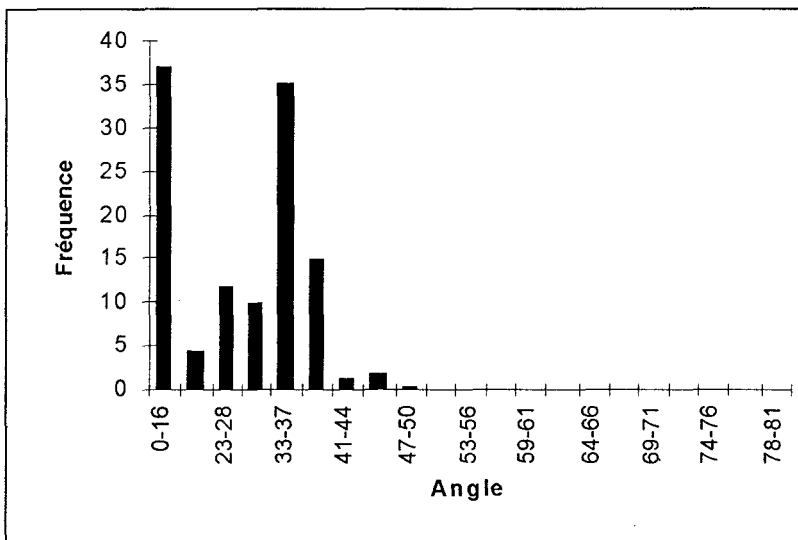


figure 195. *Fibre F mouillage avec du PEG.*

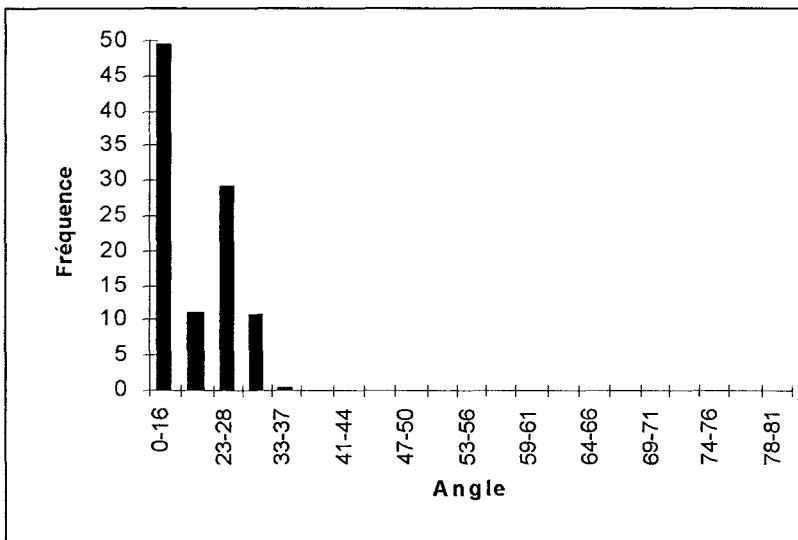


figure 196. *Fibre F démouillage avec du PEG.*

## Annexe IV

## HISTOGRAMME DE MOUILLAGE PAR TENSIOMETRIE AVEC DU PEG 400 ET DU TCP DES FIBRES TISSEES A, B, E4 ET F

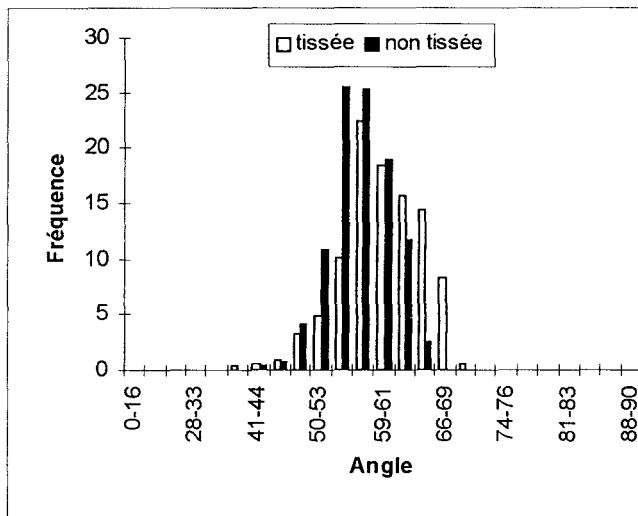


figure 197. Filaments de la fibre A au mouillage avec du TCP.

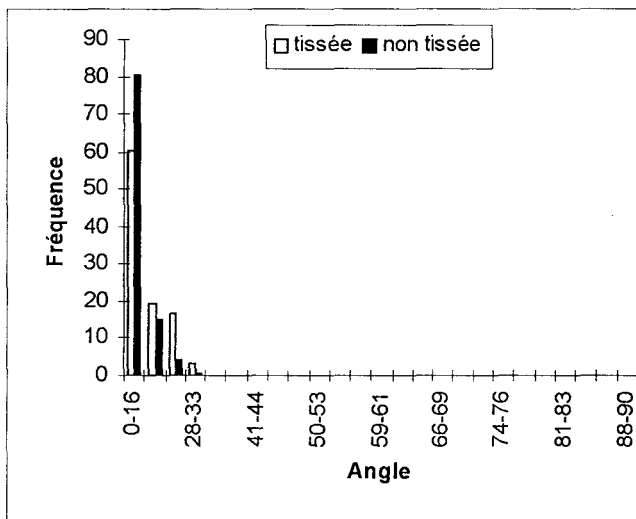


figure 198. Filaments de la fibre A au démouillage avec du TCP.

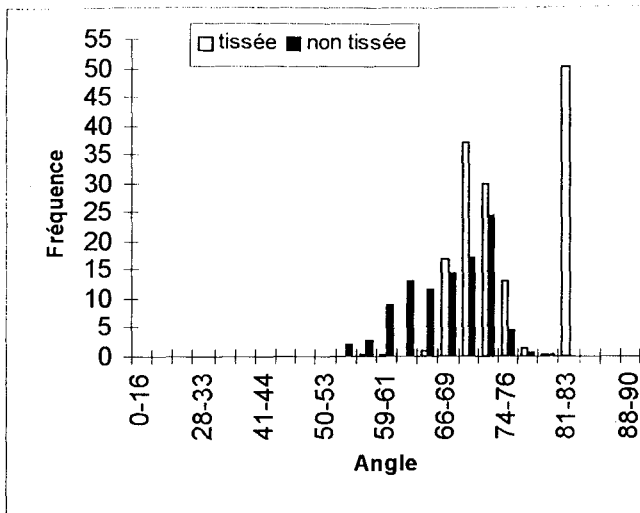


figure 199. Filaments de la fibre A au mouillage avec du PEG.

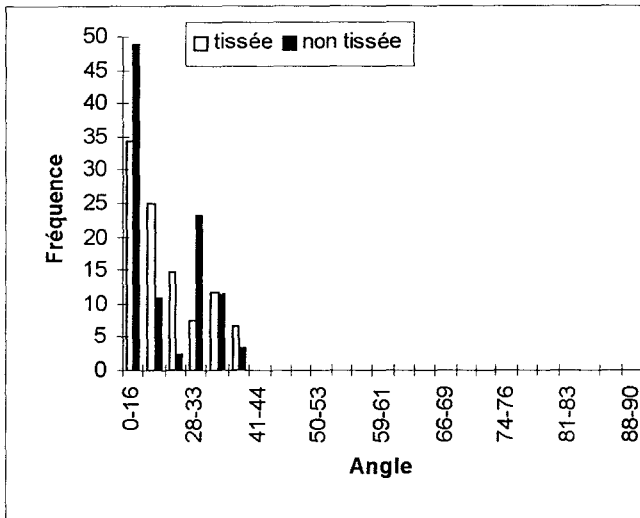


figure 200. Filaments de la fibre A au démouillage avec du PEG.

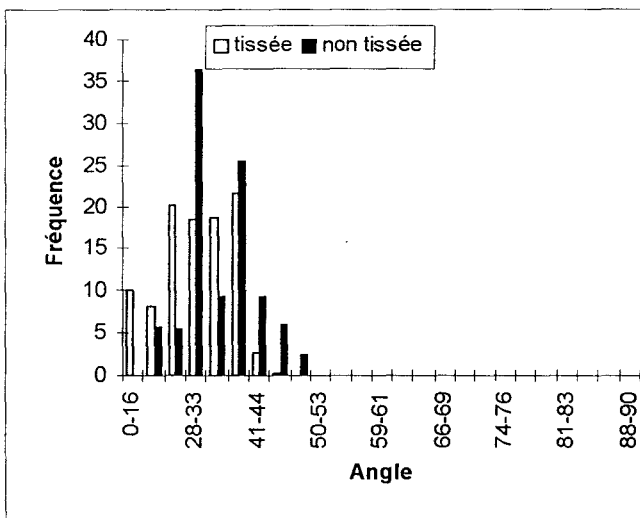


figure 201. Filaments de la fibre F au mouillage avec du TCP.

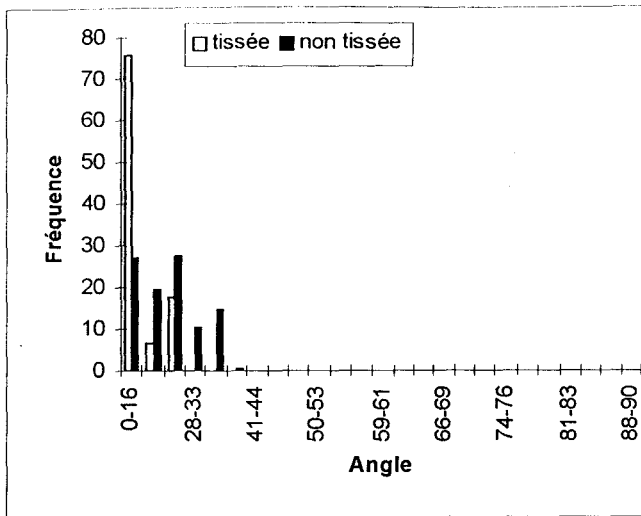


figure 202. Filaments de la fibre F au démouillage avec du TCP.

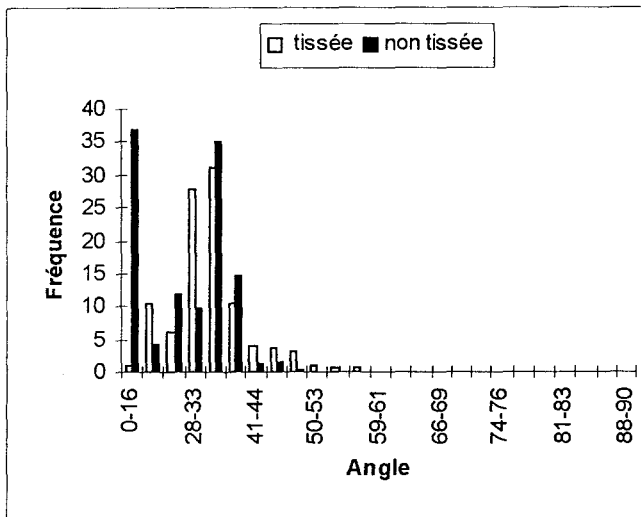


figure 203. Filaments de la fibre F au mouillage avec du PEG.

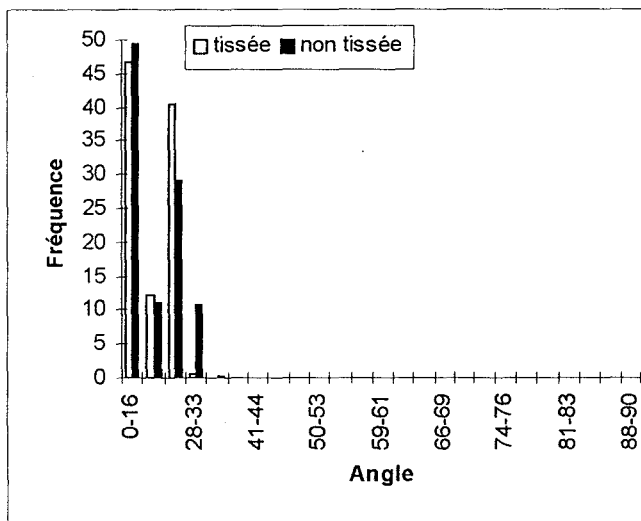


figure 204. Filaments de la fibre F au mouillage avec du PEG.

## **REFERENCES**

## Références

- [1] A. Gerschel, "Liaisons Intermoléculaires – Les forces en jeu dans la matière condensée"  
*Savoir Actuels, InterEditions/CNRS Editions* (1995).
- [2] A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces"  
**5th eds**, Wiley, New York (1990).
- [3] A.J. Kinloch, "The science of adhesion. Part 1 Surface and interfacial aspects"  
*Journal of Materials Science*, **15**, 2141–2166 (1980).
- [4] G. Fourche, "An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part I : Fundamentals"  
*Polymer Engineering and Science*, **35**, 957–967 (1995).
- [5] M.E.R. Shanahan, " L'adhésion et son importance dans le domaine des matériaux composites"  
*GFP* **7**, IV, (1989).
- [6] K.L. Loewenstein, "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres"  
*Elsevier, Amsterdam* (1993).
- [7] E.P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents"  
*Plenum Press, New York* (1982).
- [8] S.J. Bonfield, M.H. Berger, A.R. Bunsell, J.F. Watts, S.J. Greaves, F. Grosjean, E. Rosenberg and J.M. Bain, "Influence of the Fibre/Matrix Interface on the Behaviour of Thermoplastic Composites : The Fibre/Size Interphase".  
161–173
- [9] J.L. Thomason, "A note on the investigation of the composite interphase by means of thermal analysis"  
*Composites Science and Technology*, **44**, 87–90 (1992).
- [10] C.A. Drumm and J.C. Ulicny, "Analysis of Coatings on Glass Fiber Reinforcements"  
*Polymer Composites*, **10**, 1, 44–51 (1989).
- [11] E.K. Drown, H. Al Moussawi and L.T. Drzal, "Glass fiber 'sizings' and their role in fiber–matrix adhesion"  
*Silanes and Other Coupling Agents*, 513–529 Ed K.L. Mittal (1992).
- [12] V. Lacrampe, "Influence du type d'ensimage sur la nature des zones interfaciales dans les matériaux composites polyepoxy/fibres de verre"  
Thèse – INSA Lyon – 1992.
- [13] P.W. Erickson and E.P. Plueddemann, "Historical Background of the Interface – Studies and Theories in Composite Materials"  
*Broutman and Knock, Academic Press, New York* (1974).
- [14] P. Walker, "Organosilanes as adhesion promoters"  
*Journal of Adhesion Science and Technology*, **5**, 4, 279–305 (1991).

- [15] P.G. Pape and E.P. Plueddemann, "Methods for improving the performance of silane coupling agents"  
*Silanes and Other Coupling Agents*, 105–116 Ed K.L. Mittal (1992).
- [16] J. Pouyet, "Matériaux Composites à base de Polymères"  
*GFP* 7, VII, (1989).
- [17] Y. Eckstein, "Role of silanes in adhesion. Part II. Dynamic mechanical properties of silane-treated glass/fibre/polyestercomposites"  
*Journal of Adhesion Science and Technology*, 3, 5, 337–355 (1989).
- [18] J.F. Gérard, N. Amdouni, H. Sautereau, "Influence de la présence d'une interphase élastomère sur les propriétés mécaniques de matériaux composites unidirectionnels fibres de verre/matrice polyépoxyde"  
*Textile Composites in Building Construction*, 3, 91–98 (1990).
- [19] H. Ishida and J.L. Koenig, "A Fourier-Transform Infrared Spectroscopic Study of the Hydrolytic Stability of Silane Coupling Agents on E-Glass Fibers"  
*Journal of Polymer Science : Polymer Physics*, 18, 1931–1943 (1980).
- [20] S.P. Wesson, J.S. Jen and G.M. Nishioka, "Acid-base characteristics of silane-treated E glass fiber surfaces"  
*Journal of Adhesion Science and Technology*, 6, 1, 151–169 (1992).
- [21] K.L. Mittal, "Silanes and other coupling agents"  
*VSP, Utrecht* (1992).
- [22] E.P. Plueddemann, "Reminiscing on silane coupling agents"  
*Silanes and Other Coupling Agents*, 3–19 Ed K.L. Mittal (1992).
- [23] A. Guillet, "Hydrolysis and condensation of organofunctional silanes"  
*Moffis 1991*, Le Mans.
- [24] S. Savard, L.P. Blanchard, J. Léonard and R.E. Prud'homme, "Hydrolysis and Condensation of Silanes in Aqueous Solutions"  
*Polymer Composites*, 5, 4, 243–249 (1984).
- [25] F.D. Osterholtz and E.R. Pohl, "Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes : a review"  
*Silanes and Other Coupling Agents*, 119–141 Ed K.L. Mittal (1992).
- [26] H. Ishida and J.L. Koenig, "Fourier Transform Spectroscopic Study of the Structure of Silane Coupling Agent on E-Glass Fiber"  
*Journal of Colloid and Interface Science*, 64, 3, 565–576 (1978).
- [27] H. Ishida and J.L. Koenig, "Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of the Silane Coupling Agent/Porous Silica Interface"  
*Journal of Colloid and Interface Science*, 64, 3, 555–564 (1978).
- [28] B. Chabert, J. Chauchard, M. Escoubès, P. Jeanne et T.M. Lam, "Fixation sur fibres de verre d'un agent de pontage aminosilane. Structure de la couche déposée"  
*Bulletin de la Société Chimique de France*, 1, 11–16 (1986).



- [29] D. Wang, F.R. Jones and P. Denison, "Surface analytical study of the interaction between  $\gamma$ -amino propyl triethoxysilane and E-glass surface"  
*Journal of Materials Science*, **27**, 36–48 (1992).
- [30] D. Wang, F.R. Jones and P. Denison, "TOF SIMS and XPS study of the interaction of hydrolysed  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane with E-glass surfaces"  
*Silanes and Other Coupling Agents*, 345–364 Ed K.L. Mittal (1992).
- [31] A.T. DiBenedetto and D.A. Scola, "Characterization of S-Glass/Polymer Interfaces Using Ion Scattering Spectroscopy and Scattered Ion Mass Spectroscopy"  
*Journal of Colloid and Interface Science*, **64**, 3 (1978).
- [32] C.G. Pantano, L.A. Carman and S. Warner, "Glass fiber surface effects in silane coupling"  
*Silanes and Other Coupling Agents*, 229–240 Ed K.L. Mittal (1992).
- [33] T.E. Gentle, R.G. Schmidt, B.M. Naasz, A.J. Gellman and T.M. Gentle, "Organofunctional silanes as adhesion promoters : Direct characterization of the polymer/silane interphase"  
*Journal of Adhesion Science and Technology*, **6**, 2, 307–316 (1992).
- [34] H. Ishida and J.L. Koenig, "An Investigation of the Coupling Agent/Matrix Interface of Fiberglass Reinforced Plastics by Fourier Transform Infrared Spectroscopy"  
*Journal of Polymer Science : Polymer Physics*, **17**, 615–626 (1979).
- [35] N. Ikuta, Y. Suzuki, Z. Maekawa and H. Hamada, " Investigation of the interphase of a silane-finished glass fibre/vinylester resin using a microscopic FTIR spectrometer"  
*Polymer*, **34**, 11, 2445–2446 (1993).
- [36] H.L. Price and J. Ku, "Effect of Silane Coupling Agents on a Phenolic Cure Reaction"  
*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 185–188 (1985).
- [37] G. Tesoro and Y. Wu, "Silane coupling agents : the role of the organofunctional group"  
*Silanes and Other Coupling Agents*, 215–228 Ed K.L. Mittal (1992).
- [38] D.W. Dwight, F.M. Fowkes, D.A. Cole, M.J. Kulp, P.J. Sabat, L. Salvati Jr and T.C. Huang, "Acid-base interfaces in fiber-reinforced polymer composites"  
*Journal of Adhesion Science and Technology*, **4**, 8, 619–632 (1990).
- [39] A.T. Di Benedetto, "Measurement of the thermomechanical stability of interphases by the embedded single fiber test"  
*Composite Science and Technology*, **42**, 103–123 (1991).
- [40] P.S. Chua, S.R. Dai and M.R. Piggott, "Mechanical properties of the glass fibre – polyester interphase. Part I Effects due to silanes"  
*Journal of Materials Science*, **27**, 913–918 (1992).

- [41] F.H. Maurer and M. Welander, "Positron annihilation in polyethylene and azidosilane-modified glass/polyethylene composites"  
*Silanes and Other Coupling Agents*, 365–377 Ed K.L. Mittal (1992).
- [42] G. Nemoz, B. Chabert, J. Chauchard et J. Cinquin, "Mise au point d'un test en cisaillement dynamique pour caractériser la zone interfaciale dans un composite unidirectionnel"  
*C. R. Acad. Sc. Paris*, **303**, 20, 1787–1790 (1986).
- [43] J. Chauchard, B. Chabert, P. Jeanne et G. Nemoz, "Interface solide–solide – Mise en évidence par études viscoélastiques du rôle des agents interfaciaux dans un composite verre–epoxyde"  
*Journal de chimie physique*, **84**, 2, 239–242 (1987).
- [44] S.S. Sheiko, M. Möller, H.J. Cantow and S.N. Magonov, "Scanning force microscopy of nanofibrillar structure of drawn polyethylene tapes"  
*Polymer Bulletin*, **31**, 693–698 (1993).
- [45] S.F. Li, A.J. McGhie and S.L. Tang, "Internal structure of Kevlar® fibres by atomic force microscopy".  
*Polymer*, **34**, 21, 4573–4575 (1993).
- [46] S.N. Magonov, A. Ya. Gorenberg and H.J. Cantow, "Atomic force microscopy on polymers and polymer related compounds - 5. Carbon fibers"  
*Polymer Bulletin*, **28**, 577–584 (1992).
- [47] C. Germain, "Caractérisation superficielle d'encres et de polymères dans le but de prévoir leur adhérence"  
*Thèse – Université de Lyon I – (1994).*
- [48] M. Laguës, "Les méthodes d'étude des surfaces"  
*L'actualité chimique*, **1**, 17-35 (1990).
- [49] J. Briant, "Phénomènes d'interface–agent de surface"  
*Editions Technip, Paris (1989).*
- [50] L. Lavielle, "Interface solide–liquide aspects nouveaux"  
*Phénomènes d'interface agents de surface*, Ed Technip, 119–151 (1989).
- [51] J.F. Joanny et P.G. de Gennes, "  
*Compte Rendue de l'Académie des Sciences Paris II*, **299**, 279– (1984).
- [52] F. Brochard, "Spreading of liquid drops on thin cylinders: The "manchon/droplet" transition"  
*Journal of Chemie and Physics*, **84**, 8, 4664–4672 (1986).
- [53] R.J. Good, "Contact angle, wetting, and adhesion : a critical review"  
*Journal of Adhesion Science and Technology*, **6**, 12, 1269–1302 (1992).
- [54] R.N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water"  
*Industrial and Engineering Chemistry*, **28**, 8, 988–994.
- [55] A. Carré, J. Schultz, "Polymer–aluminium adhesion. I. The surface energy of aluminium in relation to its surface treatment."

- Journal of Adhesion*, **15**, 2, 151-161 (1983).
- [56] R.E. Johnson Jr and R.H. Dettre, "Contact Angle Hysteresis. I. Study of an idealized Rough Surface Contact Angle, Wettability and Adhesion"  
*Adv. Chem. Ser.*, Ed. Am. Chem. Soc., **43**, 136-144 (1964).
- [57] R.J. Good, "A Thermodynamic Derivation of Wenzel's Modification of Young's Equation for Contact Angles : Together with a Theory of Hysteresis"  
*J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5041-5042 (1952).
- [58] J.D. Eick, R.J. Good and A.W. Neumann, "Thermodynamics of contact angles. II. Rough solid surfaces"  
*Journal of Colloid and Interface Science*, **53**, 2, 235-248 (1975).
- [59] A.B.D. Cassie, "Contact Angles"  
*Dis. Faraday Soc.*, **3**, 11-16 (1948).
- [60] R.E. Johnson Jr and R.H. Dettre, "Contact Angle Hysteresis. III. Study of an idealized heterogeneous surface"  
*The Journal of Physical Chemistry*, **68**, 7, 1744-1750 (1964).
- [61] R.E. Johnson Jr and R.H. Dettre, "Contact Angle Hysteresis. IV. Contact angle measurements on heterogeneous surfaces"  
*The Journal of Physical Chemistry*, **69**, 5, 1507-1515 (1965).
- [62] A.W. Neumann and R.J. Good, "Thermodynamics of contact angles. I. Heterogeneous Solid Surfaces"  
*Journal of Colloid and Interface Science*, **38**, 2, 341-358 (1972).
- [63] J.F. Joanny and P.G. de Gennes, "A model for contact angle hysteresis"  
*J. Chem. Phys.*, **81**, 552-562 (1984).
- [64] M. Shanahan, A. Carré, S. Moll et J. Schultz, "Une nouvelle interprétation de l'hystérèse de mouillage des polymères"  
*J. Chimie Phys.*, **83**, 351-354 (1986).
- [65] H. Yasuda, A.K. Sharma and T. Yasuda, "Effect of orientation and mobility of polymer molecules at surfaces on contact angle and its hysteresis"  
*Journal of Polymer Science : Polymer Physics*, **19**, 1285-1291 (1981).
- [66] F.J. Holly and M.F. Refojo, "Wettability of Hydrogel. I- Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate)"  
*J. Biomed. Mater. Res.*, **9**, 315-326 (1975).
- [67] S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion"  
*Edition Dekker* (1982).
- [68] N. Behary, "Mouillage d'un monofilament posé à la surface d'un liquide"  
*DEA - Université de Lille I -* (1995).
- [69] Y.K. Kamath, C.J. Dansizer, S. Hornby, H.O. Weigmann, "Surface wettability scanning of long filaments by a liquid menbran method"  
*Text. Res. J.*, **57**, 4, 205-213 (1987).

- [70] A.D. Mahale and S.P. Wesson, "A computer model for wetting hysteresis. 1. A virtual wetting balance"  
*Colloids and Surfaces A*, **89**, 117-131 (1994).
- [71] S.P. Wesson, Y.K. Kamath and A.D. Mahale, "A computer for wetting hysteresis. 2. A virtual wettability scanning balance"  
*Colloids and Surfaces A*, **89**, 133-143 (1994).
- [72] B.B. Sauer, "Direct measurement of molten poly(ethylene terephthalate) contact angles on single aminopropylsilane coated glass fibers"  
*J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 9, 955-968 (1992).
- [73] A. Walliser, "Caractérisation des interfaces liquide fibre élémentaire par mouillage"  
*Thèse*– Université de Mulhouse– (1992).
- [74] X. Flambart, "Evaluation de l'angle de contact d'une goutte sur une fibre"  
*DEA* - Université de Lille I - (1993).
- [75] B.J. Carroll, " The accurate measurement of contact angle, phase contact areas, drop volume, and Laplace Excess Pressure in Drop on fiber systems"  
*J. Colloid Interface Science*, **57**, 3, 488-495 (1976).
- [76] J.I. Yamaki and Y. Katayama, "New Method of Determining Contact Angle between Monofilament and Liquid"  
*Journal of Applied Polymer Science*, **9**, 2897-2909 (1975).
- [77] Cyril Chaigneau et Caroline Derdinger, "Mouillage de monofilament par la technique de la goutte posée"  
*Mémoires* - ENSAIT - Roubaix (1994).
- [78] F. Le Seguillon, "Optimisation de la procédure de mesure de l'angle de contact d'une goutte sur un monofilament"  
*DEA* - Université de Lille I - (1995).
- [79] D. Quère, "Fibres capillaires mouillés"  
*Thèse* - Université Paris IV - (1989).
- [80] A. Knop, "Phenolic Resins"  
*Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo* (1985).
- [81] R.T. Jones, "The condensation of trimethylolphenol"  
*Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry*, **21**, 1801-1817 (1983).
- [82] G.E. Maciel, I.S. Chuang and L. Gollob, "Solid-State <sup>13</sup>C NMR Study of Resol-Type Phenol-Formaldehyde Resins"  
*Macromolecules*, **17**, 1081-1087 (1984).
- [83] W. Werner and O. Barber, "Charakterisierung von Novolaken und Resolen durch HPLC",  
*Chromatographia*, **15**, 2, 101-106 (1982).

- [84] B. Méchin, D. Hanton, J. Le Goff et J.P. Tanneur, "Caractérisation de résines phénol-formaldéhyde de type résol par HPLC et résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone-13"  
*Eur. Polym. J.*, **20**, 4, 333-341 (1984).
- [85] B. Méchin, D. Hanton, J. Le Goff et J.P. Tanneur, "Identification par HPLC et résonance magnétique nucléaire des composés polynucléaires phénoliques constituants essentiels de résines phénol-formaldéhyde de type résol"  
*Eur. Polym. J.*, **22**, 2, 115-124 (1986).
- [86] S. Podzimek and L. Hroch, "The use of liquid chromatography for the characterization of Novolak resins",  
*Journal of Applied Polymer Science*, **47**, 2005-2012 (1993).
- [87] D.C. Blackley "Latices"  
*Encyclopedia of polymer science and engineering*, **8**, 647-677
- [88] G. Binnig, C.F. Quate and Ch. Gerber, "  
*Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930- (1986).
- [89] L. Porte, "La microscopie à force atomique"  
*Spectra 2000*, **155** 30-38 (1991).
- [90] H. Pascal, "Modification des surfaces par frottement. Apport des techniques de microscopie à force atomique et à balayage électronique."  
*Thèse – Ecole Centrale de Lyon* (1994).
- [91] N. Behary et T. Novais de Oliveira, "Influence de l'ensimage sur la mouillabilité des fibres de verre"  
*Mémoires - ENSAIT - Roubaix* (1994).
- [92] H. Ishida, C. Chiang, J.L. Koenig, "The structure of aminofunctional silane coupling agents :  $\gamma$  aminopropyltriethoxy silane and its analogues"  
*Polymer*, **23**, 251-257 (1982).
- [93] J.M. Di Méglio, "Physique des surfaces et des interfaces : mise en évidence d'un film mouillant sur des fibres textiles."  
*C. R. Acad. Sc. Paris*, **303**, 6, 437-439 (1986).
- [94] C. Vergelati, A. Perwuelz, L. Vovelle, M.A. Romero and Y. Holl, "Poly(ethylene terephthalate) surface dynamics in air and water studied by tensiometry and molecular modelling"  
*Polymer*, **35**, 2, 262-269 (1994).



### Nom des fibres de trame étudiées.

N° fibre	Code	Signification
1	fibre nue	fibre ensimée à l'eau
2	A1100c	fibre avec agent couplant A1100 et acide citrique
3	A187c	fibre avec agent couplant A187 et acide citrique
4	A1128a	fibre avec agent couplant A1128 et acide acétique
5	A1120a	fibre avec agent couplant A1120 et acide acétique
6	A1120'a	fibre avec 50% en plus d'agent couplant A1120 par rapport à la fibre A1120a
7	A1120s	fibre avec agent couplant A1120 et acide acétylsalicylique
8	EA1100	fibre avec ensimage complet contenant de l'A1100
9	EA187	fibre avec ensimage complet contenant de l'A187
10	EA1128	fibre avec ensimage complet contenant de l'A1128
11	EA1120	fibre avec ensimage complet contenant de l'A1120

### Nom des fibres de chaîne étudiées.

Liant	Code	Taux pondéral d'ensimage en %
Amiden	A	1,0
	B	1,0
	C	0,5
	D	1,0
Epoxy	E1	1,0
	E4	1,0
	F	1,0