



USTL

Université des Sciences et Technologies de Lille

Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide

N° d'ordre: 1697

gen 1996 1136

50376
1996
490

THESE

présentée à

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

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité "Sciences des matériaux"

par

Corinne DELFOLIE



**PHÉNOMÈNES D'INTERFACE ET RÉPONSE MÉCANIQUE
DANS DES COMPOSITES POLYESTER / VERRE**

Soutenu le 2 février 1996 devant la commission d'examen

B. ESCAIG	Professeur U.S.T.Lille	Président
J.F. GERARD	Chargé de Recherche INSA Lyon	Rapporteur
M. NARDIN	Directeur de Recherche ICSI Mulhouse	Rapporteur
J.M.LEFEBVRE	Directeur de Recherche C.N.R.S. U.S.T.Lille	Examineur
C.DEPECKER	Chargé de Recherche C.N.R.S. U.S.T.Lille	Examineur
J.P.LECOINTE	Ingénieur de Recherche Cray Valley	Examineur
D. MULLER	Ingénieur de Recherche Vetrotex International	Examineur



Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'État Solide de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Il s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec Cray Valley et Vetrotex International.

Je remercie tous les membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail, et en particulier Messieurs J.F.Gérard et M.Nardin qui ont bien voulu en être rapporteurs.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à J.M.Lefebvre, qui a accepté la lourde charge de Directeur de Thèse. Merci Jean Marc pour ton soutien et ton aide inestimable dans de nombreuses occasions, et encore mille regrets pour ce malheureux incident qui t'a coûté ta cloison nasale...

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux personnes qui ont suivi de près ce travail: C.Depecker pour son implication dans l'étude en spectroscopie infrarouge, D.Muller, J.C.Jannel et C.Wrotecki pour leurs précieux conseils, J.P.Lecoinge pour la coordination du projet.

Je ne peux quitter ce laboratoire sans une pensée particulière pour R.Séguela. Beep-Beep regrette déjà les "facticeous birds for trapping Corinna Delfolia H..." et les autres pièges chocolatés. Merci Roland.

Je remercie également à B.Hue, J.F.Dhénin et C.Vanmensart pour m'avoir apporté leurs compétences techniques.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien, à ma famille, à mes amis et aux thésards de ce laboratoire et du laboratoire voisin.

PHENOMENES D'INTERFACE ET REPOSE MECANIQUE DANS DES COMPOSITES POLYESTER / VERRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I: PRESENTATION DES CONSTITUANTS ET ELABORATION DES COMPOSITES

I.	LA FIBRE DE VERRE	
I.1.	Généralités	5
I.2.	Ensimages utilisés dans cette étude	7
II.	RESINE POLYESTER FORMULEE POUR LA COMPENSATION DU RETRAIT	
II.1.	Les polyesters insaturés	8
II.1.1.	<i>Généralités</i>	8
II.1.2.	<i>La gélification et les réseaux polyesters</i>	8
II.1.3.	<i>Facteurs affectant la gélification</i>	10
II.2.	La compensation du retrait	12
II.3.	Systèmes étudiés	15
II.3.1.	<i>Le polyester</i>	15
II.3.2.	<i>Les additifs Low Profile</i>	15
III.	PROTOCOLE DE FABRICATION DES COMPOSITES	16
III.1.	Composites monofilamentaires	18
III.2.	Composites unidirectionnels	19

CHAPITRE II: APPROCHE MICROMECHANIQUE

I.	ANALYSE THEORIQUE DU TEST D'ARRACHEMENT	
I.1.	Bibliographie	29
I.1.1.	<i>Approche mécanique</i>	30
I.1.2.	<i>Approche énergétique</i>	37
I.1.3.	<i>La friction</i>	40
I.2.	Choix d'un modèle	42
II.	PARTIE EXPERIMENTALE	
II.1.	Dispositif	45
II.1.1.	<i>Préparation des échantillons</i>	45
II.1.2.	<i>L'arrachement</i>	46
II.2.	Résultats	47
II.121.	<i>Systèmes à base PVAc</i>	47
II.122.	<i>Systèmes à base PMMA(OH)</i>	49

III.	EVALUATION DES PARAMETRES DE L'INTERFACE	
III.1.	Modèle de Greszczuk	52
III.2.	Modèle de Gao-Mai-Coterell	55
IV.	DISCUSSION	
IV.1.	Stabilité de la décohésion	60
IV.2.	Nouvelle évaluation des paramètres	61
IV.3.	Hétérogénéité de microstructure de la matrice	62
IV.3.1.	<i>Mise en évidence de l'hétérogénéité</i>	62
IV.3.12	<i>Morphologie à proximité de la peau</i>	63
IV.3.3.	<i>Conclusions</i>	65

CHAPITRE III: ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES DE L'INTERFACE

I.	MOUILLABILITE	
I.1.	Généralités	71
I.2.	Mesure de l'angle de contact	73
II.2.1.	<i>Méthode de Katayama et Yamaki</i>	74
II.2.2.	<i>Méthode de Carroll</i>	75
II.2.2.	<i>Méthode de Wagner</i>	77
I.3.	Résultats et discussion	77
II.3.1.	<i>Procédure expérimentale</i>	77
II.2.2.	<i>Résultats et discussion</i>	78
a.	Fibres ensimées non "lavées"	80
b.	Fibres ensimées "lavées"	82
c.	Comparaison fibres ensimées et fibres "lavées"	84
d.	Conclusions	86
II.	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER	
II.1.	Partie expérimentale	87
II.121.	<i>Analyse des ensimages</i>	87
a.	Etude sur systèmes plans	88
b.	Etude sur monofilaments	91
II.122.	<i>Analyse après rupture d'interface</i>	94
a.	Etude sur monofilaments	94
b.	Etude sur systèmes plans	98
II.3.	Conclusions	101

CHAPITRE IV: APPROCHE MACROMECHANIQUE

I.	ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE	
I.1.	La matrice	109
I.1.1.	<i>Réseau polyester avec le PVAc</i>	110
I.1.2.	<i>Réseau polyester formulé avec le PMMA(OH)</i>	110
I.2.	Les composites	7
I.2.1.	<i>Systèmes renforcés à base PVAc</i>	110
I.2.2.	<i>Systèmes renforcés à base PMMA(OH)</i>	110

II.	ESSAIS MECANQUES STATIQUES	
II.1.	Contrainte de cisaillement interlaminaire	124
II.2.	Taux de libération d'énergie potentielle	126
II.2.1.	<i>Généralités sur le test ENF</i>	126
II.2.2.	<i>Approche expérimentale</i>	130
II.2.3.	<i>Résultats et discussion</i>	132
II.2.4.	<i>Conclusions</i>	136

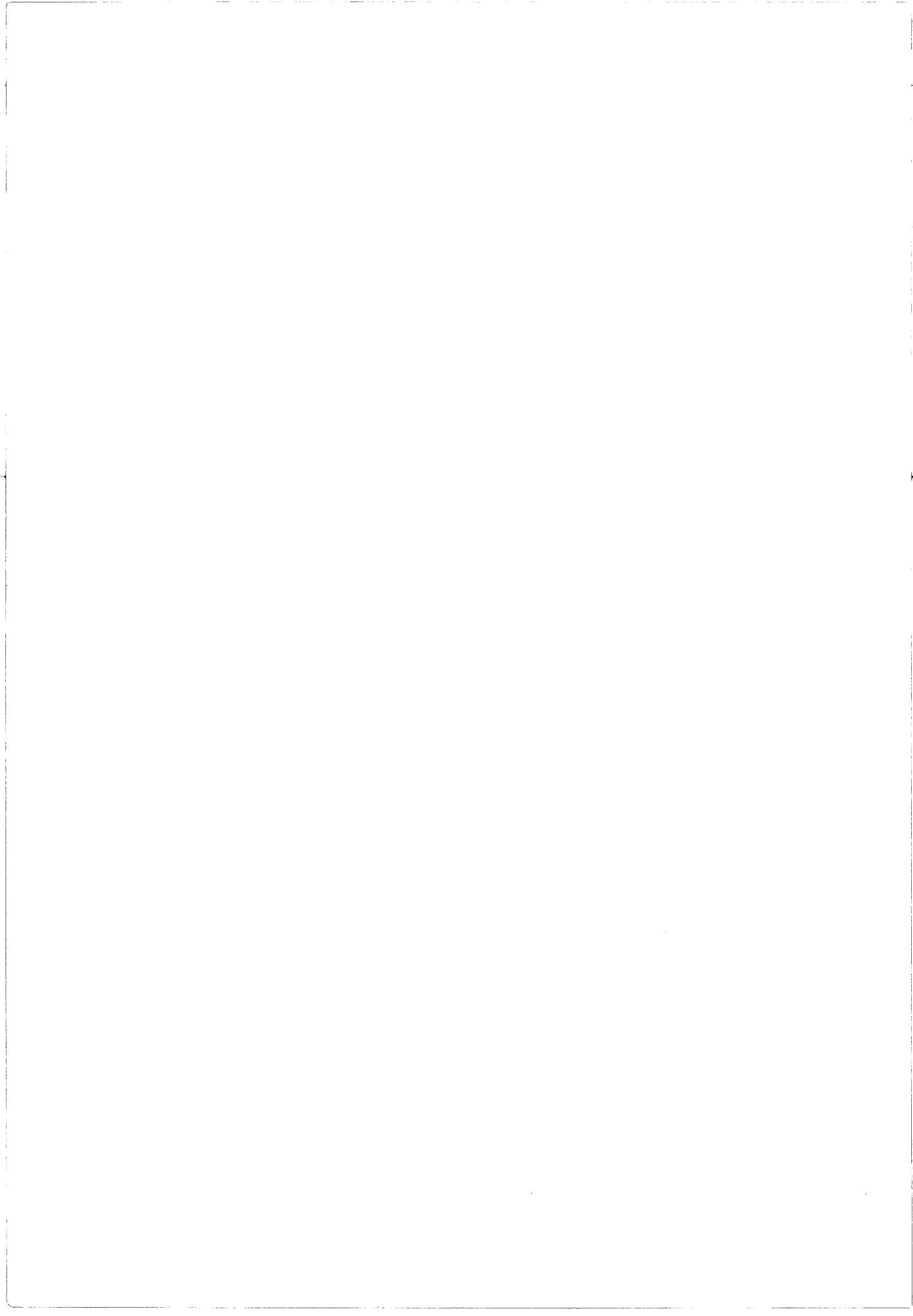
CHAPITRE V: DISCUSSION

I.	SYSTEMES A BASE PVAc	
I.1.	Synthèse des résultats obtenus	141
I.2.	Formation de l'interphase	142
I.2.1.	<i>Structure de l'ensimage</i>	142
I.2.2.	<i>Formation de l'interface</i>	144
II.	SYSTEMES A BASE PMMA(OH)	
II.1.	Synthèse des résultats obtenus	146
II.2.	Formation de l'interphase	147
II.2.1.	<i>Structure de l'ensimage</i>	147
II.2.2.	<i>Formation de l'interface</i>	150
III.	CONCLUSIONS	151

	CONCLUSION	155
--	-------------------	-----

ANNEXES

Annexe 1:	Le modèle de Gao-Mai-Cotterell	157
Annexe 2:	Evaluation qualitative de la sensibilité des paramètres du modèle de Gao et al.	159
Annexe 3:	Techniques IRTF et spectres des produits de base	165



INTRODUCTION

Les caractéristiques intrinsèques de la matrice et la nature des renforts déterminent pour une large part les propriétés mécaniques des matériaux composites qu'ils constituent. Cependant le comportement de ces derniers ne peut être prédit sur la base d'une simple association des propriétés des divers composants. Un troisième élément essentiel intervient: l'interface.

Son rôle est primordial puisqu'il assure le transfert de charge entre matrice et fibre. L'interface est de plus, le siège de comportements singuliers du matériau:

- ◊ sur le plan mécanique, par des effets de concentration de contraintes lors de sollicitations externes et par l'existence de contraintes internes dues au retrait de polymérisation de la matrice ou aux dilatations différentielles lors de cycles thermiques.
- ◊ sur le plan microstructural, par la mise en jeu d'interactions intermoléculaires différentes de celles existant dans la matrice pure, et par une modification de la thermodynamique locale du système au cours de la réticulation de matrices thermodurcissables au contact de fibres ensimées.

Cette dernière observation conduit à la notion d'interphase, où l'on substitue à l'interface, discontinuité d'épaisseur nulle, une zone de liaison tridimensionnelle de structure et de propriétés différentes à la fois de la matrice et du renfort.

Dans l'étude du comportement mécanique des matériaux composites, il s'avère donc nécessaire d'appréhender les mécanismes physico-chimiques à l'oeuvre dans la création de l'interphase et d'évaluer le rôle de la microstructure résultante sur l'adhésion fibre / matrice.

Adhésion fibre / matrice

L'adhésion fibre / matrice est la résultante de divers phénomènes. Ainsi, il n'existe pas un modèle théorique unique pour l'adhésion, mais un ensemble de théories complémentaires (1,2). On distingue l'adhésion mécanique et l'adhésion spécifique.

Dans le premier cas, l'adhésion résulte de l'ancrage de la matrice dans les pores et les aspérités du renfort. Cependant, ce modèle ne suffit pas à expliquer à lui seul les phénomènes d'adhésion.

Parmi les modèles spécifiques, on peut citer l'adhésion chimique, l'adhésion thermodynamique et l'adhésion par interdiffusion.

L'adhésion chimique par formation de liaisons covalentes est invoquée dans le mécanisme de pontage par les organosilanes entre matrice organique et fibre de verre. En fait, le rôle de cet agent de couplage dans l'adhésion se manifeste également par l'amélioration de la mouillabilité de la surface du renfort, ainsi que dans la formation éventuelle d'une interphase.

Evaluation mécanique de l'adhésion

La caractérisation mécanique de l'interface peut être effectuée par des tests "micromécaniques" ou "macromécaniques".

Dans le premier cas, l'évaluation est réalisée à partir de composites modèles "monofilamentaires". Les tests micromécaniques permettent d'accéder directement à la résistance en cisaillement de l'interface.

La seconde approche est la caractérisation de "macrocomposites". Les tests sur composites unidirectionnels (UD) sont communément employés, et bénéficient d'une démarche de normalisation. Cette fois, l'accès aux paramètres interfaciaux n'est plus direct. En effet, bien que les propriétés du composite soient dépendantes de celles de l'interface, elles sont également affectées par la distribution et la fraction volumique des fibres. De plus, la complexité de la distribution des contraintes dans ces matériaux ne garantit pas un mode de sollicitation unique et simple de l'interface. Cependant, ce type d'échantillon présente l'avantage d'être plus proche des conditions de réalisation du composite industriel par comparaison au composite monofilamentaire.

Le principal attrait des tests micromécaniques est l'accès direct à des paramètres interfaciaux. Cependant, ces derniers sont très dépendants des conditions expérimentales (pour le même système fibre / matrice, la dispersion sur la valeur de la contrainte seuil en cisaillement de l'interface est très importante pour des tests effectués dans plusieurs laboratoires (3)). Les valeurs obtenues ne sont donc pas à considérer dans l'absolu.

Toutefois, la discrimination entre différents niveaux d'adhésion est possible par le biais de ces tests (3), et certaines corrélations entre ce type d'essai et des tests sur composites UD ont été établies (4,5). De plus, ces essais fournissent des renseignements fondamentaux concernant le mode de rupture d'interface et permettent de comprendre les mécanismes intervenant dans les macrocomposites (6).

Ces deux types d'expérience doivent donc être vues comme complémentaires dans l'étude des matériaux composites, même si les grandeurs caractéristiques des systèmes testés ne peuvent être comparées directement.

Le problème de maîtrise de l'interface est pris en compte dans l'élaboration de composites à grande diffusion tels que les systèmes à matrice polyester insaturé renforcés par des fibres de verre. Dans ces matériaux, l'important retrait volumique (de l'ordre de 8%) lors de la formation du réseau polyester est susceptible d'induire de nombreux défauts d'aspect (craquelures, retassures...). L'incorporation d'additifs thermoplastiques permet de réduire (additifs Low Shrink), voire d'annuler (additif Low Profile) ce retrait de polymérisation.

L'objectif du présent travail consiste en l'évaluation de la réponse mécanique de composites à matrice polyester insaturé, incorporant comme additif Low Profile soit le poly(acétate de vinyle) (PVAc), soit un poly(méthacrylate de méthyle) modifié (PMMA(OH)). Les fibres utilisées dans l'élaboration de ces composites présentent différentes compositions d'ensimage compatibles avec chaque matrice formulée.

Dans le chapitre I, sont présentés les constituants des composites: la résine polyester et les additifs compensateurs de retrait, les fibres de verre et les différents ensimages. Les protocoles de fabrication des composites monofilamentaires et unidirectionnels (UD) sont exposés et complétés par certains éléments de caractérisation structurale des échantillons obtenus.

Le chapitre II concerne le test d'arrachement d'un monofilament. L'analyse théorique montre l'importance du choix du critère de rupture de l'interface. Deux modèles sont choisis (l'un utilisant un critère de rupture mécanique, l'autre un critère énergétique), et sont ensuite confrontés aux résultats expérimentaux.

Dans le chapitre III, nous nous intéressons aux aspects physico-chimiques de l'interface. Des mesures de mouillabilité sont effectuées afin de déterminer l'influence des différentes composantes du mélange et de la solubilité de l'ensimage. Une étude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en réflexion est entreprise sur monofilament et sur des systèmes modèles plans. La comparaison des surfaces ensimées et de surfaces de rupture fournit des indications sur l'évolution de l'interface.

Le chapitre IV examine le comportement mécanique des composites UD. La réponse viscoélastique dynamique et la résistance à la rupture sont considérées successivement.

La confrontation des données micromécaniques, macromécaniques sur composites, et des informations physico-chimiques conduit à la discussion générale du chapitre V.

Une conclusion quant aux rôles respectifs de l'ensimage et des formulations de matrice est proposée.

- (1) J.Schultz, "Les principaux modèles théoriques de l'adhésion" Journées " Surfaces-Matériaux-Technologie" Université Claude Bernard Lyon I (1988), Adhérence, *Société Française du Vide*
- (2) Fundamentals of Adhesion, Ed L.H.Lee, Plenum Press, New York (1991)
- (3) M.J.Pitkethly, J.P.favre, U.Gaur, J.Jakubowski, S.F.Mudrich, D.L.Caldwell, L.T.Drzal, M.Nardin, H.D.Wagner, L.Di Landro, A.Hampe, J.P.Armistead, M.Desaegeer, I.Verpoest "A round-robin programme on interfacial test method", *Composites Sci. Technol.* **48**, (1993) 205-214
- (4) P.J.Herrera-Franco, L.T.Drzal "Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites" *Composites*, **23** (1992) 2-27
- (5) F. Hoecker, J.Karger-Kocsis "Effects of the interface on the mechanical response of CF:EP microcomposites and macrocomposites" *Composites*, **25** (1994) 729-38
- (6) L.T.Drzal, M.Madhukar "Fibre-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties.", *J. Mat.Sci.*, **28** (1993) 569-610

CHAPITRE I:

*Présentation des Constituants et
Elaboration des Composites*



I. LA FIBRE DE VERRE	
I.1. Généralités	5
I.2. Ensimages utilisés dans cette étude	7
II. RESINE POLYESTER FORMULEE POUR LA COMPENSATION DU RETRAIT	
II.1. Les polyesters insaturés	8
II.1.1. Généralités	8
II.1.2. La gélification et les réseaux polyesters	8
II.1.3. Facteurs affectant la gélification	10
II.2. La compensation du retrait	12
II.3. Systèmes étudiés	15
II.3.1. Le polyester	15
II.3.2. Les additifs Low Profile	15
III. PROTOCOLE DE FABRICATION DES COMPOSITES	16
III.1. Composites monofilamentaires	18
III.2. Composites unidirectionnels	19
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	23

Les constituants des composites sont décrits dans ce chapitre, la fibre de verre et les ensimages, les réseaux polyesters et les additifs anti-retrait.

Les protocoles de fabrication des composites monofilamentaires et UD sont définis, et les échantillons obtenus sont brièvement caractérisés au niveau structural.

I. LA FIBRE DE VERRE

I.1 Généralités

La fibre de verre E est largement utilisée en tant que renfort dans les composites (notamment dans les formulations SMC et BMC). Les principales caractéristiques du verre E sont listées dans le tableau 1.

Masse volumique	2,6 g/cm ³
Contrainte de rupture (filament vierge)	3,4 GPa
Module d'élasticité	73 GPa
Reprise d'humidité	< 0,1%
Coefficient de Poisson	0,22

Tableau 1: caractéristiques du verre E

La fibre de verre est traitée (dépôt de l'ensimage) juste à la sortie de la filière. Un séchage suit cette opération.

Le rôle de l'ensimage est multiple. Sa fonction consiste évidemment à promouvoir l'adhésion avec la matrice, mais aussi à faciliter les opérations de coupe ou de tissage et à protéger la fibre lors des étapes de mise en oeuvre. Aussi, les formulations d'ensimage sont elles très complexes et mettent en jeu plusieurs constituants:

- ☞ Les agents de couplage sont le plus souvent des organosilanes. Il est généralement admis que leur rôle est d'améliorer l'adhésion avec la matrice, mais ils préviennent également l'adsorption de l'eau (1,2). Leur proportion dans l'ensimage est de quelques %.
- ☞ Les agents filmogènes collants assurent l'intégrité et la rigidité du fil. Ce sont des polymères ou copolymères (Ex: PVAc, époxy...). L'agent filmogène est le constituant majoritaire de l'ensimage.
- ☞ Les lubrifiants sont des tensioactifs cationiques ou non ioniques. Ils favorisent la répartition de l'ensimage sur la fibre et ont un rôle de protection contre l'abrasion.
- ☞ Les antistatiques empêchent la création de charges par frottement.

L'ensimage est mis en émulsion dans de l'eau permutée, afin de n'en déposer qu'une faible quantité sur la fibre (mesurée par la perte au feu et de l'ordre du %). Ainsi, la formulation d'ensimage comprend aussi des stabilisants pour l'émulsion.

Rôle des organosilanes

La structure des organosilanes est $R-Si-X_3$, où R est un groupement organique susceptible de réagir avec la matrice, et X est un groupement hydrolysable, généralement de type alkoxy.

Le mécanisme d'accrochage se déroule en plusieurs étapes (1-6). L'hydrolyse des silanes en silanols est la première (figure 1).

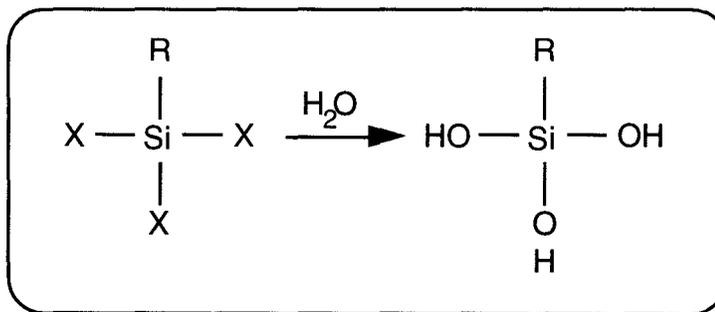


Figure 1: hydrolyse

Au cours de l'hydrolyse, la condensation entre les silanes (figure 2) se produit éventuellement, et peut conduire à la formation d'un réseau réticulé. La formation de polysiloxanes n'est pas souhaitable à cette étape de la réaction, et un ajustement du pH de la solution permet de la limiter.

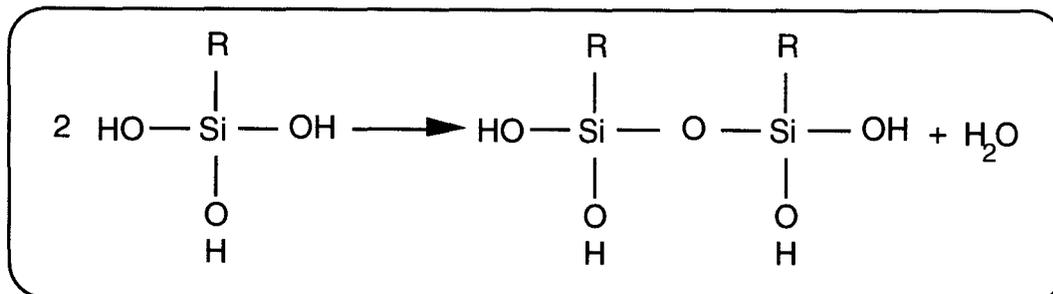


Figure 2: condensation

L'accrochage sur le verre se fait en deux étapes: les silanols sont d'abord chimisorbés (par des liaisons hydrogène) sur la surface, puis un traitement thermique permet la formation de liaisons siloxane, avec les groupements hydroxyle de la surface et/ou entre silanols (figure 3).

L'organisation des silanes sur la surfaces du verre dépend d'un grand nombre de paramètres: conditions d'hydrolyse (pH, température...), nature du groupement organique, traitement thermique...

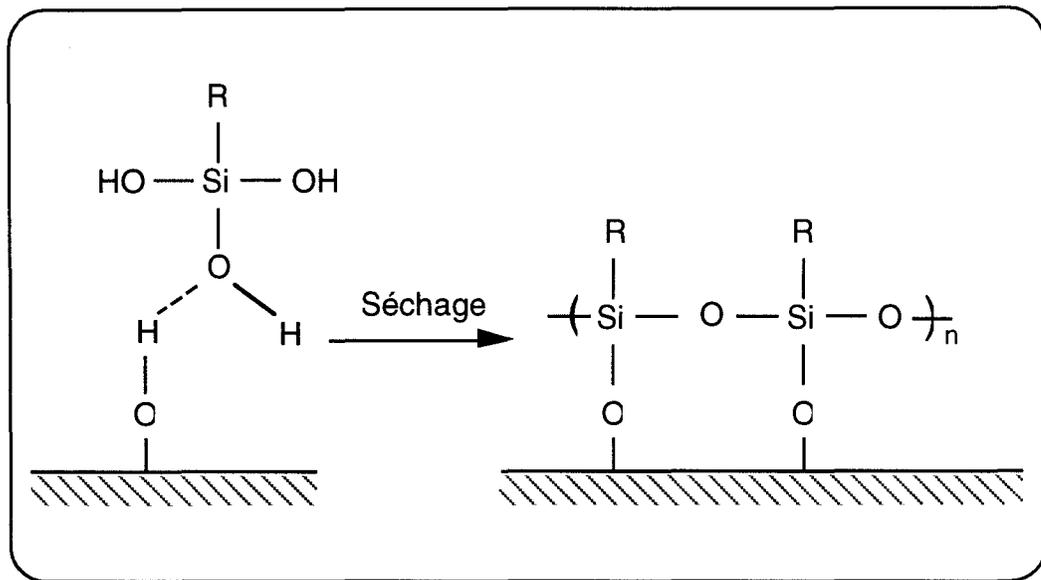


Figure 3: mécanisme d'accrochage sur le verre

I.2 Ensimages utilisés dans cette étude

Les ensimages étudiés sont des ensimages complets, c'est à dire qu'ils comprennent les organosilanes, l'agent filmogène, le lubrifiant et l'antistatique.

Nous disposons de quatre formulations, notées A, B, C et D. Les différences essentielles entre ces quatre ensimages sont la nature de l'agent filmogène et le degré de solubilisation (les fibres sont immergées dans un bain de toluène à chaud, la solubilité de l'ensimage est donnée par le rapport des pertes au feu après et avant le traitement cité ci-dessus). Le tableau 2 liste les principales caractéristiques de chaque ensimage.

	Nature du collant	Solubilité
A	PVAc	80%
B	PVAc	20%
C	PMMA(OH)	80%
D	PMMA(OH)	20%

Tableau 2: caractéristiques des ensimages

Le degré d'accrochage de l'agent filmogène sur la fibre est déterminé par la nature des silanes utilisés et les conditions de la mise en émulsion de l'ensimage et de séchage après dépôt sur la fibre.

II. RESINE POLYESTER FORMULEE POUR LA COMPENSATION DU RETRAIT

II.1. Les polyesters insaturés

II.1.1 Généralités

La résine polyester est un polymère thermodurcissable qui résulte de la copolymérisation d'un polyester linéaire insaturé (le prépolymère) et d'un solvant monomère (dans le reste du travail, seul le styrène est considéré).

L'élaboration de ces matériaux se fait en deux étapes. En premier lieu, le prépolymère est obtenu par polycondensation d'un ou plusieurs glycols sur un ou plusieurs diacides, dont l'un au moins contient une insaturation (Figure 4). Le polycondensat est alors solubilisé dans le monomère réactif, et stabilisé par l'ajout d'inhibiteurs (tels que l'hydroquinone ou la parabenzoquinone).

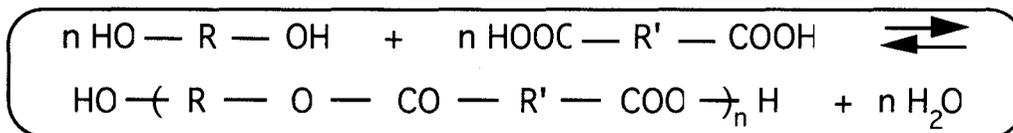


Figure 4: synthèse du prépolymère

Le produit final est obtenu par polymérisation radicalaire (amorçage par voie thermique, par voie péroxydique, par photo amorçage, voire par une combinaison des trois).

Cette copolymérisation conduit à un réseau tridimensionnel , le styrène formant des ponts entre deux chaînes adjacentes. Elle s'accompagne d'une forte exothermie et d'un retrait volumique qui peut atteindre 8%.

II.1.2 La gélification et les réseaux polyesters

La copolymérisation du polyester et du styrène met en jeu quatre types de réaction, présentées sur la figure 5.

Les réactions intramoléculaires étant initialement privilégiées, la réaction est hétérogène. Elle conduit très rapidement à la formation de pelotes fortement réticulées, les microgels (7-10).

L'étude de la gélification des résines polyesters a porté sur:

- la cinétique de la réaction (par analyse enthalpique différentielle) (10,11-13)
- la conversion relative du polyester par rapport à celle du styrène (par spectroscopie infrarouge) (7,9,11)
- l'évolution des propriétés rhéologiques (9,10,13)
- le suivi de la morphologie du mélange (7,9,13)
- le suivi des radicaux libres (par ESR) (12-14)

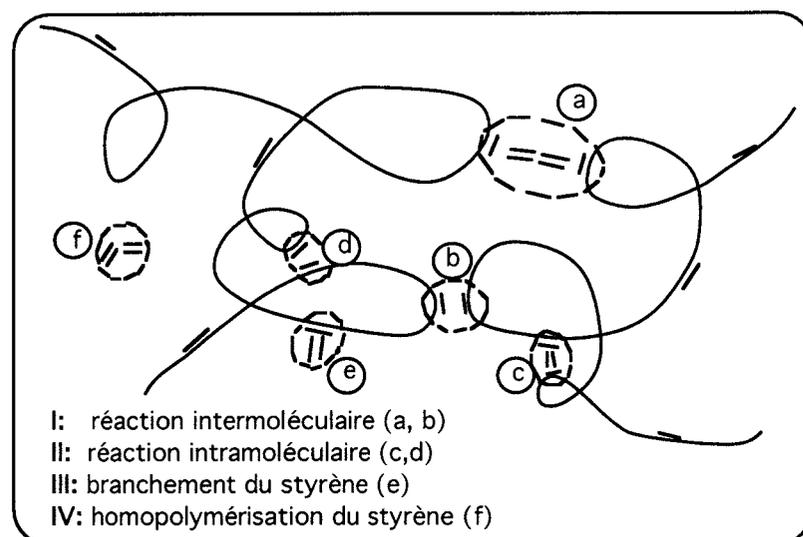


Figure 5: représentation schématique de la constitution du réseau d'après [10]

Sur la base des différents résultats obtenus, un mécanisme pour la réticulation des polyesters insaturés a été proposé (10, 15). La réaction se déroule en quatre étapes (figure 6):

Etape d'induction.

Les radicaux libres créés par la décomposition des amorceurs sont consommés par les inhibiteurs initialement présents dans le mélange. Aucune polymérisation n'a lieu. La viscosité du mélange reste constante.

Formation des microgels

Les inhibiteurs étant consommés, la concentration en radicaux libres augmente. Les radicaux peuvent réagir soit avec le polyester soit avec le styrène. Cependant, du fait de la prépondérance des réactions intramoléculaires, les chaînes polyesters forment des pelotes très réticulées, les microgels. La viscosité augmente très peu, la concentration des microgels étant faible.

Etape de transition

La polymérisation se poursuit, la concentration en microgels augmente, et la quantité de chaînes prépolymères diminue, ce qui conduit à la compétition entre réactions intramoléculaires et intermoléculaires. La formation de microgels et la réticulation entre microgels interviennent simultanément dans cette étape. L'étape de transition s'accompagne d'une augmentation plus marquée de la viscosité.

La formation de microgels peut conduire à la séparation de phase, si le mélange initial est riche en styrène. Dans cette dernière situation, la variation de viscosité est plus faible.

Macro-gélification

La concentration en microgels est telle que seules les réactions interparticulaires sont possibles. La viscosité augmente très rapidement au point de gel.

A ce niveau de la réaction, la conversion n'excède pas 5%. La majeure partie de la réaction a lieu après la macro-gélification et est donc régie par des phénomènes de diffusion.

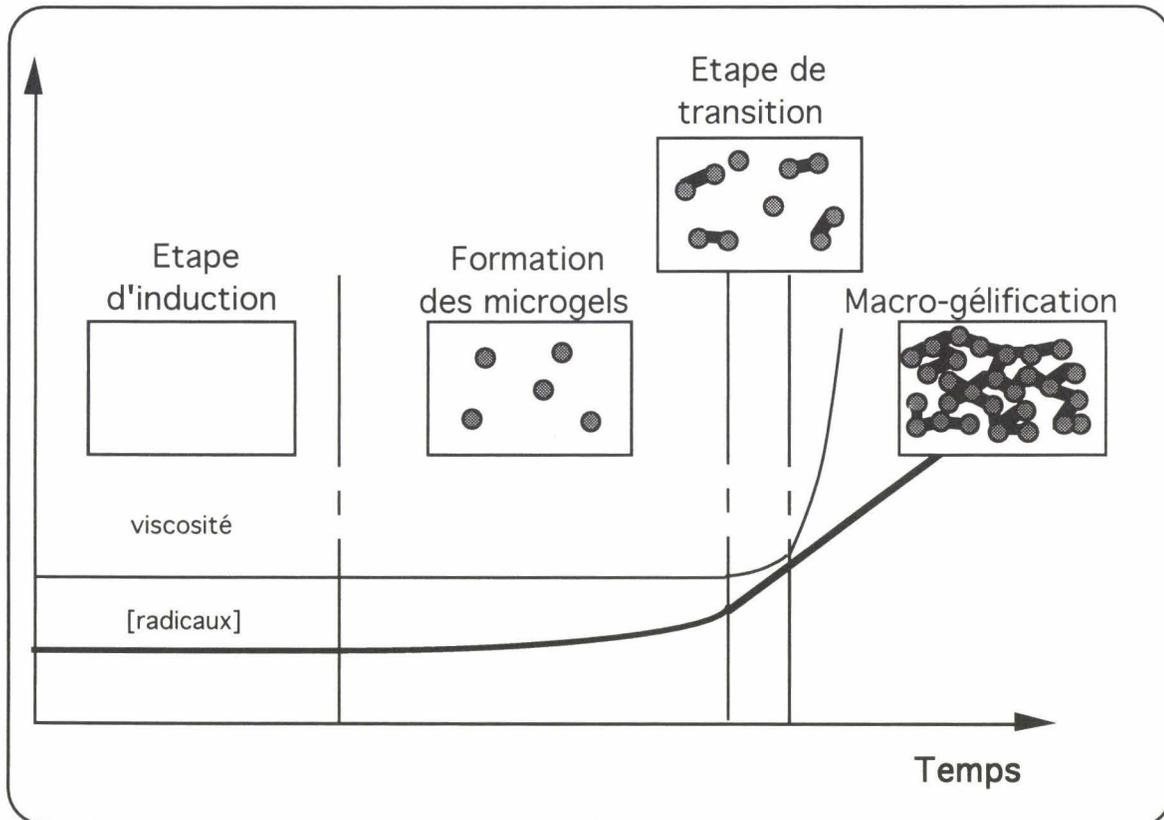


Figure 6: stades de formation du réseau polyester

II.1.3 Facteurs affectant la gélification

La microstructure est définie lors de la gélification, et est fonction des caractéristiques du mélange initial, de la température et de la pression.

Effet de la teneur en styrène

Lorsque le taux de styrène du mélange initial est important, une séparation de phase peut intervenir pendant l'étape de transition, due à l'augmentation de masse moléculaire du polyester.

Dans le cas où il n'y a pas de séparation de phase, la microstructure (Figure 7) est très fine (structure "en écaille"), les microgels ne sont pas discernables.

La séparation de phase donne une microstructure très différente dite structure "corail". La taille des domaines dispersés varie selon le taux de styrène et le diagramme de phase binaire polyester / styrène (9).

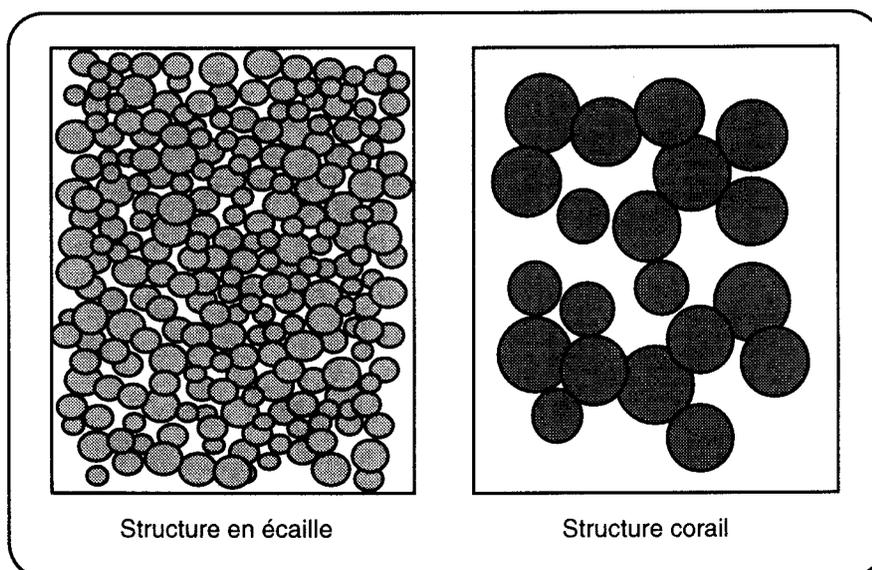


Figure 7: morphologies des réseaux polyester

Effet de la température

L'augmentation de la température accélère la cinétique de la réaction et favorise la conversion du styrène par rapport à celle du polyester (16).

Elle favorise aussi la miscibilité du mélange polyester / styrène, et conduit donc à une microstructure plus fine (9).

Effet de la pression

La pression imposée lors de la gélification conduit à la compétition de deux phénomènes (17-19). L'application de la pression d'une part favorise la cinétique par mise en contact des espèces réactives, mais à contrario défavorise la réticulation en réduisant les mobilités.

La compétition entre ces deux phénomènes conduit à une pression singulière où le taux de conversion est maximal, l'effet cinétique étant prépondérant aux faibles pressions et l'effet de la diminution des mobilités l'emportant aux pressions plus élevées.

D'autre part, sous pression la conversion du polyester est favorisée par rapport à celle du styrène (17,19), et la microstructure est plus fine et plus compacte, la pression favorisant les réactions intraparticulaires avant le point de gel, et ensuite les réactions interparticulaires (19).

La nature du polyester influe également sur la gélification. En effet, l'augmentation du degré d'insaturation ralentit la cinétique et favorise les réactions interparticulaires, les microstructures observées sont alors plus fine.

Le système catalytique détermine en partie la cinétique de réticulation, et de façon générale l'augmentation du taux d'amorceur et de catalyseur accélère la réaction.

II.2 La compensation du retrait

La formation du réseau s'accompagne d'un important retrait volumique. Afin de réduire, voire d'éliminer ce retrait, on ajoute certains thermoplastiques dans le mélange UP/ST.

Le mécanisme responsable de la compensation du retrait par incorporation d'additif Low Profile (LPA) a fait l'objet de nombreux travaux (20-32). Les résultats les plus récents s'accordent sur le fait que l'apparition de vides dans la phase thermoplastique permet la compensation du retrait.

Ces travaux permettent d'établir un schéma pour le mécanisme de compensation de retrait.

L'importance de la miscibilité initiale du mélange UP-LPA-ST sur le contrôle du retrait a largement été établie. Les deux cas de mélange sont donc considérés successivement.

Mélange initialement miscible

Comme dans le cas d'une résine polyester non formulée, la première étape est la création de radicaux libres. Une séparation de phase intervient au cours de la réticulation, avec la formation des microgels. L'augmentation de masse moléculaire des chaînes polyester entraîne la diminution de la contribution entropique dans l'énergie libre de mélange, de telle sorte que la contribution enthalpique devient prépondérante (le mélange de polymères est souvent endothermique).

L'utilisation d'un diagramme de phase ternaire UP monomère/LPA/polyester réticulé (24) permet de décrire judicieusement la séparation de phase, mais surtout met en évidence une concentration particulière de LPA à partir de laquelle il y a inversion de phase. Ainsi, au delà d'une certaine teneur en LPA dans le mélange, la phase co-continue est principalement composée du thermoplastique. C'est ce dernier cas que nous considérons pour l'instant.

Quand la polymérisation se poursuit, le retrait devient de plus en plus important, ce qui conduit au développement de contraintes au sein du matériau.

Certains auteurs affirment que le retrait de polymérisation est dans un premier temps compensé par l'expansion thermique du monomère styrène (21,22) et/ou de la phase thermoplastique (23). Lorsque le retrait devient trop important et/ou la quantité de styrène

trop faible, les contraintes internes sont alors relaxées par la formation de fissures au sein du thermoplastique.

D'autres travaux (26,28,30-31) suggèrent que la formation de fissures dans la phase formée par l'additif se produit au moment où les contraintes induites par le retrait deviennent très importantes (après la macrogéllification).

Une analyse locale par microscopie électronique en transmission (32) montre que les microvides résultent de la coalescence de microcavités dans la phase thermoplastique (PVAc), et met en évidence une sous-structure composée de nodules de polyester d'une taille de quelques nanomètres pour une teneur en PVAc supérieure à 7%. Ces chaînes prépolymères piégées dans la phase riche en additif participent à la formation d'un réseau faiblement réticulé.

Dans le cas où la teneur en additif est faible, la séparation de phase au cours de la polymérisation conduit à une phase dispersée riche en additif dans une matrice riche en polyester. Cette dernière phase réticule de la même manière qu'une résine polyester classique, alors que la phase thermoplastique se comporte comme le cas décrit ci-dessus.

Mélange initialement non miscible.

La composition du mélange et la nature de l'additif peut conduire à un système biphasé. On obtient alors une phase riche en additif, en styrène et en polyester de faible masse moléculaire dispersée dans une matrice riche en prépolymère polyester.

L'augmentation de température peut cependant conduire à l'obtention d'un mélange monophasé (cas précédent).

Quand le système reste non miscible, la phase riche en prépolymère réticule telle une résine non formulée. Les phénomènes observés dans la phase riche en additif sont similaires à ceux décrits dans le cas d'un mélange miscible (séparation de phase et formation de microvides).

Diagramme d'évolution du système formulé.

Suspène (26,30) établit des diagrammes de phase ternaires polyester insaturé / styrène / additif (diagramme statique à l'opposé des diagrammes dynamiques proposés par Bucknall). Sur cette base, il propose un nouveau mécanisme pour la compensation du retrait, qui permet de relier la morphologie finale du matériau à la miscibilité initiale. Ce modèle prend bien en compte les observations faites sur les systèmes formulés, et sera utilisé dans la suite du travail. Le mécanisme se décompose en cinq étapes et est schématisé sur la figure 8.

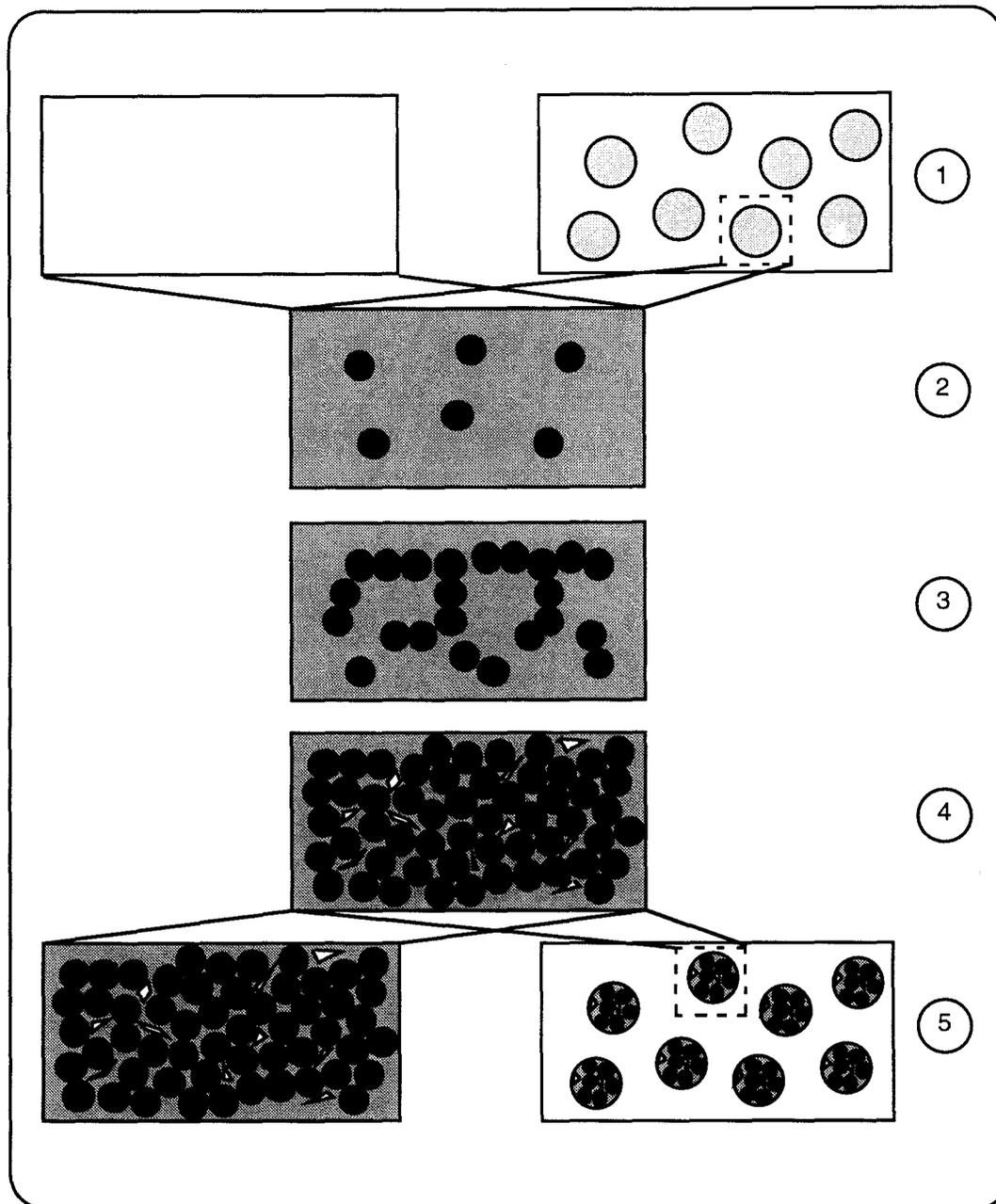


Figure 8: étapes de formation de la résine formulée d'après [30]

A la température de cuisson, le mélange est miscible ou non (étape 1). Au cours de la cuisson, la séparation de phase intervient avec la formation des microgels (étape 2). Lorsque la densité en microgels augmente, des réactions interparticulaires se produisent, c'est la macrogélification (étape 3). A ce moment de la réaction, la vitesse est maximale et les contraintes induites par le retrait sont importantes. Elles sont alors relaxées par la formation de microvides au sein de la phase thermoplastique (étape 4). La morphologie finale est plutôt homogène dans le cas d'un mélange miscible, alors que dans le cas non miscible, on observe des nodules biphasés dispersés dans une matrice polyester.

Une approche analytique du phénomène de cavitation dans l'additif thermoplastique a récemment été proposée (32). Le modèle élaboré dans le cas d'une géométrie simplifiée

du type matrice-nodule se révèle très intéressant pour évaluer de façon semi-quantitative l'influence des différents paramètres de mise en oeuvre.

II.3 Systèmes étudiés

II.3.1 Le polyester

Le prépolymère résulte de la polycondensation de l'anhydride maléïque sur le propylène glycol (mélange 1:1).(Figure 9)

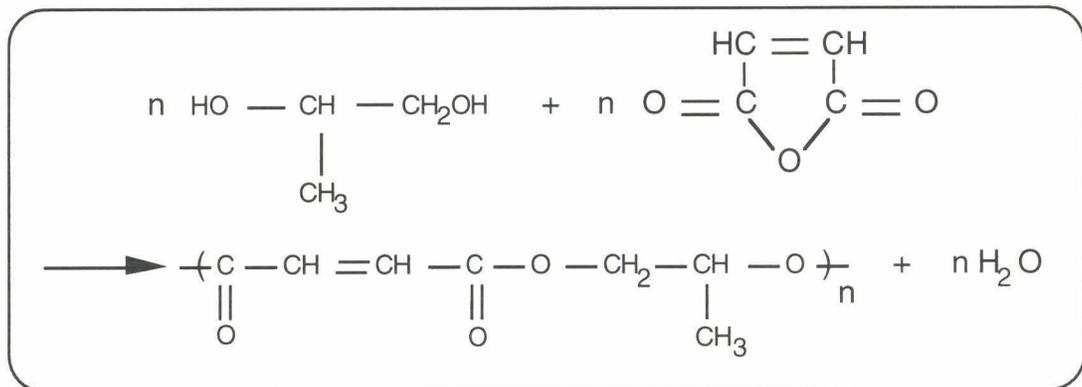


Figure 9: synthèse du prépolymère

La résine est diluée dans le styrène. Ces principales caractéristiques sont listées dans le tableau 3.

M_n (g)	1450±65
M_w (g)	3600±250
M_z (g)	8700±1000
I_p	2,48
d (20°C)	1,13
η (25°C)	14,5 dPa.s

Tableau 3:caractéristiques de la résine

II.3.2 Les additifs Low Profile

Deux additifs sont utilisés dans cette étude: le poly(acétate de vinyle) (PVAc) et un terpolymère méthacrylate de méthyle / acide méthacrylique / méthacrylate hydroxylé (PMMA(OH)) (33,34)

Le PMMA est un additif non compatible, et le mélange initial UP-ST-PMMA est non miscible. La présence des fonctions acide et hydroxyle conduit à l'augmentation de la compatibilité en jouant sur la polarité (27). Ainsi, le PMMA(OH) devient plus compatible que le PVAc avec le polyester insaturé utilisé.

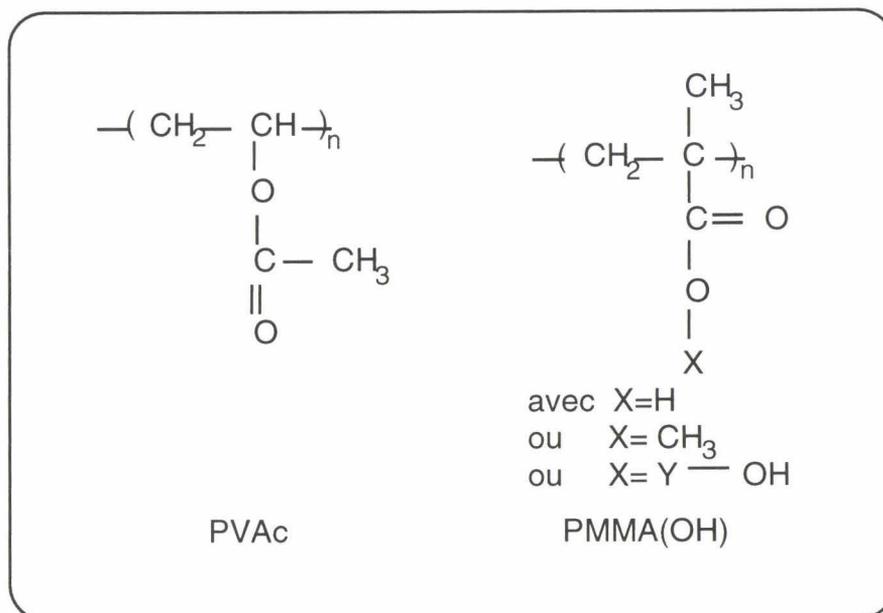


Figure 10: présentation des additifs

Les caractéristiques de ces additifs sont résumées dans le tableau 4.

	PVAc	PMMA(OH)
M_n (g/mol)	40000	4000
T_g (°C)	40	100

Tableau 4: caractéristiques des additifs

La différence notable des températures de transition vitreuse se manifeste particulièrement dans l'évolution du module dynamique avec la température. Une chute de module du système formulé intervient au passage de la transition α de l'additif (figures 11 et 12).

La forte miscibilité de l'additif PMMA(OH) conduit à une microstructure beaucoup plus fine. Le modèle développé par Guillon (32) montre clairement qu'il existe une taille critique de la phase thermoplastique, en dessous de laquelle la cavitation n'est pas possible. Dans les systèmes formulés PMMA(OH), la masse moléculaire de l'additif se situe en dessous de la masse critique entre enchevêtrements. De ce fait, l'additif seul a une tenue mécanique limitée et la cavitation d'une telle microstructure fine est rendue possible.

III. PROTOCOLE DE FABRICATION DES COMPOSITES

Dans ce paragraphe, nous définissons les modes de fabrication des composites. L'objectif est d'élaborer des échantillons typiques du phénomène de compensation de retrait (blanchiment dû à la diffusion de la lumière par les microcavités). Les composites monofilamentaires et unidirectionnels sont abordés successivement.

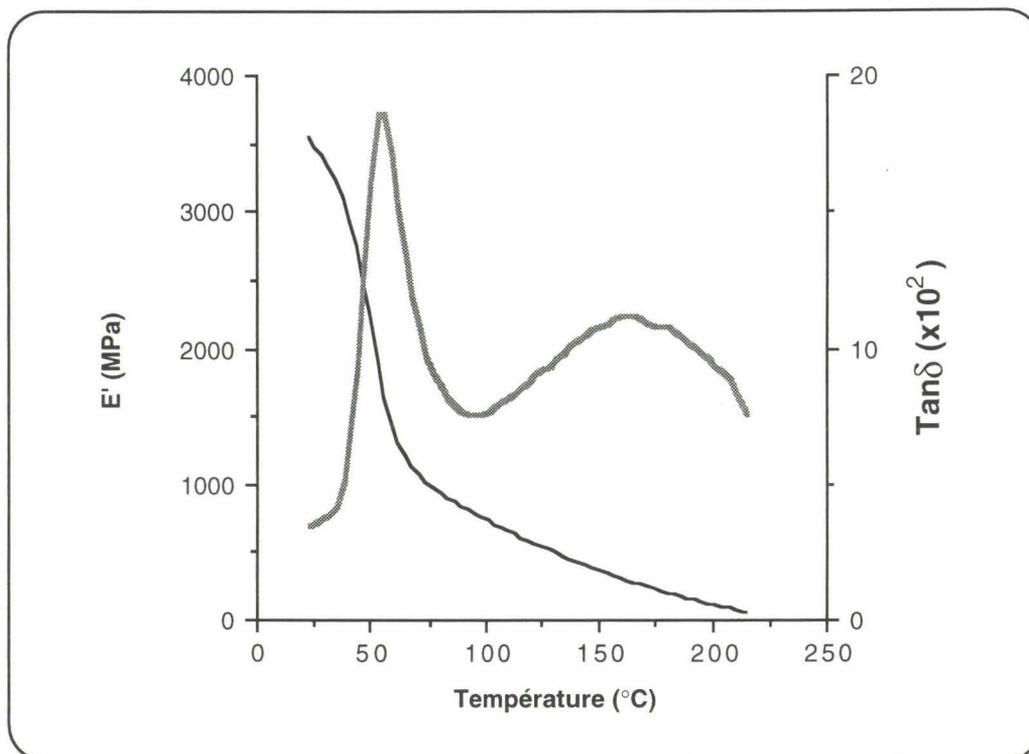


Figure 11: système à base PVAc (fréquence 10Hz)

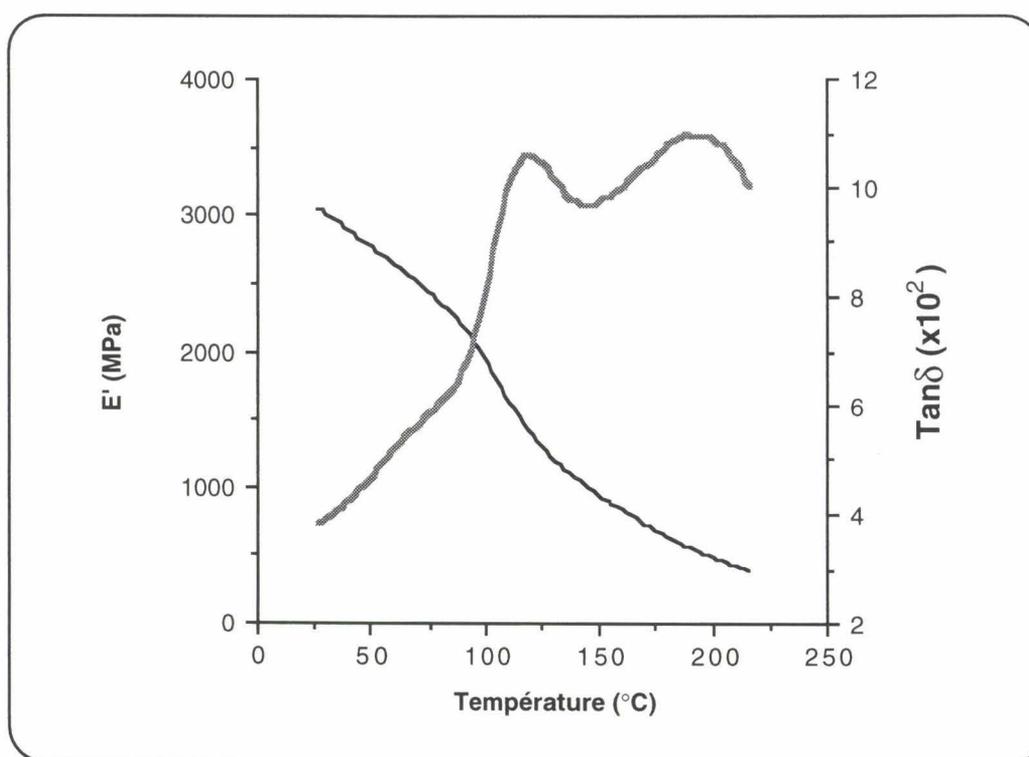


Figure 12: système formulé à base PMMA(OH) (fréquence 10Hz)

III.1 Composites monofilamentaires

Le mode opératoire utilisé pour enchâsser un monofilament dans un bloc de résine est décrit dans le chapitre suivant.

La résine est contenue dans une capsule en aluminium, dont le volume vaut environ 0,5 ml, et la réticulation se déroule à pression atmosphérique. Ces conditions particulières de mise en oeuvre rendent délicate la maîtrise de la gélification et de la compensation de retrait.

Le mécanisme de compensation de retrait décrit dans le paragraphe précédent suggère que la formation de cavités se produit lorsque les contraintes induites au sein du matériau sont importantes. Ceci implique que la cinétique de réaction doit être relativement rapide. Cependant, la réticulation se faisant à pression atmosphérique, un déclenchement brutal de la réaction peut conduire à un gonflement macroscopique de la résine, dramatique dans la préparation des échantillons destinés au test monofilamentaire. Un compromis doit donc être trouvé entre ces deux phénomènes compétitifs.

La réticulation à température ambiante a été écartée, l'exothermie résultante n'étant pas suffisante pour obtenir la formation de microvides. Un four adapté à la table d'enchâssement a donc été conçu afin de permettre une cuisson de la résine en température.

La température de cuisson est fixée à 90°C et la durée à 30 mn. La nature du système catalytique (peroxyde) est dépendante de l'additif Low Profile.

Pour le système à base PVAc, le Perkadox 16 permet d'obtenir, dans les conditions préalablement définies, le phénomène de compensation de retrait sans le gonflement de la résine. L'utilisation de ce peroxyde pour le système à base PMMA(OH) conduit à des échantillons translucides (pas de compensation de retrait). La miscibilité de cet additif étant beaucoup plus importante, la séparation de phase ne se produit pas et/ou la taille des domaines riches en PMMA(OH) est trop faible pour permettre la cavitation. L'utilisation d'un peroxyde, dont le temps de demi-vie est plus important (Trigonox C), permet d'obtenir des échantillons typiques de la compensation de retrait.

La cuisson à 90°C est suivie d'une post-cuisson à 140°C pendant deux heures. La reprise de réticulation n'est pas observée en analyse enthalpique différentielle après la post-cuisson. Les protocoles de fabrication sont résumés dans le tableau 5.

	Système à base PVAc	Système à base PMMA(OH)
Cuisson	30 mn à 90°C	
Peroxyde	Perkadox 16 (1,5%)	Trigonox C (2%)
Post cuisson	2 heures à 140°C	

Tableau 5: paramètres de cuisson des systèmes formulés

Les échantillons ainsi obtenus sont caractérisés par mesure de densité et par observation en microscopie électronique à balayage (MEB).

Les densités des matériaux sont déterminées en réalisant des mélanges eau/nitrate de calcium. La densité du mélange est ajustée à celle de l'échantillon; la mesure est faite à l'aide d'un densimètre de précision ($\pm 10^{-3}$).

Pour l'observation morphologique en MEB, les échantillons ont été surfacés par ultramicrotomie afin de révéler le réseau de cavités en l'absence de contraste topologique. Des surfaces de cryofracture sont aussi préparées (par lavage au dichlorométhane). Leur observation met en évidence la structure de macrogels.

Les valeurs des densités sont résumées dans le tableau 6. Elles sont comparées à celles obtenues dans le cas d'échantillons réticulés à 130°C sous une pression de 7 MPa (réalisés suivant la procédure décrite dans (32)).

	Système à base	Système à base
	PVAc	PMMA(OH)
Echantillon monofilamentaire	1,136	1,111
Système de référence	1,182	1,18

Tableau 6: comparaison des densités

Les résultats confirment que la pression réduit fortement la cavitation (32,35).

L'observation des faciès de rupture et des échantillons surfacés (figures 13 et 14) montre les différences notables entre les deux systèmes. Du fait de son importante miscibilité, la microstructure du système à base PMMA(OH) est beaucoup plus fine, aussi bien au niveau de la taille des macrogels que du réseau de cavités, en accord avec les travaux antérieurs évoqués précédemment.

III.2 Composites unidirectionnels

Les composites ont été réalisés par enroulement filamentaire (figure 15).

Après enroulement, deux contre-moules sont fixés sur le moule mandrin pour garantir la stabilité dimensionnelle des plaques de composite et exercer une pression lors de la cuisson. L'ensemble moule/contre-moules est ensuite placé dans une étuve à 150°C.

Dans le cas des systèmes à base PVAc, la réticulation est effectuée à cette température pendant 2h30, le peroxyde étant le Trigonox C (1,5%). Ce protocole conduit à des échantillons où la cavitation s'est produite.

Le protocole précédent ne convient pas pour le système à base PMMA(OH). La cinétique de réticulation est très lente du fait de l'inertie thermique du mandrin et des contre-moules, et par conséquent elle n'occasionne pas le mécanisme de compensation de retrait. Le système catalytique est donc ajusté en ajoutant de l'octoate de cobalt (0,3%) au Trigonox C (pour accélérer la réaction).

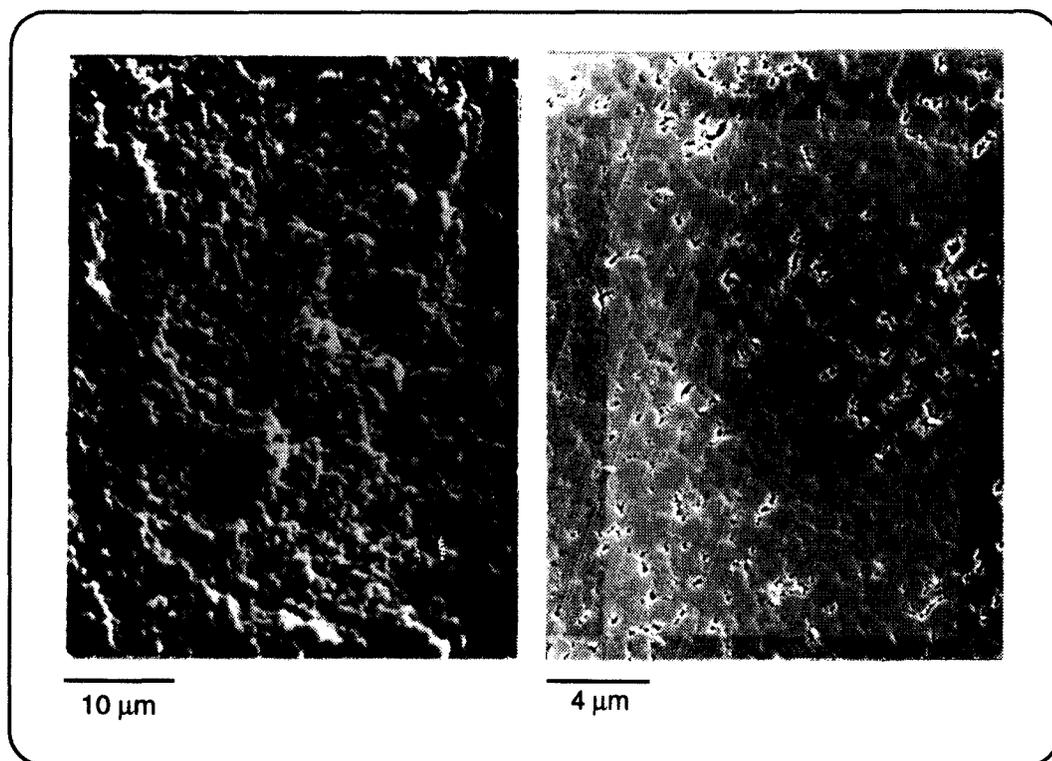


Figure 13: microstructure des réseaux formulés à base PVAc

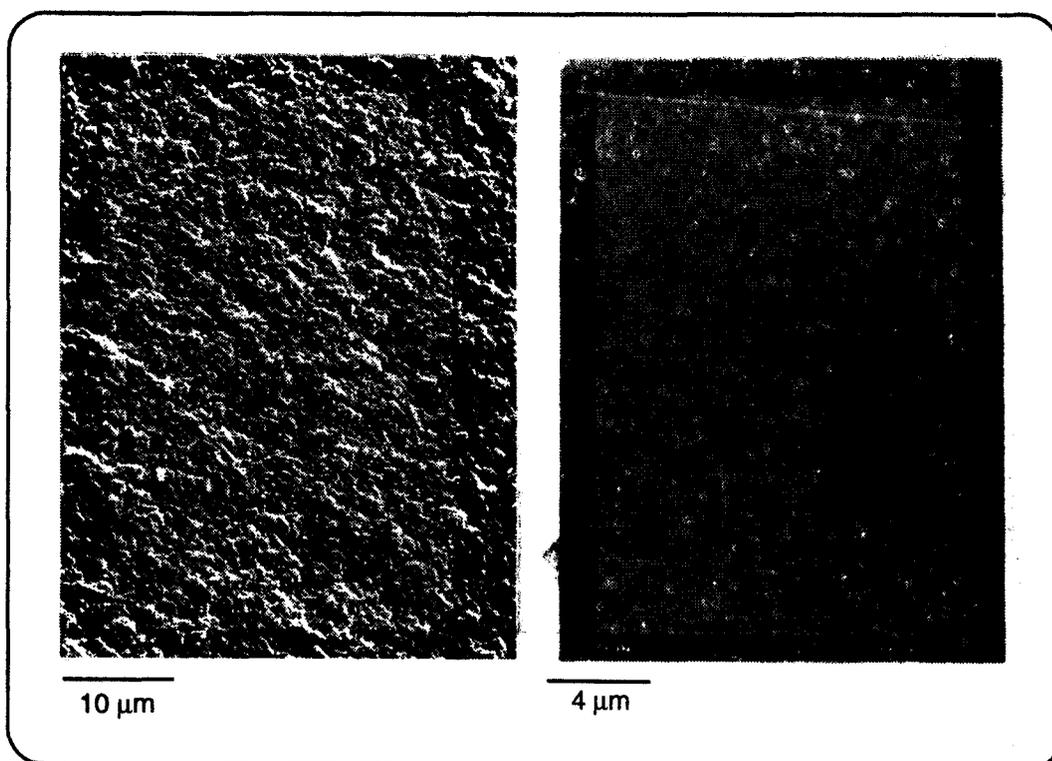


Figure 14: microstructure des réseaux formulés à base PMMA(OH)

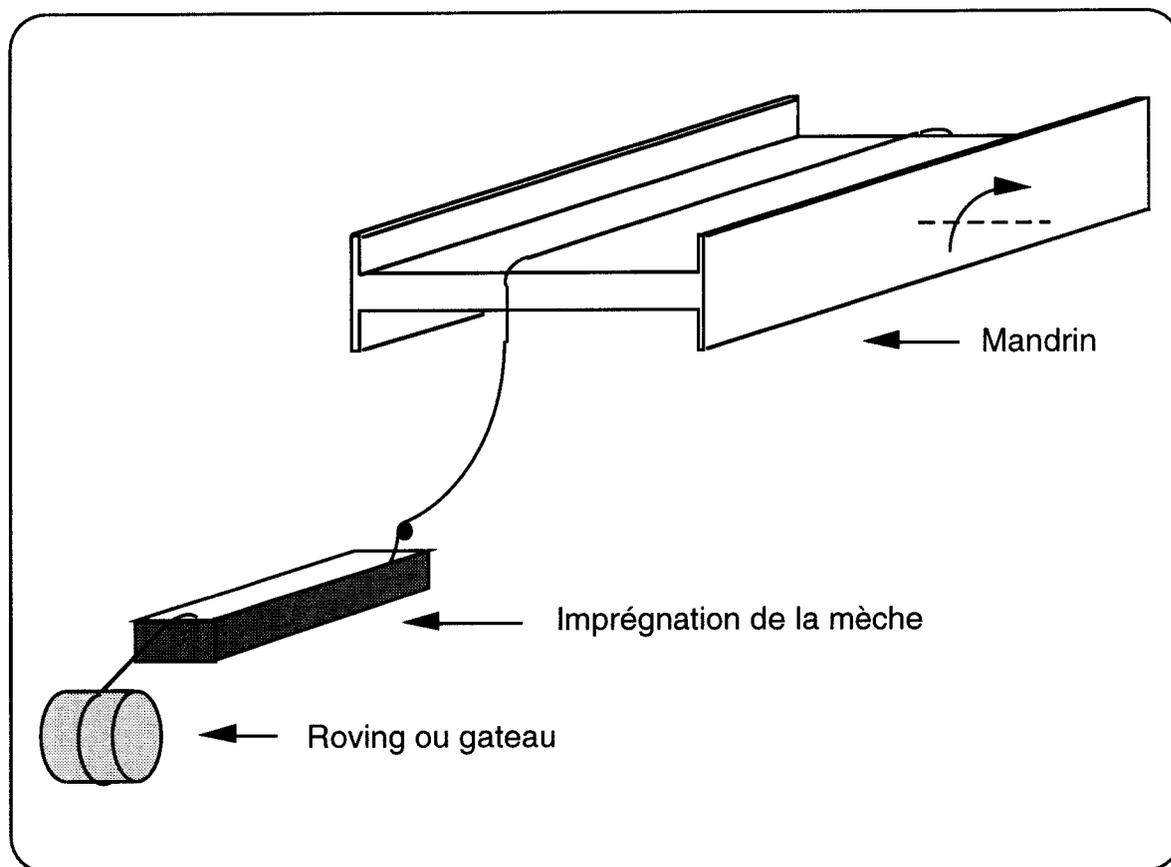


Figure 15: mise en oeuvre de plaque UD par enroulement filamentaire

Les taux de fibres de verre (en poids) sont déterminés après dégradation thermique de la matrice. Les résultats sont donnés dans le tableau 7, et montrent peu de variation entre les différents systèmes.

A	B	C	D
66,8	66,9	68,4	69,1

Tableau 7: détermination des taux de fibres (% en poids)

Les composites sont observés en microscopie optique afin de vérifier la distribution des fibres. Les échantillons sont surfacés par polissage, et les figures 16,17,18 et 19 présentent des coupes perpendiculaires à la direction des fibres.

Les clichés montrent clairement la différence de distribution des fibres suivant l'ensimage. En effet, dans le cas des ensimages insolubles, la mèche a gardé son intégrité pendant la mise en oeuvre du composite. Pour l'ensimage soluble à base PVAc, les fibres sont réparties de façon plus homogène au sein du composite, alors que leur distribution reste similaire à celle des systèmes insolubles dans le cas du système soluble à base PMMA(OH).

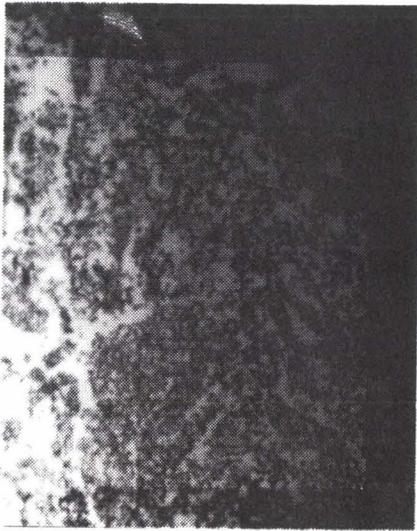


Figure 16: ensimage A

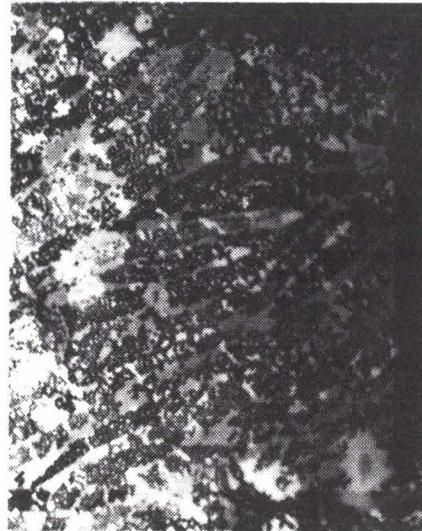


Figure 18: ensimage C



Figure 17: ensimage B



Figure 19: ensimage D

Les différences constatées dans la distribution des fibres devront être prises en compte dans l'analyse des essais réalisés sur ces composites.

Nous examinerons dans les chapitres suivants la micromécanique des systèmes monofilamentaires et leur évolution structurale avant de caractériser les composites UD.

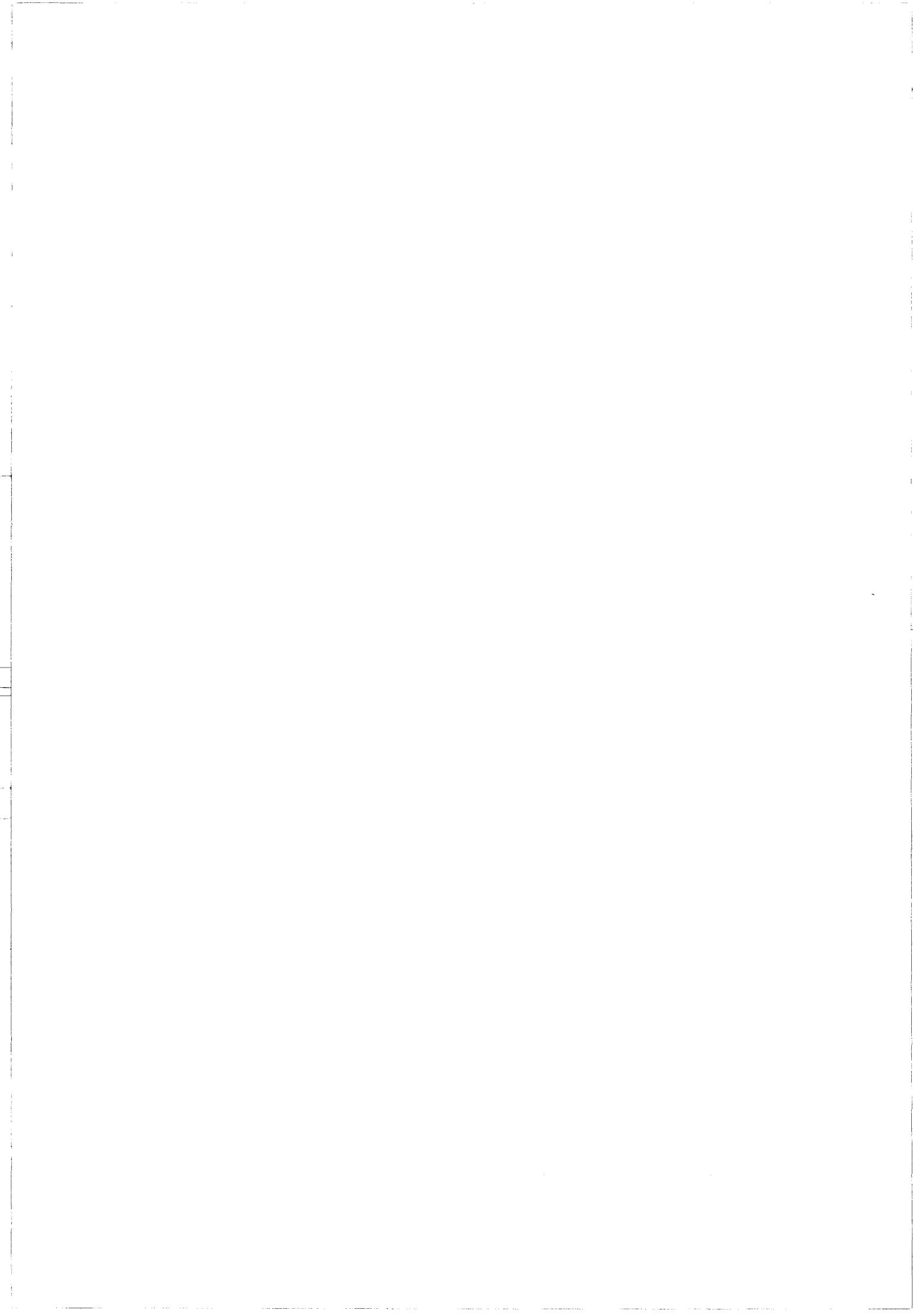
- (1) E.P.Plueddemann "Principles of interface coupling" Interfaces in Composites Materials, Liverpool University
- (2) P.Walker "Organosilanes as adhésion promoters" Silanes and Other Coupling Agents, Ed. K.L.Mittal (1992), 21-47
- (3) A.Guillet "Hydrolysis and condensation of organofunctional silanes", Charges Minérales et Organiques Fonctionnelles dans les Polymères, MOFFIS 1991
- (4) S.Savard, L.P.Blanchard, J.Léonard, R.E.Prud'homme "Hydrolysis and condensation of silanes in aqueous solutions" *Polym. Composites*, **5** (1984) 242-9
- (5) F.D.Osterholtz, E.R.Pohl "Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review" Silanes and Other Coupling Agents, Ed. K.L.Mittal (1992), 199-41
- (6) G.Tesoro, Y.Wu "Silane coupling agents: the role of the organofunctional group" Silanes and Other Coupling Agents, Ed K.L.Mittal (1992) 215-28
- (7) Y.S.Yang, L.J.Lee "Microstructure formation in the cure of unsaturated polyester resins", *Polymer*, **29** (1988) 1793
- (8) W.Funke "Reactive microgels. Polymer intermediate in size between single molecules and particules", *Brit. Polym.J.*, **21** (1989) 107
- (9) C.P.Hsu, L.J.Lee "Structure formation during the copolymerization of styrene and unsaturated polyester resins", *Polymer*, **32** (1991) 2263
- (10) Y.S.Yang, L.Suspène "Curing of unsaturated polyester resins: viscosity studies and simulations in pre-gel state" *Polym. Eng. Sci.*, **31** (1991) 321
- (11) J.C.Lucas, J.Borrajo, R.J.J.Williams "Cure of unsaturated polyester resins: Heat of copolymerization and glass transition temperature", *Polymer*, **34** (1993) 3216
- (12) F.R.Tollens, L.J.Lee "Cure analysis of unsaturated polyester resins using electron spin resonance spectroscopy, differential scanning calorimetry and rheometry" *Polymer*, **34** (1993) 29
- (13) C.P.Hsu, L.J.Lee "Free radical crosslinking copolymerization of styrene/ unsaturated polyester resins: 1- Phase separation and microgel formation" *Polymer*, **34** (1993) 4496
- (14) C.P.Hsu, L.J.Lee "Free radical crosslinking copolymerization of styrene/ unsaturated polyester resins: 2-Electron spin resonance study" *Polymer*, **34** (1993) 4506
- (15) C.P.Hsu, L.J.Lee "Free radical crosslinking copolymerization of styrene/ unsaturated polyester resins: 3-Kinetics-gelation mechanism" *Polymer*, **34** (1993) 4516
- (16) Y.J.Huang, J.S.Leu "Curing of unsaturated polyester resin. Effects of temperature and initiator: 1-Low temperature reactions" *Polymer*, **34** (1993) 295

- (17) Y.S.Yang, L.J.Lee, S.K.Tom Lo, P.J.Menardi "Monitoring the cure of the unsaturated polyester resins by pressure DSC and FTIR-PLC", *J. Appl. Polym. Sci.*, **37** (1989) 2313
- (18) D.S.Lee, C.D.Han "The effect of pressure on the curing behavior of unsaturated polyester resins", *Polym.Composites*, **8** (1987) 133
- (19) T.J Huang, T?J.Lu, W.Hwu "Curing of unsaturated polyester resins. Effect of pressure", *Polymer*, **33** (1993) 1
- (20) E.J.Melby, J.M.Castro "Glass-reinforced thermosetting polyester molding: materials and processing" *Comprehensive Polymer Science*, Vol.7, Ed. S.L Aggarwal, Pergamon Press, Oxford (1989)
- (21) V.A.Pattison,R.R.Hindersinn, W.T.Schwartz "Mechanism of Low Profile Behavior in unsaturated polyester systems", *J. Appl. Polym. Sci.*, **18** (1974) 2763-71
- (22) V.A.Pattison,R.R.Hindersinn, W.T.Schwartz "Mechanism of Low Profile Behavior in single-phase unsaturated polyester systems" *J. Appl. Polym. Sci.*, **19** (1975) 3045-50
- (23) K.E.Atkins "Low-profile behavior" *Polymer Blends*, ed. D.R.Paul and S.Newman, Academic Press, New York (1978) Vol.2
- (24) C.B.Bucknall, P.Davies, I.K.Partridge "Phase separation in styrenated polyester resin containing a poly(vinyl acetate) low-profile additive", *Polymer*, **26** (1985) 109-12
- (25) T.Mitani, H.Shiraishi, K.Honda, G.E.Owen "Mechanism of Low Profile behavior by Quantitative Morphology Observation and Dilatometer" 44th Annual Conf., Composites Institute, SPI (1989) 12-F
- (26) L.Suspène, D.Fourquier, Y.S.Yang "A novel explanation of the low-profile mechanism for unsaturated polyester resins using phase diagrams" 45th Annual Conf., Composites Institute, SPI (1990) 11-F
- (27) C.P.Hsu, M.Kinkelaar, L.J.Lee "Effects of thermoplastic additives on the cure of unsaturated polyester resins" *Polym. Eng. Sci.*, **31** (1991) 1450-60
- (28) C.B.Bucknall, I.K.Partridge, M.J.Phillips "Mechanism of shrinkage control in polyester resins containing low-profile additives" *Polymer*, **32** (1991) 636-40
- (29) C.B.Bucknall, I.K.Partridge, M.J.Phillips "Morphology and properties of thermoset blends made from unsaturated polyester resin, poly(vinyl acetate) and styrene" *Polymer*, **32** (1991) 786-90
- (30) L.Suspène, D.Fourquier, Y.S.Yang "Application of phase diagrams in the curing of unsaturated polyester resins with low-profile additives" *Polymer*, **32** (1991) 1593-604
- (31) M.Kinkelaar, B.Wang,L.J.Lee "Shrinkage behaviour of low-profile unsaturated polyester resins" *Polymer*, **35** (1994) 3011-22
- (32) V.Guillon, Thèse de doctorat Université des Sciences et Technologies de Lille 1994

-
- (33) L.Suspène, Y.S.Yang "New low-profile additives for better phase separation control" 45th Annual Conf., Composites Institute, SPI (1991) 7-C
 - (34) Brevet français N° 9005631 "Compositions polyesters comprenant un poly(méthacrylate de méthyle) hydroxylé comme additif anti-retrait"
 - (35) M.Kinkelaar, L.J.Lee, "Development of a dilatometer and its application to low-shrink unsaturated polyester resins" *J. Appl. Polym. Sci.*, **45** (1992) 37-50

CHAPITRE II:

Approche Micromécanique



I.	ANALYSE THEORIQUE DU TEST D'ARRACHEMENT	
I.1.	Bibliographie	29
I.1.1.	<i>Approche mécanique</i>	30
I.1.2.	<i>Approche énergétique</i>	37
I.1.3.	<i>La friction</i>	40
I.2.	Choix d'un modèle	42
II.	PARTIE EXPERIMENTALE	
II.1.	Dispositif	45
II.1.1.	<i>Préparation des échantillons</i>	45
II.1.2.	<i>L'arrachement</i>	46
II.2.	Résultats	47
II.121.	<i>Systèmes à base PVAc</i>	47
II.122.	<i>Systèmes à base PMMA(OH)</i>	49
III.	EVALUATION DES PARAMETRES DE L'INTERFACE	
III.1.	Modèle de Greszczuk	52
III.2.	Modèle de Gao-Mai-Coterell	55
IV.	DISCUSSION	
IV.1.	Stabilité de la décohésion	60
IV.2.	Nouvelle évaluation des paramètres	61
IV.3.	Hétérogénéité de microstructure de la matrice	62
IV.3.1.	<i>Mise en évidence de l'hétérogénéité</i>	62
IV.3.12	<i>Morphologie à proximité de la peau</i>	63
IV.3.3.	<i>Conclusions</i>	65
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	67

Les propriétés des composites sont dépendantes des propriétés de la matrice et des renforts, mais aussi de l'interface ou de l'interphase entre les deux constituants. La réponse locale de l'interface joue un rôle décisif sur les processus d'endommagement des composites, et la compréhension des mécanismes de transfert de charge est essentielle dans le contrôle des performances de ces matériaux.

Une interface de bonne qualité, caractérisée par une forte valeur de sa contrainte limite en cisaillement τ_i , donne au composite une bonne tenue en compression, en flexion et en traction hors axe (1-2). Au contraire, il est admis qu'une faible tenue de l'interface augmente la résistance à la rupture en traction dans l'axe des fibres du matériau. Pendant la rupture du composite, le déchaussement est le mécanisme le plus dissipateur d'énergie (3), et est régi par le comportement en friction de l'interface, et par conséquent par le coefficient de friction μ et par la pression P_0 (due au retrait de polymérisation dans le cas des thermodurcissables, et/ou au différentiel de dilatation des constituants lors du refroidissement).

Différents tests ont été développés dans le but d'évaluer les paramètres de l'interface, et peuvent être classés en deux catégories: les tests sur composites et les tests micromécaniques. Les premiers cités, bien que plus réalistes sont souvent dépendants de facteurs tels que la distribution des fibres, le taux de renforts ou encore le diamètre des fibres. Par contre, à l'aide des tests micromécaniques, on atteint directement la réponse de l'interface.

Les tests les plus souvent rencontrés sont (figure 1):

- * le test de fragmentation
- * le test d'indentation
- * le test de la microgoutte (microdebond test)
- * le test d'arrachement d'un monofilament (pull-out test)

Le test de fragmentation (1,4-10) consiste à déformer en tension une éprouvette en forme d'haltère, contenant une fibre dans l'axe de sollicitation. La déformation imposée conduit à des ruptures successives de la fibre, jusqu'à ce que la longueur des fragments atteigne une valeur limite l_c (longueur critique de transfert de charge). La rupture de la fibre peut être suivie par microscopie en transmission ou par émission acoustique, ce qui étend l'application du test aux matrices non transparentes. La condition nécessaire pour l'utilisation de ce test est que la valeur de la déformation à la rupture de la matrice soit largement supérieure à celle de la fibre. La valeur de la contrainte limite en cisaillement τ_i est une fonction de la contrainte à la rupture de la fibre σ_{fU} , ce qui complique l'analyse du test, dans la mesure où σ_{fU} est dépendante de la longueur du fragment.

Dans le test d'indentation (1,7,11-12), un indenteur est utilisé pour provoquer la décohérence d'une fibre à l'intérieur d'un composite unidirectionnel de fine épaisseur. L'avantage de ce test est que des composites multifilamentaires peuvent être testés, cependant le choix des fibres testées doit être judicieux, puisque le champ de contrainte imposé par les fibres

voisines modifie le profil de contrainte le long de la fibre, et ainsi la dispersion des résultats peut être importante.

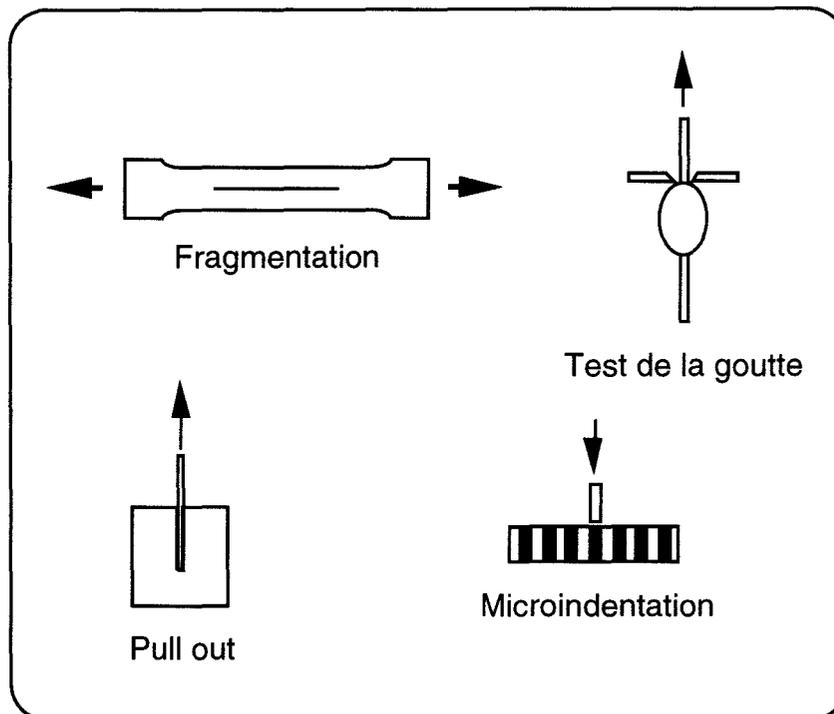


Figure 1: principaux tests micromécaniques

Dans le test de la microgoutte (1,7-9), des gouttes de matrice liquide sont déposées sur la fibre. Après durcissement de la matrice, la goutte est maintenue sur un support, et la décohésion est obtenue en exerçant une traction sur la fibre. Ce test est très attrayant, du fait de sa simplicité de mise en oeuvre et de la possibilité de tester un grand nombre de gouttes. Cependant, il présente certains inconvénients. En effet le modèle classique (shear-lag) n'est pas applicable, et le profil de contrainte le long de l'interface est fortement dépendant de la position du support (8). De plus, la différence de taille des gouttes testées conduit à une différence de réticulation d'une goutte à l'autre (9), les propriétés mécaniques de la matrice ne sont donc pas identiques pour tous les essais. Enfin le test ne peut pas être utilisé pour des matrices souples.

Le test d'arrachement d'un monofilament consiste à extraire une fibre préalablement enchâssée dans un bloc de matrice en exerçant une force de traction dans l'axe de la fibre. On enregistre la force nécessaire pour provoquer la décohésion et l'extraction de la fibre en fonction du déplacement (figure 2). Cet essai est répété pour différentes longueurs enchâssées, et on trace la courbe force de décohésion F_d en fonction de la longueur enchâssée.

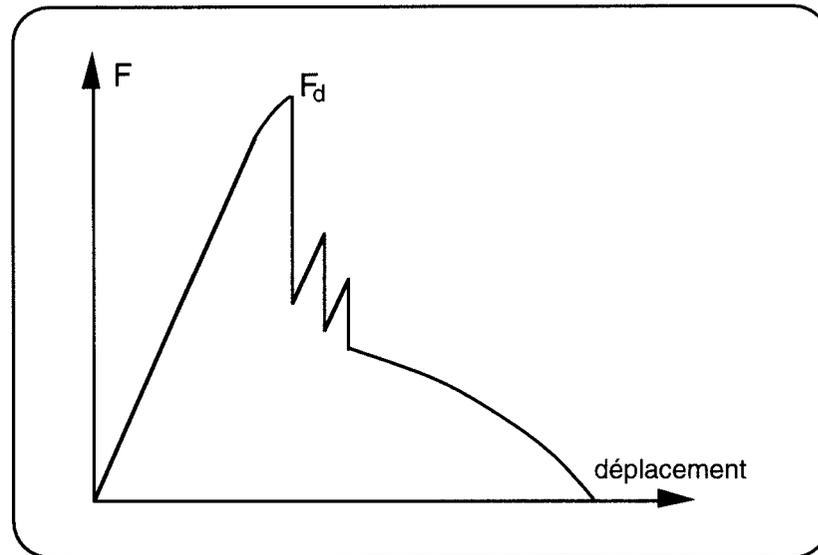


Figure 2: courbe d'extraction de monofilament

Ce test fait l'objet de ce chapitre. Avant d'exposer et de discuter les résultats expérimentaux, une revue des modèles théoriques concernant le test est présentée, afin d'orienter le choix d'un modèle pour analyser les résultats.

I. ANALYSE THEORIQUE DU TEST D'ARRACHEMENT

I.1 Synthèse bibliographique

La multiplicité des modèles théoriques concernant le test d'arrachement contribue à obscurcir l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux. On se propose dans ce paragraphe de faire une synthèse des modèles existant dans la littérature.

Le test résulte de la combinaison de deux phénomènes: la décohésion et la friction s'exerçant sur les nouvelles surfaces créées. Suivant les auteurs, la décohésion est considérée totale ou partielle. Dans le second cas, il faut intégrer les paramètres de friction dans le traitement de la décohésion.

La décohésion peut être abordée suivant deux approches:

- * dans l'approche mécanique, l'interface est caractérisée par une contrainte limite en cisaillement τ_d , et l'interface rompt lorsque la valeur maximale de la contrainte à l'interface excède τ_d .

- * dans l'approche énergétique, l'interface est caractérisée par son énergie de rupture G_i , et un bilan énergétique est exprimé.

Chaque approche est considérée successivement, puis confrontée à l'autre au regard des résultats expérimentaux. La friction fait l'objet d'une discussion séparée.

1.1.1 Approche mécanique

Les modèles font l'hypothèse que l'interface cède lorsque la contrainte de cisaillement dépasse une valeur limite τ_d . Le développement de ces théories consiste donc à évaluer le profil de la contrainte de cisaillement le long de l'interface.

L'hypothèse d'une contrainte de cisaillement uniforme le long de l'interface (14) est parfois utilisée comme première approximation, mais n'est valable que dans le cas d'une matrice au comportement plastique tout le long de L. Dans ce cas, la contrainte seuil est donnée par:

$$\tau_d = \frac{F_d}{2\pi r_f L} \quad (1)$$

où: r_f : rayon de la fibre
L: longueur enchâssée

Dans la situation où la matrice se comporte de façon élastique, la contrainte de cisaillement n'est plus constante le long de l'interface, et dépend des propriétés élastiques des constituants du composite et de la longueur enchâssée L. La force de décohésion n'est plus une fonction linéaire de la longueur enchâssée.

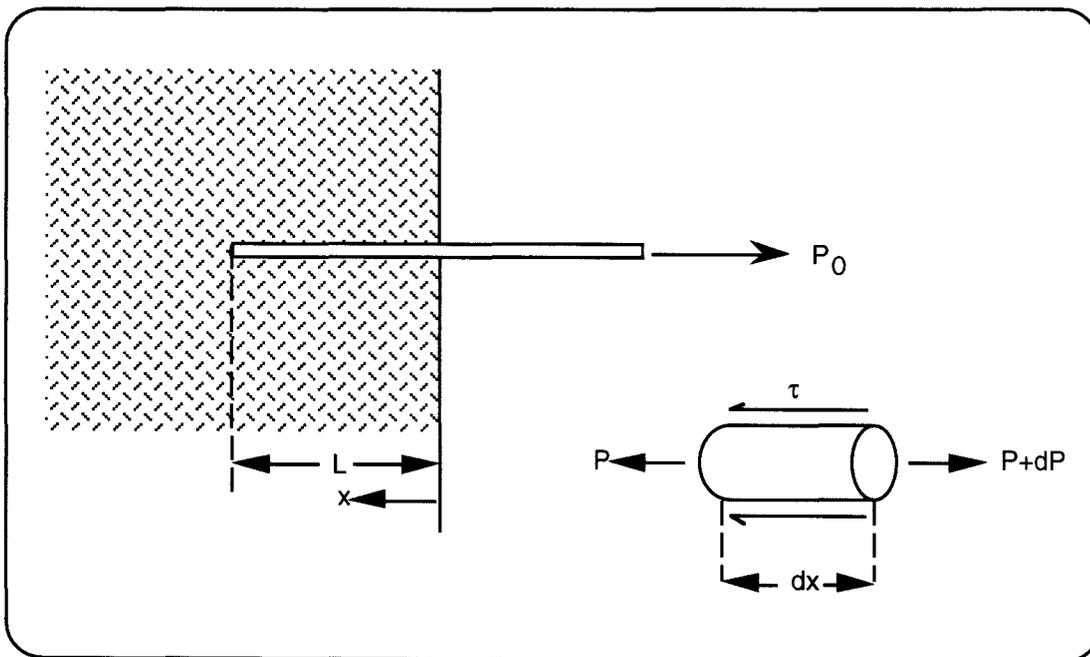


Figure 3: modèle semi-infini de fibre enchâssée

L'analyse du profil de contrainte dans le cas élastique a été d'abord établie par Greszczuk (15-16) pour une liaison parfaite entre la fibre et la matrice (pas de glissement le long de l'interface). Il considère une fibre enchâssée d'une longueur L dans une matrice semi-infinie et soumise à une sollicitation en traction P_0 (figure 3).

L'équilibre des forces établi sur un élément dx de la fibre conduit à:

$$\frac{dP}{dx} = 2\pi r_f \tau \quad (2)$$

Greszczuk considère que l'interface a une épaisseur b_i et un module de cisaillement μ_i . La mise en équation de la déformation en cisaillement de l'interface et du déplacement u d'un point M de l'interface conduit à l'équation différentielle suivante:

$$P'' - \alpha^2 P = 0 \quad (3)$$

avec:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\mu_i}{b_i r_f E_f}} \quad (4)$$

où E_f est le module d'Young de la fibre.

La résolution de l'équation différentielle conduit à:

$$\tau(x) = \frac{P_0 \alpha}{2\pi r_f} [\sinh(\alpha x) - \coth(\alpha L) \cosh(\alpha x)] \quad (5)$$

en prenant pour conditions aux limites: $P=0$ pour $x=L$
 $P=P$ pour $x=0$

La contrainte de cisaillement est donc maximale pour $x=0$, c'est à dire à l'extrémité émergente de la fibre, et l'interface rompt quand elle excède la contrainte limite τ_d .

On peut alors définir et exprimer la contrainte moyenne de cisaillement de l'interface en fonction de la contrainte seuil et de la constante α :

$$\tau_a = \frac{F_d}{2\pi r_f L} = \tau_d \frac{\tanh(\alpha L)}{\alpha L} \quad (6)$$

Lawrence (15,17) a repris l'analyse du test. Il ne considère plus l'épaisseur de l'interface b_i . Il exprime la contrainte de cisaillement à l'interface par:

$$\tau = H(u - v) \quad (7)$$

- où:
- u : déplacement virtuel d'un point M de la fibre à la coordonnée x suivant l'axe de la fibre, si la matrice a les mêmes propriétés élastiques que la fibre
 - v : déplacement virtuel de la matrice à la même coordonnée x , si la fibre a les mêmes propriétés élastiques que la matrice

Le calcul conduit à la même expression pour la contrainte de cisaillement, cependant la constante α est différente. Lawrence se réfère à Cox (18) pour la détermination de H.

$$H = \frac{2\pi\mu_m}{\ln(R/r_f)} \quad (8)$$

ce qui mène à:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\mu_m}{r_f^2 E_f \ln\left(\frac{R}{2r_f}\right)}} \quad (9)$$

où: μ_m est le module de cisaillement de la matrice

R est le rayon de la matrice impliquée dans la déformation plastique

Takaku et Arridge (15,19) parviennent à la même expression de la contrainte de cisaillement en admettant cette fois que:

$$\tau = Hu \quad (10)$$

avec u: déplacement d'un point de la fibre dans la direction x

La valeur de la constante α devient alors:

$$\alpha = \sqrt{\frac{4\pi\mu_m}{E_f \ln\left(\frac{R}{r_f}\right)}} \quad (11)$$

Les trois modèles précédents considèrent la matrice comme un milieu semi-infini.

Lorsque le composite a une dimension finie (figure 4), il faut écrire l'équation d'équilibre des forces sur n'importe quelle section du composite:

$$P = \pi(R_m^2 - r_f^2)\sigma_{mz} + \pi r_f^2 \sigma_{fz} \quad (12)$$

où σ_{mz} : contrainte axiale dans la matrice

σ_{fz} : contrainte axiale dans la fibre

Yue et Cheung (20-21) donnent une expression de la contrainte de cisaillement à l'interface, en prenant en compte l'équation (12) et en exprimant la contrainte de cisaillement dans la matrice par:

$$\tau_z(r) = \tau_z(r_f) \frac{r_f}{r} \left[\frac{R_m - r}{R_m - r_f} \right] \quad (13)$$

Ils obtiennent ainsi:

$$\tau(z) = \frac{P}{2\pi r_f} \left\{ \alpha(1 - \Psi) \exp(-\alpha z) + [\Psi + (1 - \Psi) \exp(-\alpha L)] \frac{\alpha \cosh(\alpha z)}{\sinh(\alpha L)} \right\} \quad (14)$$

où α et Ψ sont des constantes dépendantes des modules d'Young des constituants, du module de cisaillement de la matrice et des dimensions du composite.

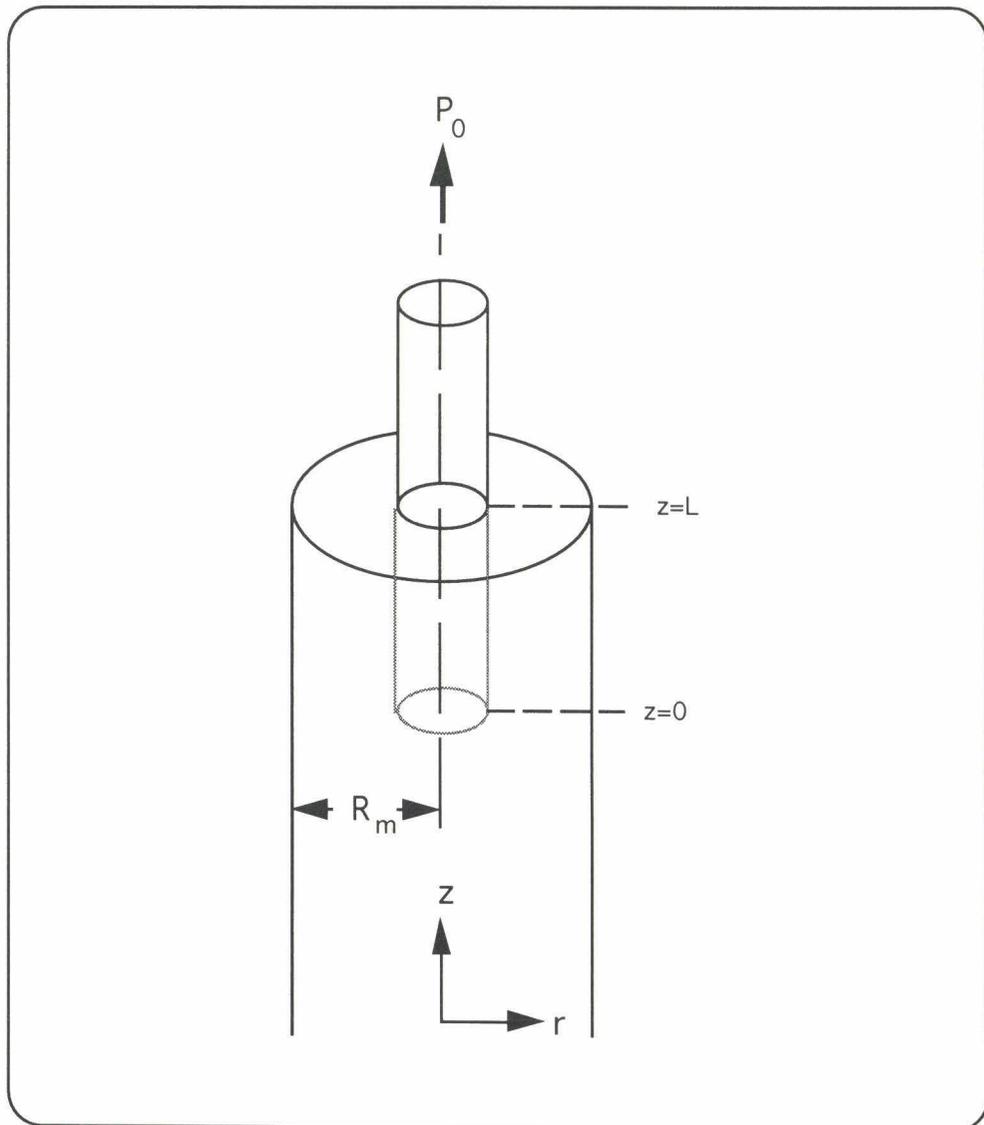


Figure 4: modèle de fibre enchâssée à dimensions finies

La position du point où la contrainte de cisaillement est maximale est dépendante du rapport des modules d'Young des matériaux. Si le rapport E_m/E_f est très faible, la décohésion s'amorce à l'extrémité enchâssée de la fibre (observation expérimentale pour des systèmes verre/silicone (22) et Nylon/copolymère éthylène-propylène réticulé

(23)). Lorsque ce rapport est plus élevé, la contrainte est maximale à l'extrémité émergente de la fibre.

Dans ce cas, la contrainte limite en cisaillement de l'interface est donnée par:

$$\tau_d = \frac{F_d}{2\pi r_f} \left\{ \alpha(1 - \psi) \exp(-\alpha L) + [\psi + (1 - \psi) \exp(-\alpha L)] \alpha \coth(\alpha L) \right\} \quad (15)$$

L'hypothèse commune de ces modèles est que l'extrémité enchâssée ne supporte pas de charge. Le modèle de Hsueh (24) diffère dans la mesure où il considère la continuité des déformations à l'extrémité de la fibre pour condition limite :

$$P(z=0) = \frac{P_0}{1 + \left(\frac{R_m^2}{r_f^2} - 1 \right) \frac{E_m}{E_f}} \quad (16)$$

La contrainte de cisaillement est alors déterminée en prenant en compte l'équilibre des forces et en considérant qu'elle est inversement proportionnelle à la distance r par rapport à l'axe de la fibre:

$$\tau(z) = \frac{P_0}{\pi r_f^2} \left\{ -\frac{r_f}{2} \left(\frac{R_m^2}{r_f^2} - 1 \right) \frac{E_m}{E_f} \sqrt{(1 + \nu_m) \left[1 + \left(\frac{R_m^2}{r_f^2} - 1 \right) \frac{E_m}{E_f} \right]} \left[R_m^2 \ln \left(\frac{R_m}{r_f} \right) - \frac{R_m^2 - r_f^2}{2} \right] \frac{\cosh(mz)}{\sinh(mL)} \right\} \quad (17)$$

où m est une fonction des modules d'Young des constituants, du coefficient de Poisson de la matrice et des dimensions du composite.

La contrainte de cisaillement est maximale à l'extrémité émergente de la fibre et la contrainte seuil est donnée en remplaçant P par F_d , et z par L dans l'équation (17).

Dans ce modèle, la charge supportée par l'extrémité enchâssée de la fibre ne dépend pas de la longueur enchâssée. Or, cette hypothèse n'est pas satisfaisante lorsque la longueur enchâssée tend vers l'infini (25). Dans ce cas, l'hypothèse ($P(z=0)=0$) des modèles précédents semble réaliste ; cependant, elle ne convient pas pour les faibles longueurs enchâssées.

La figure 5 présente les profils de contrainte calculés à l'aide des modèles cités ci-dessus pour une fibre soumise à 1500 MPa et dont la longueur enchâssée est 1 mm. Les valeurs des paramètres sont résumées dans le tableau 1.

	E (GPa)	ν	rayon
fibre	73	0,2	7 μm
matrice	3	0,4	3mm

Tableau 1: paramètres de calcul

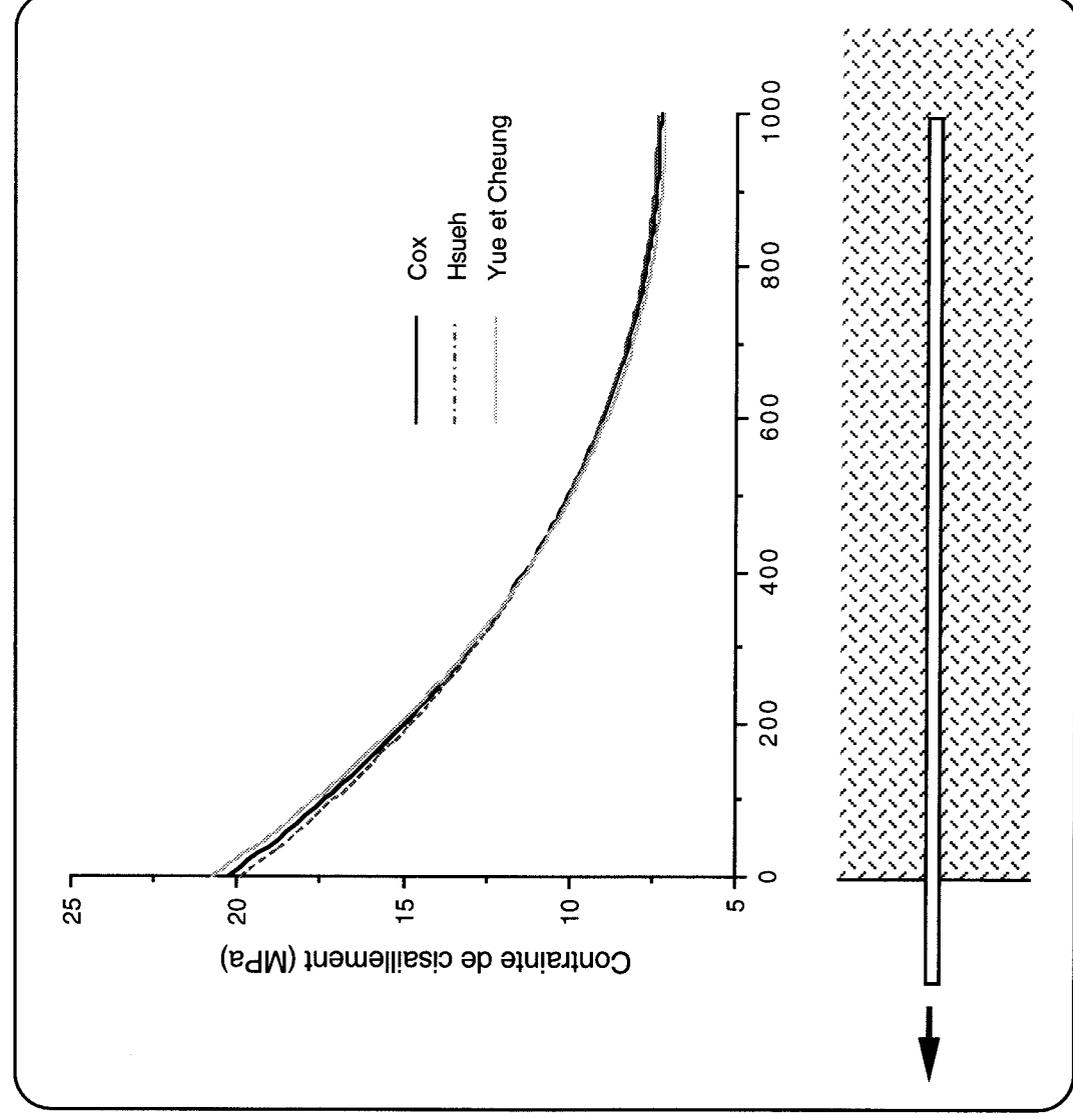


Figure 5: profils de contrainte; comparaison des modèles

Les profils sont très proches pour ce système, et la différence entre les contraintes de cisaillement maximales est inférieure à 1%. Le résultat est semblable lorsqu'on diminue la longueur enchâssée; dans le cas d'une faible longueur enchâssée (50 μm), même si le profil de contrainte calculé à partir du modèle de Hsueh est plus bas, la différence n'est pas significative.

Tous les modèles précédents considèrent une décohésion totale de l'interface. Lawrence (17) introduit la notion de décohésion partielle.

Lorsque la contrainte de cisaillement maximale atteint la valeur critique τ_d , la décohésion est amorcée, et soit elle se poursuit à charge constante, soit il est nécessaire d'augmenter la force pour poursuivre la décohésion.

Lawrence (17) considère donc le même composite que précédemment, mais cette fois, l'interface est décollée d'une longueur L_d à partir de l'extrémité émergente de la fibre (figure 6). Lorsque la fibre est soumise à une sollicitation, la friction intervient au niveau des surfaces décollées, et la charge supportée par la fibre à la frontière entre zone endommagée et interface intacte est donnée par:

$$P' = P_0 - P_f = P_0 - 2\pi r_f \tau_f L_d \quad (18)$$

où τ_f est la contrainte de cisaillement due à la friction. τ_f est supposée constante le long de l'interface décollée.

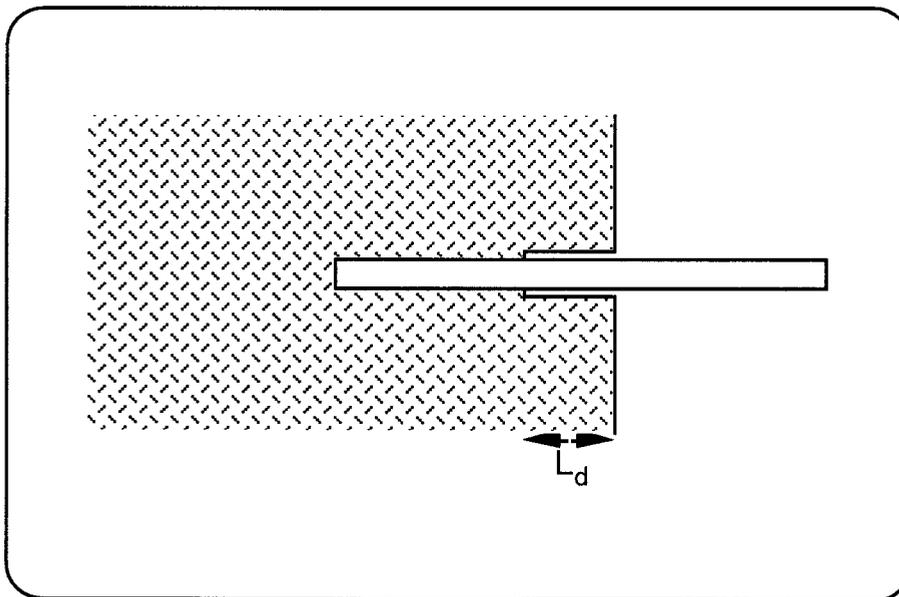


Figure 6: modèle de décohésion partielle

Sur la base de son modèle, Lawrence montre que la nature de la décohésion (partielle ou instantanée) est fonction du rapport τ_d/τ_f et de la longueur décollée L_d .

Yue et Cheung (20) explicitent les variations de P' et P_f en fonction de L_d (P' est exprimée à partir de l'équation 14), et mettent en évidence une valeur critique de $(L-L_d)$, notée z_{max} , à partir de laquelle la décohésion se propage de façon instantanée. Ils établissent que cette longueur est indépendante de la longueur enchâssée (21), ce qui leur permet d'écrire:

$$F_d = 2\pi r_f \left[\tau_d f(\Psi; \alpha; z_{max}) + \tau_f \right] (L - z_{max}) F \quad (19)$$

où $f(\Psi, \alpha, L)$ peut être recalculée à partir de l'équation (14).

Hsueh (26) traite également de la décohésion partielle. Son analyse prend en compte la contraction de Poisson de la fibre sollicitée en tension; dans ce cas, la contrainte de cisaillement due à la friction n'est plus constante le long de l'interface décollé. Le calcul du profil des contraintes est repris sur les bases du modèle précédent (24).

D'autres analyses plus complexes ont été développées (27-29) sans qu'elles apportent néanmoins d'amélioration marquante dans l'analyse des données expérimentales. Au contraire, la simulation par éléments finis permet de valider les modèles simples (25).

1.1.2 Approche énergétique

Dans ce cas, l'interface est caractérisée par son énergie de rupture G_i .

La décohésion est assimilée à la propagation d'une fissure le long de l'interface. Le critère de rupture est alors le critère de Griffith:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial a} P_c^2 da = \frac{d\Omega}{da} G_i \quad (20)$$

où

- C est la complaisance
- a, la taille de la fissure
- P_c , la charge critique d'avancée de fissure
- Ω , la surface de la fissure

Pour la géométrie du test d'arrachement (figure 7), le critère devient:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial a} F_d^2 da = 2\pi r_f G_i \quad (21)$$

Il faut donc exprimer la complaisance du système en fonction de la taille de la fissure. Il n'existe pas de solution exacte; cependant, sur la base des modèles développés dans le cas d'une interface parfaite, on peut donner une expression approximative de la complaisance ($C \sim u(x=0)/P$ où u est le déplacement de la fibre), et ainsi écrire le critère de décohésion.

Dans le cas élastique (30-32), la contrainte de décohésion est:

$$\sigma_d = \frac{F_d}{\pi r_f^2} = \sqrt{\frac{4E_f G_i}{r_f}} \quad (22)$$

Le critère peut aussi être écrit pour une fibre très rigide (32), ou pour une matrice élastomère (22-23).

La contrainte et la force de décohésion sont indépendantes de la longueur enchâssée, ce qui rend l'analyse peu satisfaisante.

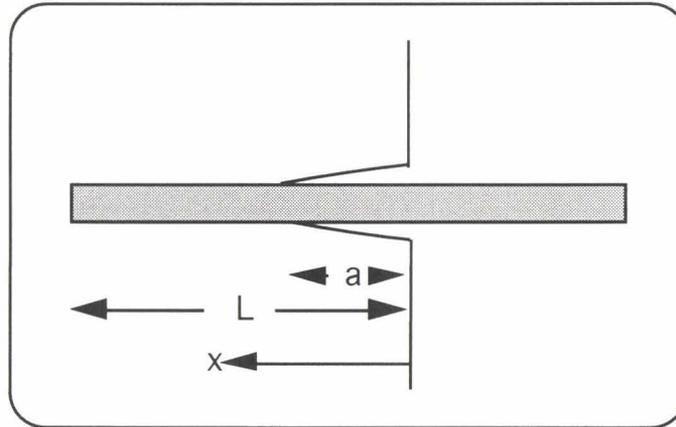


Figure 7: modèle de décohésion par propagation de fissure

Piggott (33-34) décrit la forme expérimentale générale des courbes donnant la force de décohésion en fonction de la longueur enchâssée. Il divise la courbe en trois parties:

- ◇ de $L=0$ à $L=L_{Cr}$, la force varie linéairement en fonction de L
- ◇ de $L=L_{Cr}$ à $L=L_{max}$, la force est constante et notée F_p
- ◇ enfin, dans la dernière partie, la rupture de la fibre intervient.

Piggott utilise alors la force F_p pour la détermination de l'énergie de rupture G_i à l'aide de l'expression (22).

Gao et al. (35-36) ont repris cette analyse, mais cette fois en incluant la friction s'exerçant sur les surfaces de la fissure.

Le critère de Griffith s'écrit alors:

$$2\pi r_f G_i = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial a} P^2 da + \pi r_f \int_0^a \tau_f \frac{\partial v(x)}{\partial a} dx \quad (23)$$

où: v est le déplacement de la fibre dans la zone décollée.

La contraction de Poisson de la fibre en tension est prise en compte, et la complaisance est évaluée sur la base d'une analyse de type Cox, et estimée à partir du déplacement de la fibre à $x=0$ lorsque l'interface est parfaite.

La contrainte de décohésion partielle peut être exprimée par:

$$\sigma_d^p = \sigma_0 + (\bar{\sigma} - \sigma_0) \{1 - \exp(-\lambda a)\} \quad (24)$$

quand $r_f \ll R_m$

avec: σ_0 , la contrainte de décohésion donnée par l'expression (22) en absence de friction
 $\bar{\sigma}$, une fonction de la pression latérale P_0 s'exerçant sur la fibre, des propriétés élastiques des constituants et de la géométrie du composite.

λ , une fonction du coefficient de friction μ , des propriétés élastiques des constituants et de la géométrie du composite.

La contrainte de décohésion totale σ_d est obtenue en remplaçant la taille de la fissure a par la longueur enchâssée L . Cette fois, la force de décohésion n'est plus indépendante de la longueur enchâssée.

Dans une approche un peu différente, on détermine l'énergie totale emmagasinée dans le composite pour en déduire l'énergie de rupture.

Sur cette voie, Piggott (37) a calculé l'énergie dans la fibre et dans la matrice environnante sur la base du modèle de Lawrence (§ 1.1).

$$U_t = U_f + U_m = \frac{\pi r_f^2}{2E_f} \int_0^L \sigma_f^2 dx + \pi r_f \int_0^L \tau(u-v) dx \quad (25)$$

Le critère de rupture s'écrit:

$$U_t = 2\pi r_f G_i \quad (26)$$

ce qui permet d'exprimer la force de décohésion F_d en fonction de la longueur enchâssée L .

Cette analyse n'est pas satisfaisante. En effet, le bilan énergétique omet l'énergie élastique emmagasinée dans la longueur libre de la fibre et le critère de rupture n'est pas formulé correctement.

Cette analyse a été reprise de façon plus rigoureuse par Penn et Lee (38). L'énergie élastique de la longueur libre est prise en compte, et le modèle inclut la longueur initiale a d'une fissure préexistante à l'interface (figure 7). Le critère de rupture s'écrit alors:

$$2\pi r_f G_i = \frac{dU_t}{da} + \frac{dU_l}{da} \quad (27)$$

où U_t est identique à l'expression précédente et U_l est l'énergie élastique emmagasinée dans la longueur libre.

La force de décohésion devient:

$$F_d = 2\pi r_f \sqrt{r_f G_i E_f} \tanh(\alpha L) \quad (28)$$

où α est donnée par l'équation (9).

Mai (39) propose une modification de son modèle précédent. Le critère de rupture est le même que celui de Penn et Lee, mais la friction est également prise en compte dans le bilan énergétique. La contrainte de décohésion partielle est donnée par une expression similaire à l'équation (24):

$$\sigma_a^p = \sigma_a + (\bar{\sigma} - \sigma_a) \{1 - \exp(-\lambda a)\} \quad (29)$$

où σ_a est la contrainte de décohesion pour une fissure de taille a si on néglige la friction. σ_a tend vers σ_0 quand a tend vers 0.

1.1.3 La friction

La friction apparaît dès que de nouvelles surfaces sont créées à l'interface. Les forces alors mises en jeu dépendent du coefficient de friction μ et de la pression P_0 qui s'exerce sur la fibre.

La contrainte de cisaillement s'exerçant sur les surfaces décollées est:

$$\tau_f = \mu P_0 \quad (30)$$

Lorsque la décohesion est achevée, le déchaussement se produit, et il faut exercer une force sur la fibre pour lutter contre les seules forces de friction. L'équilibre des forces sur un élément dx s'écrit:

$$d\sigma_f = \frac{2\tau_f}{r_f} dx \quad (31)$$

Dans le modèle le plus simple, c'est à dire le modèle linéaire (20-23), la contrainte axiale nécessaire pour extraire la fibre devient:

$$\sigma_f = \frac{2\tau_f x}{r_f} = \frac{2\mu P_0 x}{r_f} \quad (32)$$

La pression latérale sur la fibre est donnée par:

$$P_0 = \frac{\varepsilon_0}{(1 + \nu_m)/E_m + (1 - \nu_f)/E_f} \quad (33)$$

où ε_0 est la déformation induite par P_0 à l'interface.

Pinchin et Tabor (40) introduisent la contraction de Poisson de la fibre pendant l'extraction; la pression à l'interface est alors réduite et s'exprime maintenant par:

$$P(x) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{(1 + \nu_m)/E_m + (1 - \nu_f)/E_f} = \frac{\varepsilon_0 - (\nu_f \sigma_f)/E_f}{(1 + \nu_m)/E_m + (1 - \nu_f)/E_f} \quad (34)$$

En remplaçant P_0 par P dans les équations (30) et (31), on obtient la contrainte axiale à exercer:

$$\sigma_f = \sigma_{f0} [1 - \exp(-\chi x)] \quad (35)$$

avec:

$$\sigma_{f0} = \frac{\zeta E_f P_0}{v_f} \quad (36)$$

$$\chi = \frac{2\mu v_f}{\zeta r_f E_f} \quad (37)$$

$$\zeta = \left[(1 + v_m) / E_m + (1 - v_f) / E_f \right] \quad (38)$$

La contrainte axiale n'est donc plus linéaire. Des expressions similaires sont trouvées dans la littérature (19,31,35-36,39).

La figure 8 représente la contrainte d'extraction de la fibre en fonction de la profondeur x pour les deux modèles (linéaire et non linéaire). Les propriétés élastiques des constituants sont résumées dans le tableau 1. La valeur du coefficient de friction est prise égale à 1,25 et celle de la pression à 10 MPa. Les courbes montrent clairement que le modèle linéaire qui néglige la contraction de Poisson ne convient que pour des très faibles valeurs de la longueur enchâssée, même quand le coefficient de Poisson est faible (la contrainte de rupture de la fibre de verre se situe entre 1,5 et 3 GPa).

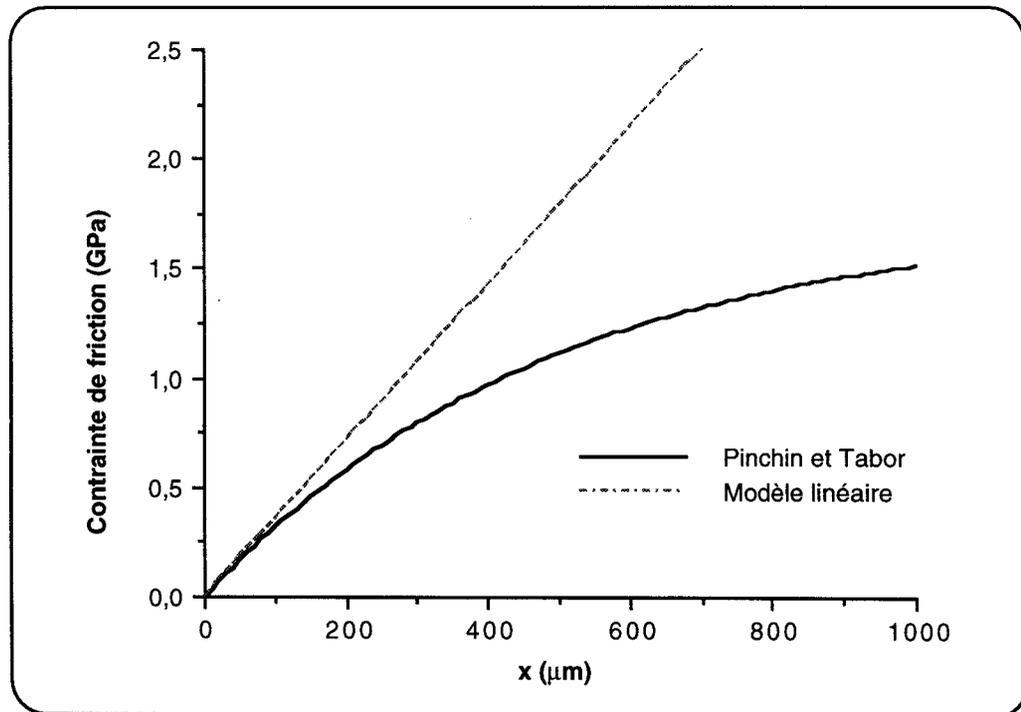


Figure 8: profils d'évolution de la contrainte d'extraction

La pression qui s'exerce sur la fibre est la conséquence du retrait de polymérisation de la matrice et/ou de la différence des coefficients d'expansion thermique des constituants lors du refroidissement.

Les contraintes dues au retrait de polymérisation ont été mises en évidence par photoélasticité (41).

Les contraintes induites par le refroidissement peuvent être évaluées à partir de modèles simples (42-43).

La liste des modèles cités n'est pas exhaustive, cependant elle est représentative des différentes approches utilisées pour l'analyse du test. Elle constitue une base sur laquelle s'appuie la discussion suivante.

1.2 Choix d'un modèle

Il est important de définir un modèle pour l'interprétation des résultats, les valeurs de la contrainte limite en cisaillement ou de l'énergie étant fortement dépendantes de l'analyse choisie (7).

Le choix du modèle commence par le choix du critère de décohésion. A priori, les deux critères sont valides.

Wells et Beaumont (31) ont comparé les deux approches, sur la base des modèles de Takaku/Arrigde (19) et de Outwater/Murphy (30). Ils montrent que le critère énergétique décrit mieux la variation de la contrainte de décohésion en fonction du rayon de la fibre. D'autres comparaisons entre les deux approches ont aussi été effectuées (36,44). Il semble que le comportement à l'arrachement pour des faibles longueurs enchâssées soit mieux décrit par un modèle mécanique. Cependant ce type de modèle sous-estime les contraintes de décohésion pour des valeurs importantes de la longueur enchâssée. Le contraire est observé pour le modèle énergétique.

Le tracé de la contrainte de décohésion partielle en fonction de la longueur décollée L_d , pour une longueur enchâssée donnée L et dans le cas d'un modèle mécanique (modèle de Hsueh (26)), est présenté sur la figure 9. Les propriétés du système considéré sont données dans le tableau 2.

La contrainte de décohésion augmente avec la longueur décollée, puis atteint une valeur maximale. A ce point, c'est à dire quand $L-L_d=z_{max}$, l'interface rompt de manière instantanée.

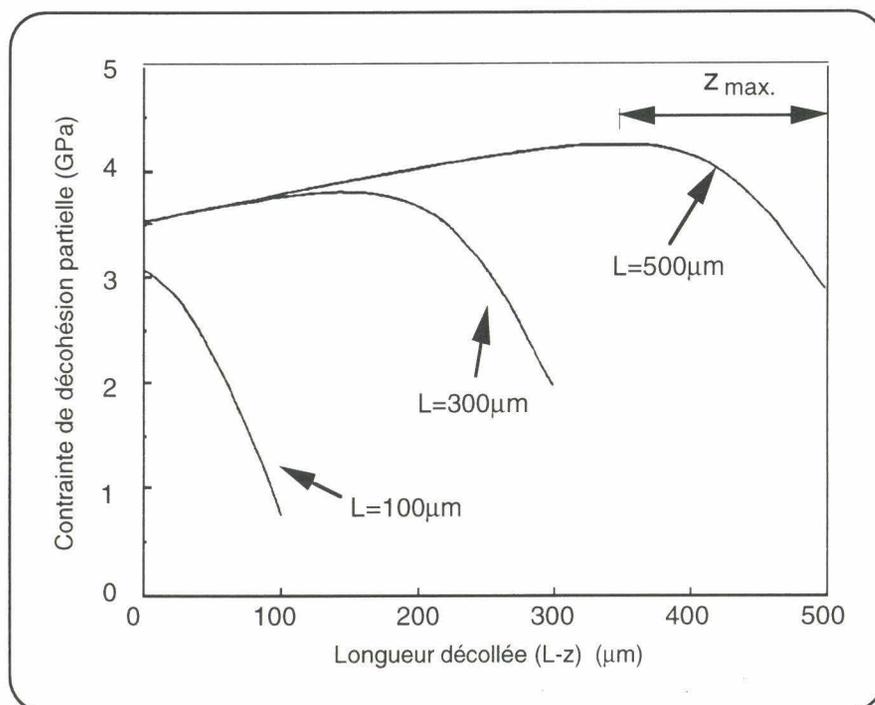


Figure 9: évolution de la contrainte de décohésion partielle pour différentes longueurs enchâssées d'après [36]

E(GPa)		ν		rayon (m)		μ	P ₀ (MPa)	τ _d (MPa)
E _m	E _f	ν _m	ν _f	R _m	r _f			
3	73	0,4	0,2	3.10 ⁻³	7.10 ⁻⁶	1,25	9,97	72,7

Tableau 2: paramètres de calcul

La longueur z_{max} de l'interface encore intacte est indépendante de la longueur enchâssée (17,20-21,36), et dépend essentiellement du rapport de la contrainte limite en cisaillement et de la contrainte de friction. Dans le cas du modèle de Lawrence, z_{max} est donné par:

$$z_{max} = \frac{1}{\alpha} \cosh^{-1} \sqrt{\frac{\tau_d}{\tau_f}} \quad (39)$$

Lorsque la longueur enchâssée est inférieure ou égale à z_{max} , la décohésion est complète et totalement instable. La contrainte de décohésion est alors donnée par un modèle mécanique ignorant la friction.

Par contre, lorsqu'elle est supérieure à z_{max} , la décohésion n'est plus instantanée. Il est alors essentiel de considérer la friction. La contrainte de décohésion est donnée en remplaçant z par z_{max} dans l'expression de la contrainte de décohésion partielle.

Cependant, les modèles mécaniques traitant la décohésion partielle ne sont pas satisfaisants. En effet, la singularité (concentration de contrainte en tête de fissure) n'est pas prise en compte, et la contrainte de décohésion est donc surestimée.

Les modèles énergétiques sont développés dans le cas d'une propagation stable de la décohésion (G_i constante). Par conséquent, ils ne sont pas applicables dans le cas des faibles longueurs enchâssées. Par contre, quand la longueur enchâssée est largement supérieure à z_{max} , la décohésion est quasiment stable, et le modèle énergétique est utilisable. Ce type de modèle doit absolument inclure la friction sur les surfaces décollées.

Les remarques précédentes concernant la stabilité de la décohésion montrent que les modèles mécaniques ne conviennent pas pour décrire l'ensemble des observations expérimentales. Il en va de même pour les modèles énergétiques considérant une énergie de rupture constante par rapport à la longueur enchâssée et à la longueur décollée.

Seules les hypothèses du modèle développé par Mai (39) semblent satisfaisantes de ce point de vue. Malheureusement, l'expression analytique de la contrainte de décohésion est très complexe. En outre, les valeurs des paramètres du modèle sont identiques à celles données par le modèle de Gao/Mai/Cotterell (36). Pour ces raisons, son application aux données expérimentales s'avère difficile et peu probante.

En conclusion, un modèle mécanique ignorant la friction est acceptable pour décrire le comportement aux faibles longueurs enchâssées ($L \leq z_{max}$). Au contraire, le modèle énergétique convient pour des valeurs importantes de la longueur enchâssée ($L \gg z_{max}$). Seule la décohésion partiellement stable est difficile à traiter.

La solution envisagée est d'utiliser deux modèles: le premier décrivant la décohésion instable, le second, la décohésion stable. La confrontation des deux modèles aux résultats expérimentaux renseignera sur la nature du processus de décohésion, et par là-même sur la pertinence des paramètres calculés.

En ce qui concerne l'approche mécanique, notre choix s'est porté sur le modèle de Lawrence. Ce modèle propose l'expression analytique la plus simple pour la contrainte limite en cisaillement. De plus, comme le montre la figure 5, le profil de contrainte le long de l'interface obtenu par ce modèle est quasiment identique à celui des modèles plus élaborés. La comparaison avec une analyse par éléments finis (25) montre aussi que le modèle est assez satisfaisant. Les études en microscopie Raman sur différents systèmes (8,45) valident également ce modèle (tant que le système se comporte élastiquement).

Pour l'approche énergétique, le modèle de Gao/Mai/Cotterell est retenu. La détermination des différents paramètres G_i , μ et P_0 est simple et est présentée en annexe.

II. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1 Dispositif

II.1.1 Préparation des échantillons

La première étape du test d'arrachement est la préparation des échantillons. Il s'agit d'enchâsser la fibre d'une longueur contrôlée L dans un bloc de résine. Pour cela, on utilise le dispositif de la figure 10.

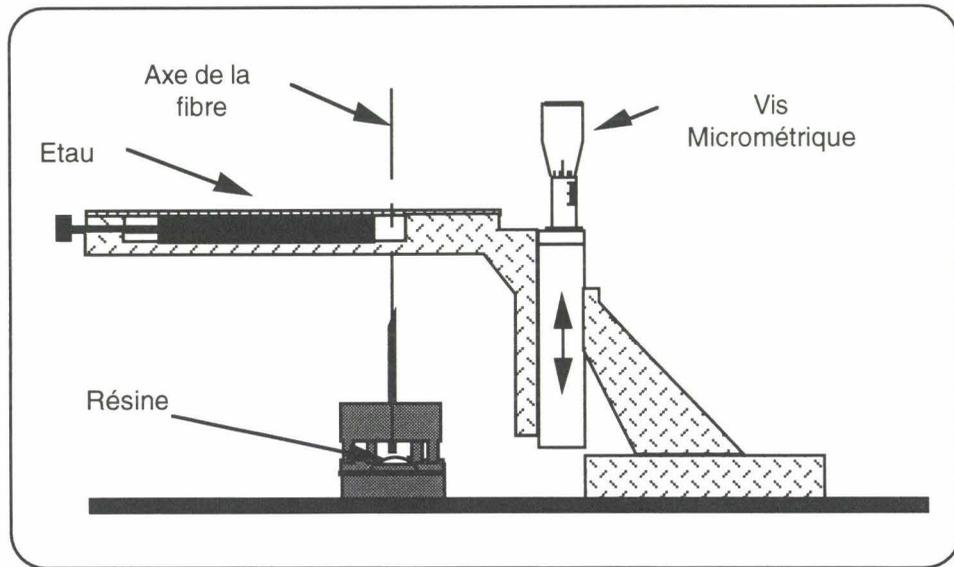


Figure 10: dispositif d'enchâssement

Le porte-échantillon (capsule contenant la résine) est disposé sur la table d'enchâssement. Un trépied maintenant une aiguille est placé au-dessus de la capsule. La fibre est enfilée dans l'aiguille, ce qui permet de la maintenir verticalement. L'extrémité supérieure de la fibre est serrée dans un étau, lui-même fixé sur une table de translation. L'alignement dans l'axe de la fibre doit être parfait.

La résine est placée dans la capsule, et la fibre est descendue jusqu'à ce que l'extrémité inférieure atteigne la surface liquide de la résine. Une lunette permet le contrôle de l'opération. On peut alors descendre la fibre de la longueur désirée à l'intérieur de la résine à l'aide de la vis micrométrique.

La polymérisation de la matrice est effectuée en suivant le cycle déterminé précédemment. La réticulation se faisant à 90°C , on utilise un four adapté à la table d'enchâssement. La post-cuisson à 140°C est effectuée en étuve.

Ce dispositif permet de contrôler la longueur enchâssée dans le cas où la matrice ne présente ni retrait ni gonflement pendant le durcissement.

II.1.2 L'arrachement

Le montage utilisé pour extraire le monofilament est présenté sur la figure 11.

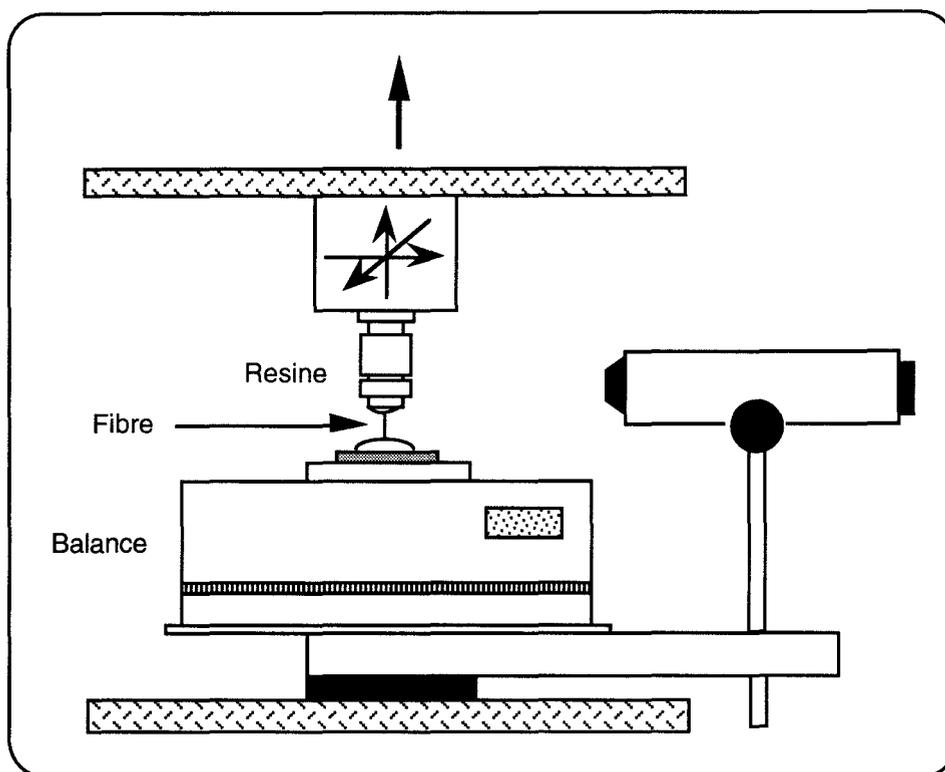


Figure 11: dispositif d'essai de déchaussement

L'échantillon est fixé sur une tête goniométrique, elle-même reliée rigidement à la traverse mobile de la machine de traction. La tête goniométrique dispose de quatre degrés de liberté, ce qui permet d'assurer la verticalité de la fibre. Le contrôle est également effectué à l'aide d'une lunette.

La partie inférieure du montage est constituée d'un plateau posé sur une balance de précision. Celle-ci permet de mesurer la force nécessaire pour extraire le monofilament, et est reliée par l'intermédiaire d'un convertisseur à un enregistreur et à un ordinateur.

L'extrémité libre de la fibre est enchâssée dans une colle thermofusible déposée sur le plateau de la balance. La longueur enchâssée dans la colle est très importante, de telle sorte que la décohérence et le déchaussement se produisent uniquement dans la partie supérieure. La longueur libre de la fibre est mesurée une fois la colle durcie, et est de 1 mm environ.

La vitesse de traverse est fixée à 50 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour effectuer l'extraction.

II.2 Résultats

Les essais sont réalisés suivant le protocole décrit ci-dessus pour les quatre systèmes étudiés:

- ◇ systèmes à base PVAc:
 - * ensimage soluble A
 - * ensimage insoluble B
- ◇ systèmes à base PMMA(OH)
 - * ensimage soluble C
 - * ensimage insoluble D

II.2.1 Systèmes à base PVAc

Les longueurs enchâssées sont mesurées après le déchaussement par microscopie optique. La longueur enchâssée peut aussi être lue directement sur les courbes force-déplacement (figure 12). Dans les systèmes à base PVAc, l'incertitude sur la longueur enchâssée est de l'ordre de 20 μm .

Les courbes expérimentales ont l'allure de la courbe présentée sur la figure 12.

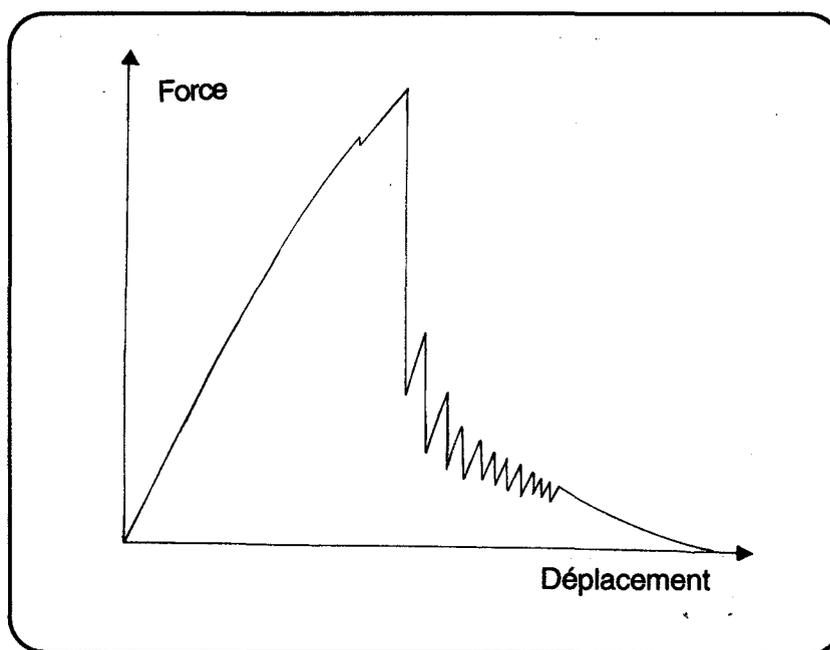


Figure 12: courbe typique force-déplacement

Au début de l'essai, le système est sollicité élastiquement. La courbe force-déplacement ne reste cependant pas linéaire ; elle présente parfois des discontinuités. Ces observations indiquent que la décohésion n'est pas totale et instantanée.

Lorsque la force atteint son maximum, la décohésion est achevée. La force chute alors brusquement. La relaxation de la déformation élastique de la fibre conduit au

déchaussement partiel de la fibre. Les observations de Penn et Lee (38) par microscopie à balayage indiquent que la longueur de fibre extraite correspond au déplacement u_1 enregistré. Lorsque la longueur enchâssée est très faible, l'extraction du monofilament est complète.

La seconde partie de la courbe concerne ensuite le déchaussement, et n'est régie que par la friction. Le phénomène de stick-slip est fortement marqué.

Les courbes donnant la force de décohesion (normalisée par le diamètre de la fibre) en fonction de la longueur enchâssée sont présentées sur les figures 13 et 14.

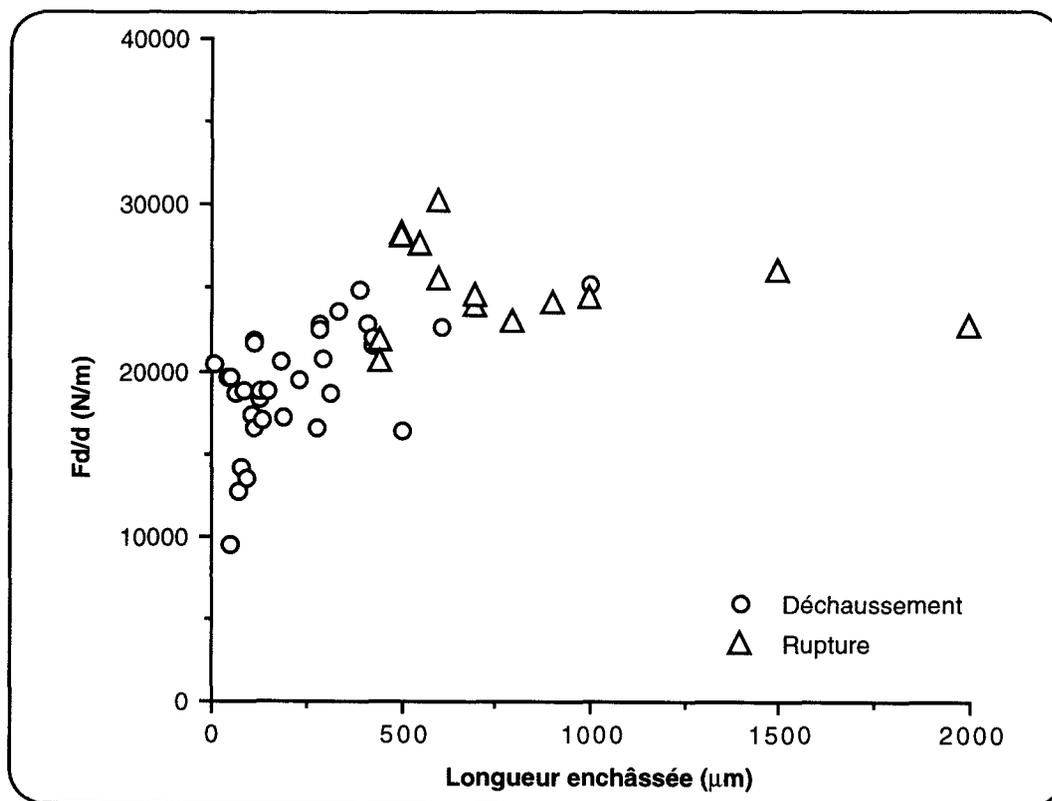


Figure 13: ensimage soluble A

De manière générale, la force nécessaire pour rompre l'interface et extraire le monofilament augmente avec la longueur enchâssée; la contrainte alors exercée sur la fibre peut atteindre sa contrainte de rupture. On observe donc deux types de comportement: le déchaussement ou la rupture de la fibre. La frontière entre ces deux comportements est donnée par la longueur critique d'enchâssement. Ce paramètre est parfois utilisé pour discriminer différents systèmes.

En l'occurrence, les deux systèmes étudiés ne se différencient pas franchement en terme de longueur critique d'enchâssement. Dans les deux cas, elle est d'environ 500 μm .

Cependant, les comportements à l'arrachement des deux systèmes sont bien distincts. Dans le cas de l'ensimage insoluble B, on observe un comportement classique: la force de

décohésion augmente avec la longueur enchâssée. Par contre, pour l'ensimage soluble A, les forces de décohésion sont élevées, et cela même pour les très faibles valeurs de la longueur enchâssée.

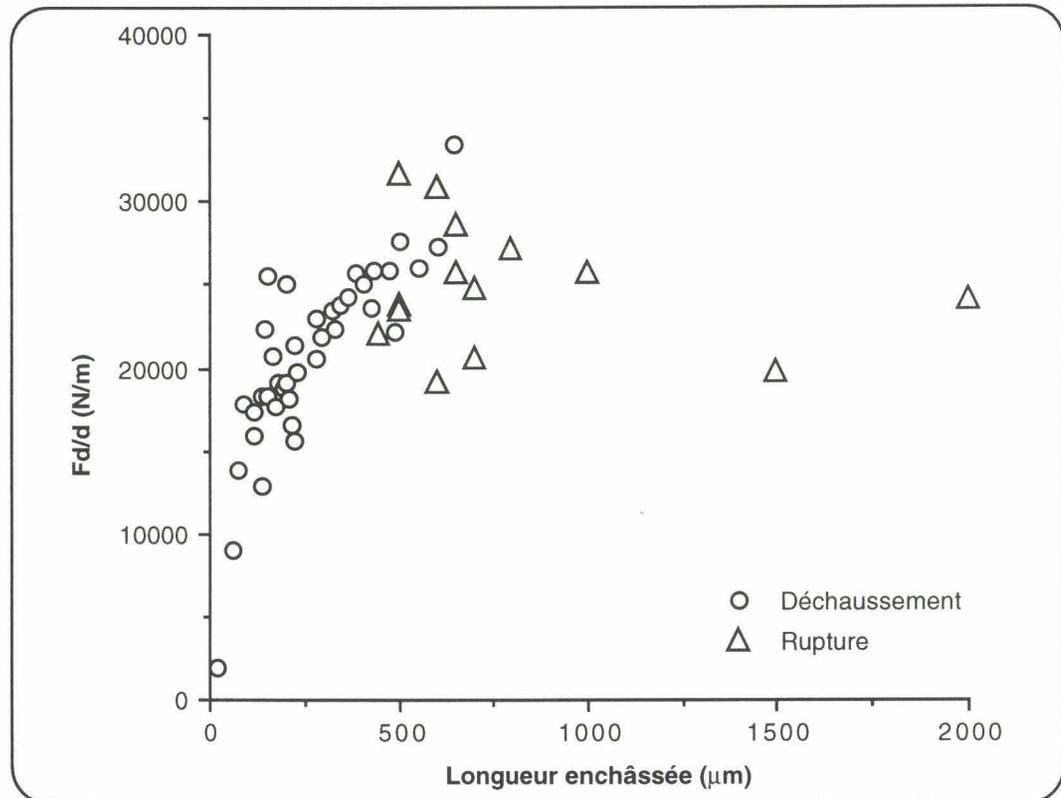


Figure 14: ensimage insoluble B

II.2.2 Systèmes à base PMMA(OH)

Dans ce cas, la résine présente un léger gonflement lors de la polymérisation. De ce fait, la maîtrise de la longueur enchâssée s'avère plus délicate. La longueur enchâssée est donc mesurée après l'essai dans le cas du déchaussement. Par voie de conséquence, les points de rupture ne figurent pas sur les courbes donnant la force de décohésion en fonction de la longueur enchâssée. Le niveau de force associé aux points de rupture est indiqué par un bandeau grisé.

Les courbes force-déplacement obtenues pour le système soluble C ont l'allure de celle présentée sur la figure 12.

Pour le système insoluble D, les courbes sont de deux types. Pour les faibles longueurs enchâssées, leur forme est similaire à celle de la figure 12. Par contre, lorsque la longueur enchâssée devient importante, l'allure des courbes change, et est représentée sur la figure 15.

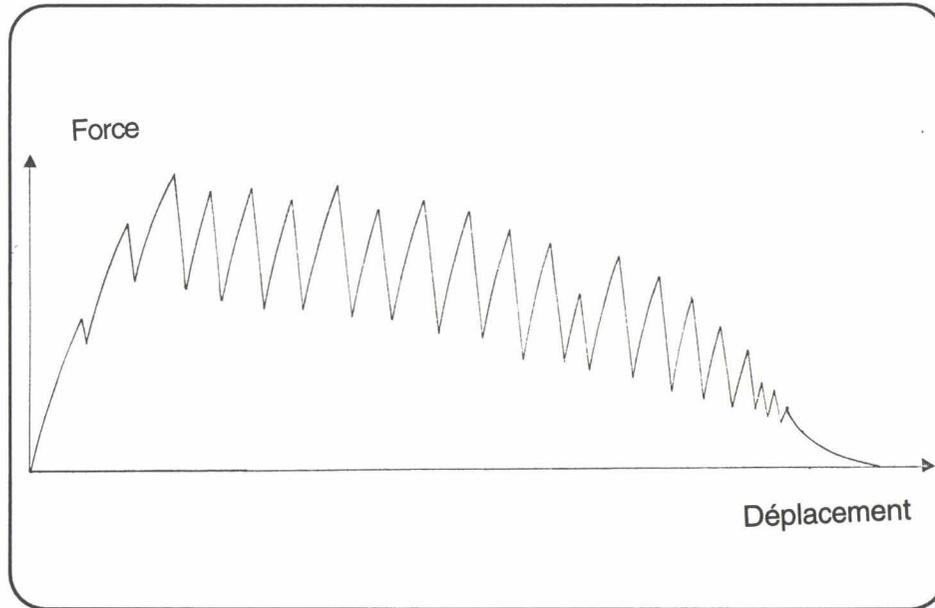


Figure 15: allure des courbes force-déplacement à forte longueur enchâssée

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 16 et 17.

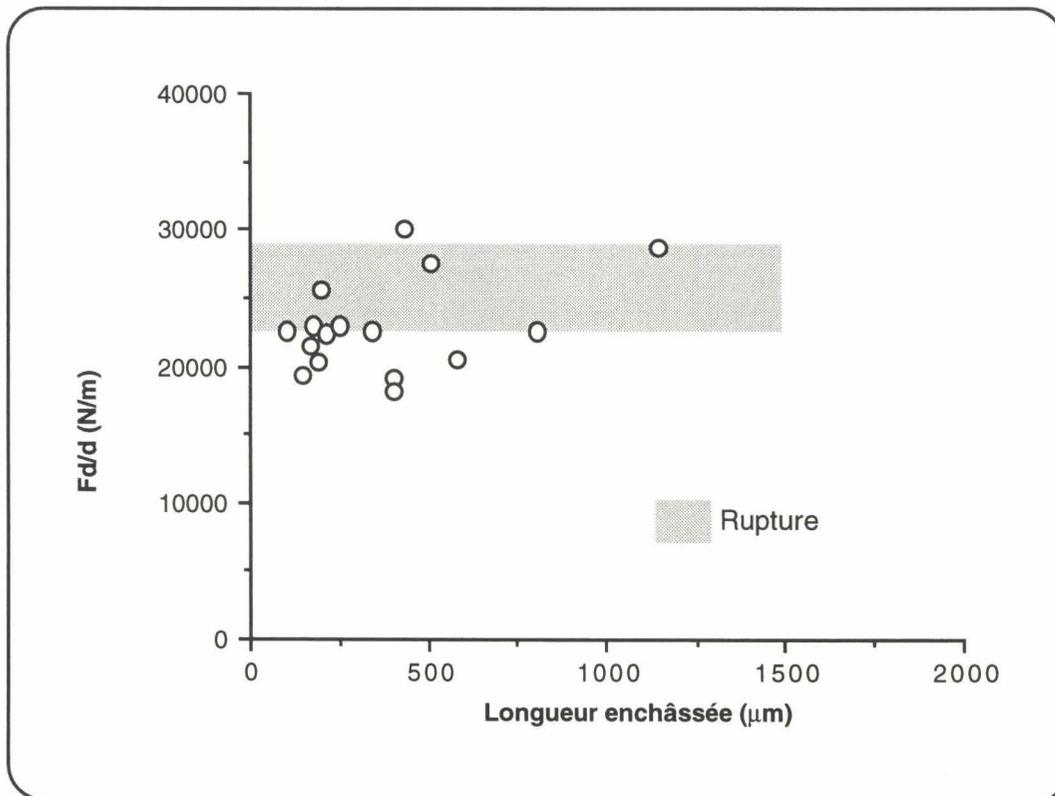


Figure 16: ensimage soluble C

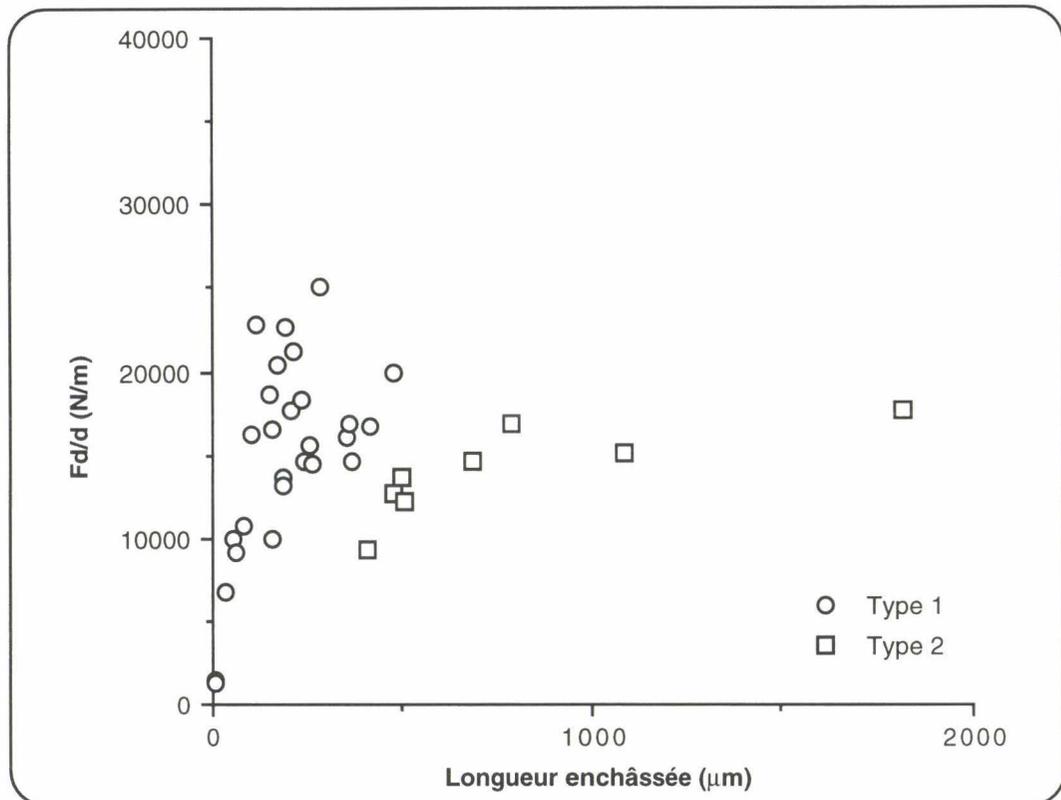


Figure 17: ensimage insoluble D

Dans le cas du système insoluble, la force de décohesion est toujours égale à la force maximale enregistrée. Sur la figure 17, les deux comportements à l'arrachement sont différenciés et notés type 1 et type 2.

Les résultats concernant l'ensimage C sont semblables à ceux obtenus pour le système soluble à base PVAc. La force de décohesion est importante aux faibles longueurs enchâssées. De même, le comportement du système D est similaire à celui du système B, si on néglige les points de type 2.

La détermination de la longueur critique d'enchâssement est difficile, dès lors que l'on ne dispose pas des points de rupture. De plus, la rupture n'est jamais observée pour le système insoluble D.

Pour ce dernier ensimage, les deux comportements observés se différencient aussi par le niveau de force. Les forces de décohesion sont plus faibles dans le type 2 que celles obtenues pour des longueurs enchâssées de 400 μm (courbes de type 1).

Ce changement de comportement ne peut s'expliquer que par une différence de réticulation et/ou de microstructure entre la surface et le coeur du bloc de résine. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point. Cependant, l'hétérogénéité potentielle de microstructure de la matrice ne semble pas avoir de conséquence sur le comportement du système soluble.

III. EVALUATION DES PARAMETRES DE L'INTERFACE

Les systèmes étudiés ne sont pas discriminés en terme de longueur critique d'enchâssement. Dans ce paragraphe, les paramètres mécaniques de l'interface sont calculés sur la base des deux modèles choisis précédemment.

III.1 Modèle de Greszczuk

Les paramètres du modèle mécanique choisi sont la contrainte limite en cisaillement τ_d et le coefficient α . Pour leur détermination, les courbes donnant la contrainte de cisaillement moyenne en fonction de la longueur enchâssée sont tracées. On ajuste donc les valeurs de τ_d et de α aux résultats expérimentaux à partir de l'équation (6):

$$\tau_a = \frac{F_d}{2\pi r_f L} = \tau_d \frac{\tanh(\alpha L)}{\alpha L} \quad (6)$$

Les résultats sont présentés sur les figures 18,19,20 et 21, et résumés dans le tableau 3.

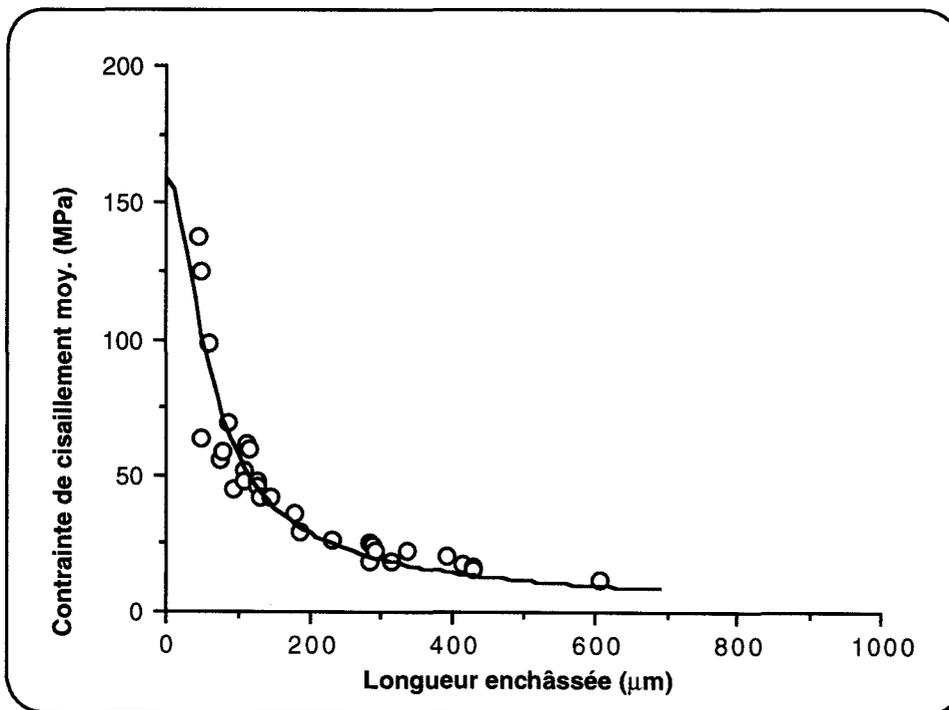


Figure 18: ensimage soluble A

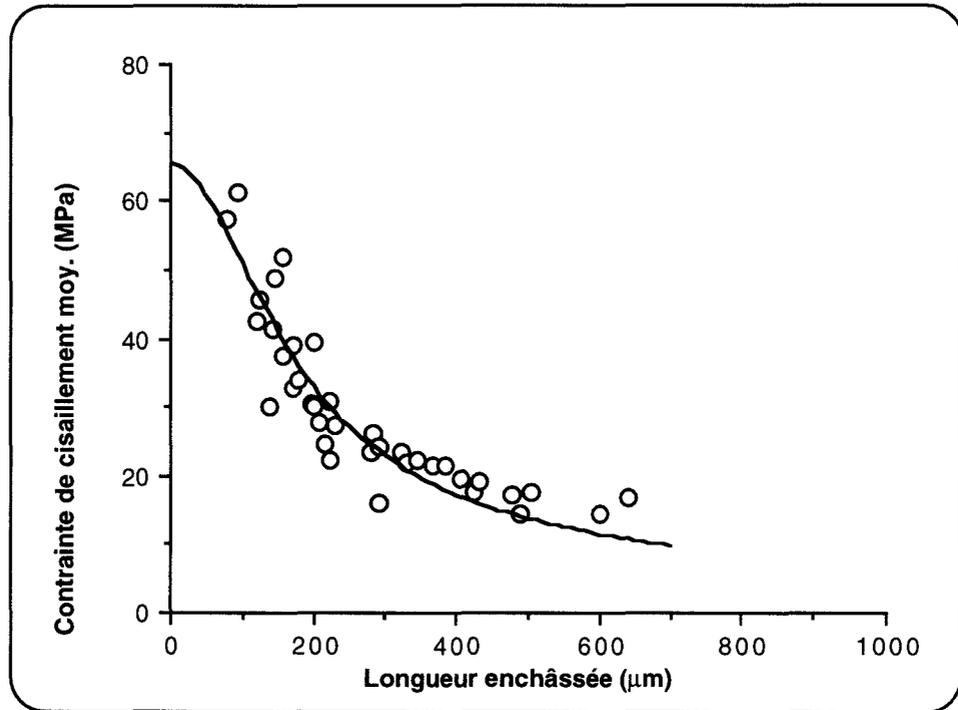


Figure 19: ensimage insoluble B

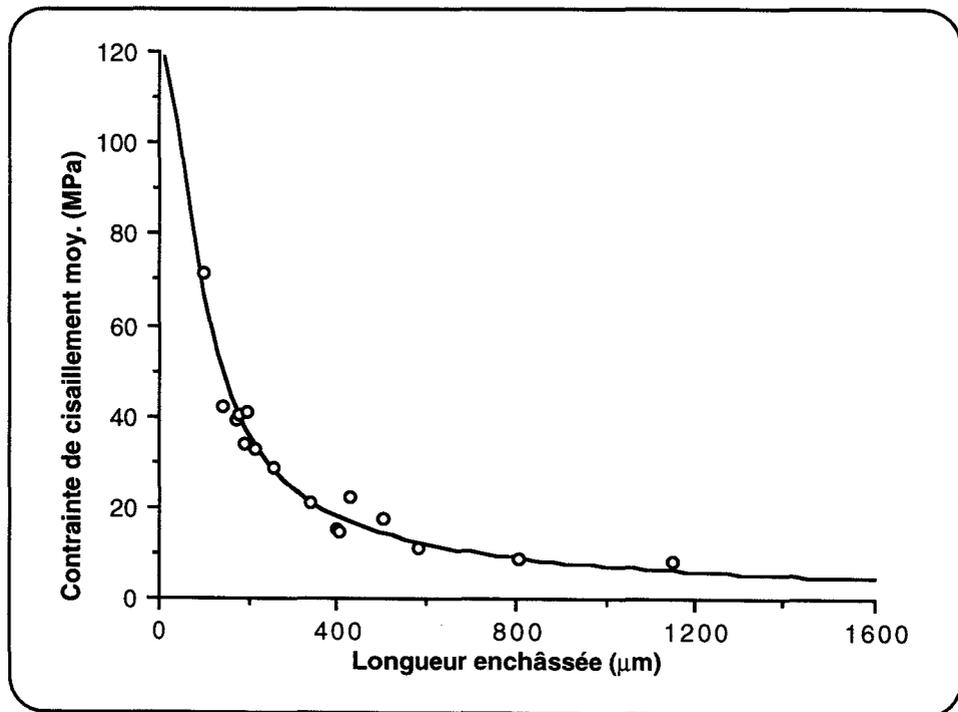


Figure 20: ensimage soluble C

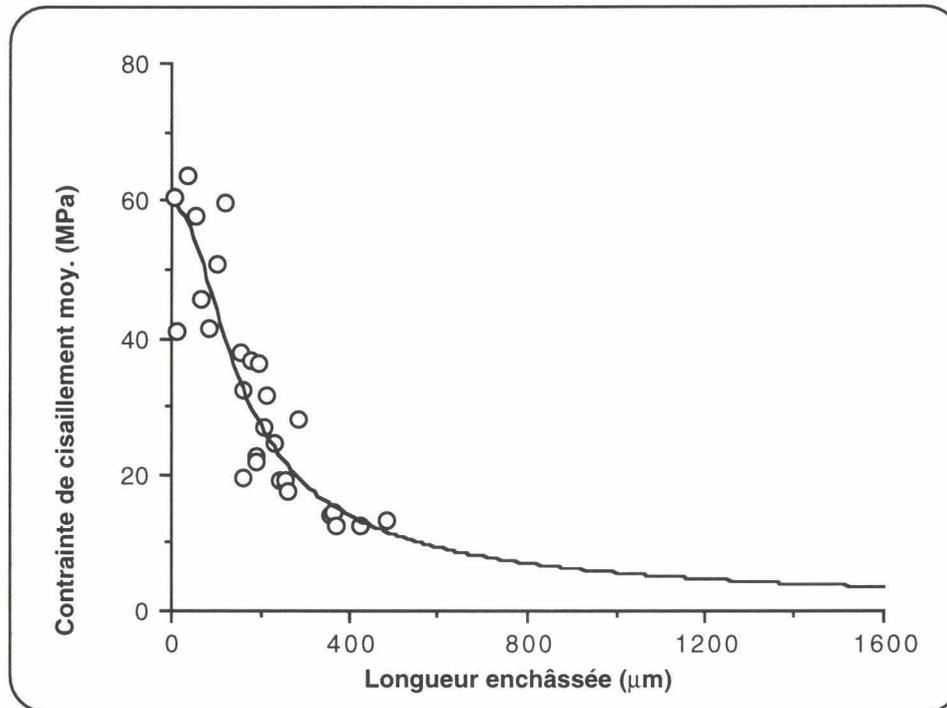


Figure 21: ensimage insoluble D

La contrainte d'écoulement en cisaillement de la matrice, évaluée à 50 MPa, est prise comme référence. Sur cette base, une valeur théorique de α est calculée dans la formulation de Cox:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\mu_m}{r_f^2 E_f \ln(R/2r_f)}} = 9644$$

Le module élastique de la fibre est pris égal à 73 GPa, le rayon de la fibre à 7 μm , le module élastique de la matrice à 2,5 GPa, son coefficient de Poisson à 0,4 et le rayon de matrice à 3 mm.

	Réf.	A	B	C	D
τ_d (MPa)	50	160	65	120	60
α	9644	27440	9490	16692	10603

Tableau 3: paramètres du modèle de Greszczuk

En ce qui concerne l'ensimage insoluble D, seuls les points de type 1 sont pris en compte pour la détermination des paramètres du modèle.

Pour les ensimages insolubles, les valeurs de la contrainte limite en cisaillement τ_d et du coefficient α présentent un accord raisonnable avec l'estimation théorique. Par contre, l'ordre de grandeur des paramètres obtenus pour les ensimages solubles est tout à fait

incohérent. La contrainte limite en cisaillement de l'interface ne pouvant excéder la contrainte d'écoulement de la matrice, les valeurs obtenues ne sont pas réalistes.

Par conséquent, le modèle de Greszczuk ne convient pas pour la description du comportement des systèmes solubles, alors qu'il décrit de façon satisfaisante le comportement des systèmes insolubles.

III.2 Modèle de Gao-Mai-Cottrell

De même que précédemment, les paramètres du modèle sont déterminés par ajustement des expressions aux résultats expérimentaux. Le modèle et la méthodologie employés sont développés en annexe 1.

L'ajustement d'un modèle multiparamètre aux données expérimentales est en général sujette à caution, et le problème se pose de la pertinence des paramètres calculés. Dans le cas de ce modèle, les trois paramètres G_i , μ et P_0 sont déterminés à partir de deux types de données. De plus, une analyse qualitative de la sensibilité des profils de contrainte de friction et de décohésion à la valeur des paramètres est présentée en annexe 2..

La première étape est la détermination des paramètres de friction μ et P_0 . Les résultats sont rassemblés sur les figures 22,23,24 et 25.

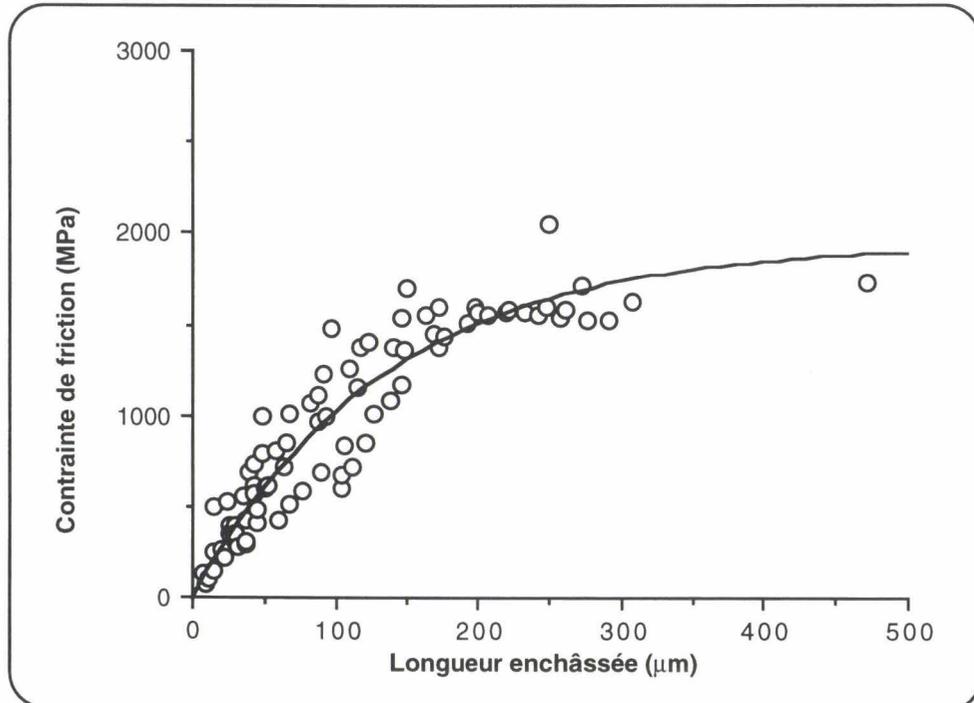


Figure 22: ensimage soluble A

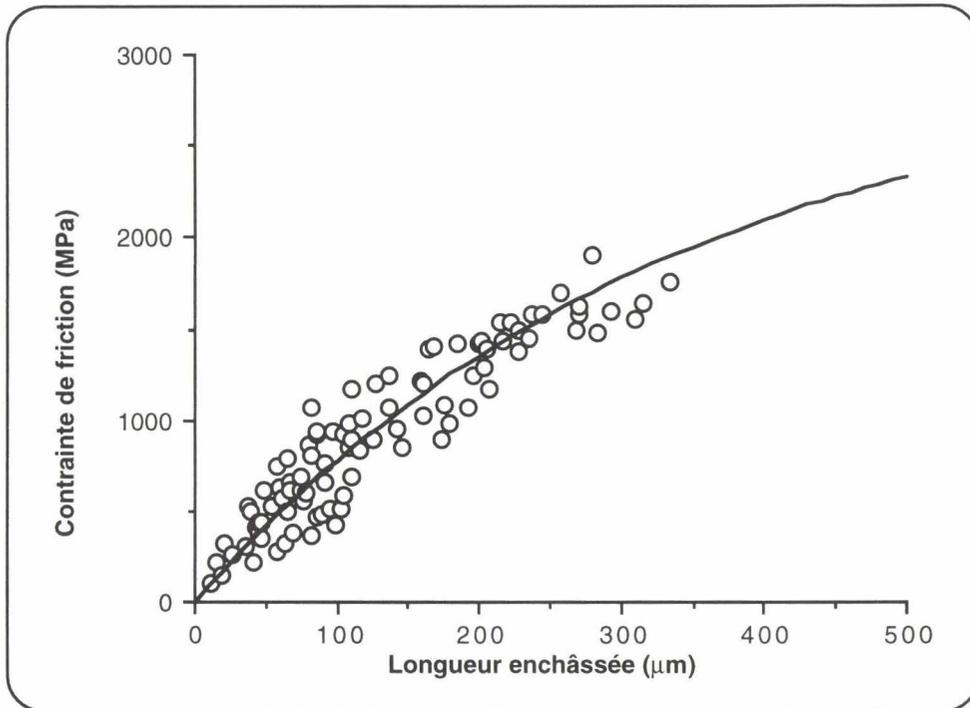


Figure 23: ensimage insoluble B

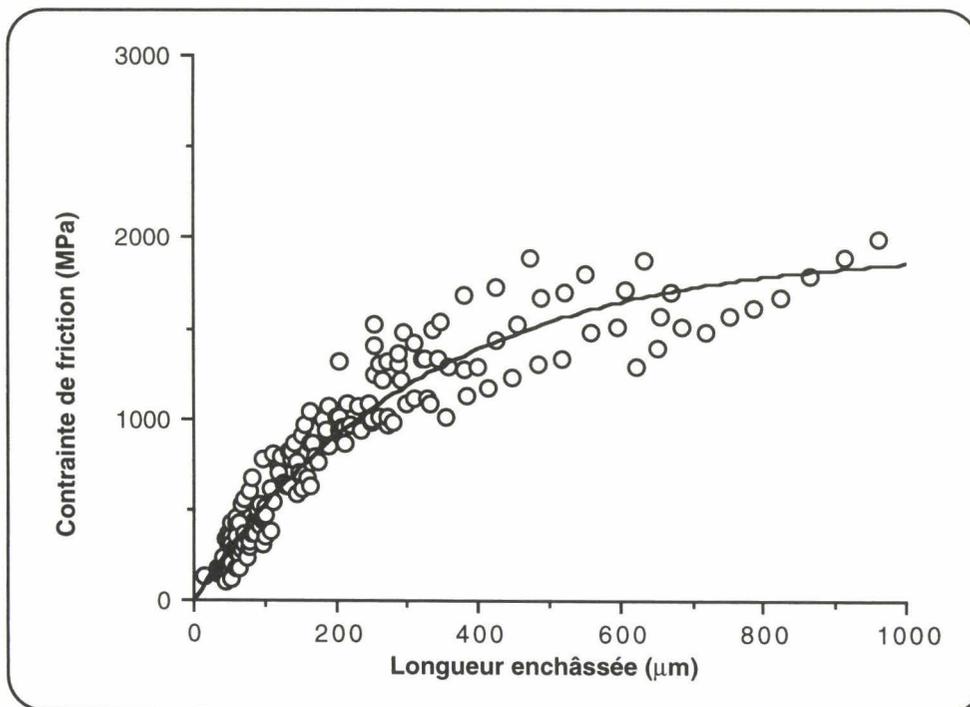


Figure 24: ensimage soluble C

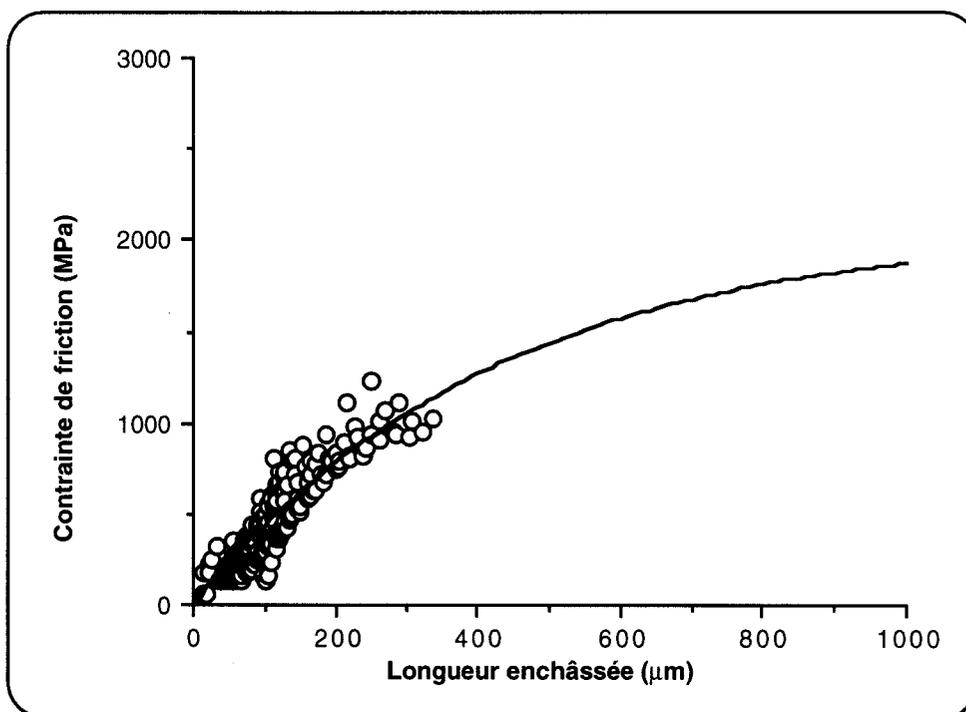


Figure 25: ensimage insoluble D

Les résultats concernant la friction sont résumés dans le tableau 4.

Pour les systèmes à base PVAc, le comportement en friction est très dépendant de la nature de l'ensimage. Par contre, pour les systèmes à base PMMA(OH), les valeurs des paramètres sont proches et la différence observée n'est pas significative (annexe 2).

	A	B	C	D
μ	5	2	2	1,5
P_0 (MPa)	10	15	10	10

Tableau 4: paramètres de friction

Les paramètres de friction étant déterminés, ils sont utilisés pour calculer les valeurs de l'énergie de rupture de l'interface. Les résultats sont présentés sur les figures 26,27,28 et 29, et résumés dans le tableau 5.

Cette fois encore, les résultats se différencient en relation avec la solubilité de l'ensimage. Pour les ensimages insolubles, les faibles longueurs enchâssées ne sont pas correctement prises en compte (notamment pour l'ensimage D). Le modèle s'avère satisfaisant pour les ensimages solubles, contrairement au modèle de Greszczuk considéré antérieurement.

	A	B	C	D
G_i (J/m)	110	65	180	30

Tableau 5: énergies de rupture sur la base du modèle de Gao et al.

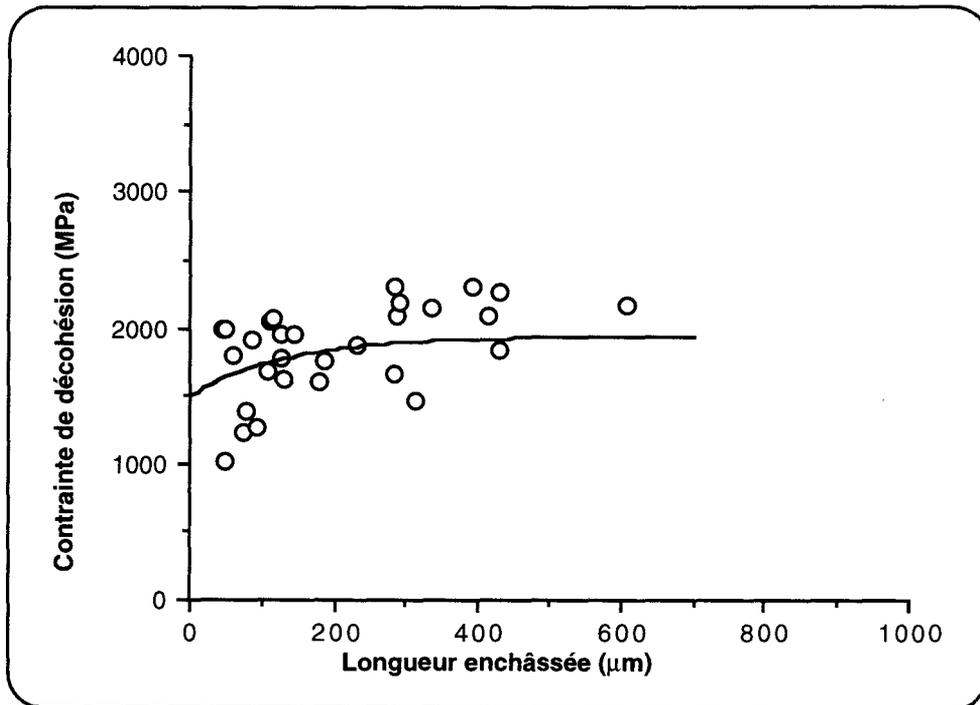


Figure 26: ensimage A

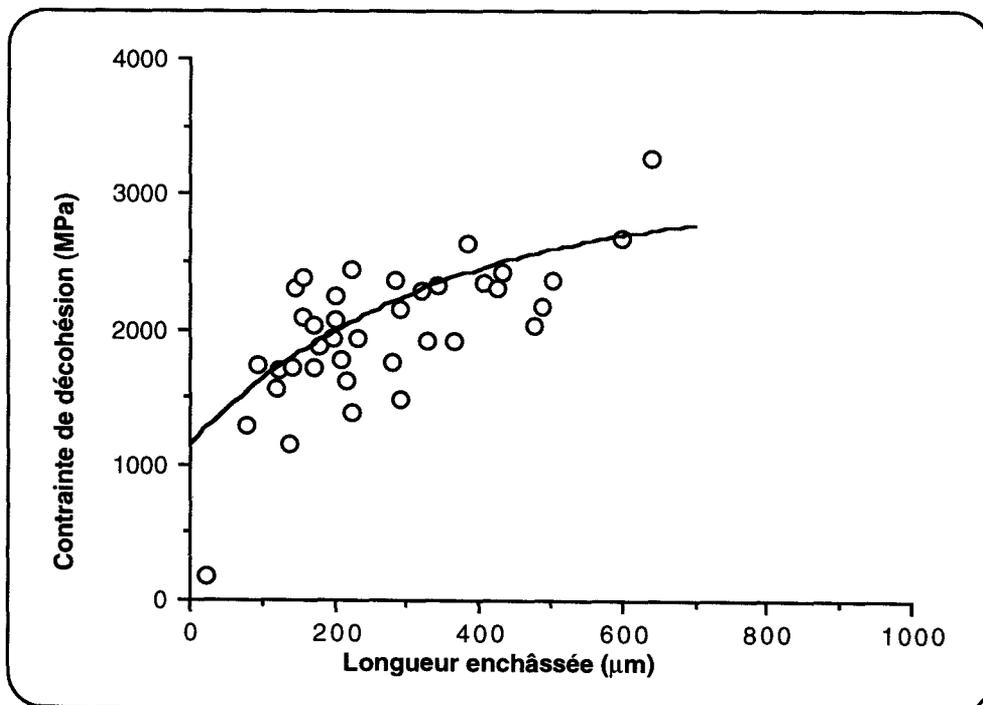


Figure 27: ensimage B

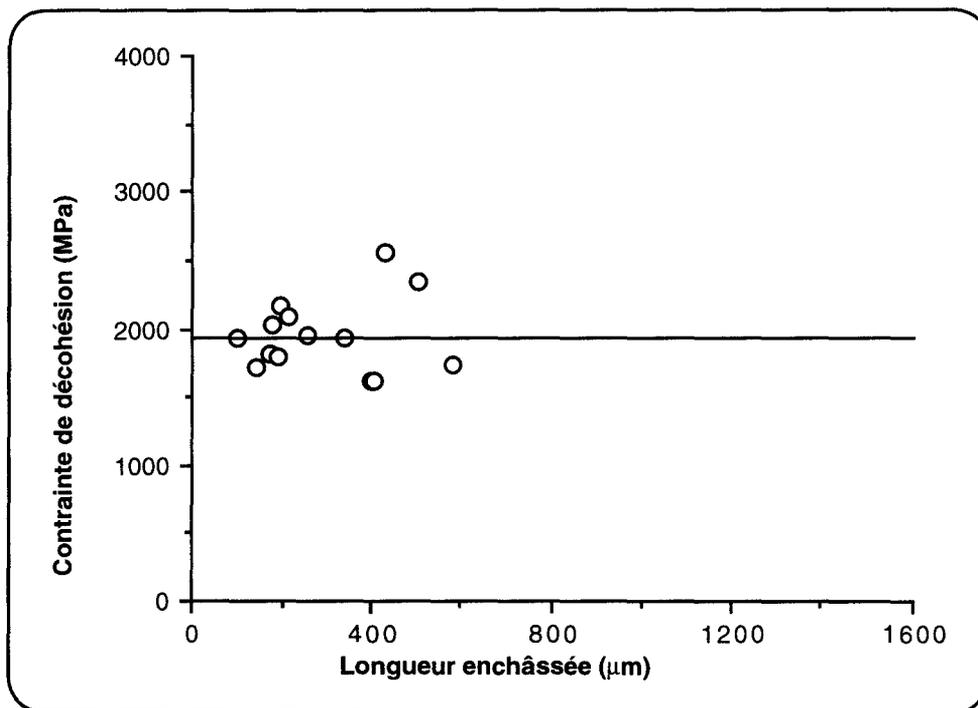


Figure 28: ensimage C

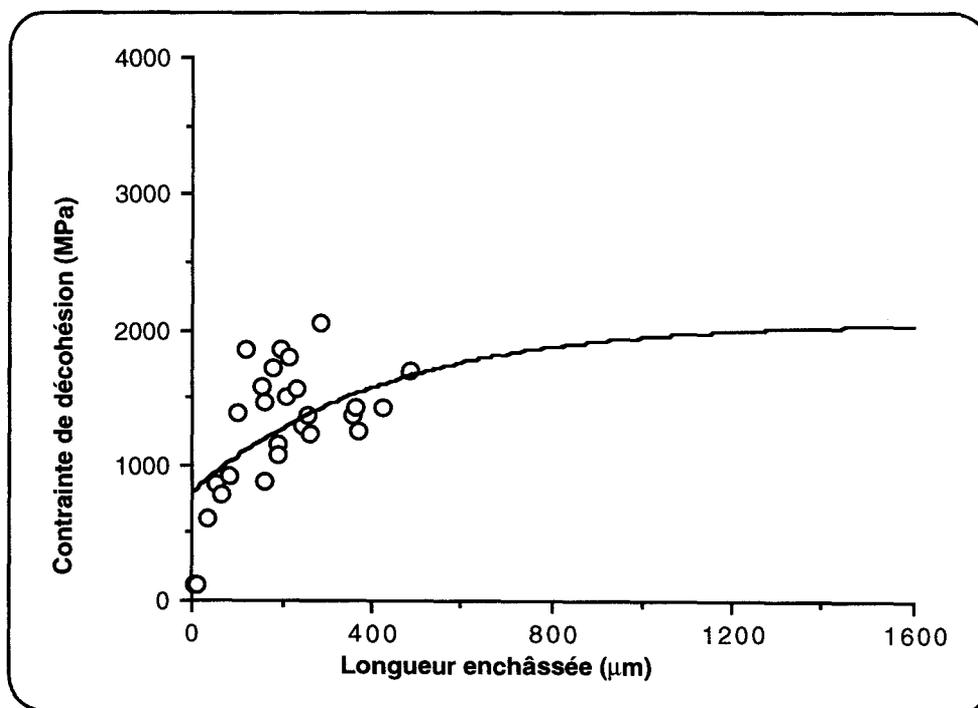


Figure 29: ensimage D

IV. DISCUSSION

Les résultats présentés ci-dessus montrent clairement que la nature de l'ensimage, et en particulier sa solubilité influe sur la réponse d'interface.

IV.1 Stabilité de la décohésion

Pour les ensimages solubles, la modélisation de Greszczuk ne convient pas, et mène à des valeurs incohérentes des paramètres. L'application du modèle de Gao-Mai-Cotterell est plus satisfaisante.

Au contraire, pour les ensimages insolubles, les paramètres du modèle mécanique sont tout à fait réalistes. Le modèle énergétique conduit à des paramètres dont l'ordre de grandeur paraît raisonnable, cependant il ne rend pas entièrement compte des comportements observés (en particulier pour les faibles longueurs enchâssées).

Dans le premier paragraphe, il a été établi qu'un modèle mécanique décrit correctement la propagation instable et instantanée de la décohésion, alors qu'un modèle énergétique est plus satisfaisant dans le cas d'une propagation stable. Sur la base de cette remarque, il est clair que la décohésion est plutôt instable pour les systèmes insolubles, et plutôt stable pour les systèmes solubles.

Cependant, la stabilité de la décohésion n'est pas simplement dépendante de la nature de l'interface ou de l'interphase, mais aussi de la longueur enchâssée. En effet, dans le cas du modèle de Greszczuk, la courbe ajustée montre une légère divergence par rapport aux résultats expérimentaux pour les grandes longueurs enchâssées. Au contraire, le modèle de Gao-Mai-Cotterell ne rend pas compte du comportement aux faibles longueurs.

La limite entre la décohésion totale et la décohésion partielle est donnée par z_{max} . Ce paramètre peut être évalué à partir du modèle de Lawrence (17), les valeurs de τ_d et α étant à notre disposition. Pour les systèmes solubles, la valeur de la contrainte de cisaillement limite étant irréaliste, on la prend égale à la contrainte d'écoulement en cisaillement de la matrice. La valeur du coefficient α est celle de la référence. Les résultats sont résumés dans le tableau 6 où z_{max} est exprimé en μm .

	A	B	C	D
z_{max}	≈ 0	100	100	130

Tableau 6: évaluation de z_{max} pour les différents systèmes

Les évaluations de z_{max} n'infirmant pas les conclusions précédentes concernant la stabilité de la décohésion. En effet les valeurs de z_{max} sont plus faibles pour le système soluble au moins dans le cas du PVAc, en accord avec le fait que la décohésion est plus stable dans ce système.

IV.2 Nouvelle évaluation des paramètres

Les valeurs de z_{\max} indiquent donc que la décohésion n'est pas instantanée et complète sur tout le domaine des longueurs enchâssées observé. A priori le modèle de Greszczuk n'est pas applicable pour toutes les conditions expérimentales. Par conséquent, la détermination des paramètres du modèle est reprise, cette fois-ci en ne considérant plus que les faibles longueurs enchâssées. Pour les systèmes insolubles, la variation de la contrainte limite en cisaillement est de 1 à 2 MPa par rapport au premier ajustement, et celle du coefficient α est de 1% environ. Le modèle de Greszczuk se révèle donc très satisfaisant pour la description de ces deux systèmes instables, même si la courbe ajustée diverge aux grandes longueurs enchâssées.

Pour les systèmes solubles, un deuxième ajustement du modèle mécanique n'est pas possible, puisque les très faibles longueurs enchâssées ne sont pas disponibles expérimentalement.

A l'inverse, le modèle de Gao-Mai-Cotterell ne peut s'appliquer que sur le domaine des grandes longueurs enchâssées. Un deuxième ajustement est réalisé pour ce modèle. Cette fois l'énergie de rupture interfaciale varie. Pour l'ensimage B, elle devient égale à 20 J/m² (à comparer à 65 J/m²), et pour l'ensimage D, la différence n'est pas significative (40 contre 30 J/m²).

La friction est très importante dans le cas du système B, et le fait de considérer tout le domaine des longueurs enchâssées dans le premier ajustement conduit à la surestimation de l'énergie de rupture interfaciale. Ce n'est pas le cas du système D, où les forces de friction sont plus faibles.

Le deuxième ajustement montre que le modèle de Greszczuk est mieux adapté à la description de ces deux systèmes, et que la décohésion est instable.

Pour les systèmes solubles, la deuxième détermination en éliminant les faibles longueurs enchâssées conduit à une variation assez faible de l'énergie de rupture interfaciale. Pour l'ensimage A, elle passe à 140 J/m², et pour le système C, la différence n'est pas significative. Ceci vient du fait que pour ce dernier système, les paramètres de friction sont faibles. Ceci confirme encore que le modèle énergétique convient tout à fait pour la description de ces deux systèmes.

Cette analyse indique que deux modèles simples tels que le modèle de Greszczuk et celui de Gao-Mai-Cotterell sont très satisfaisants pour l'interprétation des résultats expérimentaux. L'utilisation de modèles plus complexes n'est donc pas justifiée.

IV.3 Hétérogénéité de microstructure de la matrice

IV.3.1. Mise en évidence de l'hétérogénéité

Les résultats concernant l'ensimage D montrent deux comportements distincts. La forme des courbes force-déplacement change au delà d'une certaine longueur enchâssée (environ $500 \mu\text{m}$). La figure 17 montre clairement la transition dans le comportement. Dans la première partie (points de type 1), la force de décohérence augmente avec la longueur enchâssée (F_d/d compris entre 20000 et 25000 N/m), puis dans la seconde (points de type 2), elle chute à un niveau plus faible et reste à peu près constante.

Les courbes de type 2 (figure 15) présentent une succession de montées en force suivies de chutes brutales. Les maxima de ces courbes sont reportés en fonction de la longueur encore enchâssée (figure 30). Pour la comparaison, la contrainte de friction calculée à partir des valeurs obtenues dans le paragraphe III.2 est reportée sur cette figure. Lorsque la longueur encore enchâssée est inférieure à $500 \mu\text{m}$, la courbe calculée passe par les points reportés, ce qui correspond donc bien à l'extraction de la fibre. Par contre, lorsque cette longueur augmente, le niveau de contrainte observé est inférieur à la contrainte de friction. Cette fois encore, on observe une transition dans le comportement pour une longueur enchâssée supérieure à $500 \mu\text{m}$.

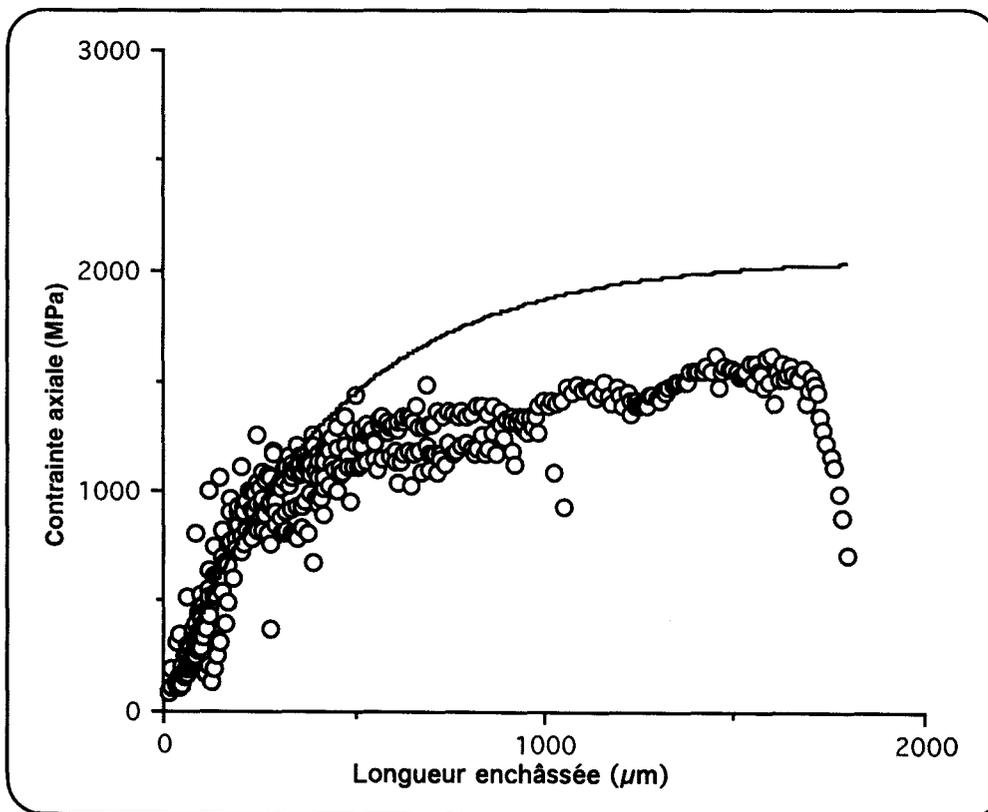


Figure 30: évaluation des maxima de la contrainte en cours d'extraction dans le régime de type 2

Les paramètres de l'interface sont donc modifiés lorsque la longueur enchâssée dépasse la valeur de 500 μm ; ceci concerne aussi bien la contrainte limite de cisaillement de l'interface que les paramètres de friction.

Une telle discontinuité dans le comportement suggère l'existence d'une différence de microstructure de la matrice, entre la surface et le coeur de l'échantillon. L'examen morphologique du paragraphe suivant fournit des éléments de réponse.

IV.3.2. Morphologie à proximité de la peau

La caractérisation morphologique de la peau concerne à la fois la taille des macrogels et celle du réseau de cavités.

Les surfaces observées ont donc été obtenues à la fois par ultramicrotomie (pour révéler les cavités) et par cryofracture (suivi d'un lavage au dichlorométhane). Les clichés sont représentés sur les figures 31 et 32.

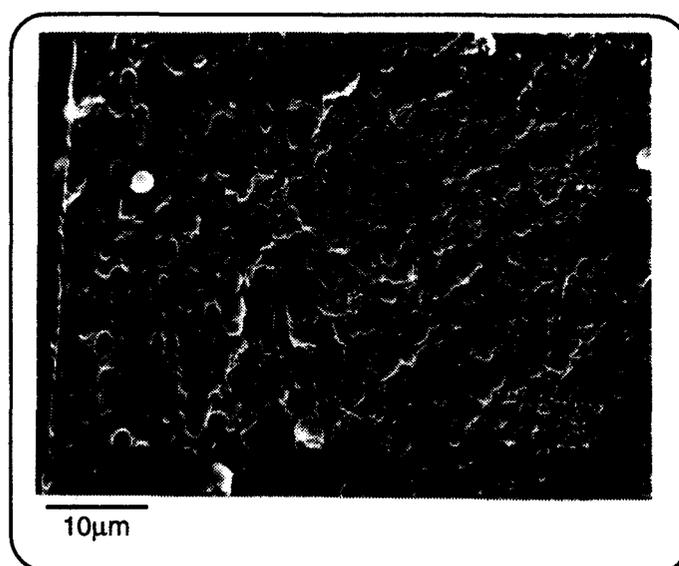


Figure 31: faciès de rupture, système à base PMMA(OH)

Le faciès de rupture de la figure 31 est typique d'un mélange initialement non miscible. En effet, on observe des nodules biphasés dispersés dans une matrice homogène. La matrice est constituée de polyester (les particules réticulées ne sont pas discernables), alors que les domaines dispersés sont composés de l'additif Low Profile et des macrogels.

En outre, on observe également que la taille de ces nodules diminue quand on s'éloigne de la surface. Ceci indique qu'il existe un gradient de miscibilité dans la peau.

Le réseau de cavités n'est pas révélé à proximité de la surface de l'échantillon, cependant les microvides apparaissent lorsqu'on pénètre dans l'échantillon. La discontinuité est

clairement montrée par la figure 32. Cette fois encore le gradient de miscibilité est mis en évidence, la taille des cavités diminuant lorsque l'on s'approche du coeur de l'échantillon.

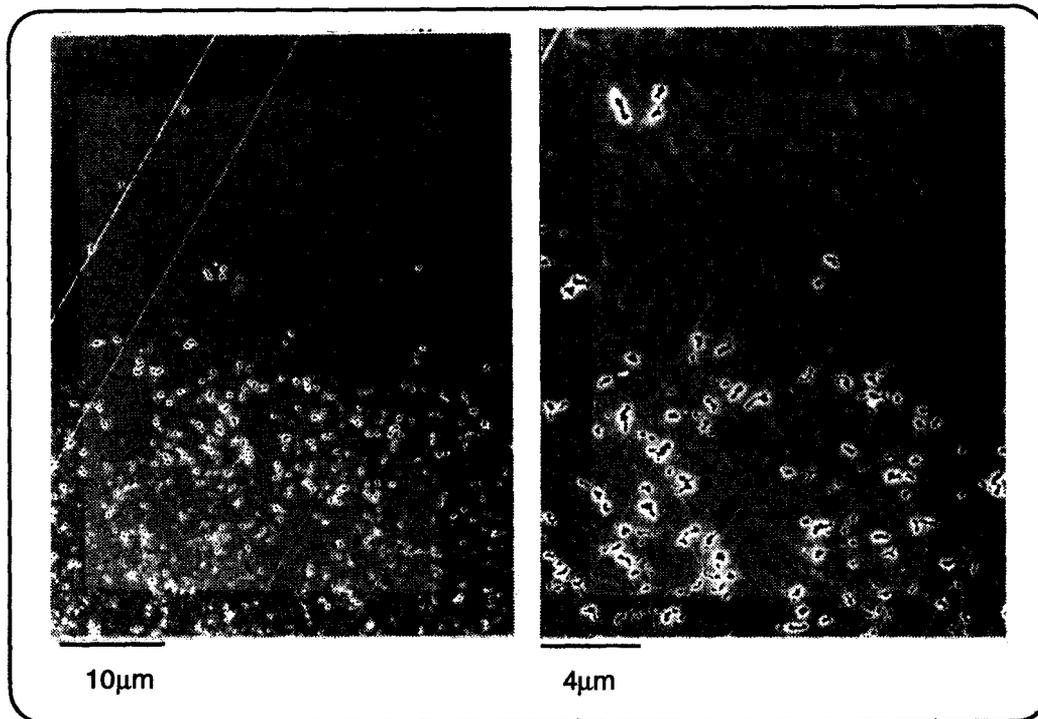


Figure 32: évolution de la cavitation avec la distance à la surface

L'hétérogénéité de microstructure de la matrice en surface de l'échantillon est démontrée. La morphologie de la peau est typique d'une formulation initialement non miscible. De plus, le réseau de cavités n'est pas observé sur cette zone.

Les observations morphologiques mettent donc en évidence un gradient de miscibilité entre la peau et le coeur de l'échantillon; ainsi on passe d'un mélange initialement biphasé à un mélange miscible quand on pénètre dans l'échantillon. Cette modification de miscibilité peut s'expliquer par l'évaporation du styrène à la surface. On peut noter que l'effet de l'évaporation du styrène sur la structure d'une résine vinylester a été mis en évidence par spectroscopie IRTF, et que la structure de peau s'étend dans ce cas sur une zone de 500 μm (46).

La mise en évidence d'une hétérogénéité de microstructure à proximité de la surface dans le cas du système formulé PMMA(OH) nous amène à reconsidérer les systèmes à base PVAc, même s'il n'apparaît pas de discontinuité dans le comportement à l'arrachement de ces composites.

De la même façon, les observations sont effectuées sur des faciès de cryofracture et des surfaces obtenues par ultramicrotomie. Cette fois, on n'observe pas de modification de la miscibilité, cependant la cavitation ne s'est pas produite dans la peau, et l'absence de microvides est observée sur une profondeur d'environ 1 mm (supérieure aux longueurs critiques d'enclassement déterminées précédemment).

IV.3.3. Conclusions

L'hétérogénéité de microstructure de la matrice est clairement mise en évidence par les observations morphologiques pour les deux systèmes formulés.

Dans le paragraphe précédent, et pour le système insoluble, nous avons négligé les points de type 2, et déterminé les paramètres de l'interface à partir des points de type 1.

Les résultats montrent que la décohésion est du type instable. L'amorçage de la fissure est difficile (la contrainte limite en cisaillement est relativement élevée), mais sa propagation aisée.

Pour des longueurs enchâssées supérieures à 500 μm , l'existence de cavités à proximité de l'interface permet l'amorçage de la fissure à des niveaux de contraintes beaucoup plus faibles. Ainsi, les forces enregistrées pour les points de type 2 se situent en dessous de celles obtenues pour les points de type 1.

En ce qui concerne le système soluble C, aucune discontinuité n'est observée. A cela, deux raisons sont proposées:

☞ la longueur critique d'enchâssement vaut environ 500 μm , ce qui correspond à la frontière entre les deux comportements observés pour le système insoluble D (L_c peut être estimée en traçant la droite donnant la force moyenne de rupture de la fibre).

☞ le fait que la décohésion soit stable (ainsi que nous l'avons établi pour ce système): même si l'amorçage de la fissure est plus aisée quand il existe des cavités, il reste encore à la propager le long de l'interface.

◇ **Analyse théorique**

- Un modèle utilisant un critère mécanique pour la rupture d'interface et ignorant la friction convient pour la description d'une décohésion instable.
- La décohésion stable est correctement décrite par un modèle utilisant un critère de Griffith
- Seule la décohésion partiellement stable est difficilement modélisable

=> Deux modèles sont retenus :

i. le modèle de Greszczuk

ii. le modèle de Gao-Mai-Cotterell

La confrontation de ces deux modèles aux résultats expérimentaux renseignera sur la nature du processus de décohésion, et sur la pertinence des paramètres calculés.

◇ **Résultats**

- Les deux systèmes à base PVAc ne se distinguent pas en terme de longueur critique enchâssée, cependant leur comportement diffère suivant la solubilité de l'ensimage.
- La longueur critique d'enchâssement ne peut être déterminée pour ces deux systèmes à base PMMA(OH), mais comme précédemment les comportements se différencient au regard de la solubilité de l'ensimage.
- Le système insoluble à base PMMA(OH) présente une transition dans le comportement quand la longueur enchâssée devient supérieure à 500 μm environ.

◇ **Conclusions**

- Les deux modèles théoriques choisis sont très satisfaisants pour l'interprétation des résultats expérimentaux.
- La confrontation des deux modèles aux résultats expérimentaux montre que la décohésion est plutôt stable dans les systèmes solubles, alors qu'elle est plutôt instable pour les systèmes insolubles.
- La transition observée dans le comportement à l'arrachement du système insoluble à base PMMA(OH) est associée à une différence de microstructure de la matrice de la surface au coeur de l'échantillon.
- La stabilité de la décohésion dans le système soluble justifie que l'hétérogénéité de microstructure de la résine formulée à base PMMA(OH) n'ait pas d'influence dans ce cas.
- L'influence de la présence de cavités à proximité de l'interface n'est pas examinée dans le cas des systèmes à base PVAc.

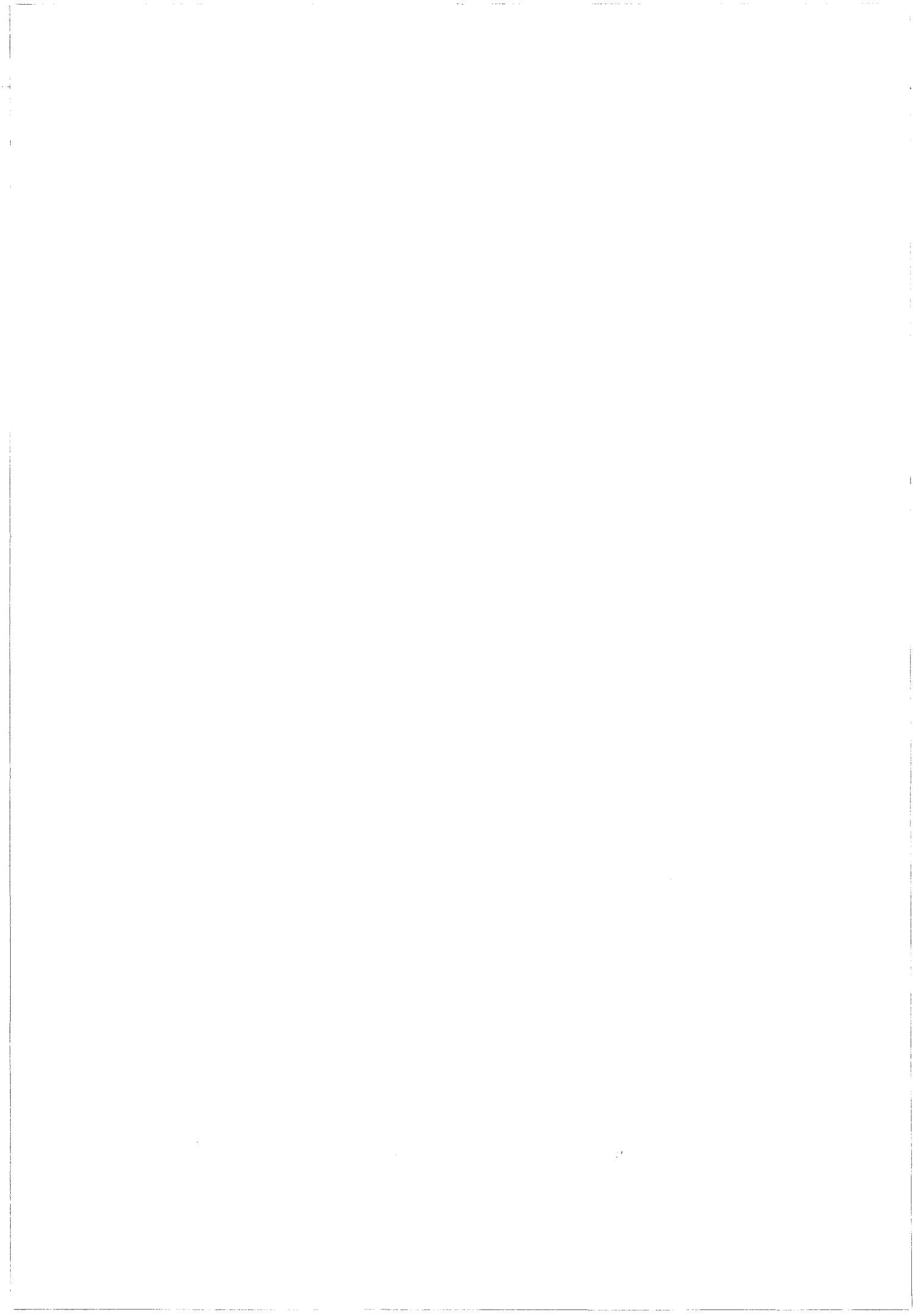
- (1) C.Y.Yue, W.L.Cheung "Interfacial properties of fibre-reinforced composites", *J.Mater.Sci.*, **27** (1992) 3843-55
- (2) D.Hull "An introduction to composite materials" Cambridge University Press (1981)
- (3) T.U.Marston, A.G.Atkins, D.K.Felbeck "Interfacial fracture energy and the toughness of composites", *J.Mater.Sci.*, **9** (1974) 447-55
- (4) J.Andersons, V.Tamuzs "Fiber and interface strength distribution studies with the single-fiber composite test", *Composites Sci.Technol.*, **48** (1993) 57-63
- (5) J.K.Kim, L.Zhou, Y.W.Mai "Stress transfer in the fibre fragmentation test. Part I: An improved analysis based on a shear strength criterion", *J.Mater.Sci.*, **28** (1993) 6233-45
- (6) M.Narkis, E.J.H.Chen "Review of methods for characterization of interfacial fiber-matrix interactions", *Polym.Compos.*, **9** (1988) 245-51
- (7) M.J.Pitkethly, J.P.Favre, U.Gaur, J.Jakubowski, S.F.Mudrich, D.L.Caldwell, L.T.Drzal, M.Nardin, H.D. Wagner, L.Di Landro, A.Hampe, J.P. Armistead, M.Deseager, I.Verpoest "A round-robin programme on interfacial test methods", *Composites Sci.Technol.*, **48** (1993) 205-14
- (8) M.C.Andrews, R.J.Day, A.K.Patrikis, R.J.Young "Deformation micromechanics in aramid/epoxy composites", *Composites*, **25** (1994) 482-87
- (9) V.Rao, P.Herrera-Franco, A.D.Ozzello, L.T.Drzal "A direct comparison of the fragmentation test and the microdebond pull-out test for determining the interfacial shear strength", *J.Adhesion*, **34** (1991) 65-77
- (10) J.P.Favre, D.Jacques "Stress transfer by shear in carbon fibre model composites. Part 1: Results of single-fibre fragmentation tests with thermosetting resins", *J. Mater. Sci.*, **25** (1990) 1373-1380
- (11) M.Kuntz, K.H.Schlapschi, B.Meier, G.Grathwohl "Evaluation of interface parameters in push-out tests" *Composites*, **25** (1994) 477-81
- (12) J.P.Favre, A.Vassel, C.Laclau "Testing of SiC/titanium composites by fragmentation and push-out tests: comparison and discussion of test data", *Composites*, **25** (1994) 482-87
- (13) A.N.Netravali, D.Stone, S.Ruoff, L.T.T.Topoleski "Continuous micro-indenteur push-through technique for measuring interfacial shear strength of fiber composites", *Composites Sci. Technol.*, **34** (1989) 289-303
- (14) D.Kelly, W.R.Tyson, *J.Mech.Phys.Solids*, **13** (1965) 329-50
- (15) R.J.Gray "Analysis of the effect of embedded fibre length on fibre debonding and pull-out from an elastic matrix Part 1: Review of theories", *J. Mater. Sci.*, **19** (1984) 861-70

-
- (16) L.B.Greszczuk "Theoretical studies of the mechanics of the fiber matrix in composites", *Interface in Composites*, ASTM STP **452** (1969) 42-58
 - (17) P.Lawrence "Some theoretical considerations of fibre pull-out from an elastic matrix", *J. Mater. Sci.*, **7** (1972) 1-6
 - (18) H.L.Cox "The elasticity and strength of paper and other fibrous materials" *Brit. J. Appl. Phys.*, **3** (1952) 72-79
 - (19) A.Takaku, R.G.C Arridge "The effect of interfacial radial and shear stresses on fibre pull-out in composite materials", *J.Phys. D: Appl. Phys.*, **6** (1973) 2038-47
 - (20) C.Y.Yue, W.L.Cheung "Interfacial properties of fibrous composites", *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 3173-80
 - (21) W.L.Cheung, PhD thesis, University of Hong Kong (1990)
 - (22) A.N.Gent, G.L.Liu "Pull-out and fragmentation in model fibre composites", *J. Mater. Sci.*, **26** (1991) 2467-76
 - (23) A.N.Gent, C.L.Shambarger "Pull-out of short rods and fibres", *J. Mater.Sci.*, **29** (1994) 2107-14
 - (24) C.H.Hsueh "Elastic load transfer from partially embedded axially loaded fibre to matrix", *J. Mater.Sci. Lett.*, **7** (1988) 497-500
 - (25) G.Désarmot, J.P.Favre "Advances in pull-out testing and data analysis", *Composites Sci. Technol.*, **42** (1991) 151-87
 - (26) C.H.Hsueh "Interfacial debonding and fiber pull-out stresses of fiber-reinforced composites" *Mater. Sci. Eng.*, **A123** (1990) 1-11
 - (27) C.H.Hsueh "Interfacial debonding and fiber pull-out stresses of fiber-reinforced composites II: Non-constant interfacial bond strength" *Mater. Sci. Eng.*, **A123** (1990) 67-73
 - (28) C.H.Hsueh "Considerations of radial dependances of axial stresses in shear-lag model for fibre pull-out" *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 1801-6
 - (29) C.H.Hsueh "Pull-out of a ductile fibre from a brittle matrix. Part II: A simplified model", *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 5135-40
 - (30) J.D.Outwater, M.C.Murphy "On the fracture energy of uni-directional laminates", Paper 11-c, 24th Annual Techn. Conference on Composites, Soc. of Plastics Industry, New York 1969
 - (31) J.K.Wells, P.W.R.Beaumont "Debonding and pull-out processes in fibrous composites", *J. Mater. Sci.*, **20** (1985) 1275-1284

-
- (32) H.Stang, S.P.Shah "Failure of fibre-reinforced composites by pull-out fracture", *J. Mater. Sci.*, **21** (1986) 953-957
- (33) P.S.Chua, M.R.Piggott "The glass fibre-polymer interface: I- Theoretical consideration for single fibre pull-out tests", *Composites Sci. Technol.*, **22** (1985) 33-42
- (34) P.S.Chua, M.R.Piggott "The glass fibre-polymer interface: II- Work of fracture and shear stresses", *Composites Sci. Technol.*, **22** (1985) 107-119
- (35) Y.C.Gao, Y.W.Mai, B.Cotterell "Fracture of fiber-reinforced materials", *J. Appl. Math. Phys (ZAMP)*, **39** (1988) 550-72
- (36) J.K.Kim, C.Baillie, Y.W.Mai "Interfacial debonding and fibre pull-out stresses. Part I: Critical comparison of existing théories with experiments", *J. Mater. Sci.*, **27** (1991) 3143-54
- (37) M.R.Piggott "Debonding and friction at fibre-polymer interfaces. I: Criteria for failure and sliding", *Composites Sci. Technol.*, **30** (1987) 295-306
- (38) L.S.Penn, S.M.Lee "Interpretation of experimental results in the single pull-out filament test", *J. Comp. Technol. Res.*, JCTRER **11** (1989) 23-30
- (39) L.M.Zhou, J.K.Kim, Y.W.Mai "Interfacial debonding and fibre pull-out stresses. Part II: A new model based on the fracture mechanics approach", *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 3155-66
- (40) D.J.Pinchin, D.Tabor "Inelastic behaviour in steel wire pull-out from Portland cement mortar", *J. Mater. Sci.*, **13** (1978) 1261-6
- (41) T.Koufopoulos, P.S.Theocaris "Shrinkage Stresses in two-phase materials", *J. Comp. Mater.*, **3** (1969) 308-20
- (42) B.Harris "Shrinkage stresses in glass/resin composites", *J. Mater. Sci.*, **13** (1978) 173-77
- (43) R.A.Naik "Simplified micromechanical equations for thermal residual stress analysis of coated fiber composites", NASA CONTRACTOR REPORT 187599, 1991
- (44) C.A.Baillie, M.G.Bader "Some aspects of interface adhesion of electrochemically oxidized carbon fibres in an epoxy matrix", *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 3822-36
- (45) Z.F.Li, D.T.Grubb "Single-fibre polymer composites. Part I: Interfacial shear strength and stress distribution in the pull-out test", *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 189-202
- (46) X.Dirand, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 1994

CHAPITRE III:

*Aspects Physico-Chimiques
de l'Interface*



I. MOUILLABILITE	
I.1. Généralités	71
I.2. Mesure de l'angle de contact	73
II.2.1. <i>Méthode de Katayama et Yamaki</i>	74
II.2.2. <i>Méthode de Carroll</i>	75
II.2.2. <i>Méthode de Wagner</i>	77
I.3. Résultats et discussion	77
II.3.1. <i>Procédure expérimentale</i>	77
II.2.2. <i>Résultats et discussion</i>	78
a. Fibres ensimées non "lavées"	80
b. Fibres ensimées "lavées"	82
c. Comparaison fibres ensimées et fibres "lavées"	84
d. Conclusions	86
II. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER	
II.1. Partie expérimentale	87
II.121. <i>Analyse des ensimages</i>	87
a. Etude sur systèmes plans	88
b. Etude sur monofilaments	91
II.122. <i>Analyse après rupture d'interface</i>	94
a. Etude sur monofilaments	94
b. Etude sur systèmes plans	98
II.3. Conclusions	101
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	107

Dans le chapitre précédent, l'adhésion a été évaluée à l'aide d'un test mécanique. Deux mécanismes de rupture interfaciale ont été mis en évidence, traduisant le comportement plus ou moins fragile de l'interface. Les résultats obtenus montrent que la solubilité de l'ensimage détermine la nature de la décohésion, et est un paramètre déterminant lors de la formation de l'interface ou de l'interphase.

Nous nous intéressons donc dans ce chapitre à la nature de l'interface/interphase. Sa constitution commence par l'imprégnation de la fibre par la résine, et sa nature est très dépendante des interactions entre les constituants.

Dans un premier temps, des mesures d'angles de contact sont donc effectuées, afin d'évaluer ces interactions entre la fibre et le mélange UP-ST-LPA. Ensuite, dans une seconde partie, une étude par spectroscopie infrarouge (IR) est entreprise. Les analyses IR de fibres ensimées et des fibres après le test de déchaussement sont réalisées; une étude sur des systèmes plans est effectuée en parallèle. Enfin, la caractérisation de l'interface est complétée par l'observation des fibres par microscopie électronique à balayage.

I. MOUILLABILITE

Le rôle du mouillage dans l'adhésion est essentiel. En effet, un bon mouillage traduit l'existence d'interactions favorables entre le mouillant et le substrat. Ainsi, l'étude de l'adhésion intègre celle de la mouillabilité (1-2), et l'effet des traitements de surface peut être visualisé par des mesures de ce type (3-7).

En outre, une bonne mouillabilité favorise l'imprégnation des fibres par la résine lors de l'élaboration du composite; la probabilité de formation de bulles d'air à l'interface est donc réduite dans ce cas (les microvides ainsi créés pouvant être à l'origine d'une rupture prématurée du composite).

D'autre part, il est intéressant dans notre étude, de comprendre le rôle de la solubilité de l'ensimage pendant l'imprégnation des fibres et la formation de l'interface, et d'observer l'influence des différents composants du mélange formant la matrice. Les mesures de mouillabilité sont donc effectuées en prenant pour mouillant la résine polyester avec différents taux de styrène, et avec ou sans additif anti-retrait.

I.1 Généralités. (8-10)

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur un substrat solide, la forme adoptée par la goutte est contrôlée par les énergies superficielles des deux phases et par l'énergie interfaciale.

Le travail d'adhésion correspond à la variation d'énergie libre lorsqu'on sépare de façon réversible le liquide du solide. Il est exprimé par la relation de Dupré:

$$W_{adhésion} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

où: γ_{SV} : énergie libre de surface du solide en présence de vapeur
 γ_{LV} : énergie libre de surface du liquide en présence de vapeur
 γ_{SL} : énergie libre interfaciale solide-liquide

De la même manière, le travail de cohésion exprime la variation d'énergie libre associée à la création réversible de surfaces libres au sein du liquide:

$$W_{cohésion} = 2\gamma_{LV} \quad (2)$$

Le solide est mouillé quand l'énergie réversible d'adhésion du liquide sur le solide est supérieure ou égale à l'énergie réversible de cohésion du liquide. Ceci permet de définir le coefficient d'étalement S :

$$S = W_{adhésion} - W_{cohésion} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (3)$$

Le coefficient d'étalement traduit donc l'aptitude d'un liquide à mouiller un solide. Lorsque $S > 0$, l'étalement de la goutte est favorisée thermodynamiquement et le mouillage est total; par contre, quand $S < 0$, l'étalement de la goutte n'est pas possible, et le mouillage n'est que partiel.

Dans le cas d'un mouillage partiel, la goutte déposée sur le substrat va adopter la forme d'une calotte sphérique. L'angle de contact entre le solide et le liquide au point triple est une fonction des énergies libres de surface des deux phases et de l'énergie libre interfaciale solide-liquide. L'équation de Young, établie sur la base d'une représentation vectorielle (figure 1) donne une relation entre ces grandeurs:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (4)$$

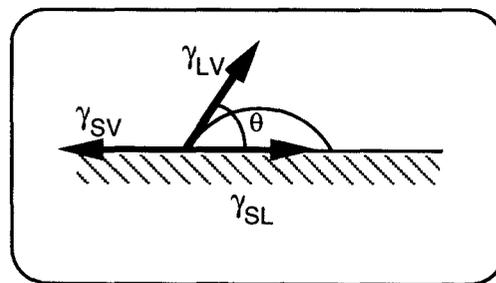


Figure 1: équilibre d'une goutte sur un substrat

La représentation vectorielle est très contestée, cependant une approche thermodynamique conduit à la même équation.

L'étude de la mouillabilité permet d'atteindre l'énergie superficielle du solide par la mesure des angles de contact entre le substrat et différents liquides dont les tensions superficielles sont connues.

L'angle de contact permet néanmoins à lui seul de caractériser l'interface liquide-solide, et plus il sera faible, plus les interactions entre les deux phases seront fortes.

L'équation de Young est établie en supposant que le substrat est parfait (homogénéité chimique, pas de rugosité, rigidité), mais également en faisant l'hypothèse que le solide n'est pas perturbé par des interactions chimiques ou par l'adsorption due à la présence du liquide. Dans ces conditions, il n'existe qu'un seul angle de contact. Dans le cas pratique, ces conditions ne sont pas rencontrées, et expérimentalement on accède à plusieurs valeurs de l'angle de contact.

On considère une goutte déposée sur un solide; si on ajoute du liquide à l'aide d'une seringue, l'angle de contact va atteindre une valeur maximale θ_a ; par contre si on enlève du liquide, l'angle de contact atteint une valeur minimale θ_r . θ_a est appelé angle avançant, et θ_r angle au retrait. La différence entre les deux valeurs limites de l'angle de contact est principalement liée à la rugosité et à l'hétérogénéité de composition de la surface. Il est donc souhaitable de déterminer ces deux valeurs; la différence des deux donne une indication de la qualité de la surface. On admet généralement que l'angle avançant, accessible expérimentalement, est la valeur la plus pertinente (9).

1.2 Mesure de l'angle de contact

L'angle de contact peut être déterminé par différentes méthodes, par exemple:

◇ par lecture directe de l'angle au point triple.

◇ par l'étude du profil de la goutte.

◇ par une méthode tensiométrique (méthode de Wilhelmy), le solide est immergé dans le liquide, la masse de liquide soulevé est reliée à l'angle de contact et à la tension superficielle du liquide

La troisième méthode permet d'atteindre aisément les deux valeurs d'angle de contact, mais requiert de disposer d'un montage spécifique (balance de Cahn).

La lecture directe de l'angle de contact n'est pas toujours satisfaisante. En effet, lorsque le rayon de courbure de la goutte au point triple est très petit, il devient difficile de déterminer la position du point triple et de tracer la tangente à ce point. L'erreur sur la mesure peut alors être considérable.

Dans le cas d'une fibre, la variation du rayon de courbure au voisinage du point triple est très importante, ce qui rend la lecture difficile. Le rapport entre le diamètre du filament et le rayon de courbure au point triple est donné par (11):

$$\frac{r_f}{R_2} = \frac{2(n - \cos\theta)}{n^2 - 1} - \cos\theta \quad (5)$$

où: $2r_f$: diamètre de la fibre
 R_2 : rayon de courbure au point triple
 $n=r_f / L$ avec L longueur de la goutte (figure 3)

Cette expression montre donc que la mesure directe est d'autant plus difficile que le rayon de la fibre est faible. Par exemple, si on suppose que le rayon de courbure doit être au moins égal à $300 \mu\text{m}$ pour faire une mesure fiable, et si le diamètre de la fibre vaut $14 \mu\text{m}$, la taille de la goutte L ne doit pas excéder $10 \mu\text{m}$ pour un angle de 20° . Dans le cas de notre étude, il s'avère que la mesure directe ne convient pas.

Il est donc nécessaire d'utiliser une méthode indirecte, basée sur le calcul du profil de la goutte.

1.2.1 Méthode de Yamaki et Katayama [12]

Le profil de la goutte est calculé en fonction de l'angle de contact. On suppose que la gravité est négligeable (seules les gouttes de faible taille sont concernées) et que la fibre est un cylindre parfait (figure 2)

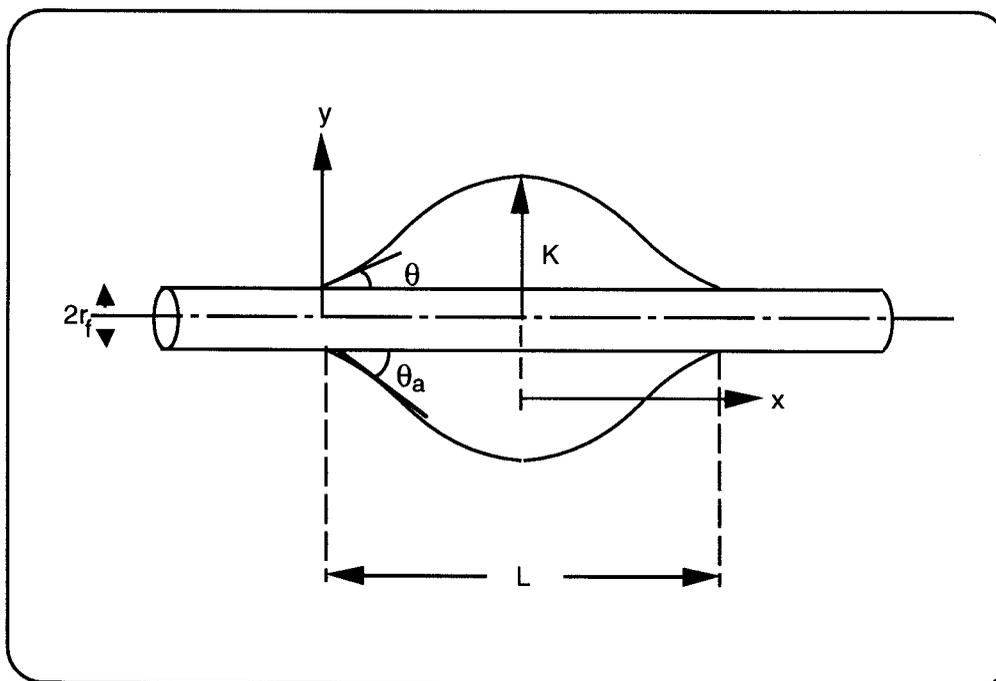


Figure 2: représentation schématique du système fibre-goutte

L'équation de Laplace donne la différence de pression entre la phase liquide et la phase vapeur en fonction de l'énergie libre de surface du liquide en présence de vapeur et des deux rayons de courbure requis pour décrire le profil de la goutte:

$$\Delta P = \gamma_{LV} \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad (6)$$

Les rayons de courbures sont exprimés en fonction des coordonnées du système, puis replacés dans l'expression (6) pour conduire à l'équation différentielle suivante:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{\Delta P}{\gamma_{LV}} \left[1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right]^{3/2} + \left[1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right] / y \quad (7)$$

Le rapport $\Delta P/\gamma_{LV}$ est constant pour une taille donnée de la goutte. La solution analytique de cette équation n'est pas trouvée, et une méthode numérique est utilisée pour la résolution.

La goutte est découpée virtuellement en intervalles Δx , et la coordonnée de chaque point distant de Δx est déterminée en utilisant les équations (7), (8) et (9):

$$y_i = y_{i-1} + \left[\frac{dy}{dx} \right]_{x=x_{i-1}} \Delta x \quad (8)$$

$$\left[\frac{dy}{dx} \right]_{x=x_i} = \left[\frac{dy}{dx} \right]_{x=x_{i-1}} + \left[\frac{d^2y}{dx^2} \right]_{x=x_{i-1}} \Delta x \quad (9)$$

et en prenant la condition aux limites suivantes au point de coordonnée $x=0$:

$$\left[\frac{dy}{dx} \right]_{x=0} = \tan\theta \quad (10)$$

Ces relations permettent de tracer le profil de la goutte pour un couple de valeurs (θ ; $\Delta P/\gamma_{LV}$).

D'un point de vue expérimental, on accède facilement aux grandeurs L et K , ou à l'angle de contact apparent θ_{ap} . La méthode consiste donc à construire un abaque (figure 3) donnant \bar{K} en fonction de \bar{L} (où \bar{K} et \bar{L} sont les dimensions de la goutte normalisée par rapport au rayon de la fibre), ou θ_{ap} en fonction de \bar{L} sur la base des équations précédentes. Les points expérimentaux sont placés sur l'abaque, et l'angle de contact est donné par la courbe passant au plus près de ces points.

1.2.2 Méthode de Carroll [13]

De même que dans la méthode de Yamaki et Katayama, le profil de la goutte sur une fibre est calculé sur la base de l'équation de Laplace. Cette fois, l'équation différentielle est résolue analytiquement.

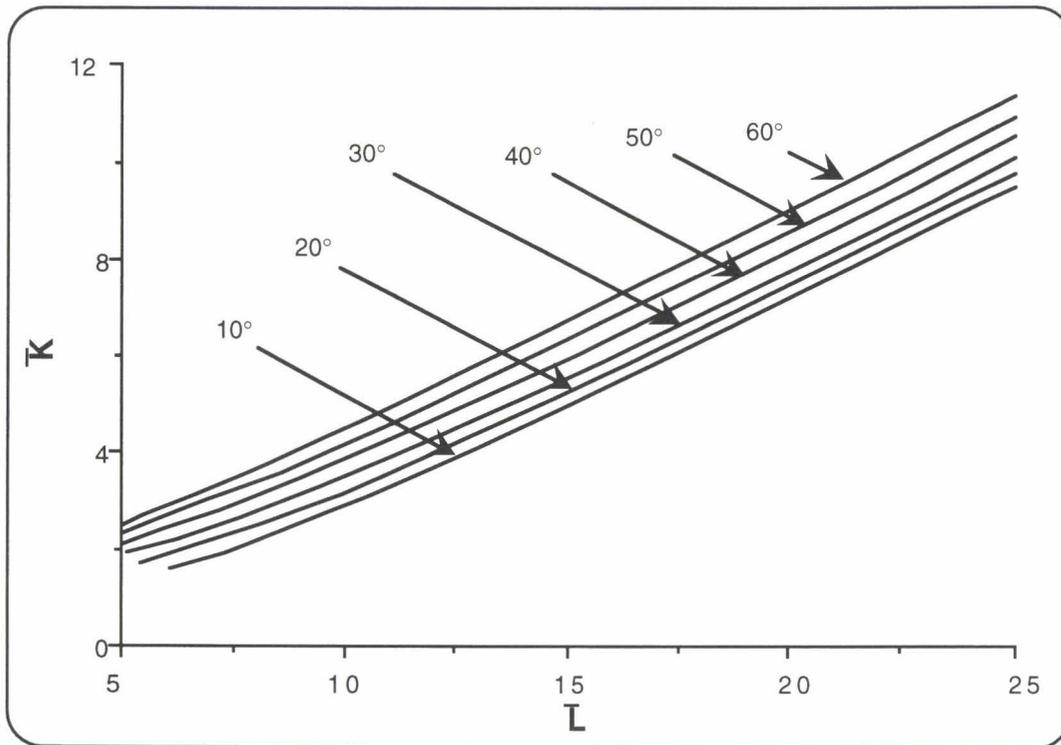


Figure 3: abaque de Katayama et Yamaki

La coordonnée x est donnée en fonction de y par l'expression:

$$x = \pm \left\{ ar_f F(\varphi; k) + KE(\varphi; k) \right\} \quad (11)$$

avec:

$$k = \frac{K^2 - a^2 r_f^2}{K^2} \quad (12)$$

$$y^2 = K^2 (1 - k^2 \sin^2 \varphi) \quad (13)$$

$$a = \frac{K \cos \theta - r_f}{K - r_f \cos \theta} \quad (14)$$

et où $F(\varphi, k)$ et $E(\varphi, k)$ sont les intégrales elliptiques du premier et du second ordre, respectivement.

La longueur de la goutte est donnée par:

$$L = 2|x(y = K)| \quad (15)$$

De la même façon, on construit sur la base des équations précédentes l'abaque représentant \bar{K} en fonction de \bar{L} . Les points expérimentaux sont reportés sur cet abaque et on en déduit la valeur de l'angle de contact.

I.2.3 Méthode de Wagner [14]

Les deux méthodes présentées ci-dessus ne permettent pas de calculer de façon directe l'angle de contact à partir des mesures effectuées sur la goutte. Ces méthodes nécessitent l'utilisation d'un abaque, et de ce fait l'erreur sur la mesure de θ peut être importante. Wagner propose donc une méthode itérative pour la détermination de l'angle de contact à partir des mesures de L et K .

Pour cela, il reprend l'analyse du profil de la goutte faite par Carroll. Dans un premier temps, une première valeur de l'angle de contact θ_1 est choisie (sur la base des méthodes de Yamaki et Katayama ou de Carroll). Une valeur de \bar{L}_1 est calculée à l'aide des valeurs θ_1 et \bar{K} (valeur expérimentale) et de l'équation (15).

De la même façon, on choisit une valeur θ_2 , et on calcule \bar{L}_2 . Par interpolation, on obtient la valeur l'angle de contact θ_3 :

$$\theta_i = \frac{\theta_{i-2} - \theta_{i-1}}{\bar{L}_{i-2} - \bar{L}_{i-1}} \bar{L} + \frac{\bar{L}_{i-2}\theta_{i-1} - \bar{L}_{i-1}\theta_{i-2}}{\bar{L}_{i-2} - \bar{L}_{i-1}} \quad (16)$$

L'itération est poursuivie jusqu'à l'obtention par convergence d'une valeur finie.

I.3 Résultats et discussion

I.3.1 Procédure expérimentale

La mesure de l'angle de contact est effectuée par mesure de la taille de la goutte. La détermination de l'angle de contact est dans un premier temps effectuée en utilisant la méthode proposée par Katayama et Yamaki, puis ensuite elle est affinée en utilisant la méthode itérative de Wagner.

La fibre est fixée sur un cadre métallique à faces parallèles (figure 4). Elle est alors immergée dans un bain de résine. Le liquide ainsi déposé sur la fibre ne forme pas un film annulaire, mais un chapelet de gouttelettes du fait de l'instabilité de Rayleigh (15). Le cadre est alors placé sur la platine d'un microscope optique, et la mesure des gouttes est effectuée.

Il faut noter que l'on mesure dans notre cas un angle de contact au retrait. La mesure de l'angle avançant n'a pas été possible. En effet, le diamètre des fibres étant très faible, il est difficile de déposer sur la fibre une goutte de volume réduit dont la forme soit axisymétrique. De plus, même si cette mesure avait été possible, nous aurions été confrontés au phénomène d'évaporation du styrène. Ce dernier en phase vapeur peut se déposer sur le substrat à proximité du point triple, et ainsi polluer la surface. Dans ces conditions, la mesure de l'angle avançant n'est pas fiable.

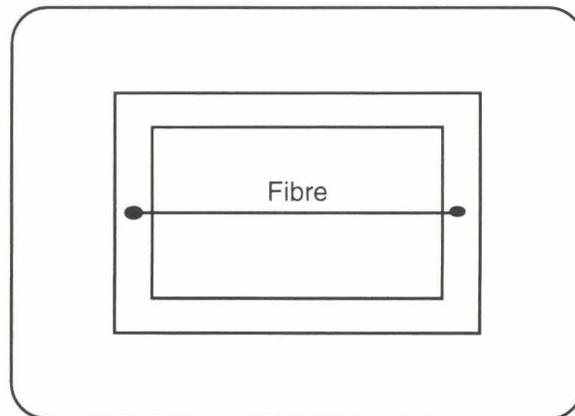


Figure 4: dispositif de mesure du profil de la goutte

La figure 5 présente un cliché typique des échantillons étudiés.

Figure 5: chapelet de gouttes obtenu pour un mélange UP-ST 50/50 (ensimage B)

I.3.2 Résultats et discussion

Le but de l'étude consiste à mieux comprendre la formation de l'interface ou de l'interphase. Pendant l'imprégnation des fibres par la résine, le styrène solubilise plus ou moins l'ensimage des fibres. Il paraît donc intéressant d'identifier les interactions entre le mouillant et le substrat, après la solubilisation partielle de l'ensimage. Pour simuler ce phénomène, les fibres sont immergées dans un bain de styrène porté à 50°C pendant 20 minutes.

En conséquence, les mesures d'angle de contact sont donc effectuées pour les quatre ensimages, mais aussi pour les fibres "lavées" selon la procédure définie ci-dessus.

Pour observer l'influence des différents composants formant la matrice, à savoir le polyester insaturé, le styrène et l'additif anti-retrait, les mesures sont réalisées pour plusieurs mélanges décrits dans le tableau 1.

Les mélanges contenant les additifs anti-retrait sont utilisés en association aux ensimages leur correspondant.

Mélange	UP	ST	PVAc	PMMA(OH)
UP-60	60	40	0	0
ST-50	50	50	0	0
PMMA-12	42	46	0	12
PMMA-4	54	42	0	4
PVAc-16	36	48	16	0
PVAc-4	54	42	4	0

Tableau 1: composition des mélanges

Dans le cas des mélanges contenant l'additif anti-retrait dans les proportions 16 ou 12%, les mesures des dimensions normalisées par rapport au diamètre de la goutte sont reportés sur l'abaque de Katayama et Yamaki. L'illustration de la figure 6 montre que dans ces systèmes, tous les points se situent en dessous de la courbe donnant les dimensions d'une goutte dont l'angle de contact sur la fibre est de 1° . De plus, lorsqu'on utilise la méthode itérative proposée par Wagner, la suite des valeurs θ_i est divergente. Ceci signifie que l'angle de contact au retrait est nul pour les systèmes contenant l'additif. Cette composition de mélange est celle utilisée dans la fabrication des échantillons destinés au test d'arrachement et des composites unidirectionnels. L'imprégnation des fibres par la résine est donc très favorisée.

Pour les autres systèmes, la détermination de l'angle de contact est possible.

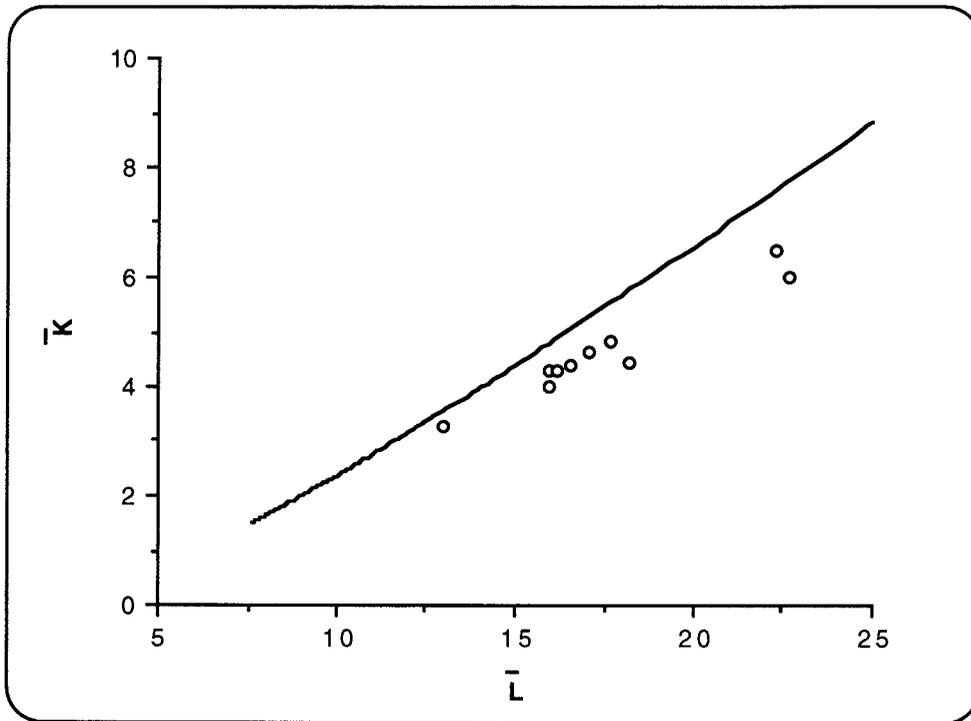


Figure 6: Ensimage B- Mélange PVAC-16

a. Fibres ensimées non "lavées"

Les résultats obtenus sur les fibres ensimées sont présentés sur les figures 7 et 8.

Cette fois-ci, la solubilité de l'ensimage semble encore régir le comportement.

En effet, dans le cas des ensimages solubles A et C (figure 7), l'augmentation du taux de styrène dans le mélange UP-ST n'entraîne pas de variation de l'angle de contact. De même l'ajout de 4% d'additif ne s'accompagne pas d'une variation de la mouillabilité.

Par contre, l'augmentation du taux de styrène dans les systèmes insolubles B et D (figure 8) se traduit par une plus forte valeur de l'angle de contact. Le styrène ne semble donc pas très compatible avec les ensimages insolubles.

Dans la formulation à 4% de PMMA(OH), le taux de styrène est comparable à celui du mélange UP-60. La comparaison entre ces deux mélanges suggère que l'ensimage D est plus compatible avec le polyester qu'avec l'additif. Rappelons que, paradoxalement, l'angle de contact mesuré pour le mélange contenant 12% de PMMA(OH) est nul. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

En ce qui concerne la fibre B et le mélange PVAc-4, la valeur moyenne de l'angle de contact est quasiment la même que celle obtenue pour le mélange UP-60. Cependant, l'écart type est très grand, ce qui traduit l'hétérogénéité de composition de la surface de la fibre, et l'incompatibilité entre l'additif et certains composés de l'ensimage. Cette incompatibilité n'est plus visible lorsque le taux de PVAc atteint 16%.

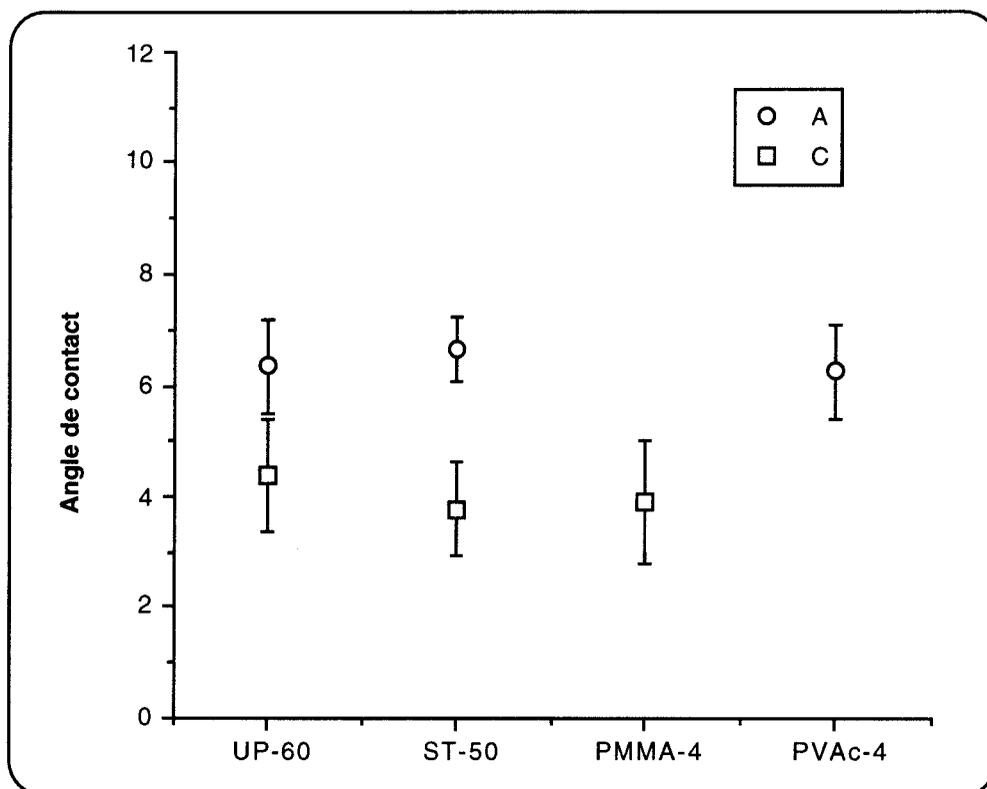


Figure 7: ensimages solubles

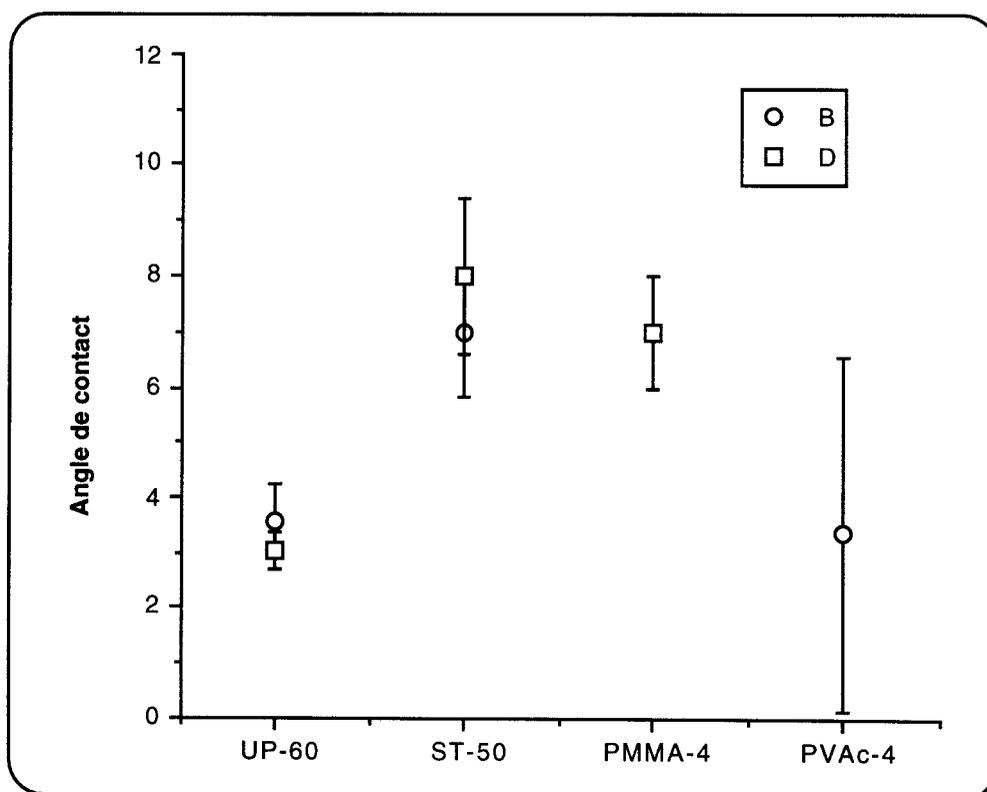


Figure 8: ensimages insolubles

b. Fibres ensimées "lavées"

Les résultats obtenus sur les fibre "lavées" sont présentés sur les figures 9 et 10.

Lorsqu'on examine le cas des fibres "lavées", le comportement n'est plus couplé à la solubilité du système.

Pour l'ensimage A (figure 9), la valeur de l'angle de contact est sensible à la différence de composition des mélanges. En effet, l'augmentation du taux de styrène s'accompagne d'une augmentation de l'angle de contact. De plus, l'ajout de 4% de PVAc conduit à un mouillage total.

Pour l'ensimage C (figure 9), les valeurs d'angle varient aussi avec la composition du mélange. Les variations n'ont cependant pas les mêmes tendances que celles observées pour l'ensimage soluble à base PVAc. En effet, cette fois, l'augmentation du taux de styrène conduit à une diminution de l'angle de contact. L'ensimage paraît donc plus compatible avec le styrène qu'avec le polyester insaturé. L'ajout de 4% de PMMA(OH) entraîne la diminution de l'angle de contact (la comparaison est faite avec le mélange UP-60), ce qui montre la bonne compatibilité entre l'ensimage partiellement solubilisé et l'additif.

En ce qui concerne l'ensimage B (figure 10), la proportion de styrène dans le mélange influence peu les interactions entre l'ensimage et la matrice. Comme pour l'ensimage soluble, l'ajout de 4% de PVAc conduit à un angle de contact nul.

Enfin, l'ensimage D (figure 10) semble plus compatible avec le polyester insaturé qu'avec le styrène, l'augmentation du taux de styrène s'accompagnant de l'augmentation de l'angle de contact. L'ajout de 4% d'additif ne conduit pas à une variation notable de l'angle de contact.

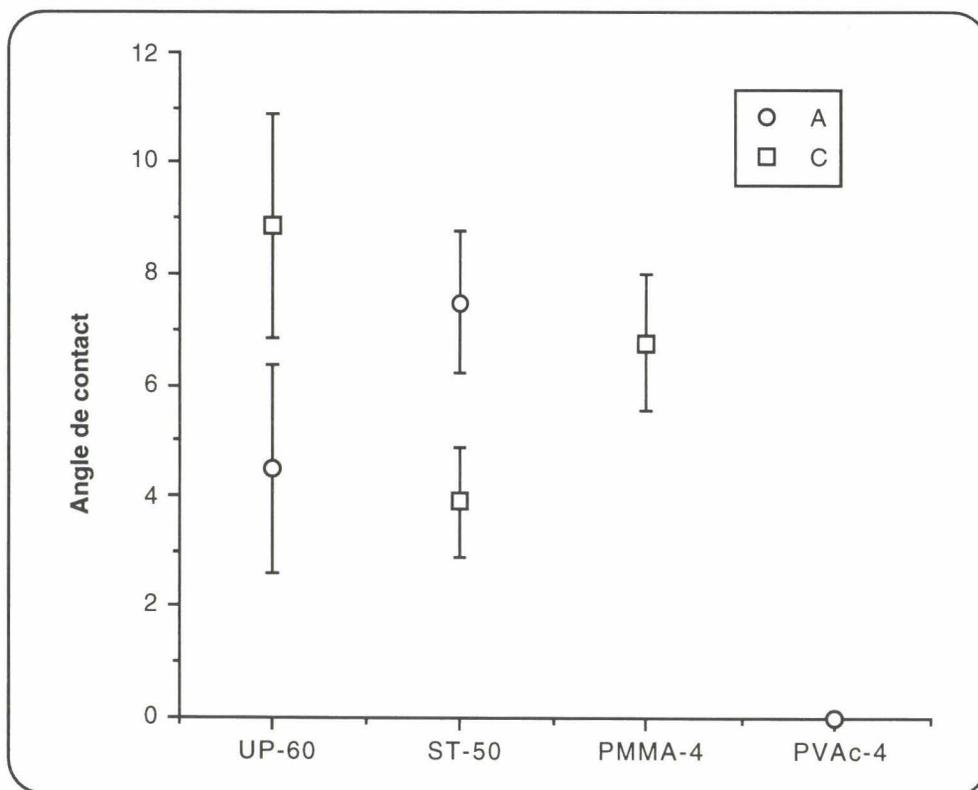


Figure 9: ensimages solubles, fibres "lavées"

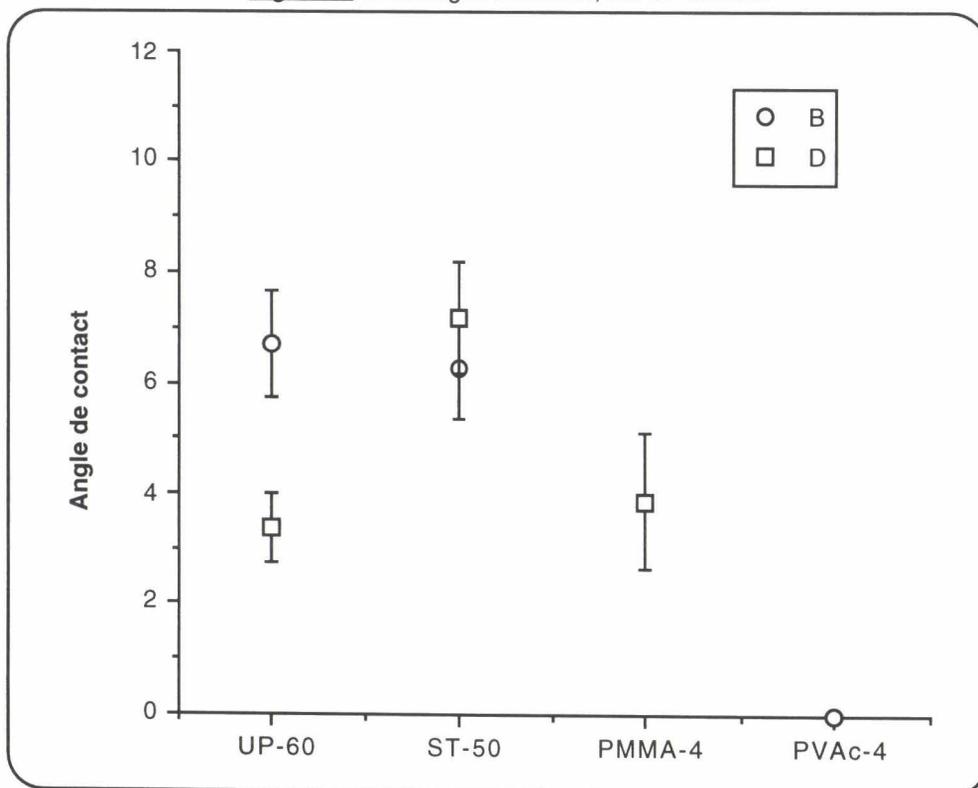


Figure 10: ensimages insolubles, fibres "lavées"

c. Comparaison fibres ensimées et fibres "lavées"

Pour la comparaison, les figures 11,12,13 et 14 comparent les valeurs des angles de contact des fibres ensimées et des fibres lavées pour les quatre ensimages.

Les comportements observés quand on solubilise partiellement l'ensimage sont différents d'une fibre à l'autre, et ne peuvent être classés en terme de solubilité. Cependant, on remarque que pour tous les ensimages dans le mélange ST-50, l'angle de contact est quasiment le même pour la fibre ensimée et pour la fibre lavée. Ceci indique que pour un mélange contenant 50 % de styrène, la partie soluble de l'ensimage est solubilisée au cours de la mesure. La solubilisation semble donc aisée, et on peut penser qu'elle est effective lors de la fabrication des composites (composites monofilamentaires et composites unidirectionnels).

Par conséquent, les résultats à prendre en compte sont ceux obtenus sur les fibres lavées.

Pour l'ensimage D et pour le mélange PMMA-4, le taux de styrène est de 42%, et n'apparaît pas suffisant pour solubiliser l'ensimage. Par contre, la solubilisation partielle semble effective dans le cas du mélange PMMA-12 à taux de styrène plus important (cf. tableau 1). Ceci explique le paradoxe observé précédemment sur les fibres ensimées D et non lavées. C'est donc l'effet du taux de styrène qui est prépondérant. L'effet de solubilisation est confirmé lorsqu'on regarde les résultats sur les fibres lavées, l'ajout de 4% de PMMA(OH) ne conduit alors pas à l'augmentation de l'angle de contact.

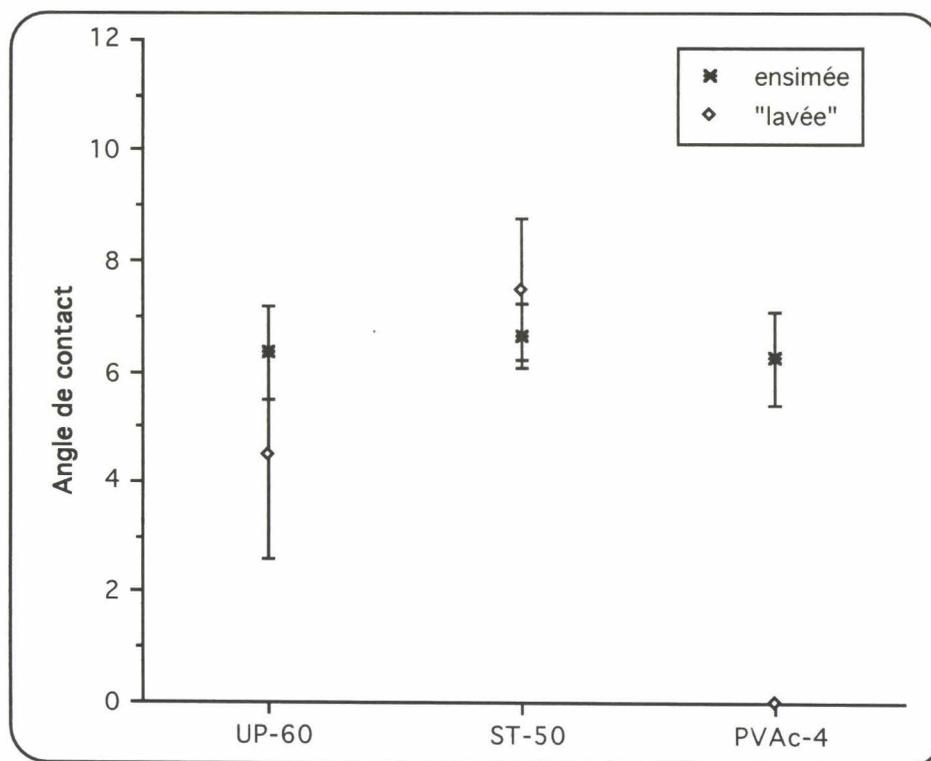


Figure 11: ensimage A

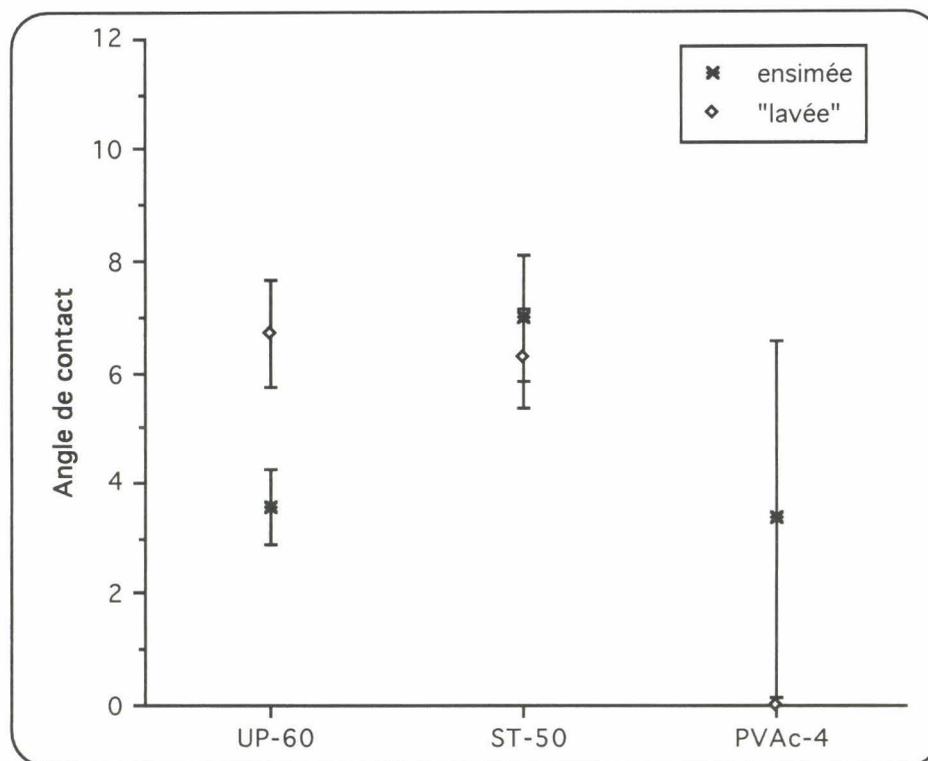


Figure 12: ensimage B

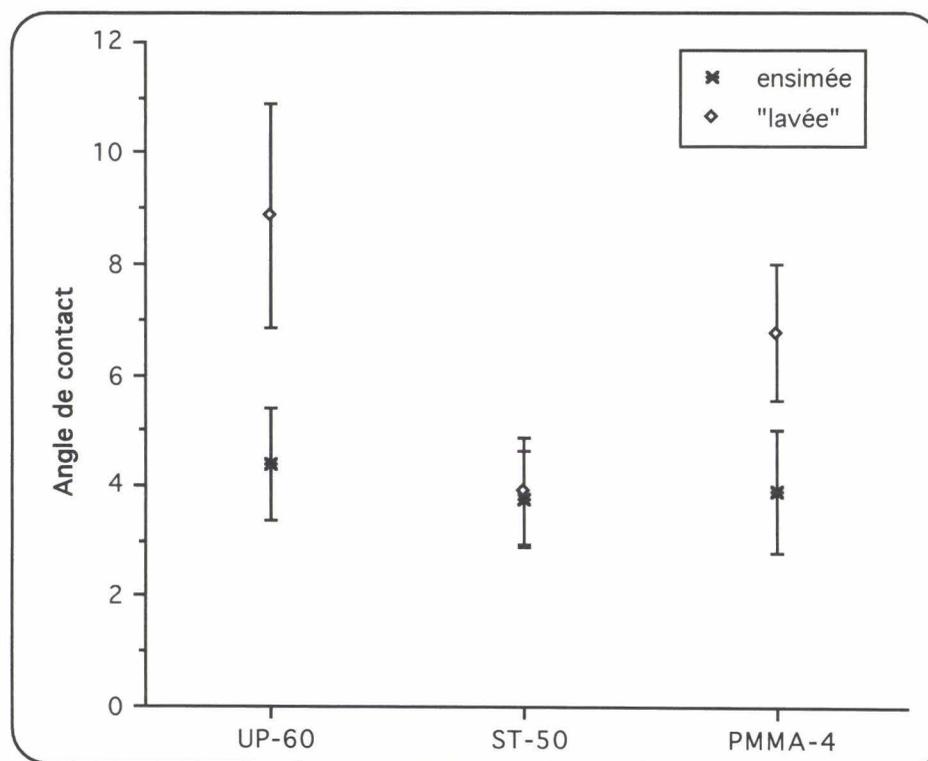


Figure 13: ensimage C

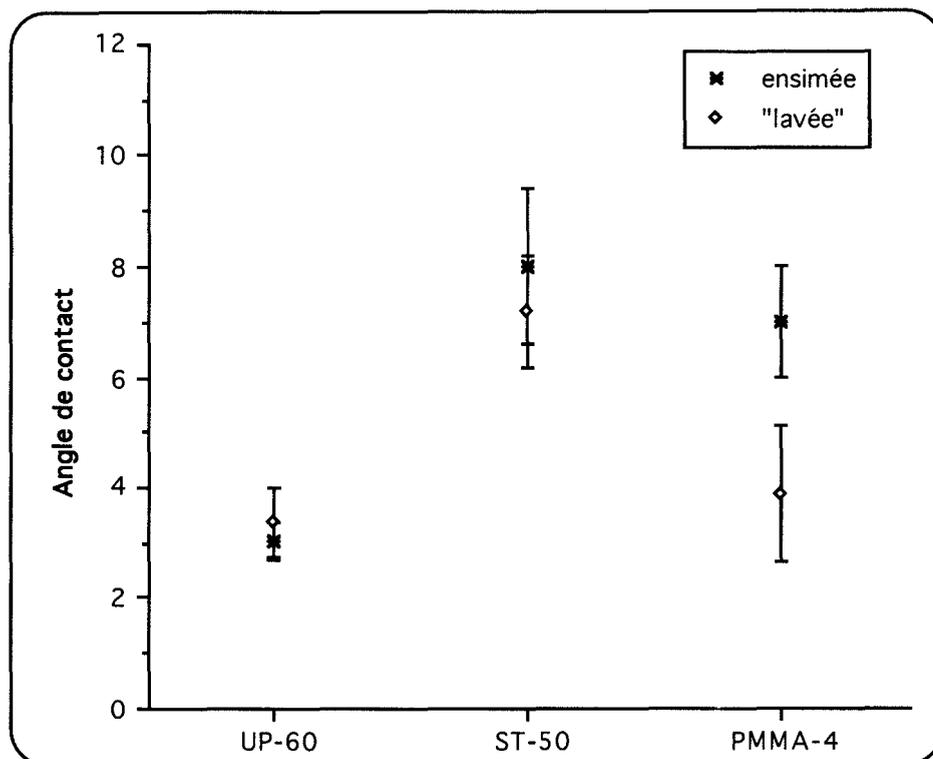


Figure 14: ensimage D

d. Conclusions

Les mesures d'angle de contact avec différentes compositions du mouillant montrent l'importance de la solubilisation partielle de l'ensimage. En effet, les valeurs d'angle de contact obtenues sur les monofilaments ensimés sont différentes de celles obtenues sur les monofilaments "lavés". Les variations observées ne sont pas associées à la solubilité de l'ensimage.

D'autre part, il semble que la solubilisation partielle de l'ensimage soit très aisée; celle-ci semble avoir lieu au cours de la mesure dans le mélange contenant 50% de styrène. Les résultats à prendre en compte sont donc ceux obtenus sur les fibres lavées.

Dans le cas des ensimages à base PVAc, on observe une très bonne compatibilité avec l'additif. Cet effet est moins marqué pour les ensimages à base PMMA(OH). Par contre, le taux de styrène dans le mélange est très important. L'augmentation du taux de styrène dans des mélanges UP-ST favorise les interactions dans le cas soluble, le contraire est observé pour l'ensimage insoluble.

Les mesures de mouillabilité ne fournissent pas cependant toutes les réponses sur la formation de l'interface. D'autre part, l'influence éventuelle de l'ensimage sur la séparation de phase de la résine polyester formulée pour la compensation du retrait ne peut être mise en évidence par ce type de mesure.

II. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMÉE DE FOURIER

Les techniques spectroscopiques jouent un rôle essentiel dans la compréhension des propriétés interfaciales. En effet, les informations au niveau moléculaire sont nécessaires pour établir l'origine de la liaison à l'interface.

Dans cette étude, la spectroscopie infrarouge est utilisée dans le but de préciser la nature de l'interface. L'analyse est faite sur des fibres ensimées et sur des fibres après le test de déchaussement, ceci afin de mettre en évidence la présence éventuelle d'un dépôt de matière sur la fibre après extraction, et de déterminer la nature du dépôt dans le cas où il existe.

Une étude sur des systèmes plans (des plaques de verre ensimées étant à notre disposition) est entreprise en parallèle.

II.1 Partie expérimentale

Les techniques expérimentales utilisées sont présentées en annexe 3, ainsi que les spectres des produits de référence.

L'objectif de l'étude consiste à préciser la nature de l'interface. Pour cela, on analyse les fibres après le test de déchaussement. Nous avons donc utilisé le microscope. Les fibres ensimées sont étudiées dans un premier temps, afin de disposer d'une base de comparaison.

II.1.1 Analyse des ensimages

La fibre est déposée sur un miroir, et le spectre est obtenu en mode réflexion. La référence prise est la réflexion sur le miroir. Pour illustration, la figure 15 représente le spectre d'un monofilament ensimé B. La faible énergie du faisceau infrarouge réfléchi, la petite taille et la géométrie de l'échantillon conduisent à l'obtention d'un spectre de qualité médiocre. A ces problèmes mentionnés ci-dessus, s'ajoute la superposition de phénomènes d'absorption et de réflexion spéculaire, ce qui rend l'interprétation difficile.

La littérature (16-21) fournit un grand nombre d'exemples concernant l'étude de surfaces de fibres de verre ou de silice traitées. Pour pallier à la forte absorption du verre en infrarouge, la soustraction des spectres du substrat traité et du substrat non traité est réalisée. Cette méthodologie permet de révéler les bandes d'absorption du traitement de surface, et ainsi de suivre la structure de différents organosilanes déposés sur le substrat. Cependant, elle ne reste applicable qu'à des traitements très simples (un seul organosilane). Dans notre étude, cette méthode n'est pas applicable. En effet, les spectres enregistrés à l'aide du microscope présentent à la fois de la réflexion spéculaire et de l'absorption; les

contributions respectives de ces deux phénomènes n'étant pas reproductibles d'un essai à l'autre, la soustraction est impossible.

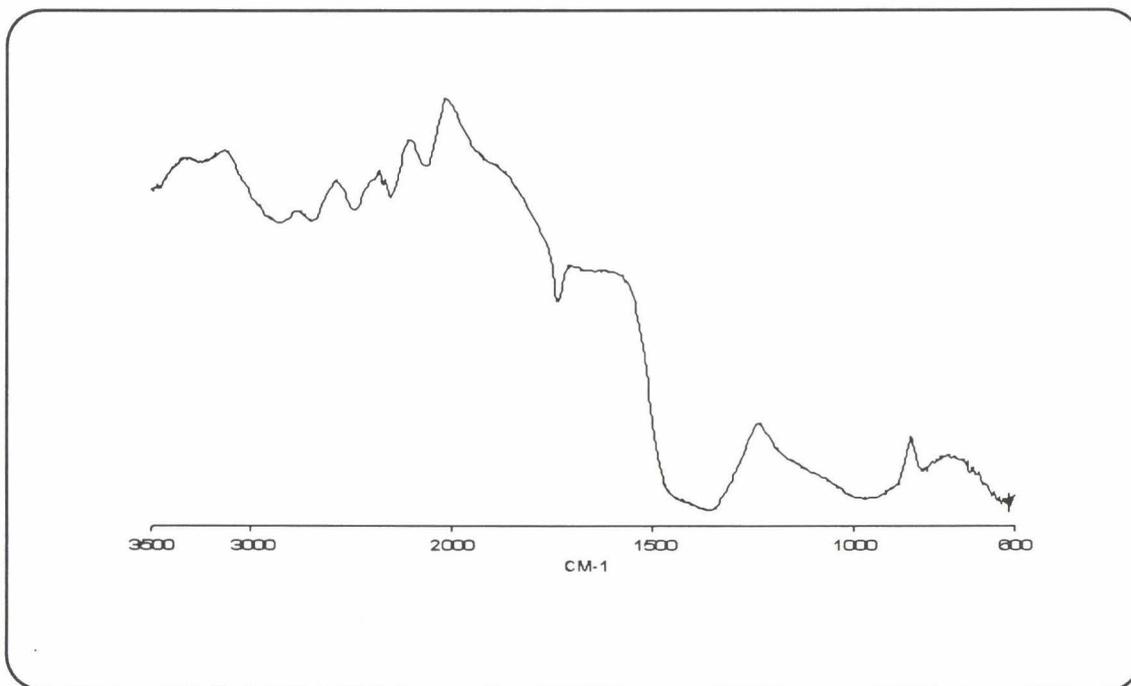


Figure 15: spectre d'un monofilament ensimé B

Pour les raisons citées précédemment, une étude sur des systèmes plans (plaques de verre ensimées) a été effectuée en parallèle. La géométrie de l'échantillon étant plus simple et l'énergie infrarouge plus élevée, cette étude nous a permis d'établir une base de comparaison, afin de faciliter l'analyse des spectres obtenus sur monofilaments.

a. Étude sur systèmes plans

Dans un premier temps, les spectres sont réalisés en microscopie et en mode réflexion. La référence est la réflexion sur un miroir aluminium.

Les spectres ainsi obtenus sont la résultante de phénomènes de réflexion spéculaire et d'absorption. En effet, une partie du faisceau infrarouge est réfléchi (réflexion externe) par la couche formant l'ensimage; l'autre partie est partiellement absorbée par l'ensimage, et est réfléchi spéculairement sur le verre lorsque celui-ci n'est plus transparent au faisceau infrarouge (figure 16). Cette superposition rend impossible la transformation de Kramers-Kronig, qui traite de manière unique l'énergie réfléchi de façon externe.

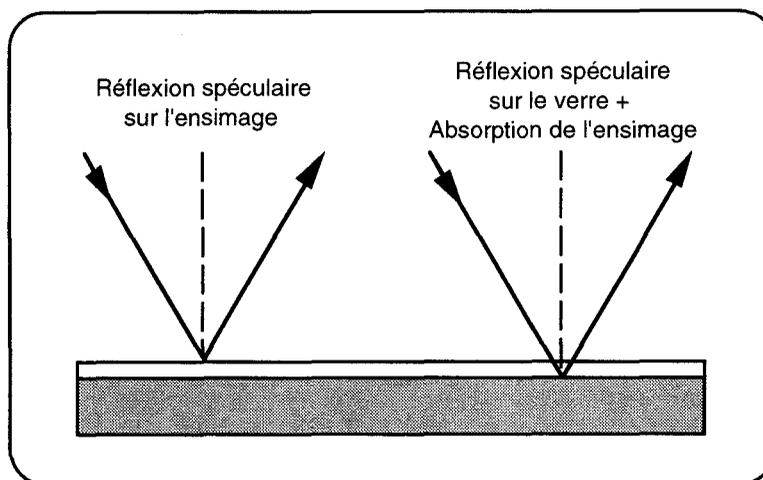


Figure 16: réflexion sur système plan

Les résultats sont présentés sur les figures 17 et 18.

Les spectres obtenus sur les plaques ensimées à base PVAc sont semblables. Trois bandes d'absorption/réflexion sont présentes; les deux premières situées à 1740 et 1375 cm^{-1} sont attribuées au PVAc (les spectres des produits de base sont présentés en annexe 3); la dernière bande très large autour de 1000 cm^{-1} est associée à la réflexion spéculaire du verre. Les bandes caractéristiques du PVAc dans ce domaine de fréquence sont masquées par la forte réflexion du verre. La seule différence entre les deux ensimages est l'intensité des bandes associées au PVAc, qui est plus importante dans le système insoluble.

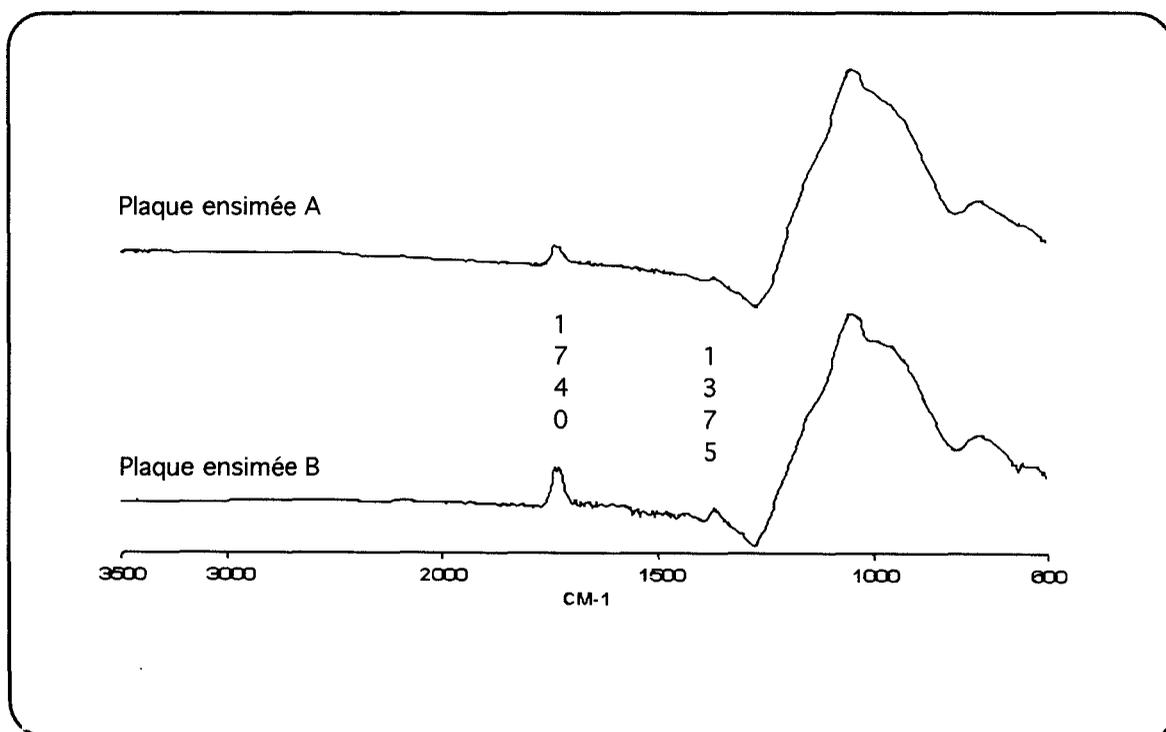


Figure 17: plaques ensimées (base PVAc)

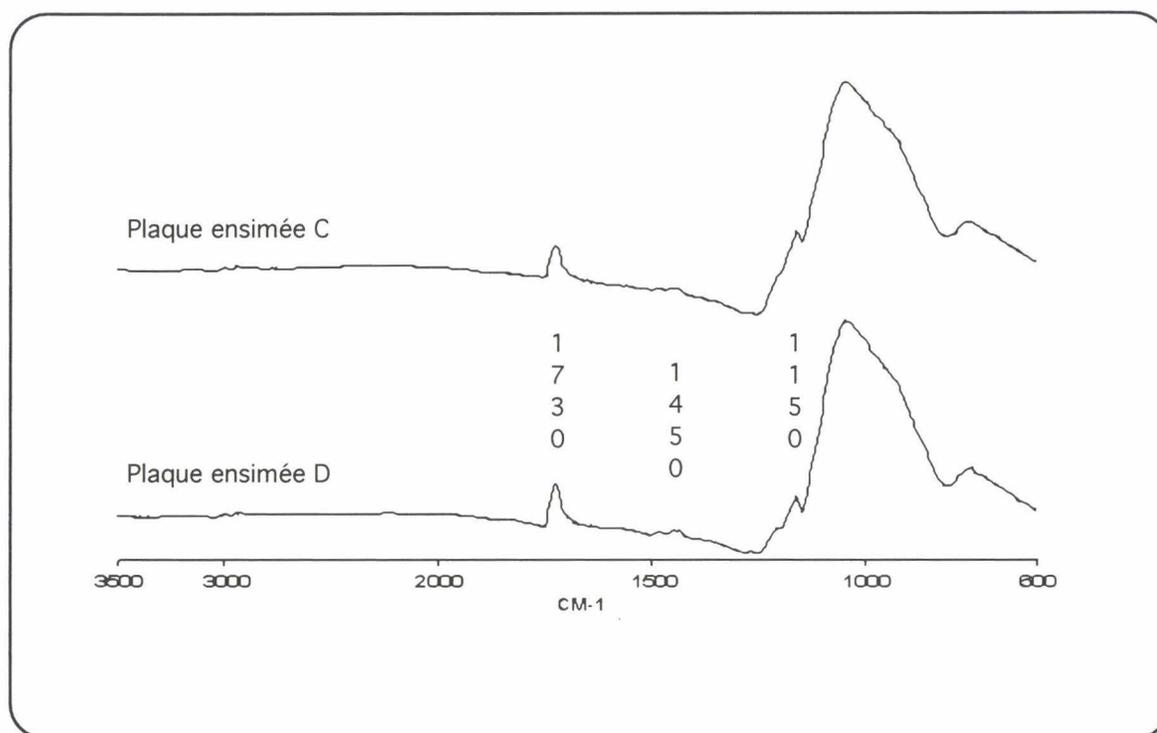


Figure 18: plaques ensimées (base PMMA(OH))

De même, les spectres concernant les ensimages à base PMMA(OH) sont semblables et présentent des bandes d'absorption/réflexion de l'ensimage et de réflexion du verre. Les bandes situées à 1730 et 1450 cm^{-1} sont attribuées au PMMA(OH). Malgré la forte réflexion du verre, il apparaît une bande à 1150 cm^{-1} , associée elle aussi au PMMA(OH). L'intensité des bandes d'absorption/réflexion correspondant à l'ensimage est un peu plus faible pour le système soluble..

Les remarques précédentes montrent que la forte réflexion du verre masque les bandes caractéristiques de l'ensimage. Pour pallier à cet inconvénient, nous avons réalisé sur ces plaques des spectres à l'aide d'un accessoire de réflexion spéculaire. La possibilité de faire varier l'angle d'incidence du faisceau permet de modifier la profondeur d'analyse. L'angle d'incidence est choisi le plus grand possible, de façon à diminuer au maximum la contribution du verre. Une alternative consiste à polariser le faisceau. Pour un support métallique et dans des conditions particulières de polarisation (déterminées par l'angle d'incidence), les composantes parallèles du champ électrique du faisceau incident et du faisceau réfléchi s'ajoutent à la surface du miroir. En conséquence, si le substrat est recouvert d'un film mince, l'augmentation locale du champ électrique provoque l'exaltation des vibrations, ce qui conduit à l'amélioration de l'information recueillie. Bien que notre support ne soit pas métallique, on peut espérer obtenir en partie ce phénomène pour une polarisation bien choisie. D'autre part, la polarisation du faisceau va modifier également la profondeur de pénétration.

Pour l'illustration, la figure 19 montre le spectre (obtenu pour un angle d'incidence de 70° et un angle de polarisation de 0°) dans le cas d'une plaque ensimée A, et sa transformée par Kramers-Kronig .

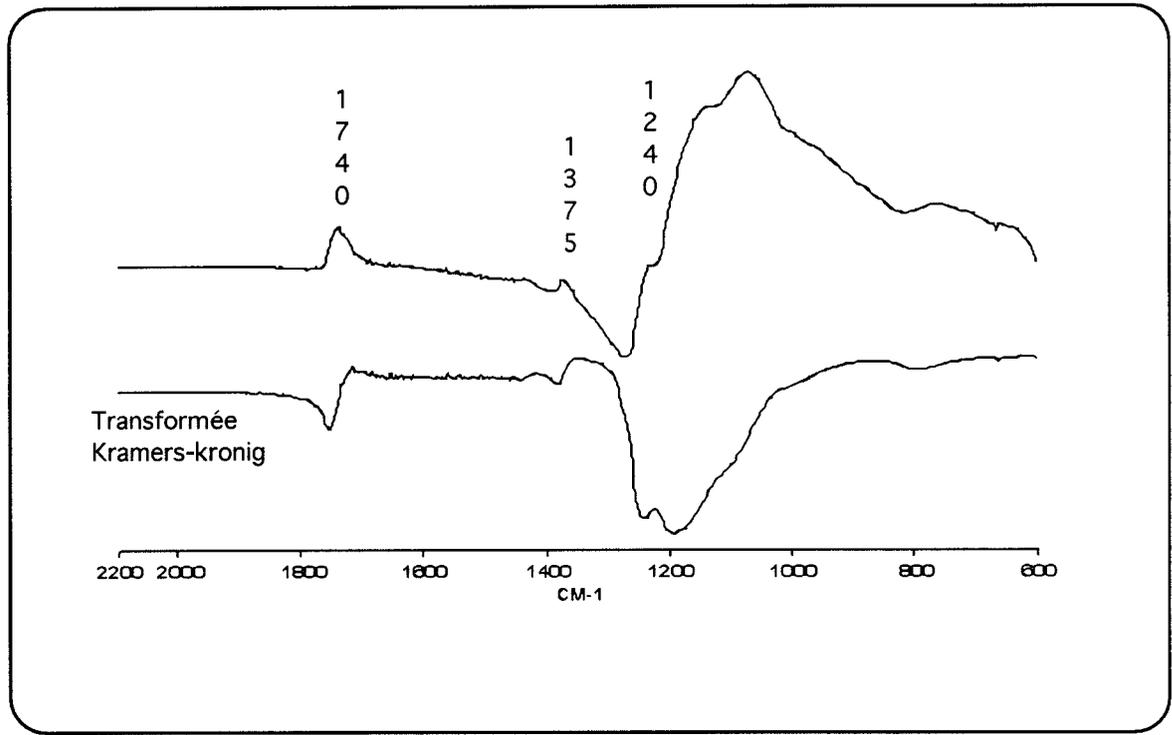


Figure 19: plaque ensimée A, réflexion spéculaire

Comme précédemment, les spectres présentent à la fois des bandes d'absorption et de réflexion, ce qui rend la transformée de Kramers-Kronig insatisfaisante. On retrouve les bandes associées au PVAc à 1740 et 1375 cm^{-1} . Du fait que la contribution du verre est moindre, une nouvelle bande à 1240 cm^{-1} apparaît, elle aussi attribuée au PVAc.

L'utilisation de l'accessoire de réflexion spéculaire permet de diminuer la contribution du verre, et ainsi révèle de nouvelles bandes associées à l'ensimage. Le PVAc est le seul constituant mis en évidence. Ce résultat est logique, car il s'agit du constituant majoritaire de l'ensimage.

Pour des systèmes à base PMMA(OH), les résultats obtenus sont similaires, à savoir que seul le collant est mis en évidence en réflexion spéculaire.

Les spectres obtenus sur les plaques de verre fournissent les données de référence pour l'interprétation des spectres des monofilaments.

b. Étude sur monofilaments

L'allure des spectres obtenus sur monofilaments a été présentée sur la figure 15 dans le cas de l'ensimage B. Du fait de la différence de géométrie et de taille de l'échantillon, les

phénomènes optiques mis en jeu sont différents de ceux observés sur les plaques ensimées. En effet, le diamètre des fibres étant de 14 μm et la géométrie cylindrique, le faisceau incident peut traverser l'échantillon sans être totalement absorbé. Il peut ensuite se réfléchir sur le support métallique. Ces spectres présentent donc l'absorption du verre. Cependant, la réflexion spéculaire du verre existe toujours, et elle s'ajoute à l'absorption. En outre, en ce qui concerne l'ensimage, l'absorption est devenue prédominante par rapport à la réflexion spéculaire.

En ce qui concerne l'ensimage B, le spectre présente une bande d'absorption située à 1740 cm^{-1} . Les modulations d'intensité du faisceau réfléchi observées entre 3500 et 2000 cm^{-1} ne correspondent pas à de l'absorption, mais il peut s'agir d'un phénomène d'interférence (les spectres sont réalisés à la limite de résolution du microscope).

Les spectres obtenus ne sont pas complètement reproductibles, la contribution de la réflexion et de l'absorption du verre n'étant pas contrôlée. De plus, la répartition de l'ensimage sur la surface du verre n'est certainement pas homogène. Cependant l'allure des spectres reste sensiblement identique.

◇ Systemes à Base PVAc

La figure 20 présente les résultats obtenus pour les deux ensimages.

Pour le système insoluble, une bande apparaît systématiquement à 1740 cm^{-1} . Compte tenu des résultats obtenus sur plaques, elle est attribuée au PVAc.

Cette bande n'existe pas sur les spectres concernant le système soluble: la quantité de matière présente sur la fibre est trop faible pour être détectée; le spectre est néanmoins différent de celui d'une fibre non traitée (on ne détecte pas dans ce cas l'eau adsorbée à la surface). Ceci est en accord avec les résultats précédents (étude sur systèmes plans), et avec les pertes au feu indiquées par Vetrotex.

◇ Systemes à Base PMMA(OH)

Pour ces deux ensimages, nous disposons de monofilaments dont le diamètre moyen est de 8 μm . Les spectres sont réalisés sur ces fibres.

Les fibres étant plus fines, la contribution du verre est diminuée. Il en résulte une amélioration de la qualité des spectres obtenus.

La figure 21 donne deux exemples de spectres obtenus pour le système insoluble.

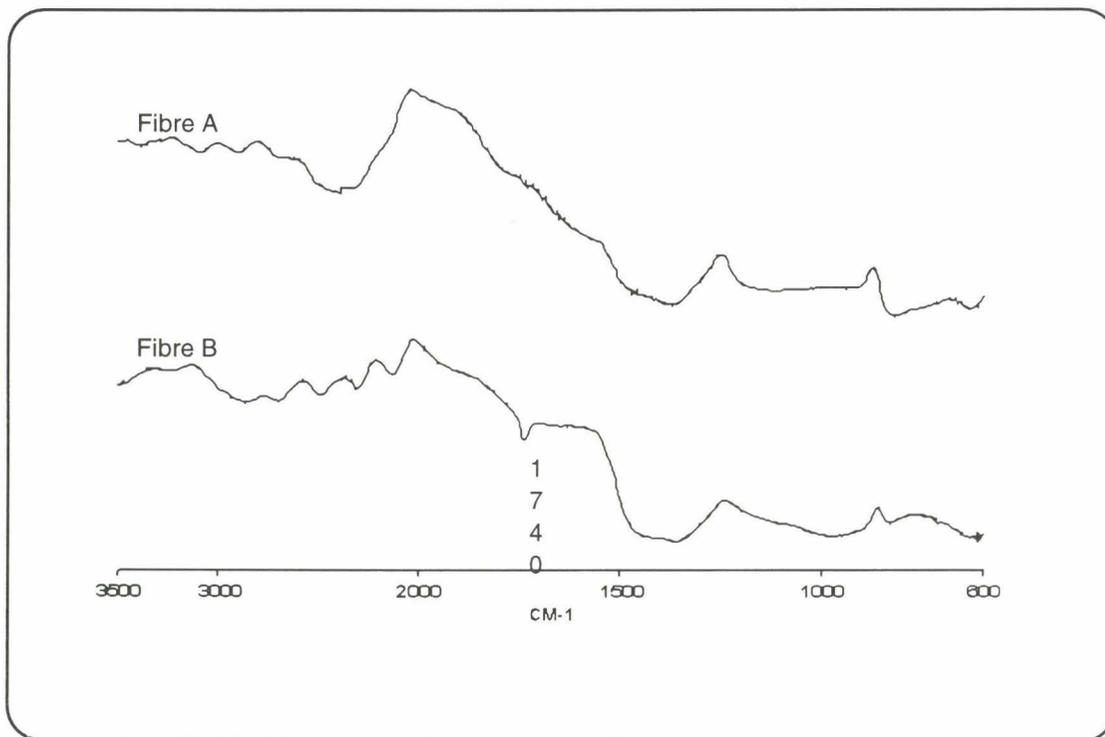


Figure 20: monofilaments ensimés (base PVAc)

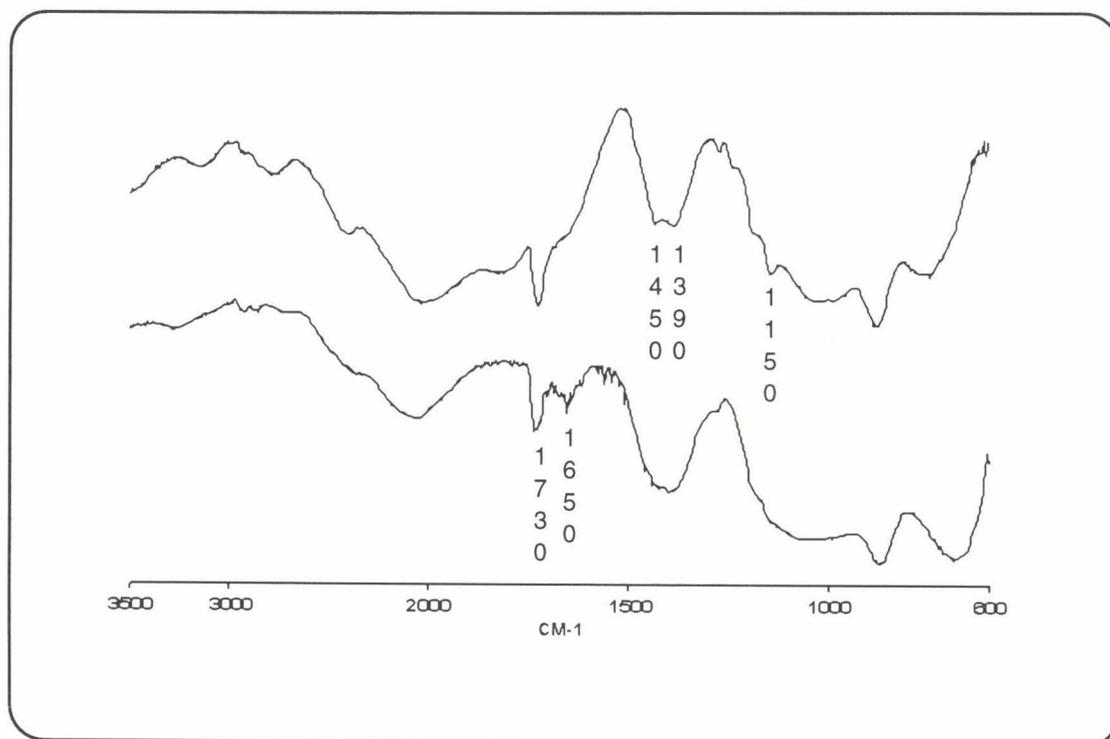


Figure 21: monofilaments ensimés D

Les bandes d'absorption à 1730, 1450 et 1150 cm^{-1} observées sur les plaques sont présentes sur le spectre. Il apparaît deux nouvelles bandes situées à 1390 et 1650 cm^{-1} . La première est aussi attribuée au PMMA(OH), alors que la seconde est associée au lubrifiant et/ou à l'antistatique.

En ce qui concerne le système soluble (figure 22), la quantité d'ensimage est plus faible, et on n'observe que deux bandes d'absorption (1730 et 1650 cm^{-1}).

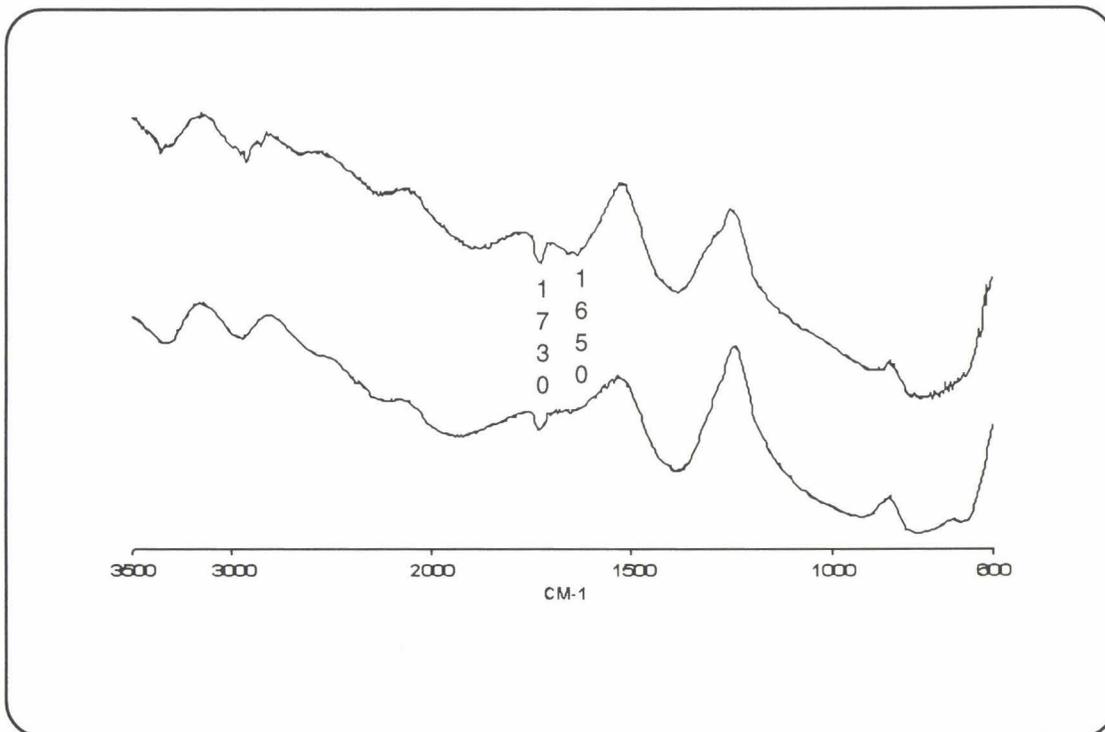


Figure 22: monofilaments ensimés C

La différence obtenue d'un spectre à l'autre montre pour ces deux systèmes la répartition hétérogène de l'ensimage sur la fibre.

Les spectres sont aussi réalisés sur des monofilaments dont le diamètre moyen est de 14 μm . Seule la bande à 1730 cm^{-1} est observée systématiquement pour le système insoluble, alors qu'elle apparaît plus aléatoirement pour le système soluble.

II.2.2 Analyse après rupture d'interface

a. Étude sur monofilaments

La microscopie infrarouge est maintenant utilisée pour l'étude des monofilaments après le test d'arrachement. L'analyse est faite dans la partie de la fibre qui était enchâssée.

◇ Systemes à base PVAc

Les résultats obtenus pour le système soluble sont présentés sur la figure 23.

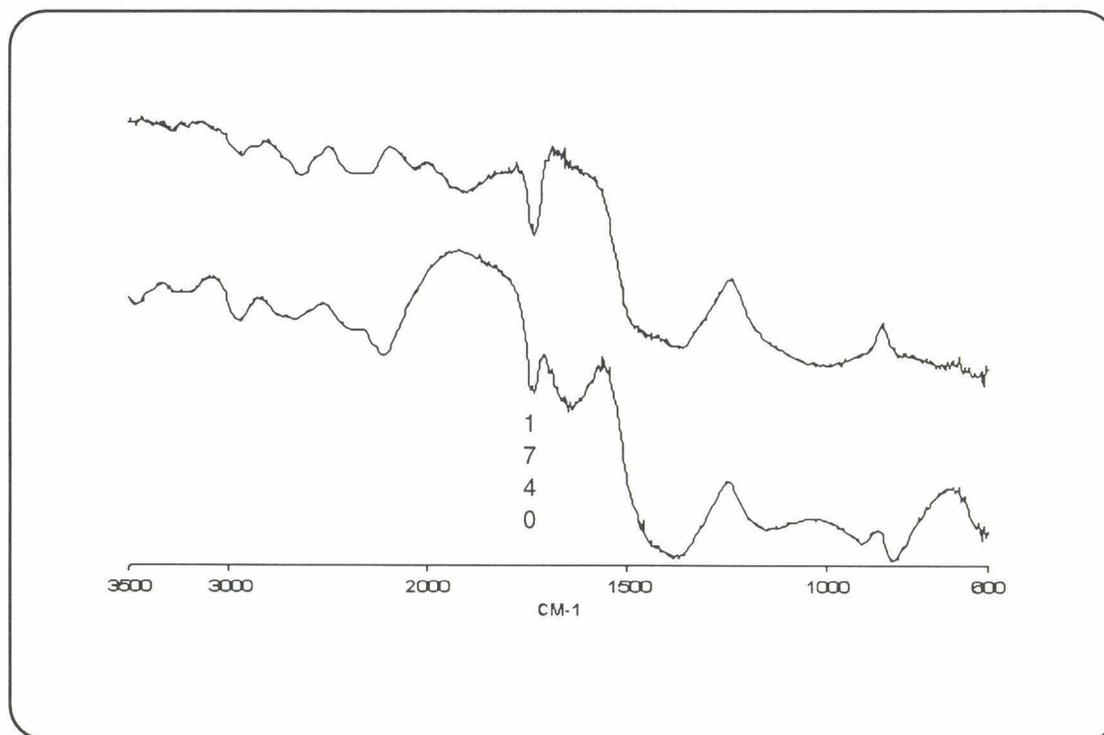


Figure 23: monofilaments après déchaussement (ensimage A)

Les spectres présentent de façon systématique une bande d'absorption à 1740 cm^{-1} . Cette bande n'étant jamais observée sur les monofilaments ensimés, elle provient forcément de la résine formulée. Malheureusement, cette bande unique ne permet pas de définir la nature exacte de l'interface (PVAc et/ou polyester)

Ce résultat montre néanmoins que la rupture de l'interface est cohésive pour ce système.

La figure 24 donne deux exemples de spectres obtenus sur des monofilaments déchaussés dans le cas du système insoluble.

D'un monofilament à un autre, les spectres obtenus sont différents. En effet, l'intensité de la bande d'absorption située à 1740 cm^{-1} est très variable, et peut être nulle dans certains cas.

Cette fois encore, l'attribution de cette bande est difficile; en effet, elle peut provenir du PVAc de l'ensimage, du PVAc de la matrice ou encore du polyester.

L'absence de matière sur la fibre ne signifie pas formellement que la rupture soit de type adhésif. En effet, il se pourrait que le dépôt et l'ensimage soient enlevés pendant l'extraction du monofilament.

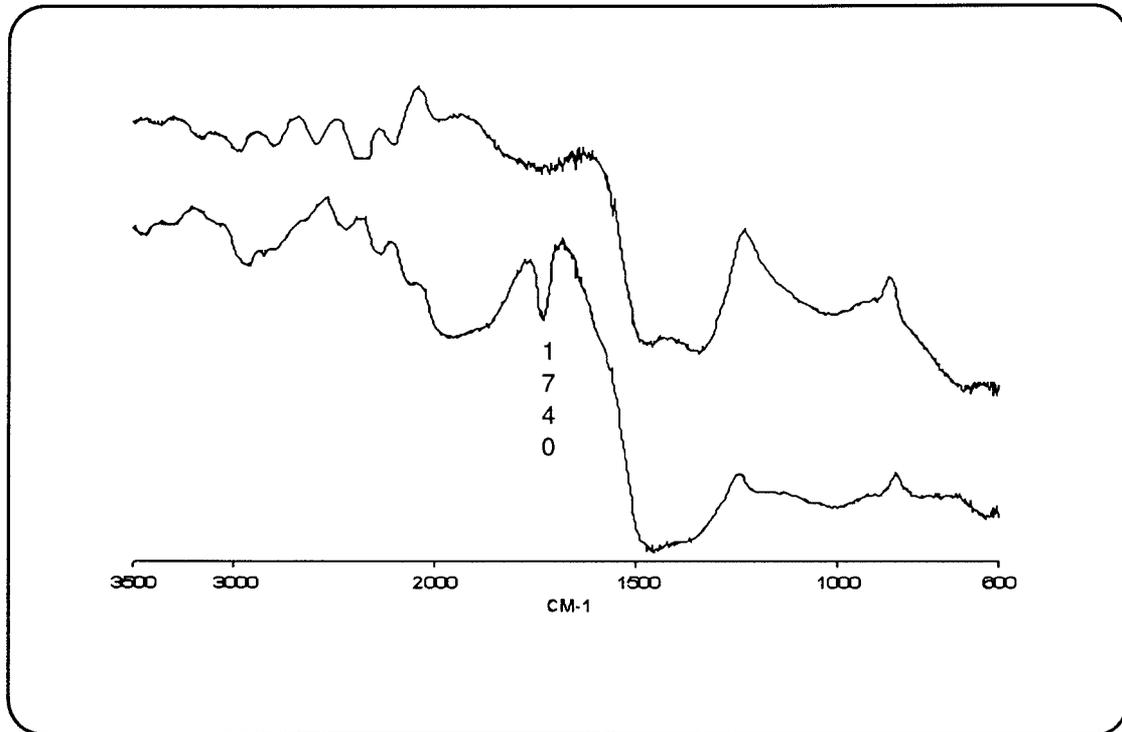


Figure 24: monofilaments après déchaussement (ensimage B)

◇ Systèmes à base PMMA(OH)

Les résultats concernant le système insoluble sont présentés sur la figure 25.

L'ensemble des spectres enregistrés ne présente plus de bande d'absorption autre que le verre. Comme dans le cas du système insoluble à base PVAc, il est difficile de conclure sur la nature de la rupture d'interface, les fragments d'interphase adhérant à la fibre pouvant être arrachés au cours de l'extraction.

Finalement, les spectres enregistrés pour l'ensimage soluble C (figure 26) diffèrent d'un échantillon à l'autre. En effet, il existe parfois une bande d'absorption située vers 1730 cm^{-1} . Là encore, il est difficile d'émettre des conclusions quant à la nature de l'interface (polyester ou PMMA(OH)) et au type de rupture interfaciale (adhésive ou cohésive).

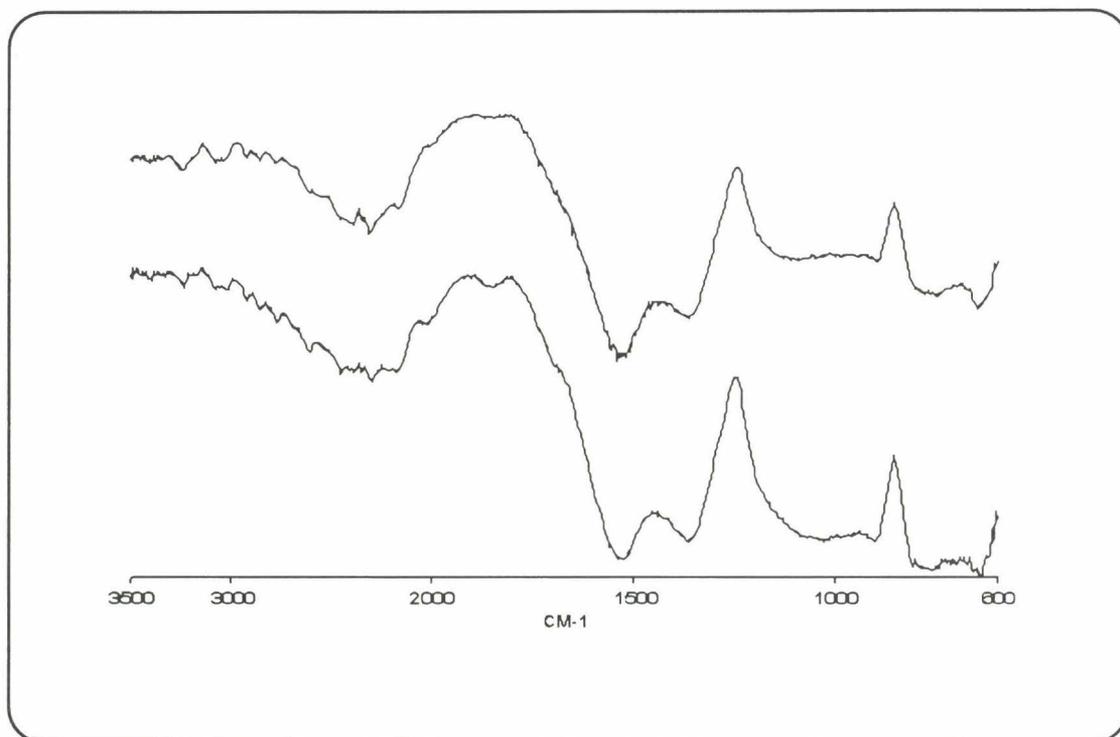


Figure 25: monofilaments après déchaussement (ensimage D)

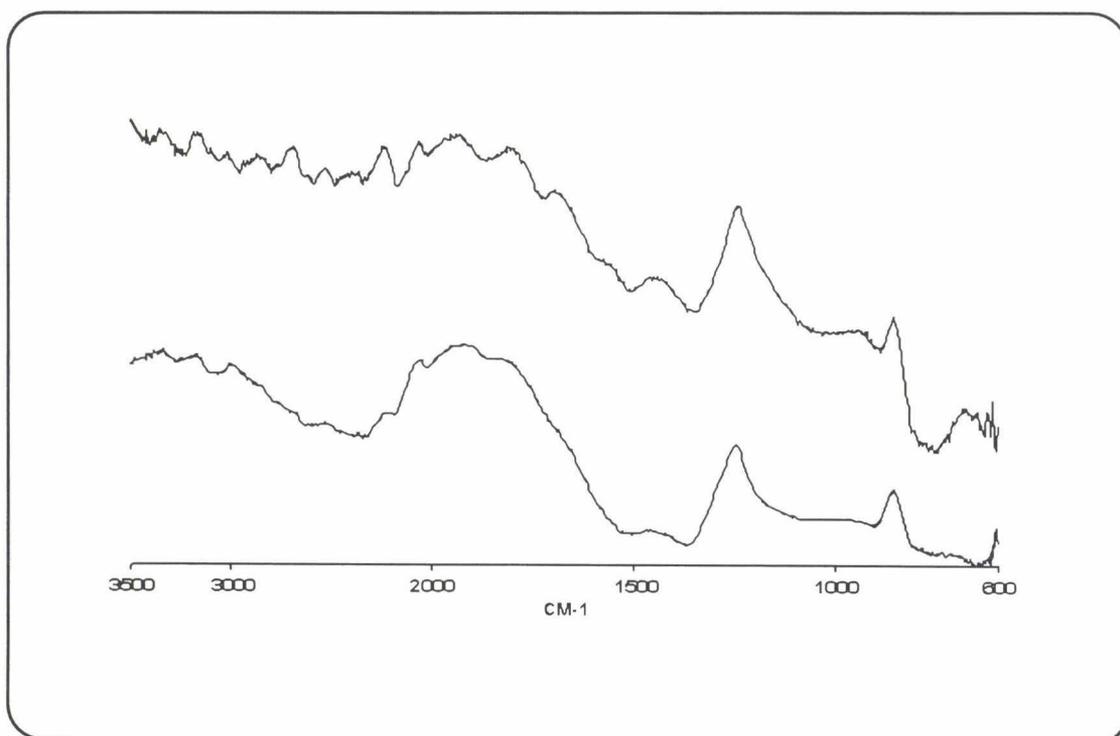


Figure 26: monofilaments après déchaussement (ensimage C)

b. Étude sur systèmes plans

L'étude sur les plaques ensimées a permis d'établir une base pour la compréhension des spectres obtenus sur les fibres. En effet, les phénomènes optiques mis en jeu étant plus simples et l'énergie du faisceau infrarouge plus importante, cette étude a montré que seul le collant de l'ensimage est détectable.

On reprend donc l'étude sur les plaques, afin de compléter les informations obtenues sur monofilaments après déchaussement.

La fabrication d'un composite, schématisée sur la figure 27 a été réalisée en suivant un cycle de réticulation identique à celui utilisé dans le cas des éprouvettes du test d'arrachement. Les surfaces sont analysées après rupture d'interface.

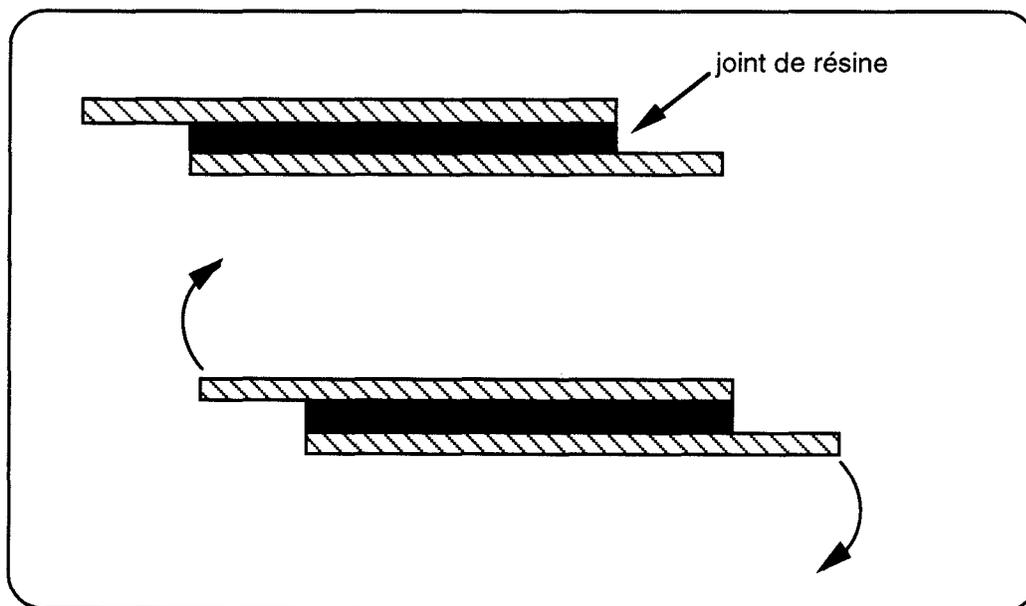


Figure 27: joint collé de plaques ensimées

◇ Systèmes à base PVAc

La rupture du composite modèle conduit à deux morphologies de surface distinctes suivant l'ensimage. Dans le cas du système soluble, on observe un dépôt uniforme sur toute la surface de la plaque. La rupture se produit dans l'interphase, et on confirme que la rupture est de type cohésif pour ce système. En ce qui concerne le système insoluble, on observe cette fois des îlots de matière dispersés, le reste de la plaque ayant l'aspect du verre nu.

L'analyse des surfaces en réflexion spéculaire à angle variable met en évidence la présence de polyester et d'additif PVAc pour le système soluble. Pour le second système, la contribution des domaines cités plus haut est très faible comparée à celle du verre, et donc elle n'apparaît pas sur les spectres (on n'observe que la réflexion du verre).

Pour identifier la nature du dépôt, nous avons donc utilisé le microscope. Les spectres sont réalisés pour les deux systèmes afin d'établir une comparaison.

Dans le cas du système insoluble, on analyse les zones dénudées et les îlots. Dans le premier cas, on ne détecte que le verre; ceci indique que la quasi totalité de l'ensimage disparaît sur certaines zones lors de la rupture du composite. Elle est donc de type adhésif.

Les spectres obtenus pour les deux systèmes (dans le cas de l'ensimage insoluble, il s'agit du spectre obtenu sur les dépôts) sont présentés sur la figure 28.

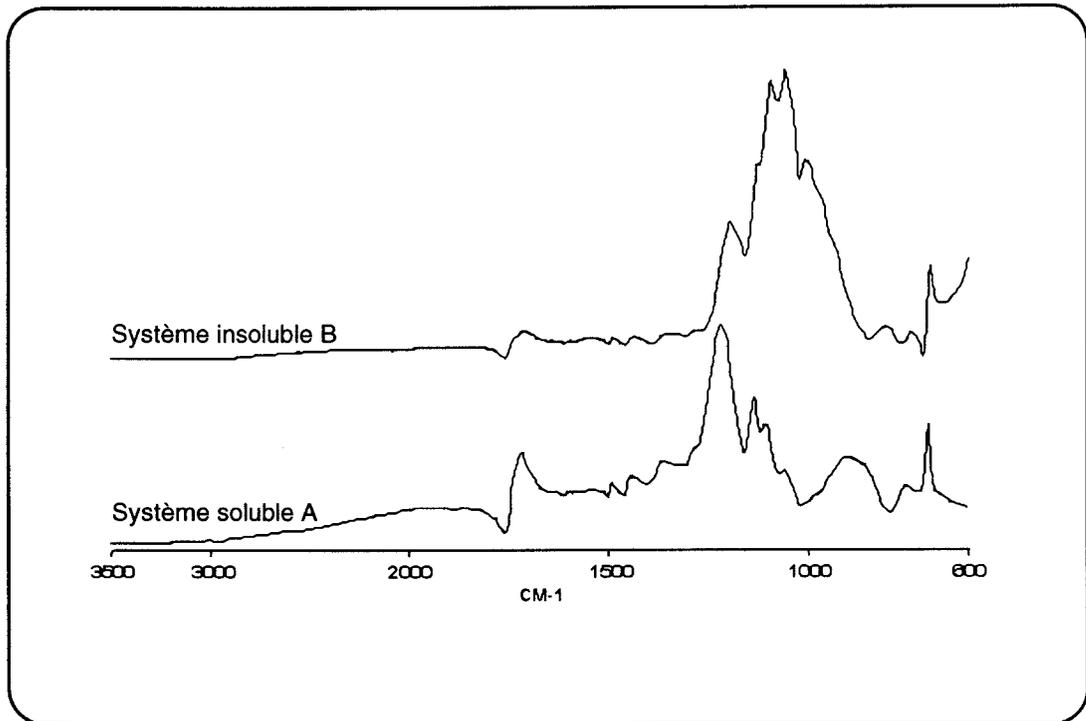


Figure 28: plaques après rupture (ensimages à base PVAc)

Les deux spectres présentent de la réflexion spéculaire, mais la réflexion du verre n'apparaît quasiment pas dans le cas soluble; les bandes de réflexion attribuées au dépôt sont modifiées par la présence du verre. Ceci semble indiquer que l'épaisseur du dépôt est plus importante dans ce cas. D'autre part, dans le cas insoluble, l'énergie du faisceau infrarouge étant beaucoup plus faible (l'énergie du faisceau infrarouge incident et la zone analysée sont identiques dans les deux cas), la diffusion semble plus importante, ce qui indique que la surface est plus rugueuse.

Pour comparer les deux systèmes, on travaille dans le domaine de fréquences situé entre 1800 et 1250 cm^{-1} . En effet, la forte contribution du verre autour de 1000 cm^{-1} rend impossible toute comparaison dans ce domaine.

La figure 29 présente les transformées de Kramers-Kronig des deux spectres précédents dans ce domaine de fréquence.

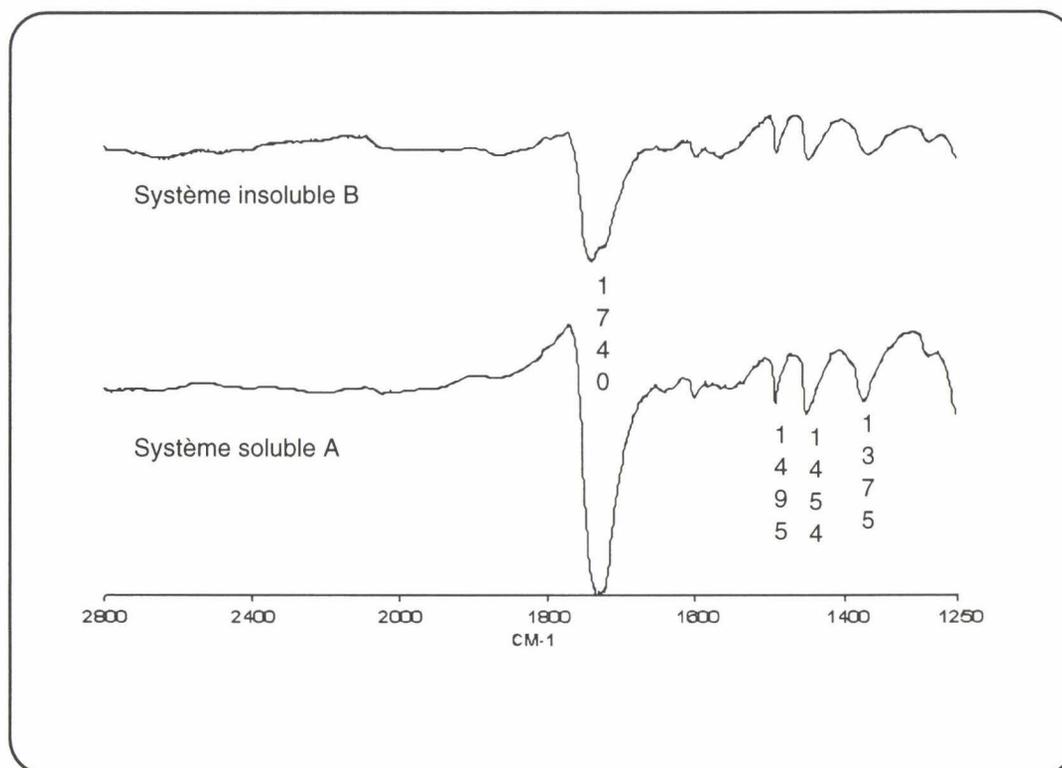


Figure 29: plaques après rupture (ensimages à base PVAc)

Dans les deux cas, les ponts styrène du réseau (bandes situées à 1495 et 1454 cm^{-1}) et le PVAc (1375 cm^{-1}) sont mis en évidence. La bande située à 1740 cm^{-1} ne peut être prise comme référence, du fait qu'elle provient à la fois du polyester et du PVAc.

La comparaison des hauteurs relatives des bandes attribuables sélectivement aux ponts styrène et au PVAc montre que la proportion de PVAc dans le système soluble est plus importante, et/ou que la teneur en ponts styrène est supérieure dans le système insoluble.

◇ Systèmes à base PMMA(OH)

Cette fois encore, la rupture du composite conduit à des morphologies des surfaces de rupture différentes: dans le cas insoluble, la surface a l'apparence du verre nu; dans le système soluble, la surface est partiellement recouverte d'un dépôt de matière.

Les deux systèmes sont également étudiés en microscopie.

Dans le système insoluble, le collant a disparu, et on n'enregistre que la réflexion du verre.

Pour le système soluble, les deux types de domaines sont analysés: pour l'un, on n'enregistre que la réflexion du verre, alors qu'on met en évidence la présence de polyester et de PMMA(OH) sur les îlots de matière.

Dans les deux cas, il semble que la rupture soit adhésive. Pour le système soluble, la rupture se produit à l'interface, et présente une morphologie similaire à la formulation insoluble à base PVAc.

Dans le système insoluble D, l'analyse sur les plaques ensimées a révélé la présence de PMMA(OH). Après décohésion, non seulement on ne détecte plus aucune trace de matrice, mais de plus l'ensimage n'apparaît plus sur le spectre. Sachant que ce dernier n'a pu être solubilisé lors de la fabrication du composite, sa disparition est nécessairement intervenue au cours de la rupture, ce qui souligne le caractère adhésif de cette décohésion.

II.2 Conclusions

Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous.

Systèmes à base PVAC	
PLAQUE	MONOFILAMENT
Ensimage A	
Mise en évidence du PVAc de l'ensimage (bandes à 1740 et 1375 cm^{-1}).	Aucune bande d'absorption liée à l'ensimage.
Ensimage A après rupture d'interface	
Dépôt uniforme de polyester et de PVAc sur la surface.	Apparition systématique d'une bande d'absorption de forte intensité à 1740 cm^{-1} .
Ensimage B	
Mise en évidence du PVAc (bandes à 1740 et 1375 cm^{-1}). L'intensité des bandes de réflexion est plus importante que dans le cas soluble	Présence systématique d'une bande d'absorption située à 1740 cm^{-1} .
Ensimage B après rupture d'interface	
Présence de domaines de matière dispersés sur la surface de rupture. Mise en évidence du polyester et du PVAc dans les îlots. La proportion de PVAc est moindre par rapport au système soluble.	L'intensité de la bande d'absorption située à 1740 cm^{-1} est très variable, et devient nulle pour certains échantillons.

Systèmes à base PMMA(OH)

PLAQUE

MONOFILAMENT

Ensiimage C

Mise en évidence du PMMA(OH) de l'ensimage (bandes à 1730, 1450 et 1150 cm^{-1}).	Parfois, présence d'une bande d'absorption à 1730 cm^{-1} (fibre de diamètre 14 μm).
---	---

Ensiimage C après rupture d'interface

Présence de domaines de matière dispersés sur la surface de rupture. Mise en évidence du polyester et du PMMA(OH) dans les îlots.	L'intensité de la bande d'absorption située vers 1730 cm^{-1} est très variable, et devient nulle pour certains échantillons.
--	--

Ensiimage D

Mise en évidence du PMMA(OH) de l'ensimage (bandes à 1730, 1450 et 1150 cm^{-1}).	Présence systématique d'une bande d'absorption située à 1740 cm^{-1} .
---	---

Ensiimage D après rupture d'interface

Les surfaces de rupture ont l'aspect du verre nu. Disparition des bandes associées au PMMA(OH) (on n'enregistre que la réflexion du verre).	Disparition systématique de la bande d'absorption à 1730 cm^{-1} .
--	---

L'étude menée sur les monofilaments conduit à des spectres de qualité médiocre. En effet, la forte absorption du verre, la faible taille et la géométrie cylindrique de l'échantillon, ainsi que la superposition de phénomènes de réflexion et d'absorption contribuent à diminuer l'information enregistrée. De plus, la méthode de soustraction de spectres proposée par Ishida n'est pas applicable dans ce cas. Cependant, un certain nombre d'indications ont pu être dégagées de cette étude.

En ce qui concerne le système soluble à base PVAc, l'existence d'un dépôt sur la fibre après déchaussement a été mise en évidence par microscopie infrarouge. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par observation en MEB. Le cliché de la figure 30 montre effectivement la présence d'un dépôt uniforme sur la fibre. La nature cohésive de la rupture interfaciale est indiscutable. Il est cependant impossible de conclure quant à la nature de ce dépôt.

Pour les trois autres systèmes, l'interprétation des résultats obtenus en infrarouge est encore plus difficile. En effet, la disparition de bandes d'absorption ne signifie pas directement que la rupture soit adhésive. En effet, il est imaginable que le dépôt éventuel soit enlevé au cours de l'extraction du monofilament.

Les observations en MEB sont aussi réalisées pour ces trois systèmes. Dans le cas du système insoluble à base PVAc, il subsiste des traces de matrice sur la fibre, cependant le dépôt n'est pas uniforme et sa quantité est très faible par rapport au système soluble. Pour les systèmes à base PMMA(OH), la fibre apparaît nue après l'extraction, sauf à proximité du cône d'arrachement. Les observations typiques de ces systèmes sont illustrées sur les figures 31,32 et 33.

L'étude menée en parallèle sur des systèmes plans apparaît plus intéressante. La géométrie plus simple et l'énergie plus élevée du faisceau infrarouge réfléchi ont permis l'acquisition de spectres de meilleure qualité et plus riches d'informations.

Il est néanmoins important de garder en mémoire les différences entre les deux types d'échantillons: l'épaisseur et la répartition de l'ensimage, le mode de rupture de l'interface. Cependant, fibres et modèles plans présentent beaucoup de similitudes, et il semble pertinent de transposer les observations faites sur les plaques aux monofilaments.

Ainsi, dans le système insoluble à base PVAc, l'ensemble des données suggère que la rupture de l'interface est adhésive. La propagation de fissure le long de l'interface laisse néanmoins quelques dépôts de matière sur la fibre.

L'analyse de ces dépôts et la comparaison avec le système soluble conduit à dire que l'interface est plus riche en PVAc dans le cas soluble.

Ensuite, pour les systèmes à base PMMA(OH), la rupture est adhésive dans les deux cas. Elle se produit même au niveau de l'ensimage pour le système insoluble. Malheureusement, l'étude infrarouge ne permet pas de préciser la nature de l'interface pour ce système. La comparaison soluble/insoluble n'est pas possible.

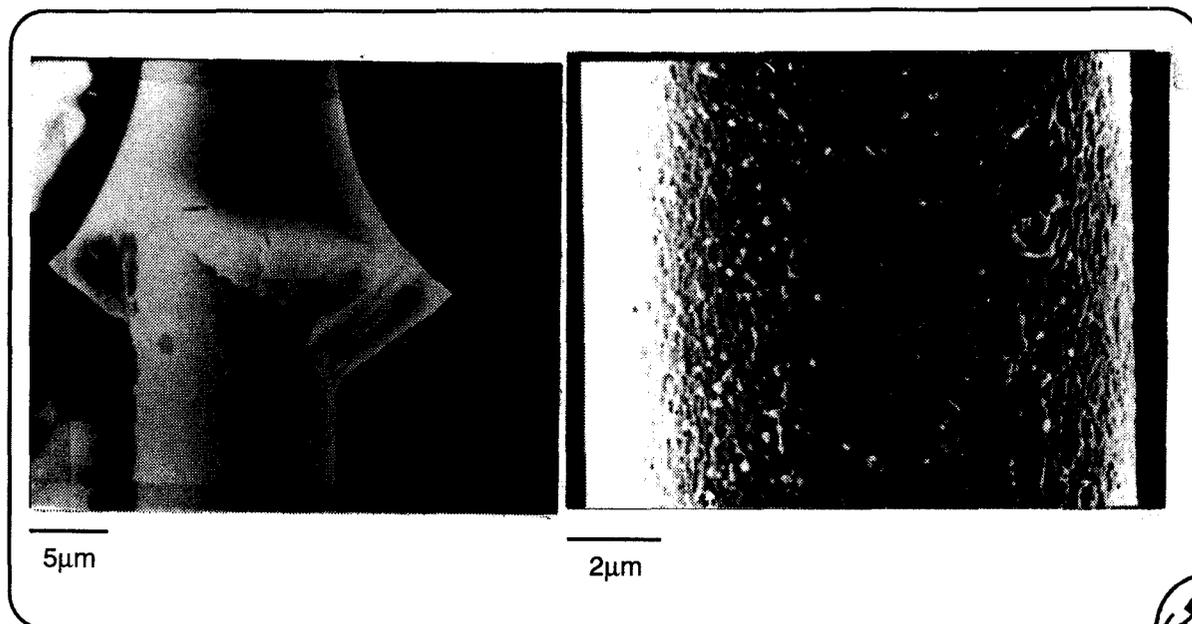


Figure 30: ensimage A, fibre après déchaussement

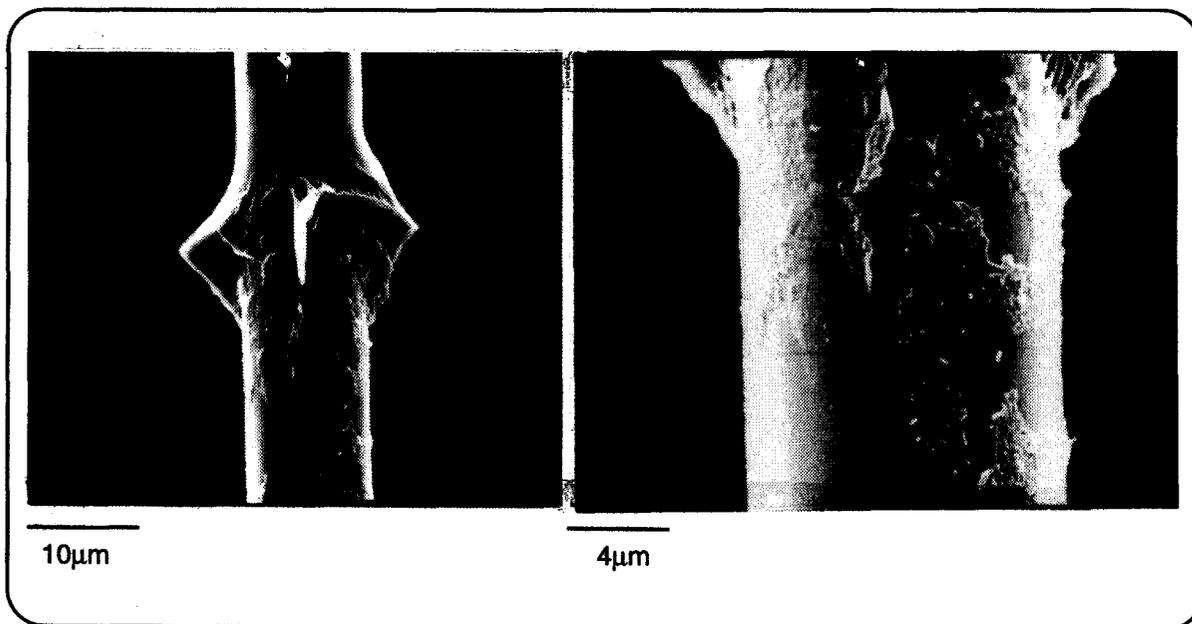


Figure 31: ensimage B, fibre après déchaussement

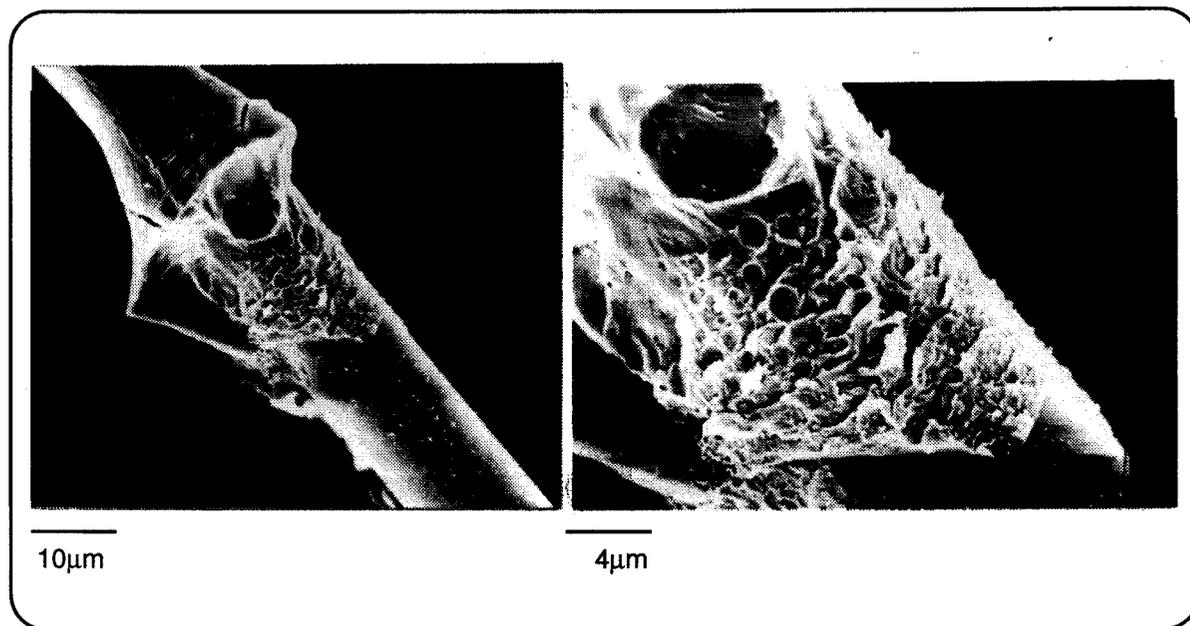


Figure 32: ensimage C, fibre après déchaussement

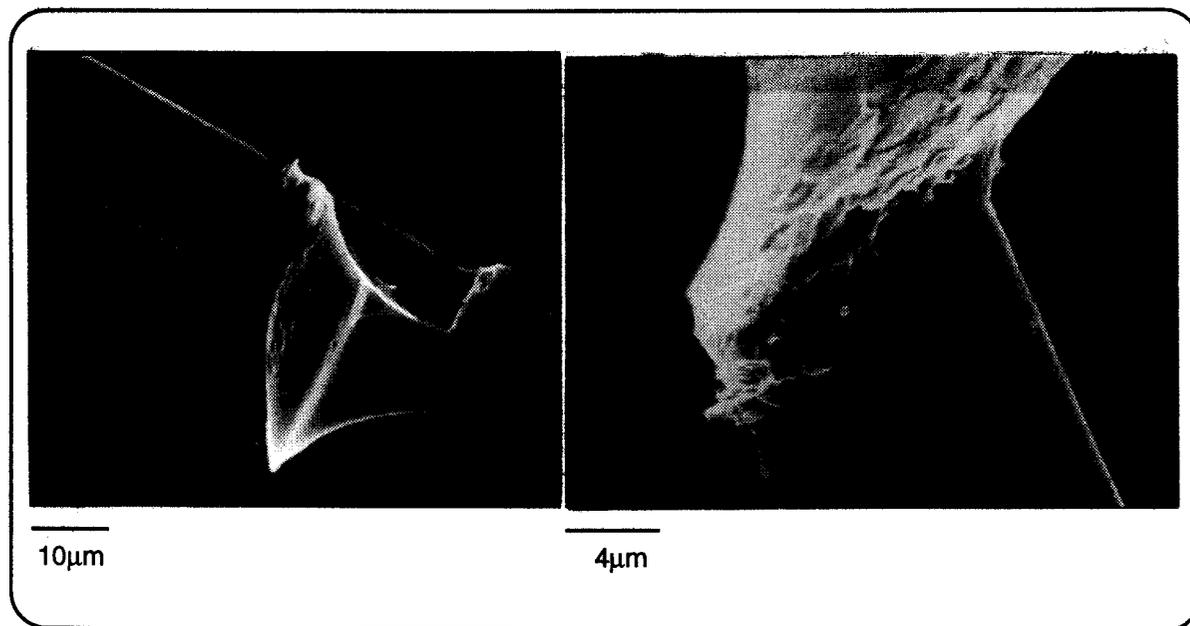


Figure 33: ensimage D, fibre après déchaussement

◇ **Mouillabilité**

- *L'importance de la solubilisation partielle sur les interactions entre l'ensimage et les différents composants du mélange est démontrée.*
- *Les comportements observés ne sont plus couplés à la solubilité de l'ensimage, contrairement aux résultats du chapitre précédent.*
- *La solubilisation de l'ensimage intervient très rapidement, et les résultats les plus pertinents sont donc ceux obtenus sur les fibres "lavées".*
- *La compatibilité des ensimages avec l'additif Low Profile est plus marquée dans le cas du PVAc.*

◇ **Spectroscopie infrarouge**

- *L'interprétation des spectres réalisés sur des monofilaments en microscopie s'avère délicate, le signal enregistré résultant de la superposition de phénomènes de réflexion et d'absorption. L'étude effectuée en parallèle sur des systèmes plans permet néanmoins d'étayer les conclusions des observations sur fibres.*
- *La comparaison entre les fibres ensimées et les fibres après rupture d'interface renseigne sur la nature de la décohésion.*
- *Les résultats suggèrent que l'interface dans les systèmes à base PVAc est plus riche en PVAc dans le cas soluble.*

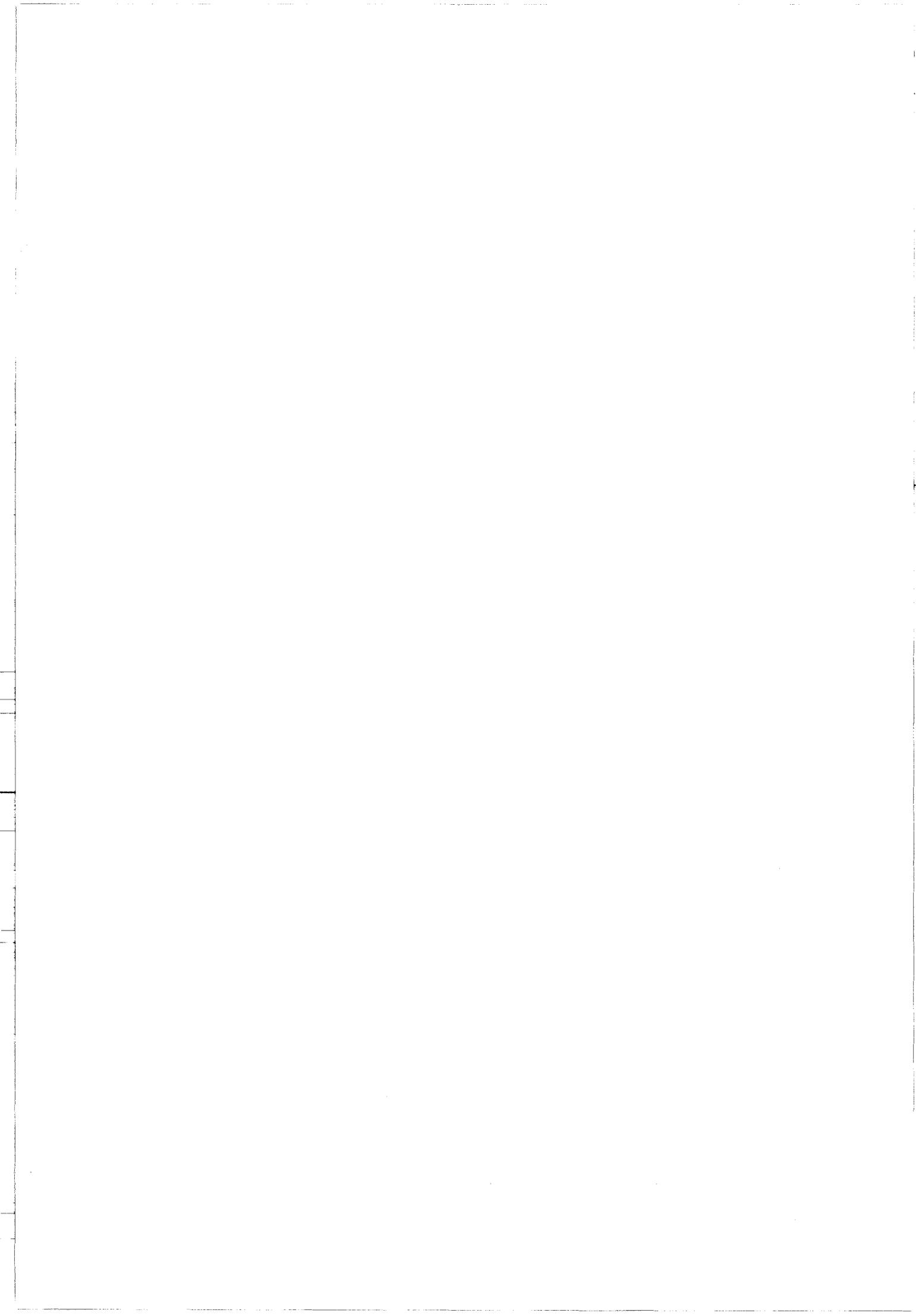
- (1) J. Schultz "Les principaux modèles théoriques de l'adhésion" Surfaces-Matériaux-Technologie" Université Claude Bernard Lyon I (1988), Adhérence, *Société Française du Vide*
- (2) F.H.Chung "Unified theory and guidelines on adhésion", *J. Appl. Polym. Sci.*, **42** (1991) 1319-31
- (3) M.Nardin, I.M.Ward "Influence of surface treatment on adhesion of polyethylene fibres", *Mater. Sci. Technol.*, **3** (1987) 814-26
- (4) B.Tissington, G.Pollard, I.M.Ward "A study of the influence of fibre/resin adhesion on the mechanical behaviour of ultra-high-modulus polyethylene fibre composites.", *J. Mater. Sci.*, **26** (1991) 82-92
- (5) B.Tissington, G.Pollard, I.M.Ward "A study of the effects of oxygen plasma treatment on the adhesion behaviour of polyethylene fibres.", *Compos. Sci. Technol.*, **44** (1992) 185-95
- (6) C.Sellitti, S.Vargiu, E.Martuscelli, D.Fabbro "Wettability of glass fibres with different sizings and their adhesion to unsaturated polyester matrices.", *J. Mater. Sci.*, **22** (1987) 3477-84
- (7) B.K.Larson, L.T.Drzal "Glass fibre sizing/matrix interphase formation in liquid composite moulding: effects on fibre/matrix adhesion and mechanical properties.", *Composites*, **25** (1994) 711-21
- (8) B.W.Cherry "Polymer surfaces" (1981) Cambridge University Press
- (9) R.J.Good "Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review", *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6** (1992) 1269-302
- (10) J.Briant "Phénomènes d'interface. Agents de surface." (1989) Editions Technip, Paris
- (11) B.J.Carroll "Direct measurement of the contact angle on plates and on thin fibres: some theoretical aspects." *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6** (1992) 983-94
- (12) J.I.Yamaki, Y.Katayama "New method of determining contact angle between monofilament and liquid." *J. Appl. Polym. Sci.*, **19** (1975) 2897-909
- (13) 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 Interf. Sci.*, **57** (1976) 488-95
- (14) H.D.Wagner "Spreading of liquid droplets on cylindrical surfaces: Accurate determination of contact angle", *J. Appl. Phys.*, **67** (1990) 1352-55
- (15) D.Quéré "Fibres et capillaires mouillés" Thèse de doctorat de l'Université de Paris VI (1989)

-
- (16) R.T.Graf, J.L.Koenig, H. Ishida "Characterization of silane treated glass fibers by diffuse Reflectance Fourier Transform spectrometry.", *Anal.Chem.*, **56** (1984) 773-8
 - (17) H. Ishida, J.L.Koenig "Fourier Transform Infrared spectroscopic study of the silane coupling agent/porous silica interface.", *J.Colloïd Interface Sci.*, **64** (1978) 555-64
 - (18) H. Ishida, J.L.Koenig "Fourier Transform Infrared spactroscopic study of the structure of silane coupling agent on E-glass fiber.", *J.Colloïd Interface Sci.*, **64** (1978) 565-76
 - (19) H.Ishida, J.L. Koenig "Molecular organization of the coupling agent interphase of fiber-glass reinforced plastics", *J.Polym.Sci. Polym.Phys.Ed.*, **17** (1979) 1807-13
 - (20) H.Ishida, J.L.Koenig "Effect of hydrolysis and drying on the siloxane bonds of a silane coupling agent deposed on E-glass fibers.", *J.Polym.Sci. Polym.Phys.Ed.*, **18** (1980) 233-7
 - (21) C.H.Chiang, H. Ishida, J.L.Koenig "The structure of γ -aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces", *J.Colloïd Interface Sci.*, **74** (1980) 396-403



CHAPITRE IV:

Approche Macromécanique



I. ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE

I.1. La matrice	109
<i>I.1.1. Réseau polyester avec le PVAc</i>	110
<i>I.1.2. Réseau polyester formulé avec le PMMA(OH)</i>	110
I.2. Les composites	7
<i>I.2.1. Systèmes renforcés à base PVAc</i>	110
<i>I.2.2. Systèmes renforcés à base PMMA(OH)</i>	110

II. ESSAIS MECANQUES STATIQUES

II.1. Contrainte de cisaillement interlaminaire	124
II.2. Taux de libération d'énergie potentielle	126
<i>II.2.1. Généralités sur le test ENF</i>	126
<i>II.2.2. Approche expérimentale</i>	130
<i>II.2.3. Résultats et discussion</i>	132
<i>II.2.4. Conclusions</i>	136

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	138
------------------------------------	-----

Ce chapitre concerne l'évaluation mécanique des composites unidirectionnels.

L'analyse viscoélastique dynamique est d'abord utilisée afin d'évaluer les modifications de structure de la matrice induites par les fibres ensimées.

Des essais statiques d'endommagement sont ensuite réalisés: la contrainte limite de cisaillement interlaminaire est déterminée par des essais de flexion sur poutre courte, et le taux de restitution d'énergie est évalué en mode II en flexion sur éprouvette entaillée.

I. ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE

La spectroscopie mécanique dynamique fournit des indications précieuses sur les phénomènes d'interface (1-8). En effet, l'incorporation de renforts peut modifier le spectre des relaxations de la matrice organique pour diverses raisons:

- ☞ mobilités réduites des chaînes ou des segments à proximité du renfort du fait des restrictions de conformations possibles.
- ☞ changement de composition au voisinage de l'interface dû à l'adsorption préférentielle d'un composant de la matrice.
- ☞ degré de réticulation différent à l'interface
- ☞ formation d'une interphase par réaction avec l'ensimage

Nous avons donc réalisé des essais dynamiques sur les composites à l'aide d'un viscoélasticimètre Rheometrics RSA II, en flexion trois points.

Les systèmes non renforcés sont considérés dans un premier temps.

I.1. La matrice

Les réseaux polyesters présentent trois transitions α , β et γ (9-11).

La relaxation α est associée à la transition vitreuse, et rend compte du mouvement coopératif des chaînes constituant le réseau.

La relaxation β correspond aux mouvements locaux d'entités moléculaires de la chaîne polyester situées loin des points de réticulation et/ou aux mouvements d'entités maléates-diol non réticulées.

Enfin, la relaxation γ est attribuée à des mouvements de basculement rotationnel des groupements phényle des ponts styrène. Elle est observée vers -100°C à la fréquence de 1 Hz.

La gélification d'une résine polyester formulée pour la compensation du retrait conduit à la séparation de phase entre l'additif et le réseau polyester. Les relaxations attribuées à l'additif et au polyester sont donc découplées sur les spectres.

Le PVAc présente deux transitions (12-13). La relaxation α (associée à la transition vitreuse) se situe vers 40°C (1Hz). La relaxation β correspondant aux mobilités du groupement latéral $-\text{OCOCH}_3$ apparaît vers -100°C.

Le PMMA présente également deux relaxations (13). La α (associée à la transition vitreuse) apparaît vers 105°C, et la β vers 0°C. Cette dernière est attribuée à un mouvement local de segments de la chaîne principale et du groupement latéral $-\text{CCOCH}_3$. Dans notre étude, l'additif est modifié (hydroxylé), et le groupement latéral peut être de la forme $-\text{COOH}$. Ceci peut conduire éventuellement à la formation de liaisons hydrogène avec les carbonyles des groupements non modifiés, et on peut donc s'attendre à des modifications d'amplitude et/ou de position entempérature de ces pics.

Les spectres des résines formulées sont réalisés en flexion encastrée.

1.1.1. Réseau polyester formulé avec le PVAc

La réponse dynamique des réseaux polyesters formulés a été étudiée par Guillon (12). Trois transitions sont mises en évidence. La relaxation α du PVAc apparaît vers 50°C. Les relaxations α et β du réseau surviennent à plus haute température et la seconde apparaît comme un épaulement de la transition α . L'énergie d'activation apparente de la transition α du PVAc (obtenue par une loi d'Arrhénius) est indépendante de la teneur en additif (domaine étudié entre 5 et 12%) et vaut $400 \pm 40 \text{ kJ/mol}$. La température de la transition α du réseau polyester diminue quand la teneur en additif augmente.

La figure 1 représente la tangente de l'angle de perte $\tan\delta$ en fonction de la température pour un système formulé à 16% de PVAc et pour plusieurs fréquences. La relaxation β du réseau polyester est découplée à basse fréquence. L'énergie d'activation apparente de la transition α du PVAc est estimée à $430 \pm 15 \text{ kJ/mol}$, ce qui est en accord avec les résultats de Guillon.

1.1.2. Réseau polyester formulé avec le PMMA(OH)

La figure 2 représente l'évolution de $\tan\delta$ avec la température pour plusieurs fréquences de sollicitation.

La transition α de l'additif apparaît vers 100°C et se superpose à la transition β du polyester. Ainsi, l'intensité du pic associé à cette relaxation est la plus importante à la plus basse fréquence, du fait du décalage de la relaxation β du réseau vers les basses températures.

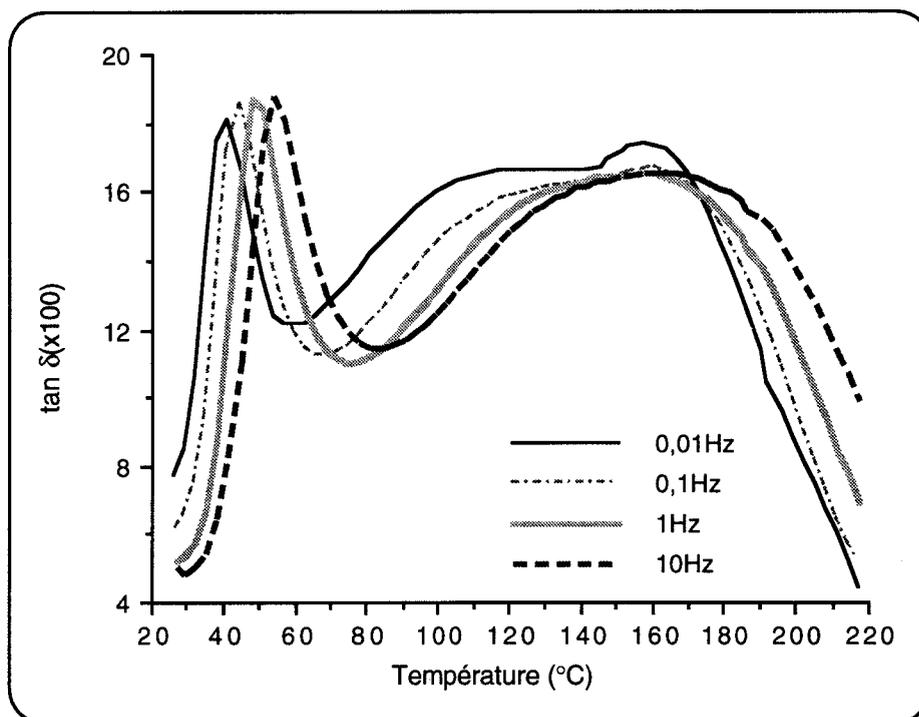


Figure 1: formulation à base PVAc

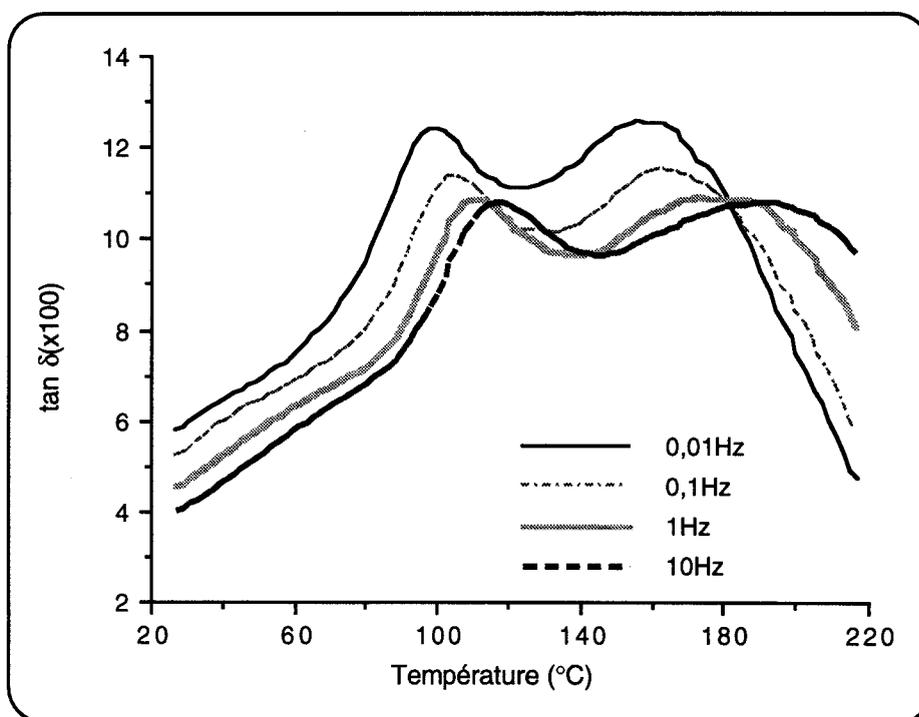


Figure 2: formulation à base PMMA(OH)

La figure 3 représente le module de perte E'' en fonction de la température.

Une transition dans l'évolution de E'' avec la température apparaît vers 50°C sur les courbes à 0,1 Hz. Cette relaxation peut être attribuée aux mouvements caractéristiques de la

relaxation β du PMMA. La présence de liaisons hydrogène peut expliquer son décalage vers les plus hautes températures par comparaison au PMMA pur.

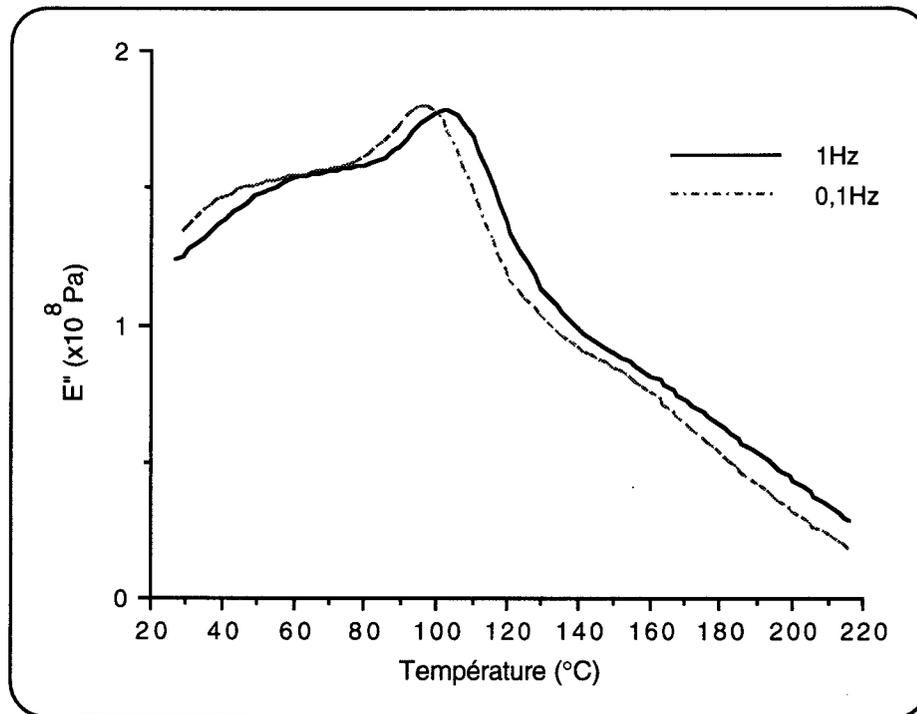


Figure 3: formulation à base PMMA(OH)

Pour vérifier si cette transition est intrinsèque au PMMA(OH), nous avons réalisé les spectres dynamiques du matériau pur. La très faible masse moléculaire, et donc la faible tenue mécanique en l'absence d'enchevêtrements rend impossible la réalisation d'éprouvettes. Les seules contraintes thermiques lors du refroidissement suffisent à fissurer l'échantillon. Nous avons donc fabriqué un composite sandwich, composé de deux plaques d'aluminium entre lesquelles se situe le PMMA(OH). L'aluminium ne présentant aucune transition dans le domaine de température étudié, l'angle de perte enregistré traduit bien les relaxations du PMMA(OH). Les modules de conservation et de perte caractéristiques du sandwich ne constituent pas des données intrinsèques du PMMA(OH), mais E'' renseigne néanmoins sur les aspects dissipatifs. La figure 4 présente les évolutions de E'' avec la température à plusieurs fréquences.

Par comparaison au PMMA, la transition β du PMMA(OH) apparaît bien à plus haute température et à fréquence équivalente (60°C à 1Hz dans le PMMA(OH), 10°C dans le PMMA à la même fréquence). Ceci confirme le rôle attribuable aux liaisons hydrogène dans la modification des interactions intermoléculaires.

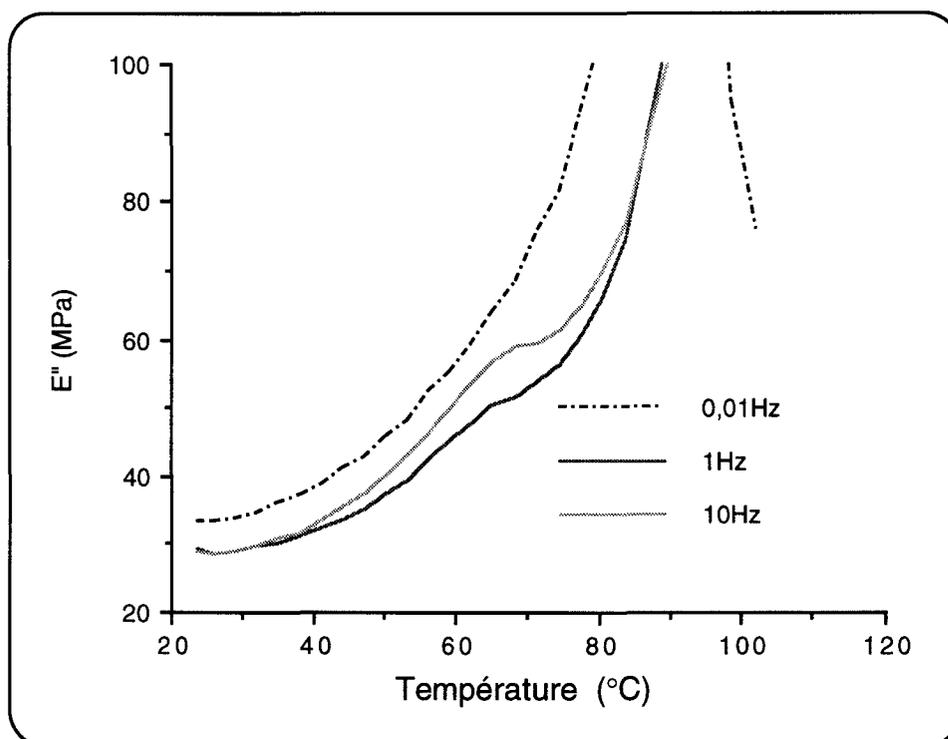


Figure 4: PMMA(OH) pur

La température de transition α du PMMA(OH) seul varie avec la fréquence entre 90 et 120°C, cependant la mesure effectuée n'est pas fiable. En effet le polymère est très rapidement à l'état liquide (absence d'enchevêtrements), ce qui conduit à la perte de l'intégrité du composite sandwich.

L'énergie d'activation apparente de la transition α ne peut donc être calculée que dans le cas de la résine formulée, et vaut 500 ± 10 kJ/mol.

1.1.3. Conclusions

Les spectres obtenus sur les réseaux polyesters formulés sont donc très complexes.

En effet, le couplage des transitions β et α rend difficile l'interprétation des spectres. Il est à noter que la déconvolution de ces deux pics n'est pas possible; en effet, on ne dispose pas des informations nécessaires (nombre, position, largeur à mi-hauteur et profil des pics élémentaires) pour obtenir une solution unique.

De plus, en ce qui concerne le système à base PMMA(OH), la transition α de l'additif se superpose à ce massif complexe.

1.2. Les composites.

L'incorporation de renforts peut conduire à un déplacement de la température du maximum de la tangente de l'angle de perte, en raison de la modification des mobilités à proximité de l'interface. Sur la base d'un modèle de Takayanagi, Lipatov (14) indique que pour que les pics attribuables respectivement à l'interphase et à la matrice soient résolus, la différence de température entre deux maxima doit être supérieure à 20-40°C. Dans notre étude, il est difficile d'observer ce phénomène, à cause de la complexité du massif α, β .

Les mesures mécaniques dynamiques sont parfois utilisées pour évaluer l'adhésion à l'interface (15). Ainsi, l'énergie dissipée quand l'interface est sollicitée en dynamique (traduit par $\tan\delta$) est reliée à la qualité de l'adhésion:

$$\tan\delta_{adh} = \tan\delta_{exp} - \tan\delta_s$$

avec:

$$\tan\delta_s = \frac{\tan\delta_f E_f V_f + \tan\delta_m E_m V_m}{E_f V_f + E_m V_m}$$

$\tan\delta_{adh}$ traduit la dissipation d'énergie due à une faible adhésion. Cette analyse basée également sur le modèle de Takayanagi n'est sans doute pas applicable à nos systèmes. En effet, l'évolution de $\tan\delta$ des composites ne va pas simplement refléter la qualité d'adhésion, mais aussi et surtout les modifications de la microstructure (degré de réticulation, séparation de phase) induites par les différents ensimages.

Les spectres des composites unidirectionnels sont réalisés en flexion trois points. Dans le cas d'une sollicitation dans l'axe, la réponse viscoélastique de la matrice est réduite, les fibres étant sollicitées principalement. La mise en évidence de la modification apportée par la fibre et son ensimage sur le spectre dynamique est plus aisée lorsque le composite est sollicité hors axe en flexion trois points (2,16). Deux angles de sollicitation sont choisis, 60 et 90° par rapport à la direction des fibres de la plaque composite UD. Une étude phénoménologique montre que la réponse de l'interphase est plus importante pour un angle de 60° (16). L'état de contrainte de l'interface dans cette configuration est évidemment très complexe.

Un premier balayage en température est effectué jusqu'à 200°C, afin que l'essai proprement dit n'intègre pas une éventuelle reprise de réticulation. La vitesse de chauffe de l'appareil n'est pas contrôlée, cependant l'échantillon est maintenu 90 secondes à chaque température avant la sollicitation dynamique (on évite ainsi les artefacts de manipulation induits par l'inertie thermique du verre (5)).

I.2.1. Systèmes renforcés à base PVAc

a. Système insoluble.

Les résultats sont donnés par les figures 5 et 6 pour les deux angles de sollicitation, et pour une fréquence de 1Hz.

Les transitions α du PVAc et du réseau polyester sont clairement identifiées, mais le plus remarquable est l'apparition d'une nouvelle transition à 120°C, dans la plage de température de la relaxation β du réseau. Il est naturel de supposer que cette transition soit associée à l'interphase, puisqu'elle n'apparaît pas du tout sur les spectres dynamiques de la résine pure. En outre, le passage de cette transition s'accompagne d'une importante chute de module.

Pour les deux configurations de sollicitation, la relaxation attribuable à l'interphase est clairement visualisée, cependant l'intensité du pic de $\tan\delta$ et de la chute de module est plus importante dans le cas de la sollicitation à 60°. De plus, la contribution du massif β , α du réseau polyester au delà de 150°C est réduite dans cette configuration. L'hypothèse de l'amplification des phénomènes d'interface dans ce mode de sollicitation est en accord avec les observations expérimentales.

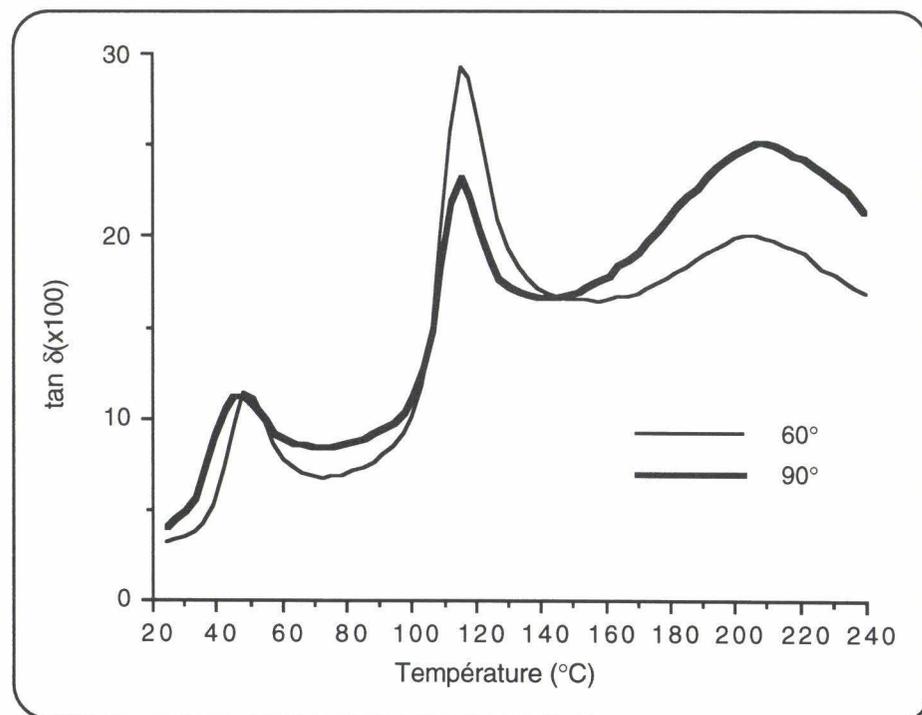


Figure 5: système insoluble à base PVAc

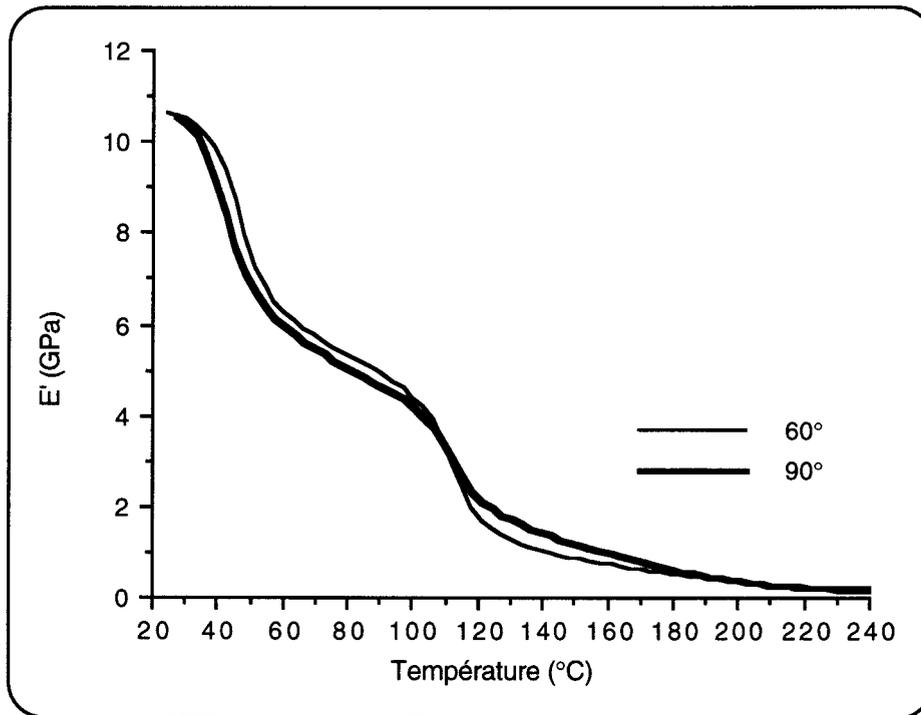


Figure 6: système insoluble à base PVAc

b. Système soluble.

Les résultats sont présentés sur les figures 7 et 8, toujours pour une fréquence de 1 Hz.

Cette fois, il n'apparaît plus une transition franche sur le spectre de $\tan\delta$, mais simplement un épaulement plus marqué dans la zone de température de la relaxation β vers 120°C. La structure du massif polyester apparaît très complexe, lorsqu'on la compare à celle de la matrice non renforcée de la figure 1.

Par ailleurs, la différence entre les configurations de sollicitation reste peu significative dans ce cas. Néanmoins, le pic du PVAc est mieux découplé et sensiblement plus intense à 60°.

D'autre part, contrairement au système insoluble, on observe pour ce système une chute de module notable sur toute la plage de température quand on passe à une configuration à 90°. L'intensité du pic associé à la transition α du PVAc est sensiblement plus importante dans le mode 60°, alors que la réponse viscoélastique du polyester est plus faible dans ce cas.

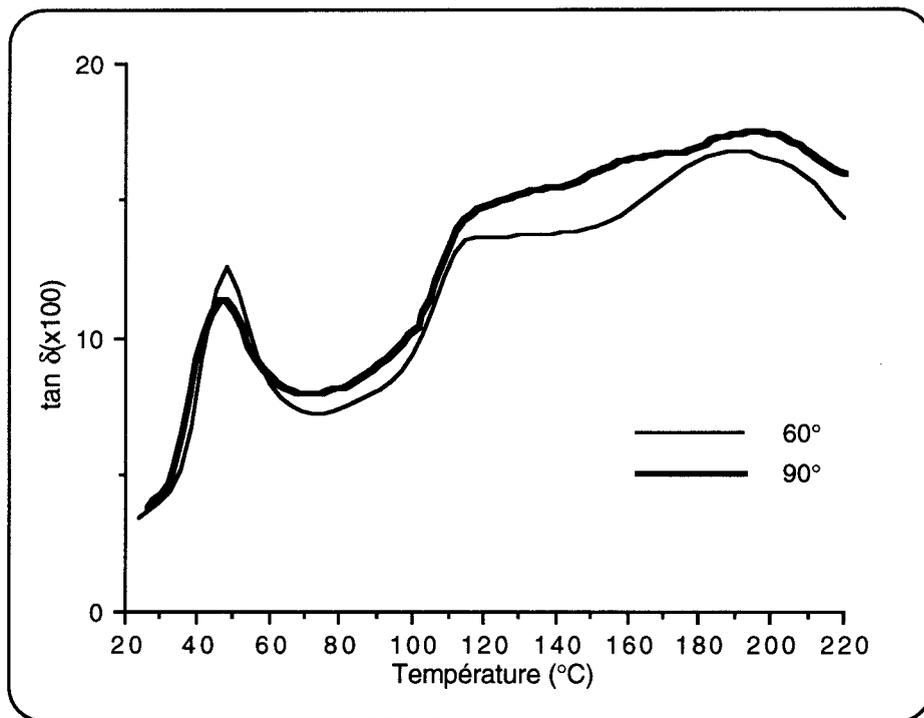


Figure 7: système soluble à base PVAc

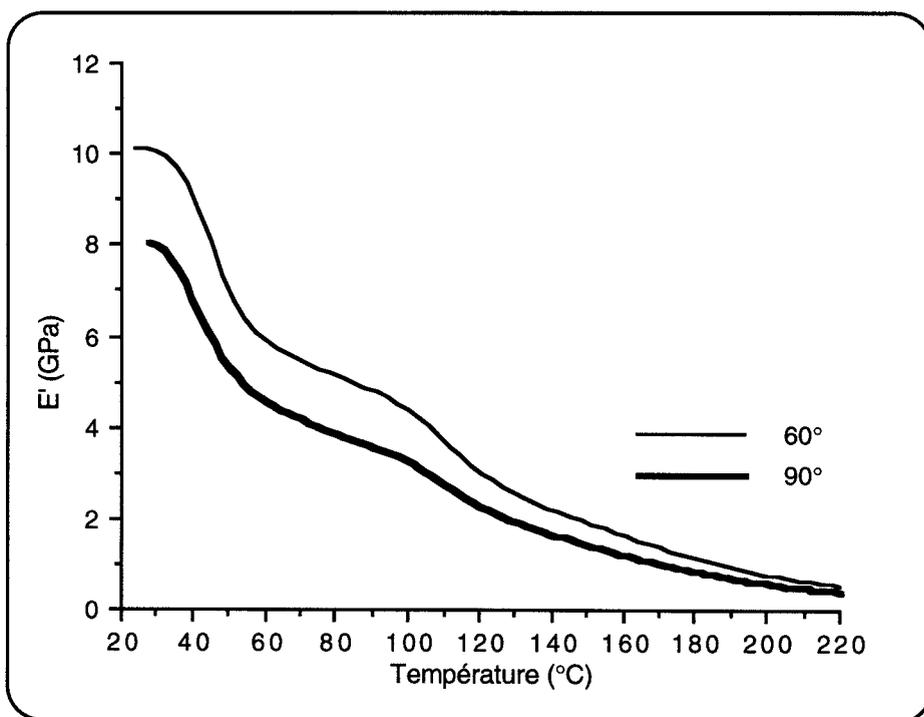


Figure 8: système soluble à base PVAc

c. Discussion.

La discussion proposée dans ce paragraphe se base sur la comparaison des deux systèmes. Les figures 9 et 10 reprennent les résultats précédents, pour la configuration à 60°.

En ce qui concerne la transition α du PVAc, la réponse est sensiblement identique, ce qui se retrouve également pour la configuration à 90°.

Au contraire, les transitions du réseau polyester sont largement affectées par la nature de l'ensimage. Les différences essentielles sont:

- ◇ l'intensité de $\tan\delta$ du massif β , α est plus faible pour le système soluble
- ◇ la température de la transition α du réseau polyester (prise égale à la température du maximum de $\tan\delta$) est plus élevée pour le système insoluble
- ◇ le massif est plus élargi pour le système soluble.

Ces remarques valent également pour la configuration 90°.

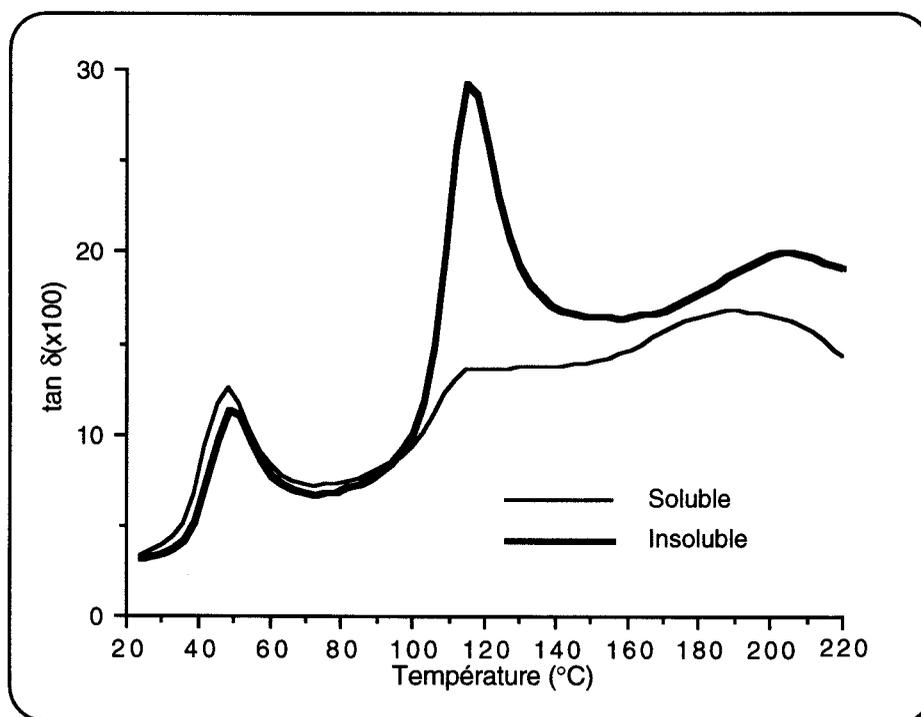


Figure 9: comparaison de l'angle de perte entre soluble et insoluble (mode 60°)

Enfin, la différence la plus importante est l'apparition d'un pic supplémentaire vers 120°C. Afin d'élucider ce point, le spectre dynamique de l'ensimage est donc réalisé (mèche en tension entre deux plaques d'aluminium sollicitées en flexion trois points (6)). Les résultats sont présentés sur la figure 11. Hormis un pic attribuable au PVAc, le spectre de $\tan\delta$ ne montre pas l'existence d'une contribution notable vers 120°C.

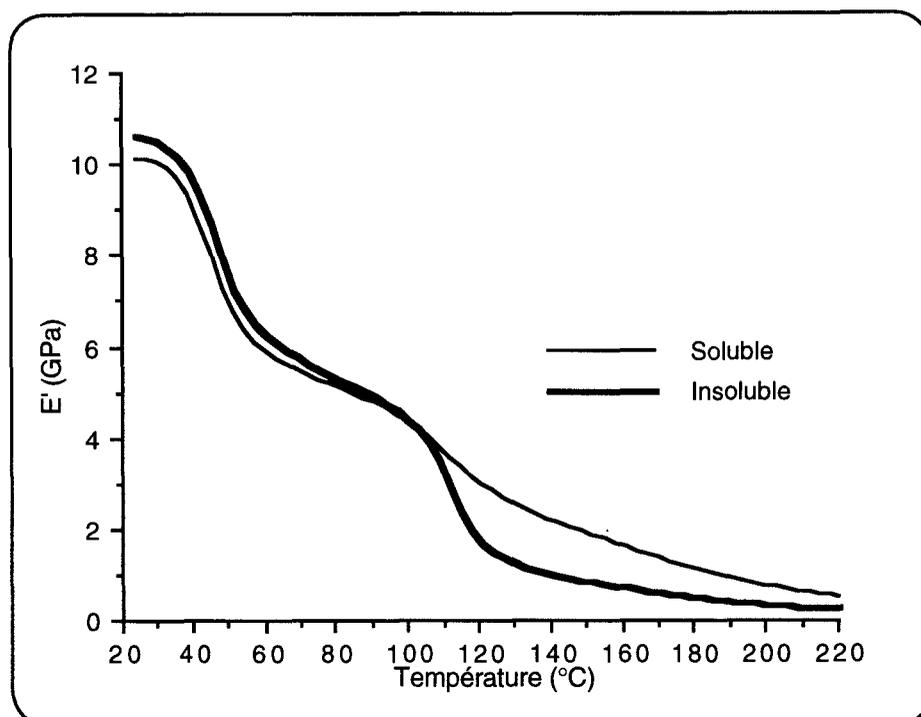


Figure 10: comparaison du module entre soluble et insoluble (mode 60°)

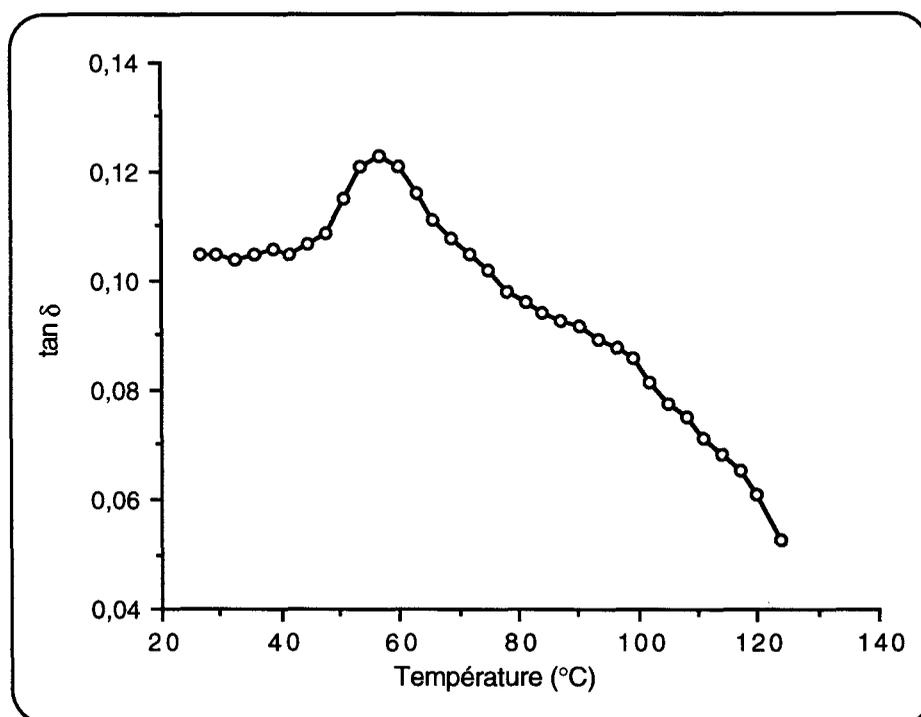


Figure 11: spectre de $\tan \delta$ d'une mèche ensimée insoluble

La finesse du pic suggère également que cette relaxation soit associée à un phénomène de transition vitreuse de thermoplastique; étant donné le domaine de températures concerné, on peut suspecter la présence de polystyrène (PS). Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des analyses en RMN. Les composites sont immergés dans du dichlorométhane deutérié et la solution résultante est analysée.

Les résultats mettent en évidence la présence de PVAc, de polyester (sous structure piégée dans la phase thermoplastique) et de PS. Les deux composites se différencient notablement par (17):

- ◇ la quantité de PS, qui est deux fois plus importante dans le cas insoluble
- ◇ les ponts styrène qui sont plus longs et présents en plus grande quantité pour ce même système.

Ainsi, l'homopolymérisation du styrène est favorisée dans le cas insoluble. Il est important de se rappeler ici les observations en microscopie optique sur les composites, et plus particulièrement la distribution des fibres dans le système insoluble.

En effet, l'ensimage permet à la mèche de conserver son intégrité dans le composite. Seules les espèces de faible masse moléculaire auront une diffusion aisée au travers du réseau constitué par l'ensimage. Ainsi, au cours de la réticulation, l'homopolymérisation du styrène et/ou la formation d'un réseau très lâche (avec des pontages très longs) ont une plus forte probabilité de se produire à l'intérieur des mèches. La position du maximum du pic de $\tan\delta$ vers 120°C conforte l'hypothèse de longues séquences de PS pontées par des chaînes polyesters.

De plus, le spectre associé au système soluble sur cette figure 9 indique également la présence de variations dans le degré de réticulation au sein du matériau, mais avec une distribution plus diffuse de ces hétérogénéités de structure. Au contraire, le système insoluble présente plus nettement le caractère de bipopulation entre réseau lâche et réseau polyester conventionnel très réticulé.

Les évolutions comparées des modules en système soluble et insoluble de la figure 10 mettent en évidence une première chute de module similaire au passage de la transition α du PVAc, ce qui paraît raisonnable à teneur en PVAc identique. Une différence existe néanmoins pour cette même transition; le système soluble présente une contribution relative de l'amplitude du pic α du PVAc nettement plus forte que pour le système insoluble, comme indiqué sur la figure 9.

1.2.2. Systèmes renforcés à base PMMA(OH)

La même méthodologie est employée pour l'étude des composites à base PMMA(OH).

a. Système soluble.

Comme pour le système soluble à base PVAc, les modules enregistrés pour le mode 90° sont plus faibles que ceux obtenus à 60°.

Les évolutions de $\tan\delta$ en fonction de la température et de la fréquence sont données sur les figures 12 et 13, pour les configurations 90 et 60° respectivement.

L'existence d'une bipopulation du réseau polyester en terme de densité de réticulation est clairement mise en évidence pour le mode 90°, et notamment pour les fréquences 1 et 10

Hz. Ainsi, on observe deux transitions α , notées α' (basse température) et α'' (haute température). L'évolution de la forme du spectre avec la fréquence est difficile à interpréter compte tenu de la convolution de ces pics avec le massif β .

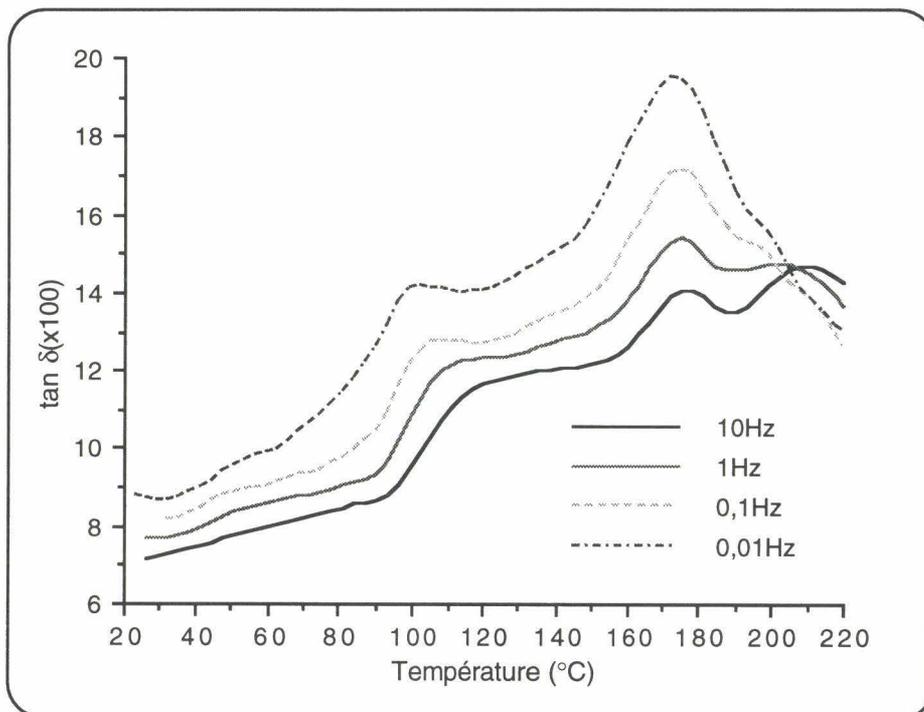


Figure 12: système soluble (mode 90°)

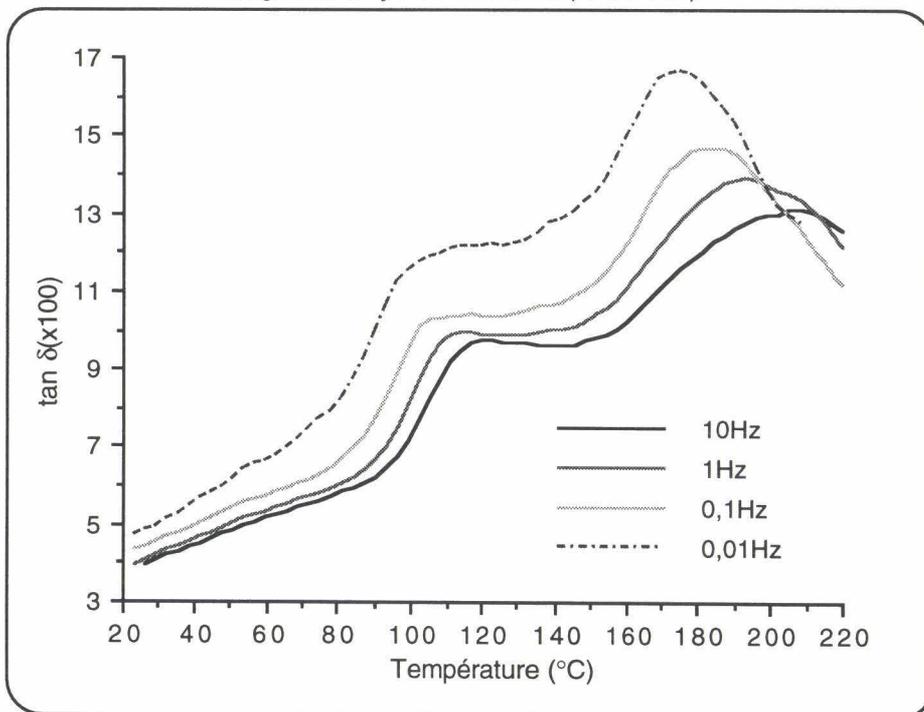


Figure 13: système soluble (mode 60°)

Quand on change le mode de sollicitation, les contributions relatives des deux populations changent, et les pics qui leurs sont associés ne sont plus résolus, quelque soit la fréquence.

La population associée à l'interphase ne peut pas être identifiée. En effet, l'impossibilité de déconvoluer de façon rigoureuse ce massif ne nous permet pas de conclure.

La transition α du PMMA(OH) apparaît comme un épaulement sur les courbes donnant $\tan \delta$ en fonction de la température, et se superpose au massif β des réseaux polyester.

b. Système insoluble.

Les figures 14 et 15 donnent l'évolution de $\tan \delta$ avec la fréquence dans les deux modes.

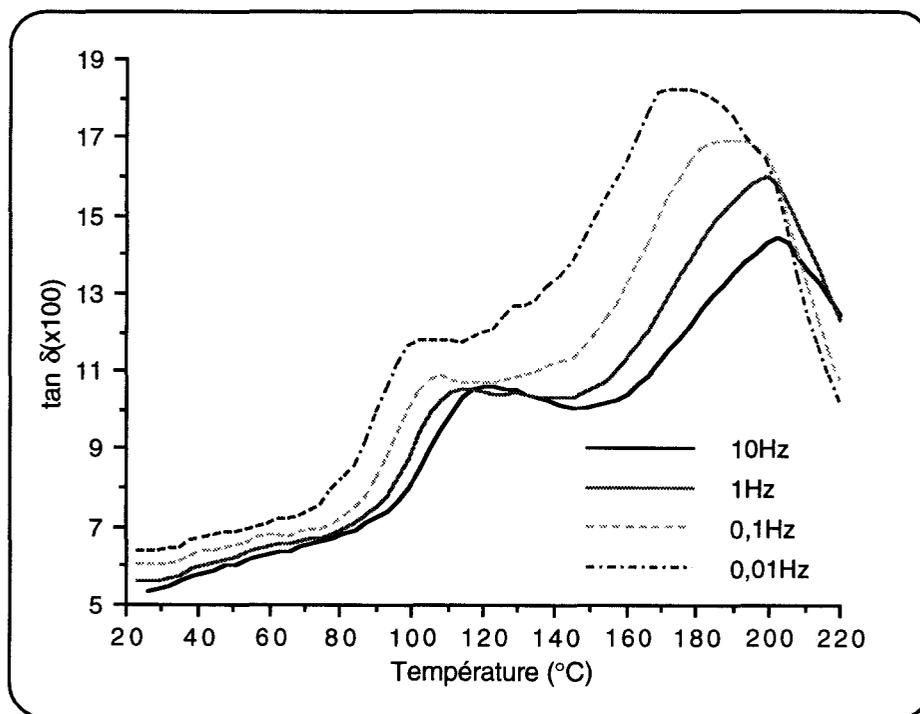


Figure 14: système insoluble (mode 90°)

Les courbes suggèrent encore l'existence d'une structure complexe en terme de densité de réticulation, même si cette fois les pics ne sont pas résolus. La diminution de la fréquence conduit à l'élargissement du massif polyester.

c. Comparaison soluble/insoluble.

La comparaison des deux systèmes sur l'angle de perte est très délicate. En effet, l'évolution des pics constituant le massif en fonction de la fréquence rend difficile toute interprétation. En outre, aucun argument physique ne justifie de privilégier une fréquence particulière de sollicitation.

On peut cependant comparer l'évolution du module de conservation E' en fonction de la température (figure 16).

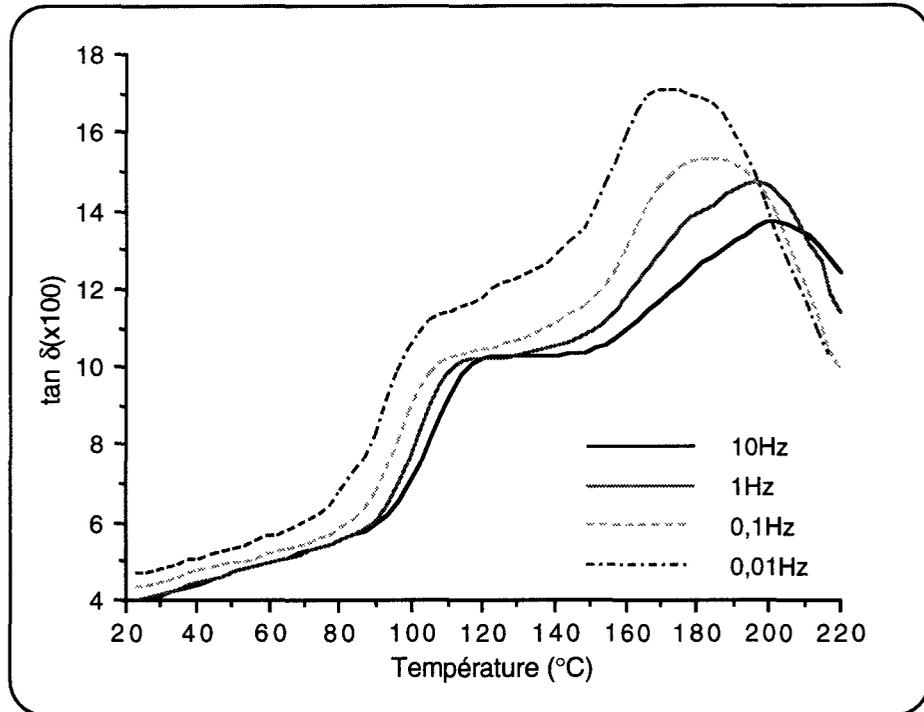


Figure 15: système insoluble (mode 60°)

La chute de module lorsqu'on passe de la configuration à 60° à celle à 90° est beaucoup plus importante dans le cas soluble. Ceci semble indiquer que l'interphase est plus rigide dans le composite insoluble à répartition des fibres identique.

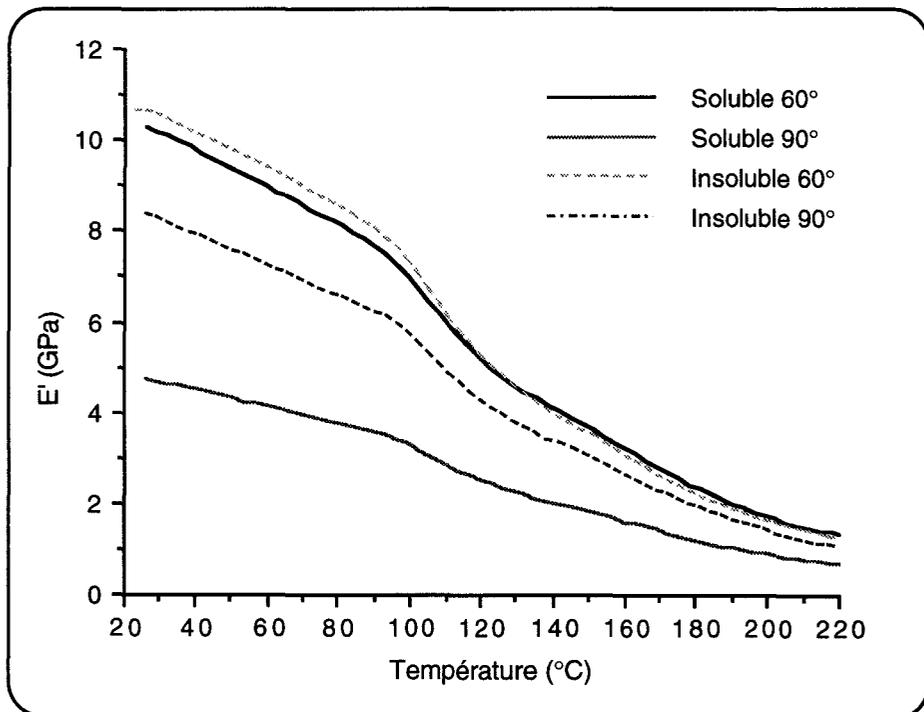


Figure 16: comparaison des modules à 1Hz entre soluble et insoluble

I.3. Conclusions

L'étude de la réponse viscoélastique dynamique des composites unidirectionnels montre que la matrice est très affectée par la présence de fibres ensimées.

Dans le cas du composite insoluble à base PVAc, une relaxation supplémentaire intervient. Cette dernière est attribuée à la formation d'un réseau polyester très lâche dont les pontages styrène sont très longs. L'ensimage insoluble permet aux mèches de fibres de garder leur intégrité, et la distribution des fibres qui en découle joue un rôle déterminant dans l'observation d'une relaxation supplémentaire de grande amplitude.

Pour le système soluble à base PVAc, la contribution relative du pic α du PVAc est plus importante que dans le cas insoluble, ce qui suggère le rôle prépondérant de cette phase dans ces composites.

Enfin, en ce qui concerne les composites à base PMMA(OH), l'analyse mécanique dynamique révèle l'existence d'une bipopulation en terme de densité de réticulation, particulièrement dans le cas du système soluble. Malheureusement, il est impossible, compte tenu de la complexité du massif (polyester + PMMA(OH)) de distinguer les contributions de la matrice et de l'interphase.

II. ESSAIS MECANIQUES STATIQUES

Les tests mécaniques sur composites UD peuvent être classés en deux catégories suivant que la sollicitation est appliquée dans l'axe des fibres ou hors axe. Dans le premier cas, la réponse est essentiellement dépendante des renforts, alors que dans le second, les propriétés de la matrice sont déterminantes (18). On peut cependant évaluer l'adhésion fibre/matrice sur des composites UD, et les tests les plus couramment utilisés sont configurés de telle sorte que l'interface soit sollicitée en cisaillement ou en tension (sollicitation perpendiculaire à l'axe des fibres).

Dans cette étude, l'interface est uniquement sollicitée en cisaillement. La contrainte limite apparente en cisaillement interlaminaire et le taux de restitution d'énergie élastique en mode II sont déterminés successivement.

II.1. Contrainte de cisaillement interlaminaire

La contrainte seuil de cisaillement interlaminaire apparente (ILSS) est déterminée par un test de flexion sur poutre courte (19). La distance entre appuis est choisie de telle sorte que la rupture se produise en cisaillement.

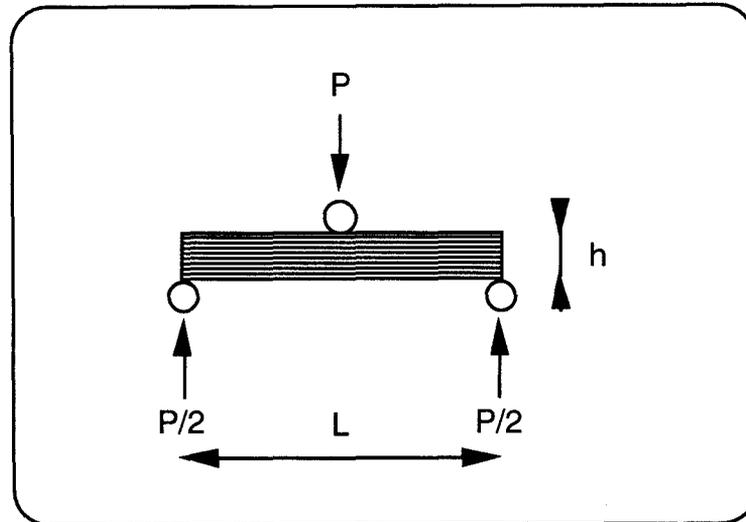


Figure 17: configuration de l'essai

Dans le cas des composites renforcés par des fibres de verre, le rapport entre la longueur et l'épaisseur de l'échantillon doit être inférieur à 7. Les composites UD dont nous disposons ont une épaisseur de 3 mm, ce qui impose une longueur maximale égale à 21 mm.

Le test est réalisé sur une machine de déformation INSTRON; la vitesse de traverse est fixée à 1 mm/min.

La valeur de la contrainte seuil de cisaillement interlaminaire est donnée par la relation:

$$ILSS = \frac{3 P_b}{4 B h}$$

où B est la largeur de l'échantillon, et P_b la charge de rupture.

Les valeurs d'ILSS obtenues sont exprimées en MPa et résumées dans le tableau 1.

	Soluble	Insoluble
Systèmes PVAc	27±1.5	23±2
Systèmes PMMA(OH)	49±4	52±0.5

Tableau 1: valeurs d'ILSS pour les différents systèmes

Le test de flexion sur poutre courte est un moyen simple de tester le niveau de tenue mécanique des composites UD. Il ne donne cependant qu'une valeur apparente de la contrainte seuil de cisaillement interlaminaire, et par conséquent il doit être considéré comme une méthode comparative (20).

En outre, la rupture interlaminaire mettant en jeu le cisaillement de la matrice (18), la comparaison de différents niveaux d'adhésion n'est possible que si la matrice reste inchangée.

Les évolutions des valeurs d'ILSS au regard de la solubilité de l'ensimage et pour une matrice donnée sont faibles. Cependant, le système soluble présente un niveau d'adhésion légèrement meilleur dans le cas des formulations à base PVAc, alors que le système insoluble se révèle supérieur pour les formulations à base PMMA(OH).

Par contre, les valeurs obtenues pour les deux formulations diffèrent d'un facteur 2. Ce facteur 2 provient des différences essentielles qui existent entre les deux formulations, à savoir la température de transition vitreuse de l'additif Low Profile d'une part, et l'échelle de microstructure d'autre part.

II.2. Taux de libération d'énergie potentielle

L'application de la mécanique linéaire de la rupture au délaminage des composites est complexe du fait de l'anisotropie du matériau. Cependant, elle peut être réalisée avec succès dans le cas où l'orientation de l'entaille et celle du plan du défaut sont connues par rapport au mode de sollicitation (21,22).

Dans le souci d'utiliser le critère énergétique de la mécanique linéaire élastique de la rupture, un certain nombre d'essais de délaminage ont été mis au point et font l'objet d'une volonté de normalisation. La figure 18 présente les configurations d'essais les plus courantes.

II.2.1. Généralités sur le test ENF

Le taux de libération d'énergie est déterminé en mode II, et la géométrie du test ENF est choisie. L'éprouvette rectangulaire est entaillée à l'une des extrémités et dans son épaisseur, et est soumise à une sollicitation en flexion (figure 19).

Carlsson et Gillespie (23) ont résumé les travaux réalisés sur le test ENF. Les conditions pour induire un mode de cisaillement pur, et donc les conditions de validité du test sont établies sur la base de la théorie des poutres (23,24). Les dimensions de l'échantillon sont soumises à des restrictions, et le protocole défini par Davies (25) propose une longueur d'éprouvette $2L$ de 100 mm, une largeur minimum w de 20 mm, une épaisseur de 3 mm, et une longueur d'entaille de 25 mm.

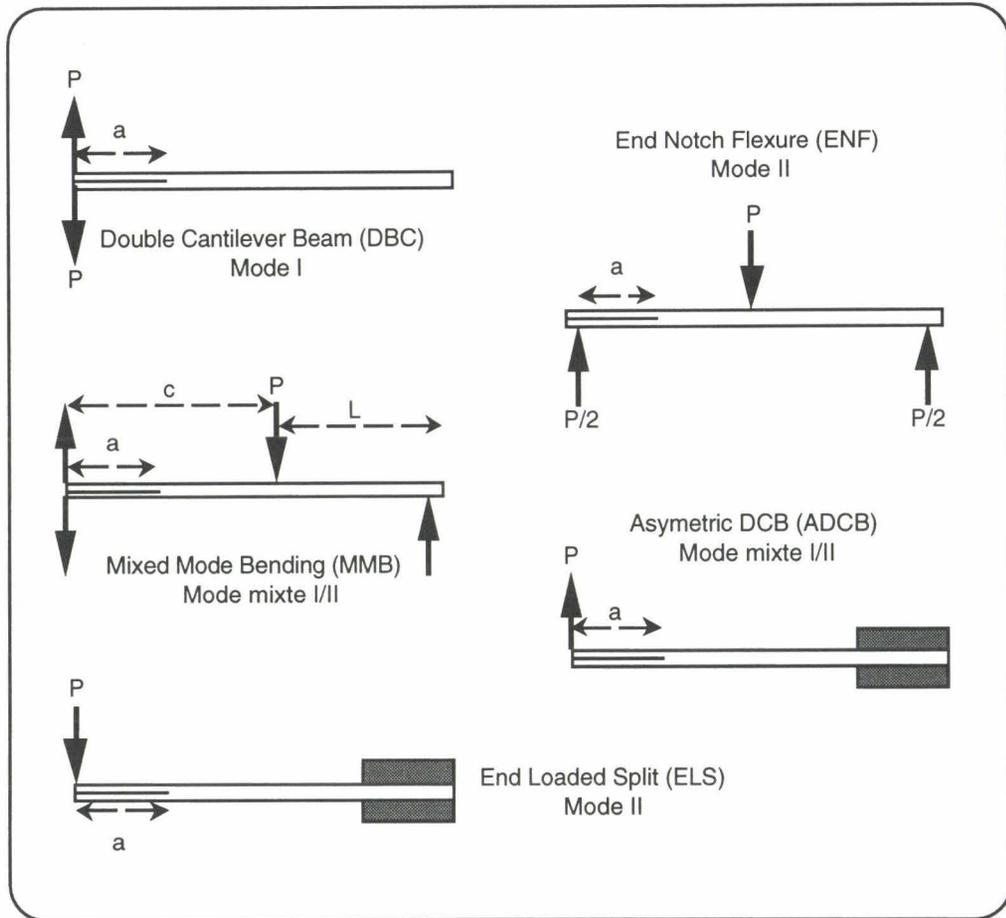


Figure 18: configurations d'essai

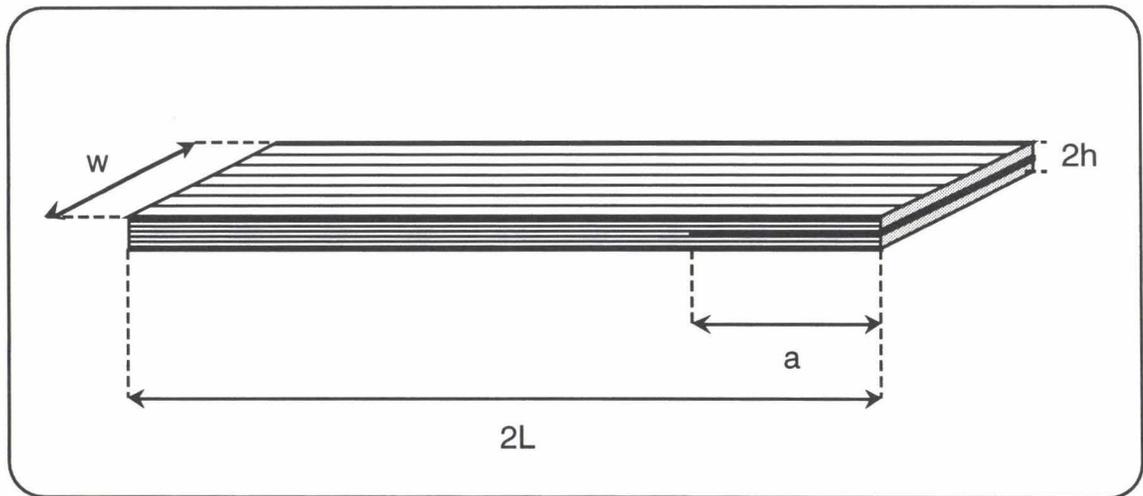


Figure 19: géométrie de l'échantillon ENF

Nous nous attachons à déterminer la valeur d'amorçage G_{IIc} . Deux problèmes doivent être pris en compte:

- ☞ la nature du défaut initial à utiliser
- ☞ la définition de la charge P_c qui conduit à l'avancée du défaut

Défaut initial

La nature du défaut initial fait l'objet d'une controverse au niveau des normes d'essais (26). L'introduction d'un film thermoplastique dans l'épaisseur de la plaque lors de la fabrication du composite est proposée; cependant elle conduit le plus souvent à un amas de résine à l'extrémité de ce film. Ce problème semble résolu pour une épaisseur du film inférieure à 15 μm . Il est également possible de préfissurer l'échantillon en mode I, mais ceci peut conduire à un endommagement si le matériau présente une forte courbe R. Les essais à partir de défauts en film fournissent des valeurs de G_{IIc} plus élevées qu'avec des essais à partir de préfissures (26). Davies (25) préconise l'utilisation d'un film et la préfissuration de l'éprouvette en mode I, cependant la longueur de la préfissure ne doit pas excéder une valeur de 3 mm.

Charge critique d'avancée de fissure

La détermination de la charge critique de propagation de fissure est effectuée sur la courbe enregistrée. La charge critique est définie soit au point limite de comportement linéaire, soit à 5% de déviation par rapport à la linéarité (figure 20).

La charge critique d'avancée de fissure peut également être déterminée par suivi optique du fond d'entaille ou par émission acoustique.

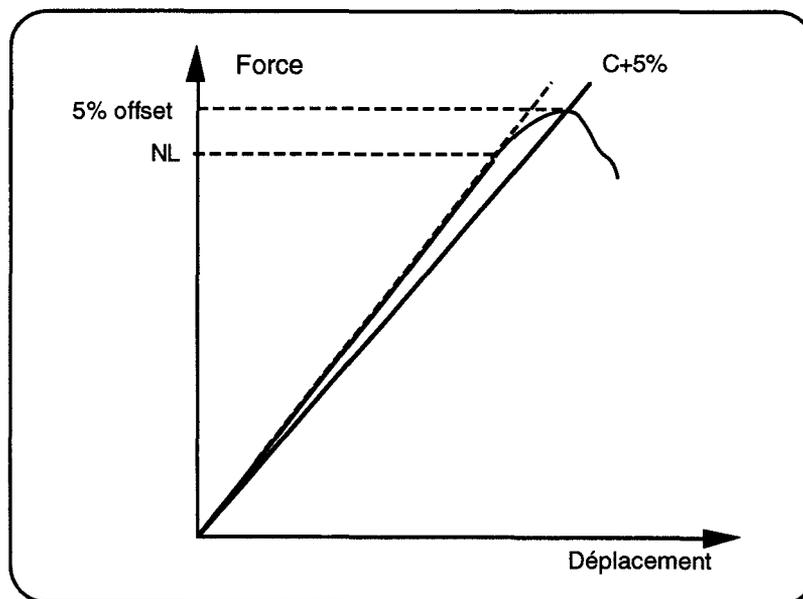


Figure 20: détermination de la charge critique

Approche théorique

L'approche analytique du test ENF pour la détermination de G_{IIc} est également controversée, et les différentes expressions utilisées peuvent conduire à des différences de 30%.

Le calcul de la compliance (23,24) est effectué en découpant virtuellement l'échantillon en trois parties AB, BC et CD (figure 21).

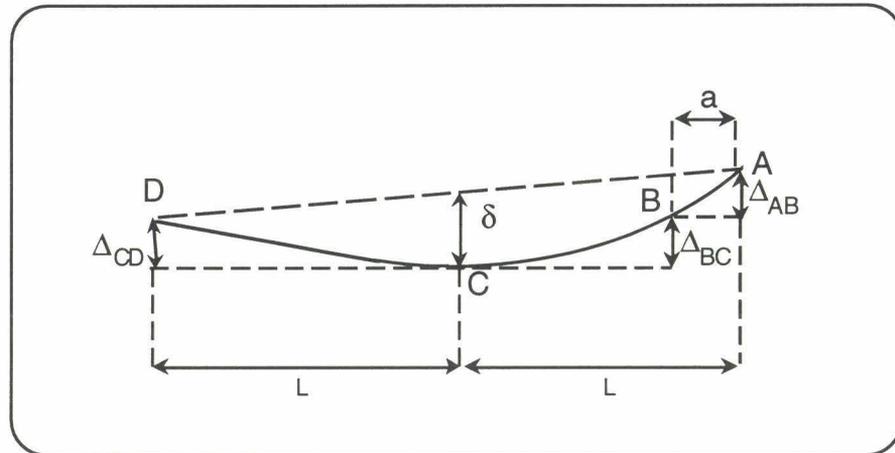


Figure 21: notations pour le calcul de compliance

La déformation est donnée par:

$$\delta = \frac{\Delta_{AB} + \Delta_{BC} + \Delta_{CD}}{2}$$

Les régions BC et CD sont assimilées à deux poutres encastées, la section transverse au point C est supposée non déformée. Les déformations DBC et DCD sont estimées sur la base de la théorie des poutres.

La région AB est assimilée à deux poutres parallèles supportant chacune une charge P/4. On calcule ainsi les déformations en flexion et en cisaillement.

La compliance est ensuite déterminée, et est donnée par:

$$C_{SH} = \frac{2L^3 + 3a^3}{8E_1wh^3} \left[1 + \frac{2(1,2L + 0,9a)h^2E_1}{(2L^3 + 3a^3)G_{13}} \right]$$

où: E1: module élastique

G13: module de cisaillement interlaminaire

Le taux de restitution d'énergie est calculé en utilisant le critère de Griffith:

$$G_{II}^{SH} = \frac{9a^2P_c^2}{16E_1w^2h^3} \left\{ 1 + 0,2 \left(\frac{E_1}{G_{13}} \right) \left(\frac{h}{a} \right)^2 \right\}$$

Si on néglige la déformation en cisaillement, l'expression du taux de libération d'énergie se réduit à:

$$G_{II}^{BT} = \frac{9a^2 P^2}{16E_I w^2 h^3}$$

C'est cette deuxième expression que nous utiliserons, même si la singularité en tête de fissure n'est pas prise en compte par le modèle.

II.2.2. Approche expérimentale

Les différents points abordés dans le paragraphe ci-dessus sont de nouveau considérés, afin d'établir un protocole pour l'essai ENF.

Préparation de l'échantillon

Les dimensions de l'échantillon sont:

$w = 25 \text{ mm}$
 $h = 3 \text{ mm}$
 $L = 50 \text{ mm}$

Les plaques dont nous disposons ne sont pas préalablement entaillées par introduction d'un film lors de la fabrication. Les entailles sont donc réalisées par préfissuration en mode I, l'échantillon ayant été préalablement découpé dans son épaisseur avec une scie diamantée (figure 22).

Afin de limiter la propagation de la fissure en mode I, une pression est exercée sur l'éprouvette à l'aide d'un étau. La longueur de la préfissure en mode I est largement supérieure à 3 mm (longueur préconisée par Davies), cependant la pression exercée sur l'éprouvette permet de bloquer les éventuels endommagements lors de cette propagation. Ainsi, le fond d'entaille est raisonnablement bien défini et reproductible.

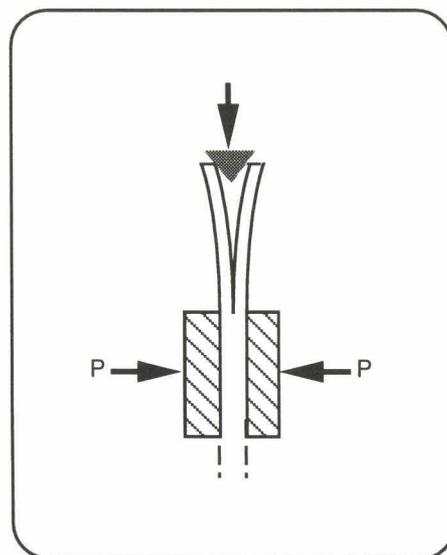


Figure 22: réalisation de la préfissure

Procédure expérimentale

Les essais sont réalisés en choisissant une portée de 100 mm, et une vitesse de traverse de 2mm/min.

Nous utilisons ici la méthode de calibration de compliance.

L'expression de G_{IIc} dans le cas de la théorie des poutres nécessite de corriger l'expression donnant la compliance en introduisant celle du montage expérimental C_m .

L'avantage de la méthode de calibration de compliance est que l'introduction de l'expression analytique de la compliance n'est pas nécessaire, et la correction de compliance de la machine est effectuée directement (figure 23).

La compliance en fonction de la longueur d'entaille est donnée par:

$$\frac{C}{C_0} = 1 + m \left(\frac{a}{L}\right)^3$$

et la valeur de G_{IIc} par:

$$G_{IIc} = \frac{3mP_c^2 a^2 C_0}{2wL^3}$$

où C_0 est la compliance de l'échantillon sans entaille.

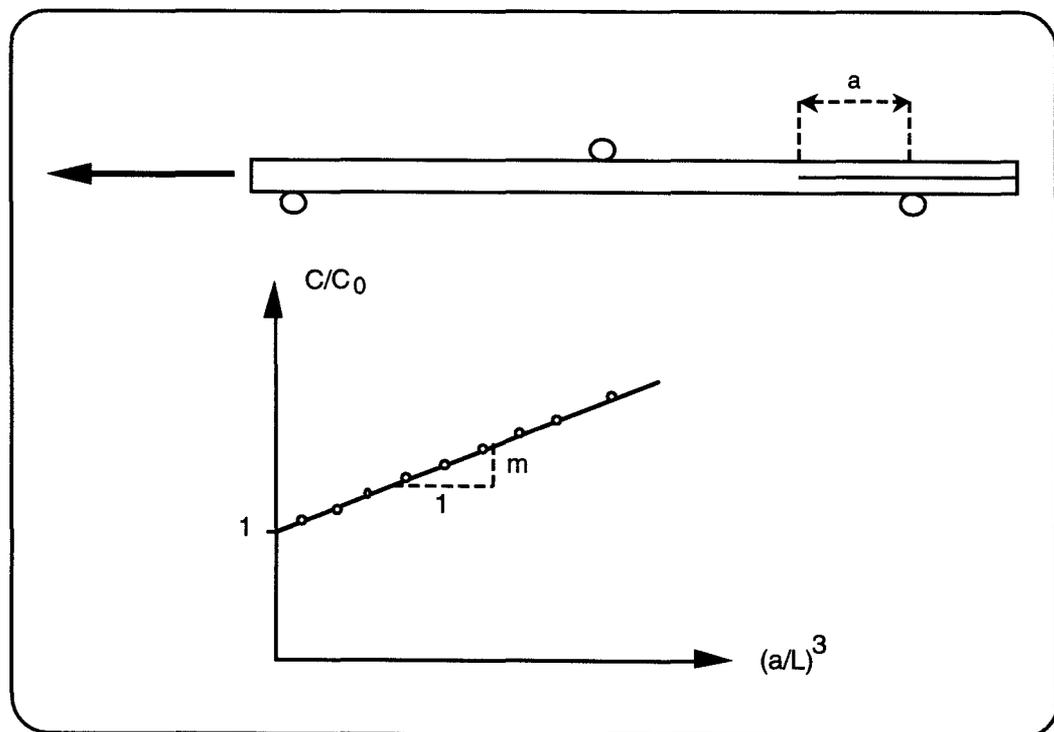


Figure 23: calibration de compliance

La compliance de l'échantillon ENF est donc mesurée pour différentes valeurs de a , en prenant garde d'éviter l'avancée de fissure au cours de cette phase du test.

Une dispersion moindre est obtenue en choisissant la charge critique à la perte de linéarité. Cette valeur sera donc choisie.

II.2.3. Résultats et discussion

Les valeurs de G_{IIc} sont calculées pour chaque système. Les résultats sont donnés en J/m² dans le tableau 2.

	Soluble	Insoluble
Systèmes PVAc	535±100	425±80
Systèmes PMMA(OH)	360±60	460±60

Tableau 2: valeurs de G_{IIc} pour les différents systèmes

Cette fois, les valeurs mesurées, quoique du même ordre de grandeur pour tous les systèmes, sont plus faibles dans le cas des formulations à base PMMA(OH).

L'effet de la solubilité de l'ensimage pour une même formulation de la matrice se manifeste selon les mêmes tendances que celles observées pour le test de flexion à appuis rapprochés. En effet, le système soluble se révèle supérieur pour la formulation à base PVAc, alors qu'il s'agit du système insoluble pour la formulation à base PMMA(OH).

Les résultats obtenus en mécanique de la rupture ne reflètent pas directement l'influence de l'interface fibre/matrice. En effet, la multiplicité des micromécanismes mis en jeu lors de la rupture des composites (27) rend complexe l'interprétation des résultats. Ces mécanismes dissipateurs d'énergie sont schématisés sur la figure 24 et listés ci-dessous:

- ◇ formation de ponts de fibres ou de mèches
- ◇ rupture de fibre
- ◇ formation de nouvelles surfaces par la fissure principale
- ◇ décohésion entre la fibre et la résine
- ◇ déformation plastique ou microfissuration de la matrice autour des fibres

Le taux de restitution d'énergie est donc la somme de toutes ces contributions.

D'autre part, la surface de rupture réelle est supérieure à la surface apparente, comme le montre la figure 25.

Ainsi, G est donnée par (27):

$$G \approx \frac{L_r}{L_a} Z \left\{ \alpha_f \Gamma_f + \alpha_m \Gamma_m + \alpha_{fm} \Gamma_{fm} + \alpha_{pf} \Gamma_{pf} \right\}$$

- où L_r/L_a : rapport de la surface de rupture réelle sur la surface apparente
 Z : dimension de la zone endommagée en tête de fissure

Γ_f , Γ_m , Γ_{fm} , Γ_{pf} : respectivement, énergie de rupture de la fibre, de rupture de la matrice, de décohésion de l'interface, et de formation de ponts de fibres.
 α_f , α_m , α_{fm} , α_{pf} : facteurs pondéraux des différents mécanismes

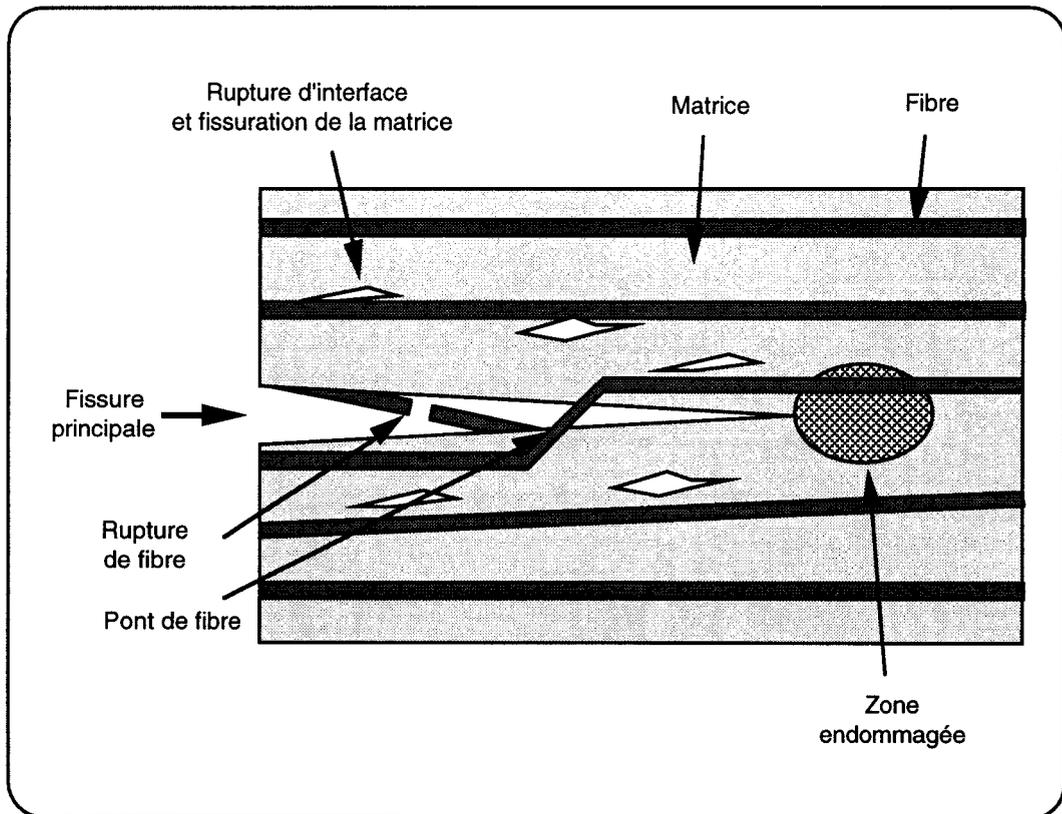


Figure 24: représentation schématique des mécanismes dissipatifs

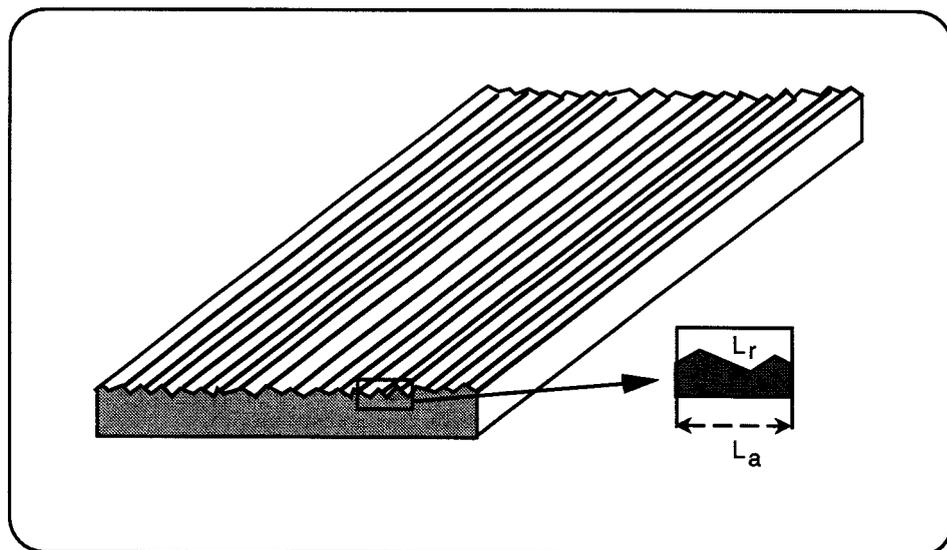


Figure 25: représentation schématique de la surface de rupture

L'évaluation des facteurs de pondération et des énergies spécifiques à chaque micromécanisme est complexe, et nécessite l'utilisation simultanée de différentes techniques (28).

L'observation des faciès de rupture en MEB permet néanmoins de dégager certaines informations essentielles.

Systèmes à base PMMA(OH)

Les faciès de rupture obtenus pour ces deux composites sont illustrés par les figures 26 et 27.

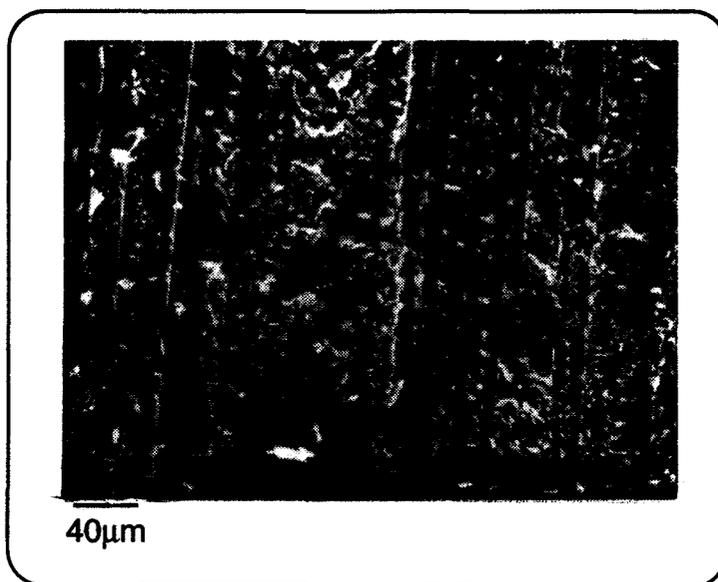


Figure 26: faciès de rupture, système soluble

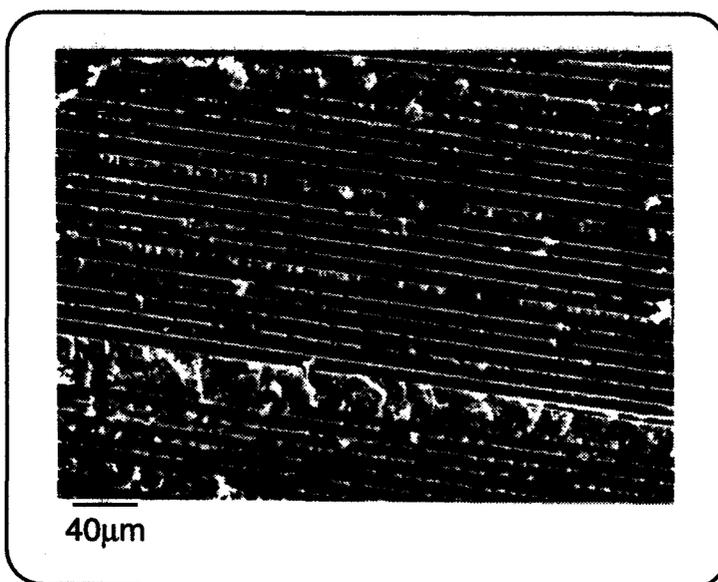


Figure 27: faciès de rupture, système insoluble

Les observations mettent en évidence un faciès typique d'une rupture en mode II. En effet, outre la présence de fibres ou d'empreintes de fibres, on observe dans la matrice des arêtes ("shear cusps"). La formation et la coalescence de microfissures orientées à 45° par rapport à la direction du cisaillement est à leur origine (29).

Les deux systèmes ne sont pas discriminés par l'observation des surfaces de rupture.

Systèmes à base PVAc

Les figures 28 et 29 présentent les faciès observés pour les deux systèmes.

Contrairement aux composites à base PMMA(OH), les clichés permettent de distinguer deux types de rupture. En effet, les fibres ou leurs empreintes ne sont quasiment pas apparentes pour le système soluble. Le faciès obtenu dans le cas insoluble (figure 29) est plus proche de ceux observés pour les systèmes à base PMMA(OH).

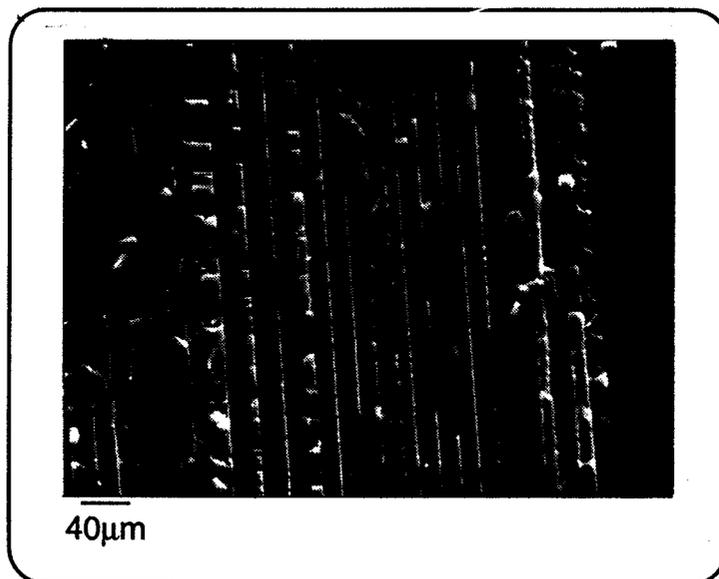


Figure 28: faciès de rupture, système soluble

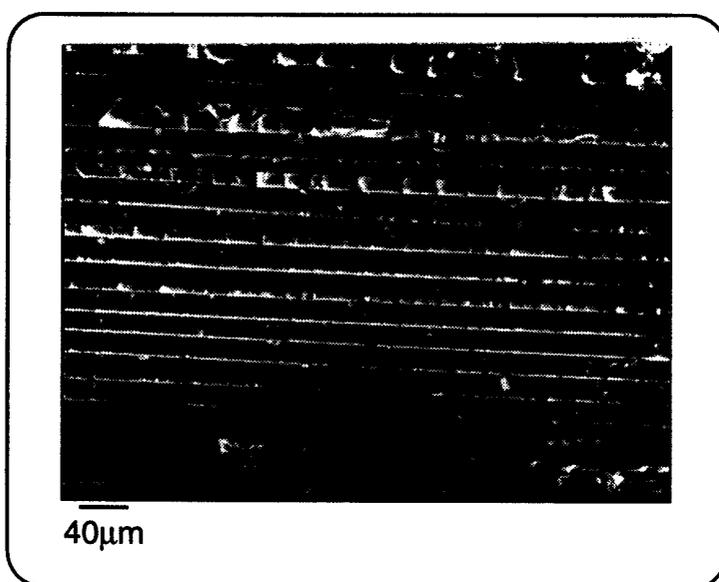


Figure 29: faciès de rupture, système insoluble

Pour le système soluble, le chemin de moindre énergie empreinté par la fissure principale se situe dans la matrice. Cette constatation suggère que la résistance à la fissuration de l'interphase est supérieure à celle de la résine formulée.

Au contraire, pour le système insoluble, la fissure traverse les mèches de fibres, et semble suivre le chemin d'espacement minimum entre les mèches (cf. chapitre I, figure 17). Ces deux échantillons présentent un relief assez marqué.

La présence des arêtes typiques du cisaillement n'est pas aussi clairement mise en évidence.

II.2.4. Conclusions

Les valeurs de G_{IIc} indiquent une légère supériorité du système soluble à base PVAc en terme de résistance à la rupture interlaminaire. De façon plus convaincante, les observations microscopiques suggèrent que la nature de l'interphase est à l'origine de cette supériorité. En effet, le chemin de fissure évite les fibres.

En ce qui concerne les composites à base PMMA(OH), les caractéristiques morphologiques sont similaires, et les plus faibles valeurs de G_{IIc} et d'ILSS dans le cas soluble sont peut être attribuables à un plus faible niveau d'adhésion pour ce système.

Enfin, le mode de rupture singulier du composite à formulation PVAc soluble est à rapprocher de l'analyse des surfaces de rupture (sur les systèmes monofilamentaires et les systèmes modèles plans) réalisées au chapitre III. En effet, il a été mis en évidence une rupture cohésive pour le système soluble à base PVAc, et une rupture adhésive pour les autres.

La comparaison entre les deux formulations de résine s'avère plus délicate et nécessiterait la connaissance plus approfondie des caractéristiques de la matrice formulée PMMA(OH).

Les résultats de la mécanique de la rupture ne fournissent que des indications globales sur la qualité de l'adhésion. La multiplicité des mécanismes mis en jeu masque les phénomènes liés à l'interface.

◇ Comportement viscoélastique dynamique

- *La complexité du massif α, β des réseaux polyester ne favorise pas une analyse fine de la réponse de la microstructure. La situation s'avère encore plus délicate dans les formulations à base PMMA(OH), où la transition α de l'additif se superpose à ce massif.*
- *Dans le système insoluble à base PVAc, une relaxation supplémentaire est observée vers 120°C. Le pic très fin de $\tan\delta$ est attribuable à une sous-structure d'homopolystyrène au voisinage de l'interface, et/ou à un réseau très lâche de polyester.*

◇ Rupture interlaminaire

- *Les résultats d'ILSS indiquent une supériorité des systèmes à base PMMA(OH), supériorité dont l'origine microstructurale reste à élucider.*
- *ILSS et G_{IIc} ne discriminent pas les systèmes étudiés de façon marquante en terme de solubilité. Cependant le faciès de rupture du système soluble à base PVAc traduit un comportement significativement cohésif.*

- (1) B.Chabert, J.Chauchard, G.Lachenal "Apport de l'analyse thermomécanique dynamique à l'étude de l'influence des propriétés superficielles du renfort dans les composites fibres/polyépoxydes.", C.R.Acad.Sc.Paris, t.301, série II, n°1 (1985) 13-16
- (2) J.Chauchard, B.Chabert, P.Jeanne, G.Nemoz "Interface solide-solide. Mise en évidence par études viscoélastiques du rôle des agents interfaciaux dans un composite verre/époxyde", J.Chimie Phys., 84 (1987) 239-42
- (3) T.W.Wilson, R.E.Fornes, R.D.Gilbert, J.D.Memory "Effect of ionizing radiation on the dynamic mechanical properties of an epoxy matrix and a graphite fiber/epoxy composite", J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 26 (1988) 2029-42
- (4) Y.Eckstein "Role of silane in adhesion. Part II: Dynamic mechanical properties of silane-treated glass fiber/polyester composites" J. Adhesion Sci. Technol., 3 (1989) 337-55
- (5) J.L.Thomason "Investigation of composite interphase using dynamic mechanical analysis: artefacts and reality" Polym.Composites, 11 (1990) 105-13
- (6) V.Lacrampe Thèse de doctorat, INSA Lyon 1992`
- (7) M.Joshi, S.N.Maiti, A.Misra "Studies on the thermal, dynamic mechanical and rheological behaviour of short-glass-fibre-reinforced composites based on poly(butylenterephthalate)/high density polyethylene blends", Polymer, 35 (1994) 3679-3685
- (8) L.Mascia, J.Zhang "Matrix-sizing interactions in epoxy-glass fibres composites in relation to mechanical relaxations and effects of thermal aging" J. Appl. Polym. Sci., 55 (1995) 1771-77
- (9) W.Douglas, G.Pritchard "Effect of substituents in the styrene ring on dynamic mechanical relaxations of a styrene-crosslinked unsaturated polyester resin", J.Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 20 (1982) 1223-32
- (10) D. Melot, Thèse de doctorat, Université de Lille 1989
- (11) D.Melot, B.Escaig, J.M.Lefebvre, R.P.Eustache, F.Lauprêtre "Mechanical Properties of unsaturated polyester resins in relation to their chemical structure. I. Secondary relaxations and local motions" J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 32 (1994) 249-59
- (12) V.Guillon Thèse de doctorat, Université de Lille, 1994
- (13) N.G.McCrum, B.E.Read, G.Williams "Anelastic and dielectric effects in polymeric solids" Dover Publications, INc., New York 1991
- (14) Y.S.Lipatov, V.F.Rosovitsky, B.V.Babich, N.A.Kvitka "On shift and resolution of relaxation Maxima in two-phase polymeric systems" J. Appl. Polym. Sci., 25 (1980) 1029-37

-
- (15) T.Murayama, E.L.Lawton "Dynamic loss energy measurement of tire cord adhesion to rubber" J. Appl. Polym. Sci., 17 (1973) 669-77
 - (16) D. Muller, communication personnelle
 - (17) H.Strub, communication personnelle
 - (18) D.Hull "An introduction to composite materials" Cambridge University Press 1981
 - (19) "Standard test method for apparent interlaminar shear strength of parallel fiber composites by short-beam test" ASTM D2344 (1984)
 - (20) M.Narkis, E.J.H.Chen "Review of methods for characterization of interfacial fiber-matrix interactions" Polym. Composites, 9 (1988) 245-51
 - (21) J.G.Williams "Fracture mechanics of anisotropic materials" Application of fracture mechanics to composite materials, Ed. K.Friedrich, Hamburg 1989, 3-38
 - (22) C.Bathias "Une revue des méthodes de caractérisation du délaminage des matériaux composites" Journées AMAC/CSMA, Cachan 1995, 5-25
 - (23) L.A.Carlsson, J.W.Gillespie "Mode II interlaminar fracture of composites" " Application of fracture mechanics to composite materials, Ed. K.Friedrich, Hamburg 1989, 113-58
 - (24) L.A.Carlsson, J.W.Gillespie, J.R. and R.B.Pipes "On the analysis and design of the End Notched Flexure (ENF) specimen for mode II testing" J.Compos.Mater., 20 (1986) 594-604
 - (25) P.Davies "A protocol for interlaminar fracture testing"
 - (26) P. Davies "Développement de normes d'essais de délaminage" Journées AMAC/CSMA, Cachan 1995, 27-36
 - (27) K.Friedrich "Fractographic Analysis of polymer composites" Application of fracture mechanics to composite materials, Ed. K.Friedrich, Hamburg 1989, 425-90
 - (28) M.L.Benzeggagh "Détection et identification des endommagements lors d'un processus de délaminage" Journées AMAC/CSMA, Cachan 1995, 49-83
 - (29) D.Purslow "Matrix fractography of fibre-reinforced epoxy composite" Composites, 17 (1986) 289-303

CHAPITRE V:

Discussion

I. SYSTEMES A BASE PVAc	
I.1. Synthèse des résultats obtenus	141
I.2. Formation de l'interphase	142
I.2.1. <i>Structure de l'ensimage</i>	142
I.2.2. <i>Formation de l'interface</i>	144
II. SYSTEMES A BASE PMMA(OH)	
II.1. Synthèse des résultats obtenus	146
II.2. Formation de l'interphase	147
II.2.1. <i>Structure de l'ensimage</i>	147
II.2.2. <i>Formation de l'interface</i>	150
III. CONCLUSIONS	151
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	153

L'objet de ce dernier chapitre est de synthétiser l'ensemble des données obtenues précédemment, et d'établir un lien entre les différents aspects de l'interface. La structure de l'ensimage est ensuite abordée. Son influence sur la gélification de la résine formulée et ses interactions éventuelles avec la matrice sont discutées. Les systèmes à base PVAc et à base PMMA(OH) sont abordés successivement. La conclusion de ce chapitre établit les similitudes et les différences essentielles entre ces deux systèmes.

I. SYSTEMES A BASE PVAc

I.1. Synthèse des résultats obtenus

Dans l'approche micromécanique du chapitre II, l'utilisation de deux modèles théoriques simples permet de statuer sur la nature du processus de décohésion. Ainsi, pour le système insoluble, la rupture d'interface est plutôt instable, ce qui traduit le comportement fragile de l'interface. Au contraire, la décohésion se produit de manière plus stable dans le système soluble, ce qui suggère l'existence de mécanismes de dissipation d'énergie à l'interface.

La microstructure à l'interface est donc affectée par la présence de l'ensimage, et sa modification est dépendante de son degré de solubilité.

D'autre part, on peut noter que la discrimination de ces deux systèmes se fait également au niveau des paramètres de friction évalués dans le modèle micromécanique.

L'analyse des surfaces de rupture en spectroscopie infrarouge et par MEB donne les informations permettant d'expliquer les deux comportements observés en friction. Elle révèle le caractère adhésif de la décohésion dans le cas insoluble, et cohésif dans le cas soluble. L'existence de fragments de matrice sur la fibre augmente les frottements lors de l'extraction du monofilament, et donc la valeur du coefficient de friction.

L'étude en microscopie infrarouge montre également que l'interphase est plus riche en PVAc dans le système soluble.

Ces résultats sont en partie vérifiés sur les composites UD.

En effet, l'analyse viscoélastique dynamique suggère une contribution plus marquée du PVAc dans la réponse de l'interphase. Les observations en MEB des surfaces de rupture interlaminaire montrent également que la rupture se produit préférentiellement dans la matrice.

Pour le système insoluble, la réponse viscoélastique dynamique met en évidence une "interphase" constituée d'un réseau dont les ponts styrène sont très longs. La formation de cette "interphase" semble induite par la distribution des fibres dans le composites; les mèches ont conservé leur intégrité au cours de la fabrication. Dans ces conditions, les résultats obtenus sur composites UD intègrent nécessairement un effet de microstructure

intermédiaire dont il faut tenir compte pour leur confrontation aux composites monofilamentaires.

I.2 Formation de l'interphase

L'objet de ce paragraphe est d'évaluer l'influence de l'ensimage sur la gélification de la résine formulée à proximité de l'interface. Pour cela, il est nécessaire dans un premier temps d'appréhender la structure de l'ensimage sur la fibre en relation avec sa solubilité.

I.2.1. Structure de l'ensimage

Les deux ensimages sont principalement constitués par le PVAc. Les formulations contiennent également des organosilanes, des antistatiques, ... Le degré de solubilité renseigne sur la quantité de PVAc accroché chimiquement sur la fibre par l'intermédiaire des silanes. Ainsi, pour l'ensimage soluble, la majorité des chaînes de PVAc est physisorbée à la surface.

Le rôle des silanes est d'établir le lien chimique entre le verre et les constituants de la matrice organique. Dans le cas présent, il assure l'accrochage de l'agent filmogène sur la fibre.

Quelles possibilités a-t-on pour associer le silane et le PVAc sur la fibre et obtenir soit un réseau réticulé de faible solubilité, soit un réseau de PVAc physisorbé et enchevêtré?

Dans les deux cas, l'accrochage du silane sur la fibre s'effectue par le mécanisme classique de condensation décrit dans le chapitre I. La liaison chimique entre le silane et le PVAc peut s'établir par exemple selon un mécanisme de transestérification (figure 1) tel qu'il a été proposé par Girard-Reydet et coll. (1).

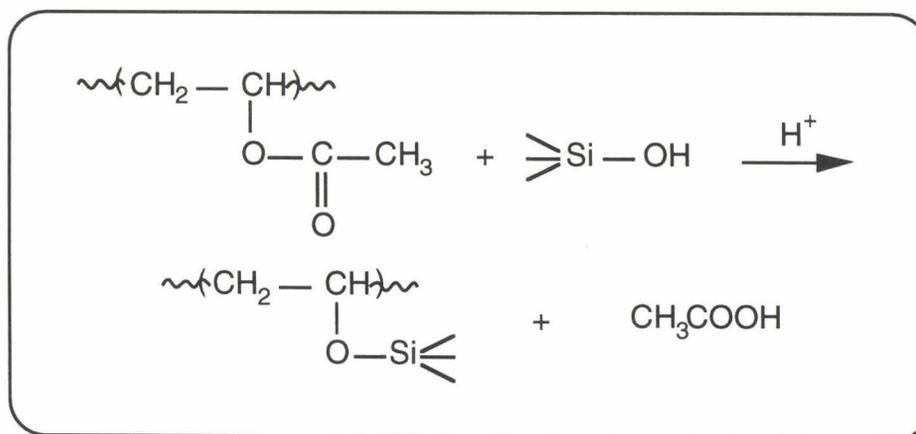


Figure 1: mécanisme de transestérification

A partir de cette structure de base, on peut envisager de créer un réseau réticulé en utilisant un PVAc partiellement hydrolysé, c'est à dire comportant des séquences alcool vinylique. Le réseau est formé par transestérification entre le groupement alcool et acétate et/ou par déshydratation bimoléculaire de deux fonctions alcool. Au contraire, dans le cas de l'ensimage soluble, les chaînes de PVAc sont physisorbées et enchevêtrées.

La figure 2 propose une représentation schématique de la structure de l'ensimage sur la fibre pour les deux degrés de solubilité.

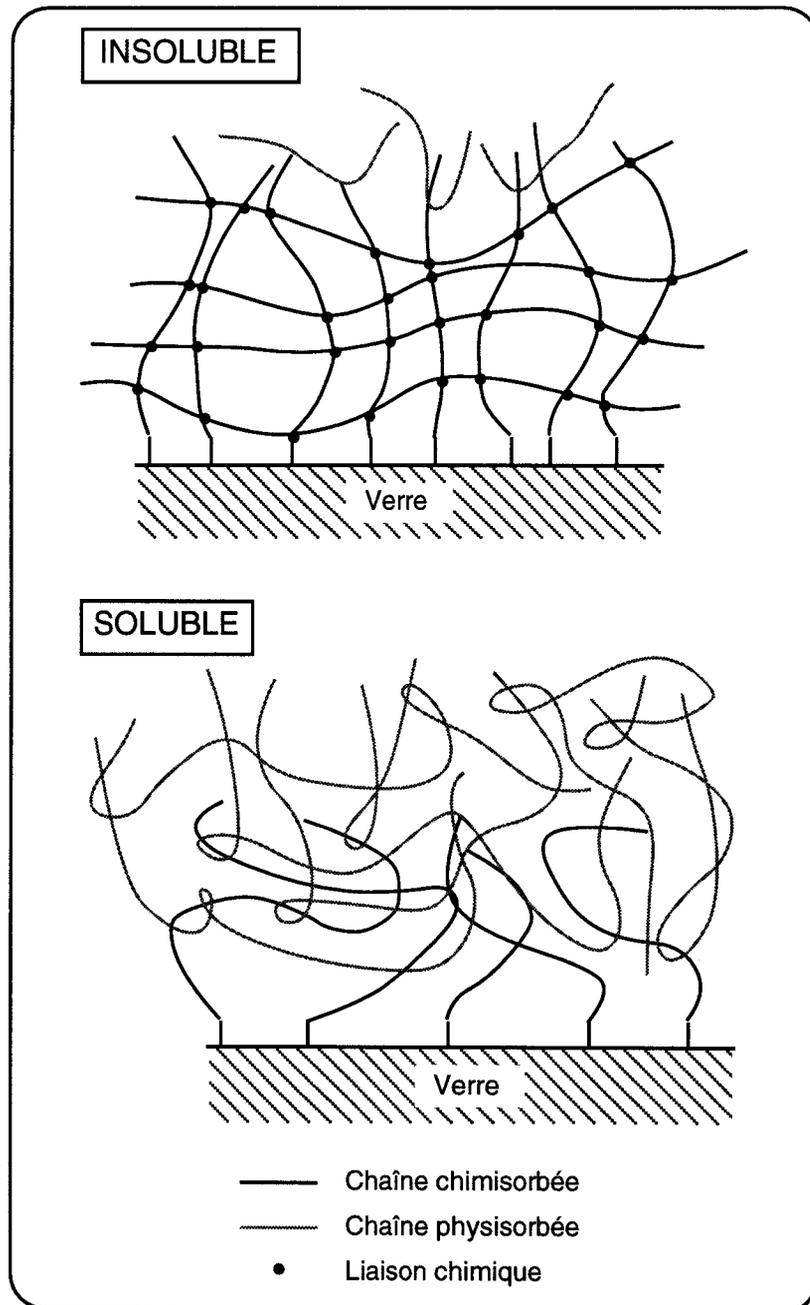


Figure 2: les chaînes de PVAc forment un réseau réticulé dans le cas de l'ensimage insoluble, alors qu'elles sont en majorité physisorbées et enchevêtrées à la surface dans le cas de l'ensimage soluble.

1.2.2. Formation de l'interface

Deux structures distinctes ont été proposées pour les ensimages en relation avec le degré de solubilité. Il faut maintenant évaluer leur influence sur la gélification de la résine polyester formulée.

La mise en contact de la fibre et de la matrice conduit dans un premier temps à la diffusion des espèces de faible masse moléculaire. Il s'agit essentiellement du styrène, mais les chaînes polyester les plus courtes peuvent également diffuser. Dans le cas soluble, le styrène va en partie solubiliser l'ensimage, alors qu'il va gonfler le réseau dans le cas insoluble.

Cette étape se déroule rapidement, les mesures de mouillabilité le montrent notamment pour un mélange à 50% de styrène. Une étude de la dissolution de l'ensimage par des mesures diélectriques (2) le confirme également, et quel que soit le degré de solubilité de l'ensimage, la durée de cette étape est de l'ordre de quelques minutes.

Après cette étape de "gonflement", on peut envisager dans le cas de l'ensimage soluble la diffusion des chaînes de PVAc vers la matrice. Cette étape est beaucoup plus lente (2); la diffusion de la totalité du PVAc de l'ensimage vers la matrice n'est pas envisageable, la gélification intervenant plus rapidement (dans le cas des composites monofilamentaires, environ 15 minutes après la mise en contact). On peut cependant admettre que l'interdiffusion des espèces se produit sur une certaine zone, les espèces de plus faible masse moléculaire étant privilégiées.

Ainsi, la région proche de la fibre peut être séparée en deux zones. Dans la première, seul le styrène a pu diffuser au travers de l'ensimage principalement composé de PVAc. La seconde correspond à la zone d'interdiffusion, et elle est composée de PVAc, de styrène et de polyester insaturé de basse masse, la teneur en PVAc dans cette zone étant supérieure à celle de la matrice loin de la fibre.

L'allongement des chaînes par polymérisation radicalaire du styrène et du prépolymère se caractérise par la formation de pelotes fortement réticulées, les microgels, et induit la séparation de phase. La probabilité de formation des microgels est plus grande dans la zone située loin de la fibre. Ainsi, l'augmentation de polydispersité du mélange et la séparation de phase vont conduire à rejeter préférentiellement le PVAc vers l'interface.

La figure 3 illustre schématiquement la microstructure à l'interface.

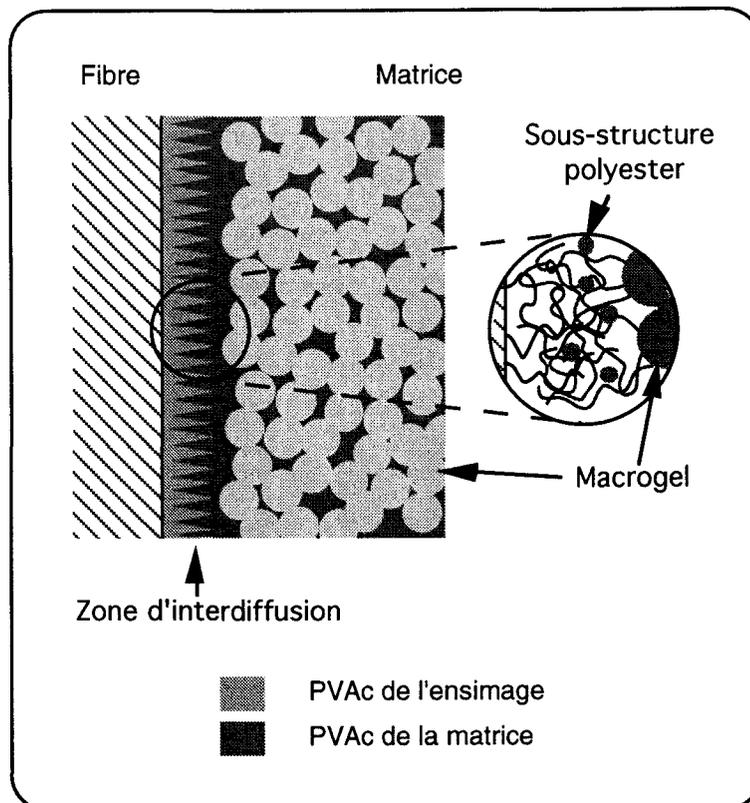


Figure 3: représentation schématique de la création d'interphase

Dans cette hypothèse, l'interphase est donc principalement constituée de PVAc, le PVAc de l'ensimage et celui de la matrice. La liaison entre l'ensimage et la matrice est assurée par les enchevêtrements.

De plus, la présence de polyester dans la phase thermoplastique après la séparation de phase n'est pas écartée. Le polyester piégé dans l'interphase forme un réseau faiblement réticulé, et il existe une sous-structure polyester de faible taille à l'interface, telle que celle observée en MET par Guillon (3).

Dans cette optique, l'influence de l'ensimage dans le cas insoluble est beaucoup plus réduite, les chaînes PVAc de l'ensimage étant réticulées à la surface de la fibre. Les interactions avec les constituants de la matrice s'en trouvent fortement limitées, et la gélification se produit classiquement.

Cependant, bien que l'ensimage soit insoluble, nous avons mentionné la diffusion du styrène et des chaînes courtes de polyester au travers du réseau. Ces espèces ainsi piégées vont polymériser et former un réseau lâche interpénétré au cours de la réaction. C'est ce réseau interpénétré qui va assurer la liaison entre la fibre et la matrice. La représentation schématique de la structure à l'interface est donnée par la figure 4.

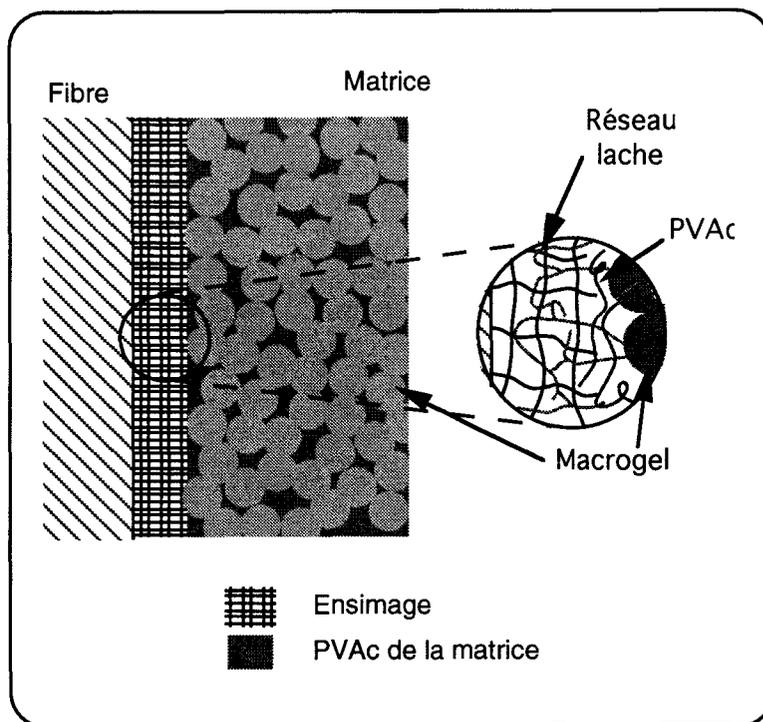


Figure 4: schéma de création de l'interface pour l'ensimage insoluble

II. SYSTEMES A BASE PMMA(OH)

II.1. Synthèse des résultats obtenus

L'approche micromécanique de l'interface dans ces systèmes met en évidence deux comportements similaires à ceux observés pour les systèmes à base PVAc. La nature du processus de décohésion est couplé à la solubilité de l'ensimage. Dans le cas soluble, la décohésion est plutôt stable, et plutôt instable dans le cas insoluble, comme dans les systèmes à base PVAc.

Au contraire, les observations des surfaces de rupture en infrarouge et en MEB sur les composites monofilamentaires diffèrent de celles obtenues sur les systèmes à base PVAc. Cette fois, quel que soit le degré de solubilité de l'ensimage, la décohésion est adhésive. On peut cependant différencier les deux systèmes; en effet, la présence de fragments sur la fibre est quelquefois observée pour le système soluble, alors qu'elle se produit systématiquement dans l'ensimage pour l'insoluble.

L'étude sur composites UD ne donne pas les renseignements escomptés. La complexité des spectres viscoélastiques dynamiques rend impossible toute interprétation. De plus, les surfaces de rupture interlaminaire ne discriminent pas les deux systèmes. Les valeurs de contrainte apparente de cisaillement interlaminaire et de taux de restitution d'énergie sont légèrement supérieures pour le système insoluble. Rappelons que la tendance inverse a été observée pour les systèmes à base PVAc.

II.2. Formation de l'interface

De la même façon que précédemment, nous nous intéressons à la structure de l'ensimage et de la matrice à proximité de l'interface.

II.2.1. Structure de l'ensimage

Cette fois ci, le constituant majoritaire de l'ensimage est le PMMA(OH). Comme précédemment, on détermine les possibilités de former un réseau plus ou moins réticulé à la surface de la fibre.

Rappelons que le PMMA(OH) est un terpolymère qui contient des fonctions carboxyle et hydroxyle.

L'organosilane entrant dans la formulation de l'ensimage soluble est le chlorhydrate de N-benzylamine ethylpropylammonium triméthoxysilane (dans la suite, appelé aminosilane), alors qu'il s'agit du γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane (γ -GPS) dans la formulation insoluble.

De façon commune aux deux systèmes, on peut envisager une réaction d'estérification entre les fonctions acide du PMMA(OH) et les silanols formés après hydrolyse du silane (figure 5), et également une réaction de dehydration bimoléculaire entre les groupements hydroxyle et les silanols.

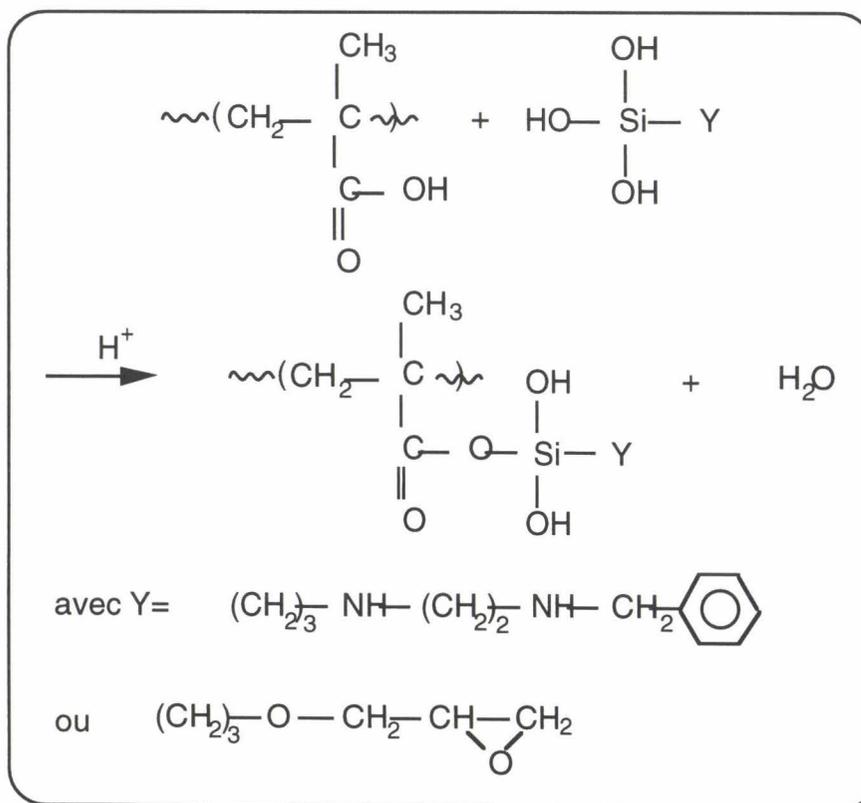


Figure 5: estérification

A cet égard, deux remarques peuvent être formulées:

- ◊ compte tenu de la libération d'eau, ces réactions ne sont probable que dans la phase de séchage de la fibre.
- ◊ cette phase de séchage va également conduire à la condensation des silanols et à la formation de liaisons siloxane ce qui impose des restrictions stériques pour les réactions citées.

Les silanes vont néanmoins se différencier par leur affinité avec la surface du verre. De ce point de vue, l'aminosilane présente la plus grande affinité et se ségrège au voisinage immédiat de la fibre. L'évolution de son profil de concentration avec la distance à la surface est beaucoup plus abrupte que dans le cas du γ -GPS. La ségrégation du silane à la surface diminue donc les possibilités de réaction mettant en jeu l'aminosilane.

En outre, des mécanismes d'accrochage sont envisageables en faisant intervenir le groupement organique des silanes:

- ◊ pour l'aminosilane, possibilité de réaction d'amidation entre une fonction acide du PMMA(OH) et une amine (figure 6)
- ◊ après hydrolyse et ouverture du cycle époxyde, possibilités d'estérification avec les fonctions acide du PMMA(OH) et/ou deshydratation bimoléculaire avec les fonctions hydroxyle.

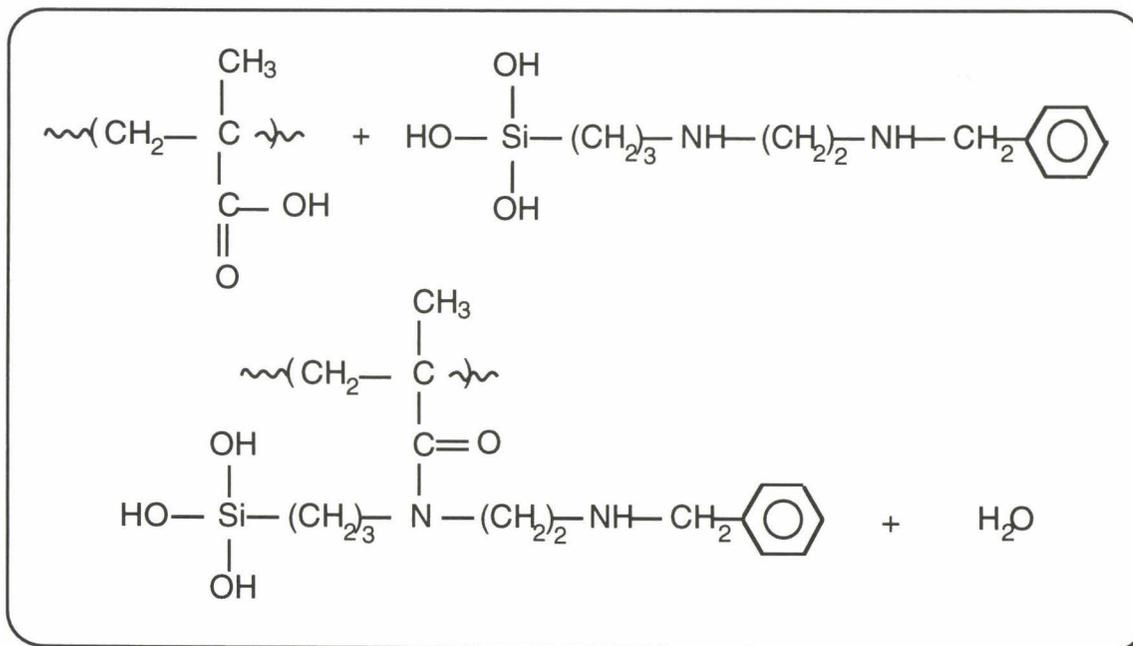


Figure 6: amidation

La solubilité de ces deux systèmes va être dictée par la probabilité de formation de tels liens covalents et par leur compétition avec le développement de liaisons hydrogène.

Le fait que l'ensimage à base d'aminosilane soit soluble nous indique que les réactions d'estérification, de deshydratation bimoléculaire et d'amidation sont confinées au

voisinage de la surface, l'essentiel des interactions se faisant par le biais de liaisons hydrogène.

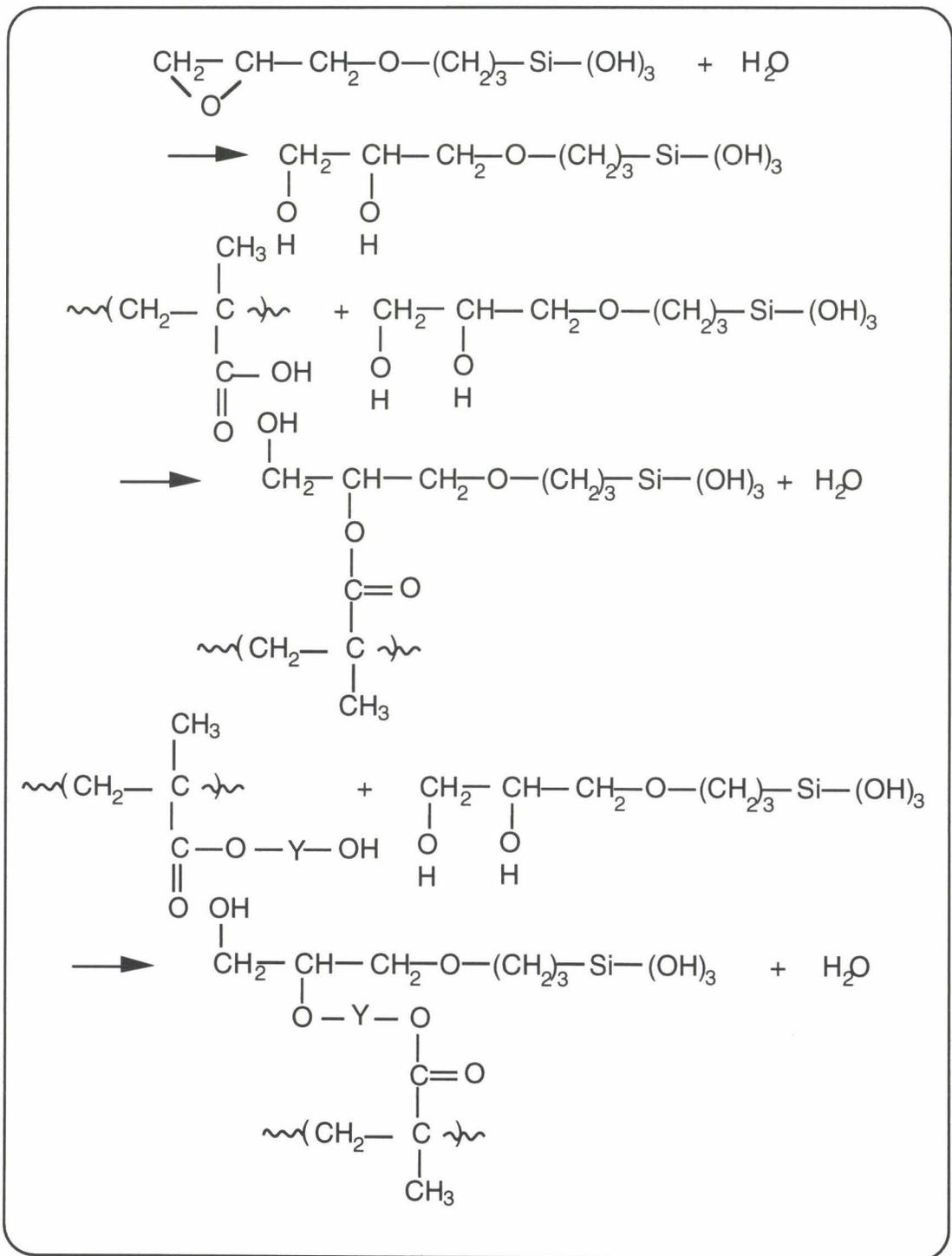


Figure 7: accrochage par ouverture du cycle époxyde

Au contraire, la prise en compte de l'affinité plus réduite du γ -GPS avec le verre suggère d'envisager une structure d'ensimage plus étendue favorisant les réactions citées précédemment et la constitution d'un réseau réticulé avec le PMMA(OH).

Les ensimages insolubles peuvent aussi bien dans le cas du PVAc que dans celui du PMMA(OH) être schématisés selon le modèle de la figure 2.

Par contre, la structure de l'ensimage soluble doit être reconsidérée. En effet, les chaînes ne sont plus enchevêtrées à la surface de la fibre, la faible masse moléculaire du PMMA(OH) ne le permettant pas. Ainsi, les seules interactions possibles entre les chaînes sont les liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyle et carbonyle. La figure 8 schématise la structure de l'ensimage sur la fibre.

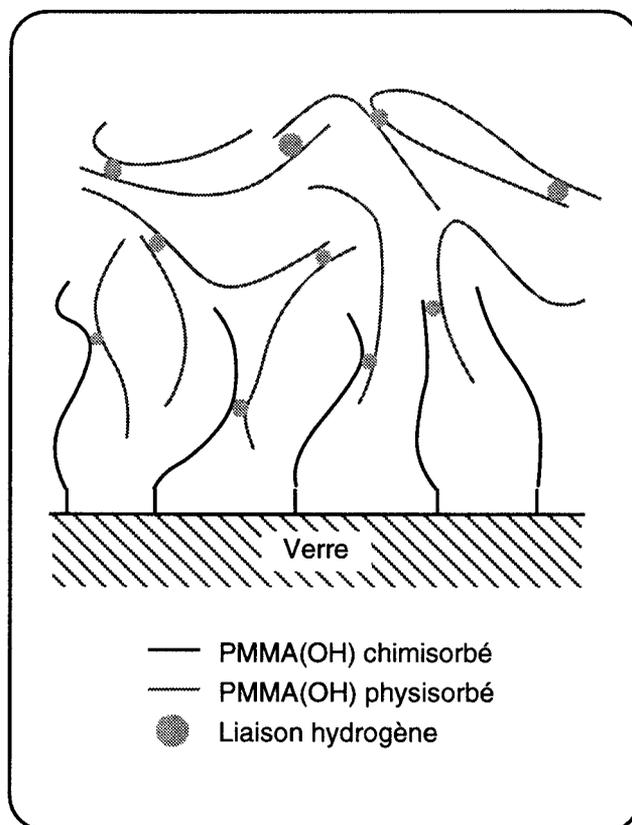


Figure 8: structure de l'ensimage soluble

II.2.2. Formation de l'interface

La formation de l'interface est abordée par une approche parallèle à celle suivie pour les systèmes à base PVAc.

Ainsi, la première étape est la diffusion des espèces de faible masse moléculaire qui conduit au gonflement de l'ensimage.

Dans le cas insoluble, de façon similaire au système correspondant à base PVAc, l'existence d'un réseau réticulé (et par conséquent la forte limitation des phénomènes d'interdiffusion) n'affecte pas la thermodynamique locale de la résine formulée. La diffusion

des espèces de basse masse moléculaire conduit à la constitution d'un réseau interpénétré assurant ainsi la liaison fibre-matrice.

Dans le cas soluble, la solubilisation du PMMA(OH) n'est possible que si les liaisons hydrogène sont détruites. L'observation des composites en microscopie optique montre que les mèches de fibres ont conservé leur intégrité comme dans le cas des ensimages insolubles. Ceci signifie donc que le "réseau" des chaînes PMMA(OH) physisorbées et liées par liaison hydrogène n'est quasiment pas détruit par la diffusion du styrène, ou tout au moins qu'il se reconstitue en permanence.

Le schéma de formation de l'interface pour ce système ne peut donc pas être calqué sur celui du système à ensimage soluble à base PVAc gouverné par l'interdiffusion. L'ensimage peut être assimilé à un réseau réticulé comme dans le cas des ensimages insolubles, les liaisons hydrogène assumant ici le rôle de noeuds de réticulation. Cependant, ces noeuds sont labiles, ce qui favorise la diffusion du styrène et du polyester de bas poids moléculaire vers le verre. Les résultats de mouillabilité sont en accord avec cette hypothèse.

Ainsi, la formation d'interface est similaire dans les cas soluble et insoluble pour les ensimages à base PMMA(OH), en terme d'interdiffusion limitée et d'influence réduite sur la gélification et la séparation de phase dans la matrice.

Toutefois, la distinction entre ces ensimages subsiste néanmoins au regard de l'accessibilité privilégiée des espèces polyester dans le réseau soluble labile.

III. CONCLUSIONS

L'approche micromécanique a montré le couplage entre stabilité de la décohésion et degré de solubilité de l'ensimage. Une rupture plutôt stable est associée aux systèmes solubles, alors qu'elle apparaît instable dans les systèmes insolubles.

Dans tous les cas, la fissure s'amorce à la base du cône de mouillage et sa propagation a lieu d'abord vers la fibre, puis parallèlement à celle-ci, suivant la trajectoire de moindre résistance (4,5).

Le mode de rupture traduit en fait la capacité de dissipation d'énergie par plasticité et/ou par fissurations multiples lors du processus de décohésion.

Dans le système soluble à base PVAc, le modèle suggère la ségrégation de PVAc au voisinage de la fibre. Sa ductilité intrinsèque et le fait qu'il assure une bonne cohésion avec la matrice par le biais des enchevêtrements induisent une plasticité locale suffisante pour contrôler la propagation de fissure. Son cheminement s'effectue dans la matrice au niveau des macrogels plus fragiles, ce que corroborent les observations d'une rupture cohésive en IRTF et MEB.

Dans le système insoluble, l'existence du réseau PVAc réticulé à l'interface, et interpénétré avec la matrice permet de rendre compte du caractère instable de la décohésion. La ductilité du PVAc de l'ensimage est fortement réduite par la réticulation et par son confinement à l'interface; dans ces conditions, la rupture interviendra plus facilement dans la zone d'accolement entre les deux réseaux (ensimage et matrice). Ce type de cheminement est privilégié par la concentration de contrainte au voisinage de la fibre, en l'absence de mécanismes dissipatifs susceptibles de rejeter la fissure dans la matrice comme dans le système soluble.

Les commentaires précédents peuvent être transposés directement au cas du système insoluble à base PMMA(OH). L'analyse des surfaces de rupture indique le caractère fragile de l'ensimage réticulé, la rupture se situant systématiquement dans cet ensimage.

Le système soluble présente un comportement plus complexe à interpréter en raison de l'hétérogénéité de microstructure de la matrice dans les conditions de mise en oeuvre particulières du composite monofilamentaire. Néanmoins, la différenciation observée vis à vis du système insoluble constitue déjà une première indication d'une meilleure aptitude de cet ensimage à contribuer aux mécanismes dissipatifs en tête de fissure. L'étendue du réseau interpénétré et la possibilité de destructions, recombinaisons des interactions hydrogène constituent des éléments favorables de ce point de vue.

Cette différenciation entre systèmes soluble et insoluble à base PMMA(OH) est beaucoup moins marquée dans la réponse des composites UD. L'arrangement spatial des fibres en mèches (qui ont gardé leur intégrité) ne permet pas le développement d'interactions privilégiées avec la matrice, ce qui ne joue pas en faveur du système soluble. Les paramètres mécaniques G_{IIc} et ILSS sont sensiblement identiques au regard de la solubilité.

Cependant, l'ILSS de ces systèmes est presque deux fois supérieure au niveau mesuré dans les systèmes à base PVAc. Il s'agit là d'un effet largement dominé par la matrice, et en particulier par deux paramètres:

- ◇ la plus grande rigidité de l'additif PMMA(OH) dont la température de transition vitreuse est supérieure d'environ 60°C à celle du PVAc, et pour lequel les liaisons hydrogène pallient partiellement à l'absence d'enchevêtrements.
- ◇ une microstructure additif-macrogels plus fine dans la formulation à base PMMA(OH)

La cohérence entre micromécanique et UD est plus satisfaisante dans les systèmes à base PVAc. Les faciès de rupture présentant des fibres nues ou leur empreinte corroborent le comportement instable de l'essai d'arrachement. En outre, la présence d'un réseau lâche interpénétré se manifestant par une transition spécifique en sollicitation viscoélastique dynamique est compatible avec le modèle de réseau d'interface. En parfait accord avec les résultats micromécaniques et le modèle d'interphase riche en PVAc, les faciès de rupture des composites UD soulignent le caractère cohésif de la propagation.

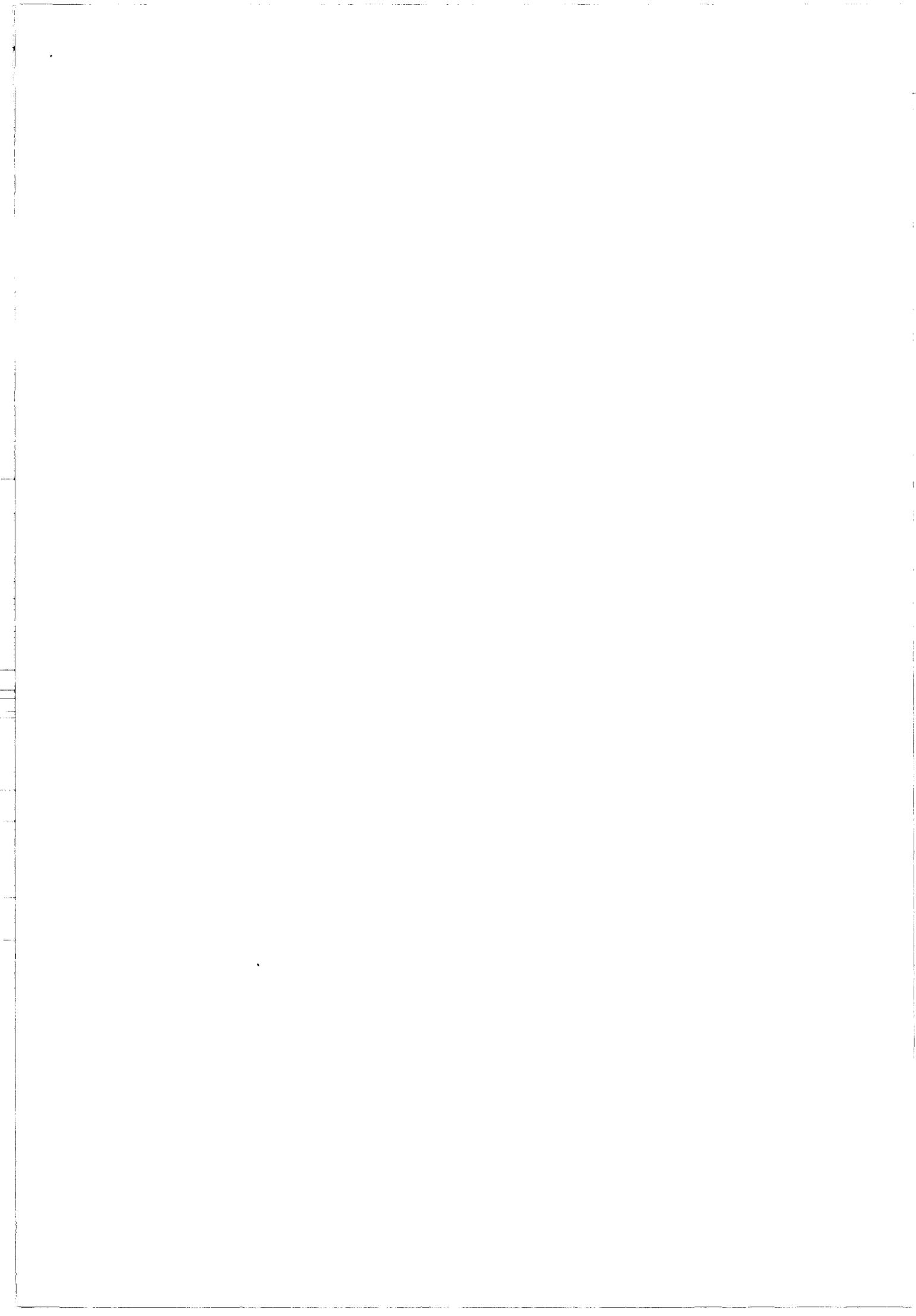
La discussion précédente ne prend pas en compte le rôle spécifique de la cavitation de la matrice formulée dans les phénomènes étudiés. Le protocole de mise en oeuvre des

composites monofilamentaires n'aboutit pas à une microstructure typique de ces résines formulées telles qu'elles ont été décrites dans le chapitre I. Au moins pour trois des systèmes étudiés (à l'exception du système soluble à base PVAc), la propagation de fissure se fait au travers des mèches, où l'association ensimage/matrice n'a pas la structure de matrice conventionnelle.

Dans le cas du système soluble PVAc, la cavitation affectera le cheminement de la fissure dans la matrice, mais ne modifiera en rien le comportement typique de l'interphase.

-
- (1) E. Girard-Reydet, T.M.Lam, J.P.Pascault "In situ polymerization of tetraethoxysilane in poly(vinyl acetate)" *Macroml. Chem. Phys.*, **195** (1994) 149-58
 - (2) B.K.Larson, L.T.Drzal, J. Van Antwerp "Swelling and dissolution rates of glass fiber sizings in matrix resin via micro-dielectrometry" *Polym. Composites*, **16** (1995) 415-20
 - (3) V.Guillon, thèse de doctorat Université des Sciences et Technologies de Lille 1995
 - (4) P.Feillard, D.Rouby, G.Désarmot, J.P.Favre "Limits of conventional micromechanical analysis of interface properties in glass-epoxy model composites" *Mat. Sci. Eng.*, **A188** (1994) 159-66
 - (5) M.R.Piggott, Y.Xiong "Visualization of debonding of fully and partially embedded glass fibres in epoxy resins" *Compos. Sci. Technol.*, **52** (1994) 53-40

CONCLUSION



Ce travail s'est donné pour objectif d'évaluer l'influence des caractéristiques de l'interface sur le comportement mécanique de composites à renforts de fibres de verre et matrices formulées pour la compensation du retrait.

La structure de l'ensimage, traduite globalement en terme de degré de solubilité, détermine pour une large part la constitution et la réponse de l'interface/interphase du matériau. Les résultats indiquent qu'il n'est pas possible de proposer un modèle unique sur la base du degré de solubilité. La nature de l'additif thermoplastique joue également un rôle important, notamment pour les systèmes solubles.

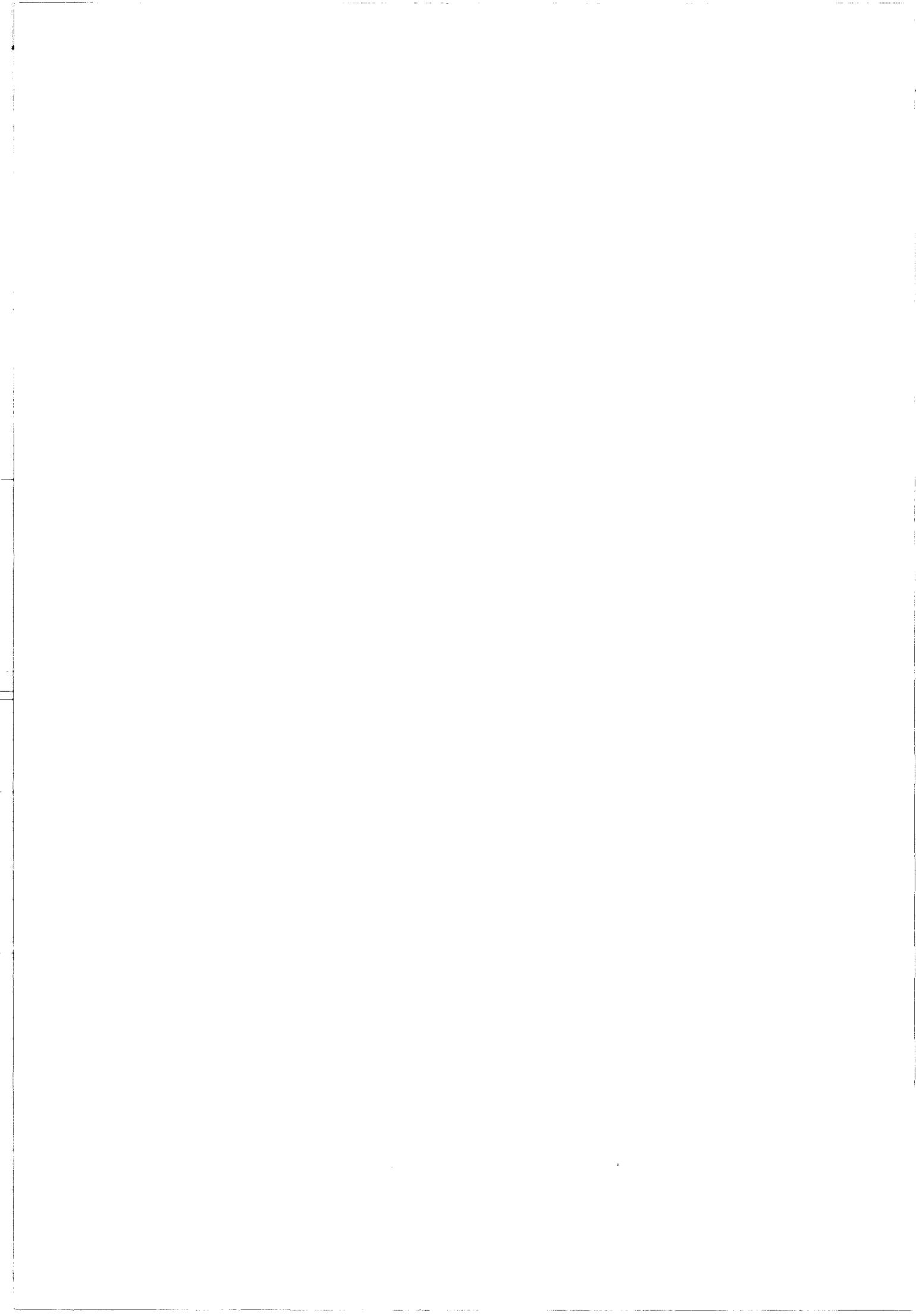
L'association d'essais micro et macromécaniques pourrait sembler inadaptée au problème, compte tenu de la non-équivalence microstructurale des matériaux dont les conditions de mise en oeuvre sont fortement différenciées. Pourtant, la confrontation de ces deux approches, couplée aux observations morphologiques et à l'analyse physico-chimique par IRTF aboutit à l'établissement d'une trame cohérente de description de ces systèmes.

Ainsi, les essais micromécaniques ne fournissent pas des paramètres absolus de la réponse interfaciale, mais soulignent clairement les comportements phénoménologiques caractéristiques des processus de décohésion.

Les données obtenues sur macrocomposites modèles intègrent quant à elles les effets mécaniques et/ou morphologiques associés à l'arrangement des fibres. Elles présentent cependant des similitudes frappantes avec le comportement micromécanique.

La comparaison des formulations au PVAc avec celles incorporant le PMMA(OH) indique qu'en dépit de l'absence d'enchevêtrements dans la phase thermoplastique de ce dernier système, sa réponse mécanique est tout à fait satisfaisante. Elles bénéficient de la plus grande rigidité d'un additif thermoplastique à haut T_g , et d'une morphologie plus fine que celle observée pour le PVAc.

L'optimisation de ces systèmes nécessite d'acquérir une connaissance plus approfondie de la thermodynamique des mélanges UP/ST/PMMA(OH) afin de préciser la relation microstructure-paramètres de mise en oeuvre. De plus, la nature spécifique des interactions (liaisons hydrogène) implique que le modèle de cavitation ne puisse être directement calqué sur celui du PVAc.



ANNEXES



LE MODELE DE GAO MAI COTTERELL

Ce modèle énergétique s'appuie sur le critère de rupture de Griffith, et prend en compte la friction qui s'exerce sur les surfaces décollées.

La contrainte de décohésion partielle est donnée par:

$$\sigma_d^p = \sigma_0 + (\bar{\sigma} - \sigma_0) \{1 - \exp[-\lambda(L - z)]\} \quad (1)$$

avec:

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{4E_f G_i}{r_f(1 - 2kv_f)}} \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{2\mu k}{r_f} \quad (3)$$

$$\bar{\sigma} = -\frac{P_0}{k} \left[1 + \frac{\gamma v_m}{\alpha v_f} \right] \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{E_m}{E_f} \quad (5)$$

$$\gamma = \frac{r_f^2}{R_m^2 - r_f^2} \quad (6)$$

$$k = \frac{\alpha v_f + \gamma v_m}{\alpha(1 - v_f) + 1 + v_m + 2\gamma} \quad (7)$$

z est la longueur d'interface encore intacte. La décohésion est complète lorsque z devient nul. La contrainte de décohésion est obtenue en remplaçant z par 0 dans l'équation (1):

$$\sigma_d^* = \sigma_0 + (\bar{\sigma} - \sigma_0) \{1 - \exp(-\lambda L)\} \quad (8)$$

Quand la décohésion est complète il ne reste plus que la friction qui s'oppose à l'extraction de la fibre. L'expression de la friction est obtenue en remplaçant σ_0 par zéro. On obtient alors une équation de la même forme que celle donnée par Stang et Shah (3):

$$\sigma_f = \bar{\sigma} \{1 - \exp(-\lambda L)\} \quad (9)$$

Dans la première partie de la courbe (figure 1), la force augmente avec le déplacement. La décohésion se propage et est complète quand la force est maximale. On obtient ainsi la contrainte de décohésion totale.

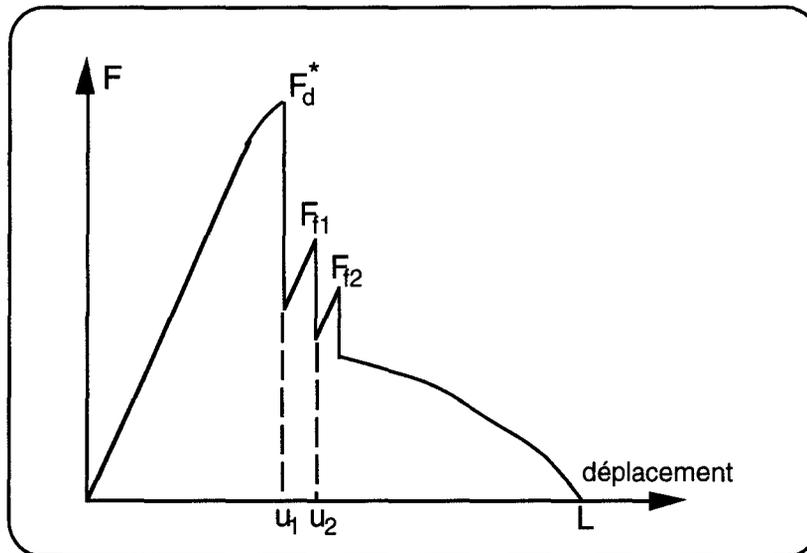


Figure 1

La chute brutale de la force après la rupture de l'interface s'accompagne d'une extraction partielle de la fibre. Penn et Lee montre (observation en microscopie électronique en bayage) que la longueur de fibre extraite est égale au déplacement u_1 (figure 1).

On observe ensuite la friction. La force F_{f1} est la force nécessaire pour extraire la fibre enchâssée d'une longueur $(L-u_1)$, F_{f2} pour une longueur $(L-u_2)$, etc... On trace ensuite la contrainte de friction en fonction de $(L-u_i)$. Cette courbe est la base de la détermination du coefficient de friction et de la pression latérale sur la fibre, en utilisant l'expression:

$$\sigma_{fi} = \bar{\sigma} \left\{ 1 - \exp[-\lambda(L - u_i)] \right\} \quad (10)$$

La détermination de l'énergie de rupture interfaciale est alors possible.

Pour le calcul des paramètres G_i , μ et P_0 , il est nécessaire de connaître les propriétés élastiques de la matrice et de la fibre. Dans notre cas, les valeurs choisies sont résumées dans le tableau ci-dessous.

E_m	E_f	ν_m	ν_f	R_m	r_f
3	73	0,4	0,2	$3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-6}$

EVALUATION QUALITATIVE DE LA SENSIBILITE DES PARAMETRES DU MODELE DE GAO ET AL.

Le modèle de Gao-Mai-Cotterell conduit à 3 paramètres:

- ☞ G_i : le taux de libération d'énergie
- ☞ μ : le coefficient de friction lors de l'extraction
- ☞ P_0 : la pression latérale exercée par la matrice sur la fibre

La détermination des ces paramètres interfaciaux s'effectue par ajustement aux données expérimentales (deux types de données sont utilisées).

Quel crédit doit-on accorder aux paramètres obtenus?

Pour répondre à cette question, nous avons comparé les courbes théoriques en utilisant différentes valeurs des paramètres, afin d'évaluer la sensibilité de chaque paramètre sur la forme des courbes donnant soit la contrainte de friction, soit la contrainte de décohésion.

Contrainte de friction

Les systèmes à base PVAc sont d'abord considérés. La figure 1 donne les évolutions de la contrainte de friction pour différentes valeurs de μ et P_0 . Les quatre valeurs déterminées dans le chapitre II sont utilisées, et combinées entre elles réalisées.

La pente à l'origine est proportionnelle au produit $\mu \cdot P_0$. D'un point de vue qualitatif, plus la valeur du coefficient de friction est élevée, plus la contrainte de friction atteint rapidement une valeur plateau en fonction de la longueur enchâssée; la valeur asymptotique de cette contrainte est dictée par P_0 .

Les courbes de la figure 1 indiquent une différenciation notable des effets respectifs de μ et P_0 .

La confrontation aux données expérimentales est illustrée sur la figure 2 en reprenant les faisceaux de courbes de la figure 1 et les données du système B. Un ajustement satisfaisant est obtenu pour un coefficient de friction de 2 et une pression latérale de 15 MPa. La différenciation avec les paramètres d'ajustement du système soluble de la figure 22 du chapitre II est tout à fait significative.

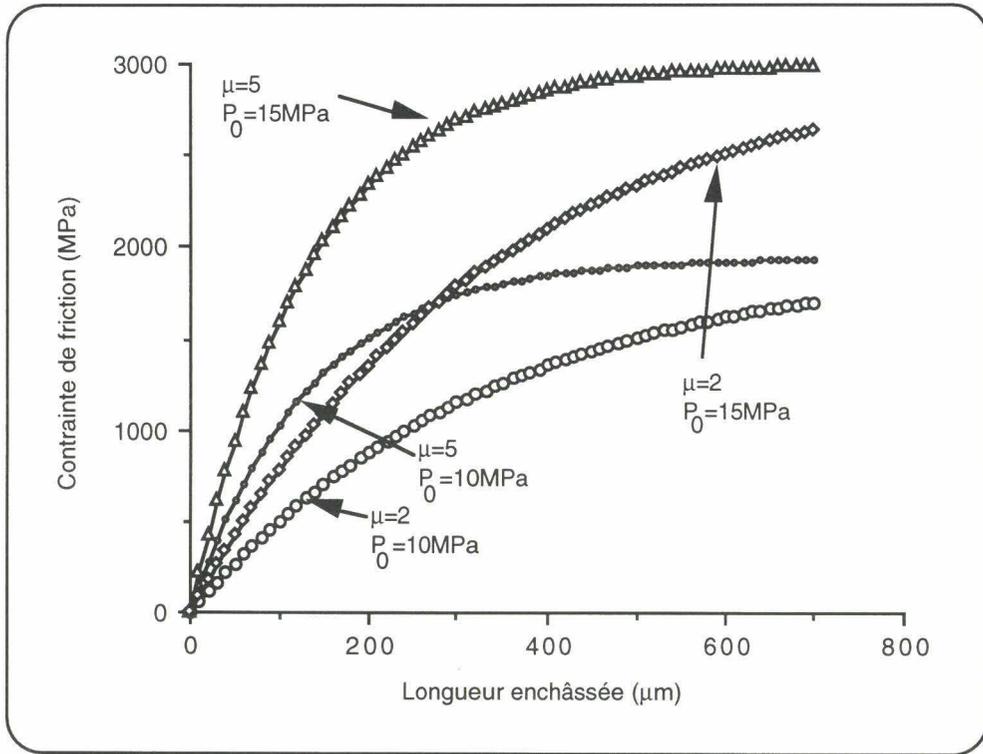


Figure 1.

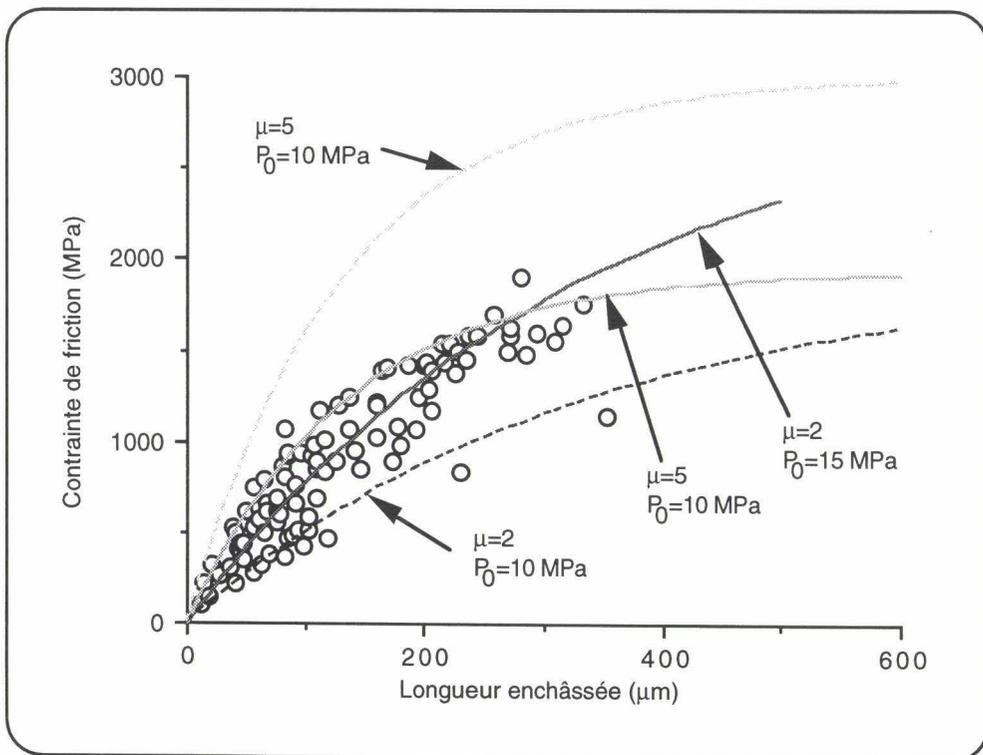


Figure 2.

De la même façon, si l'on compare les évolutions de la contrainte de friction pour les systèmes à base PMMA(OH) en se référant aux données des figures 24 et 25 du chapitre II, la différenciation indiquée sur le paramètre μ se situe dans la marge d'erreur de l'ajustement.

Contrainte de décohésion

En ce qui concerne les systèmes à base PVAc, les valeurs des paramètres de friction décrivent deux comportements distincts en friction. Nous nous intéressons maintenant à la pertinence du troisième paramètre G_i .

La figure 3 représente les données expérimentales et les courbes théoriques calculées ($G_i = 65$ ou 110 J/m^2) pour l'ensimage insoluble à base PVAc.

La courbe correspondant à une énergie de rupture interfaciale égale à 110 J/m^2 se situe clairement au dessus des données expérimentales pour ce système.

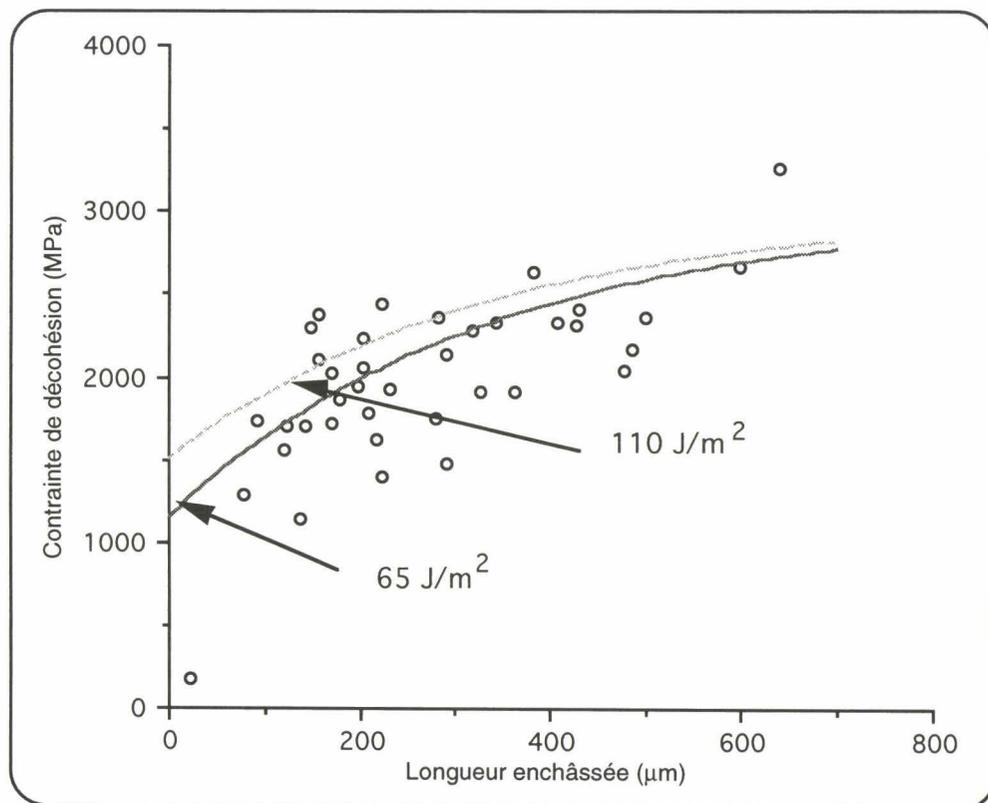


Figure 3.

Les données expérimentales du système soluble sont représentées sur la figure 4 en indiquant valeur moyenne et dispersion des valeurs de la contrainte pour chaque intervalle de longueur enchâssée. L'ajustement de la courbe théorique aux points expérimentaux est acceptable en adoptant une valeur $G_i=110 \text{ J/m}^2$, alors qu'une valeur identique à celle retenue pour le système insoluble ne convient pas comme illustré sur cette courbe.

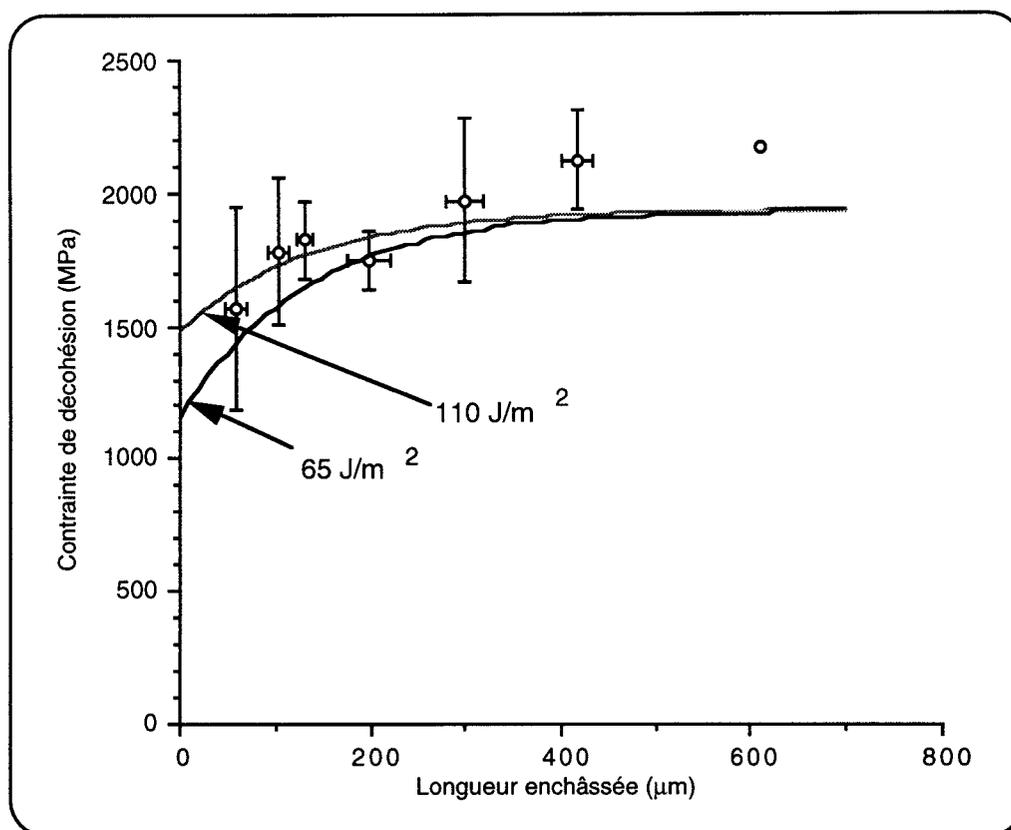


Figure 4.

Enfin, pour les systèmes à base PMMA(OH), la situation est plus simple, les paramètres de friction étant identiques pour les deux systèmes. La figure 5 présente les deux courbes théoriques obtenues pour un coefficient de friction de 2 et une pression latérale de 10MPa. Elle montre clairement que l'énergie de rupture interfaciale décrit deux comportements distincts.

Conclusions

La détermination des paramètres interfaciaux du modèle de Gao-Mai-Cotterell est délicate, du fait de son caractère multiparamètre et l'importante dispersion des résultats expérimentaux.

Même s'il convient de souligner le caractère qualitatif de la confrontation aux données expérimentales, le modèle se révèle capable de discriminer les différents systèmes; dans la discussion des résultats, les valeurs ne sont en aucun cas à considérer dans l'absolu, mais expriment une tendance de comportement.

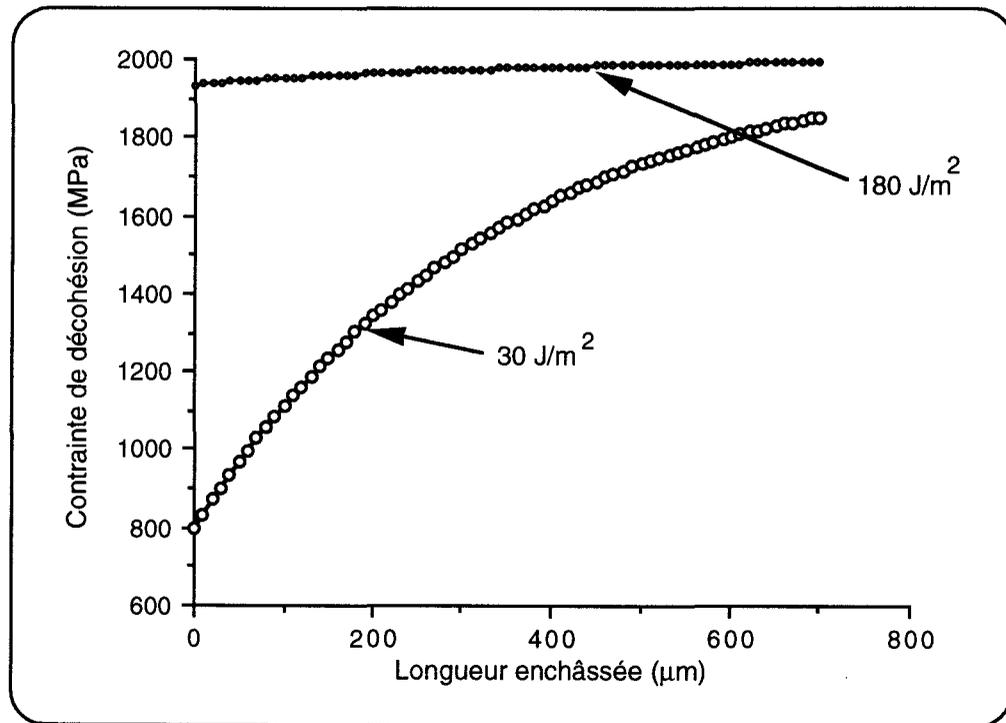


Figure 5.



TECHNIQUES IRTF ET SPECTRES DES PRODUITS DE BASE**◇ Techniques expérimentales (1-7)**

La spectroscopie IRTF est largement utilisée pour l'étude des polymères, du fait de la rapidité et de la sensibilité de cette technique. Sa limitation réside dans le fait que l'analyse quantitative est sujette à caution.

La spectroscopie infrarouge adaptée à l'étude des surfaces utilise principalement des techniques de réflexion.

Lorsqu'un faisceau incident arrive à la frontière entre deux milieux semi-infinis d'indices de réfraction n_1 et n_2 (figure 1), une partie du faisceau est réfléchi. La nature et l'intensité du faisceau réfléchi dépendent des indices de réfraction des deux milieux, de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence. On distingue deux cas: la réflexion interne et la réflexion externe.

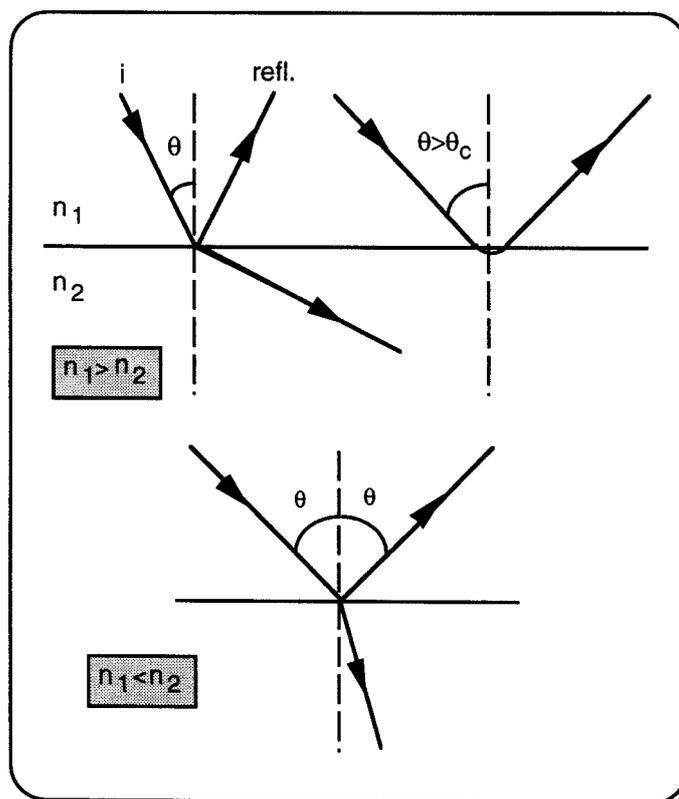


Figure 1.

Les différents types de réflexion mènent à l'utilisation en IRTF de différents accessoires privilégiant un type de réflexion par rapport à l'autre. Les différents mode d'acquisition de spectres en réflexion sont listés ci-dessous.

☞ réflexion interne

Dans le cas où le milieu 1 a un indice de réfraction supérieur à celui du milieu 2, il existe une valeur critique de l'angle d'incidence, θ_C au delà de laquelle la réflexion est totale.

Dans ces conditions, la réflexion est dite interne car le faisceau pénètre dans le milieu 2 d'une profondeur d_p . La profondeur de pénétration est une fonction des indices de réfraction et de l'angle d'incidence.

Ce phénomène est utilisé dans la technique ATR (Attenuated Total Reflexion). L'échantillon est mis en contact d'un cristal non absorbant dont l'indice de réfraction est important. L'angle d'incidence est supérieur à θ_C (figure 2).

Quand la fréquence du faisceau incident devient égale à une fréquence d'absorption de l'échantillon, l'indice complexe de réfraction est modifié, ce qui conduit à un changement de l'intensité réfléchie.

La sensibilité peut être améliorée en augmentant le nombre de réflexions.

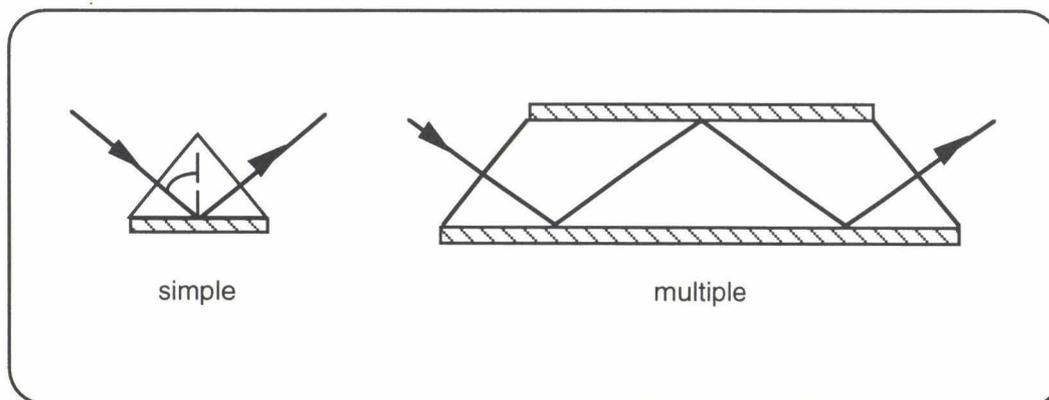


Figure 2: réflexion interne

Le principal inconvénient de cette technique est qu'il est difficile de reproduire la pression de mise en contact du cristal et de l'échantillon. L'analyse quantitative est donc difficile.

☞ réflexion spéculaire

Dans le cas où le milieu 1 a un indice de réfraction inférieur à celui du milieu 2, une partie du faisceau est réfracté, et l'autre réfléchi. Dans cette situation, la réflexion est externe. L'intensité du faisceau réfléchi est aussi une fonction des indices de réfraction et de l'angle d'incidence, et elle sera d'autant plus grande que l'angle d'incidence est important.

Comme dans le cas de la réflexion interne, l'apparition de bandes sur le spectre obtenu correspond à un changement de l'indice complexe de réfraction quand la fréquence incidente est une fréquence d'absorption de l'échantillon.

Cette technique nécessite cependant l'utilisation de la transformation de Kramers-Kronig, les profils des bandes obtenues étant analogues à une dérivée première (figure 3).

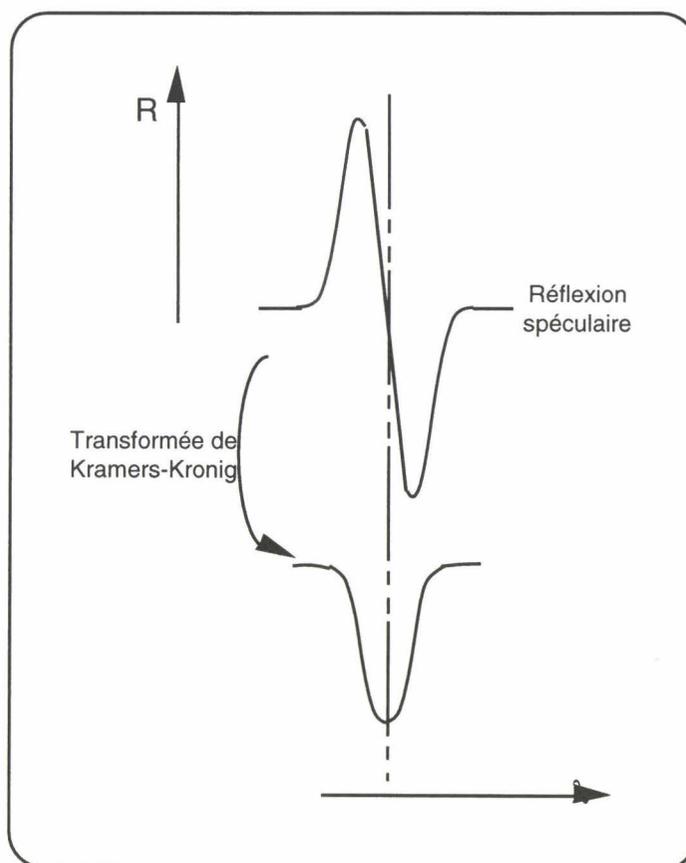


Figure 3.

Cette technique est utilisée dans le cas d'échantillons dont la surface est lisse. Une autre application de la réflexion externe est la réflexion-absorption (figure 4).

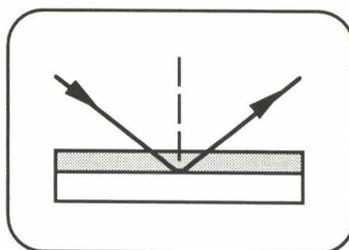


Figure 4: réflexion-absorption

Cette technique consiste à utiliser la réflexion sur un substrat métallique pour l'analyse de revêtements.

Les deux techniques précédentes ne valent que si la surface de l'échantillon est suffisamment lisse. Dans le cas d'une surface rugueuse, les faisceaux sont diffusés.

réflexion diffuse

Le phénomène de la réflexion diffuse est la réflexion multiple (figure 5). L'échantillon est soit sous forme de poudre, soit sa surface est très rugueuse. Dans le cas où le matériau est très absorbant, on peut diluer la poudre dans du KBr.

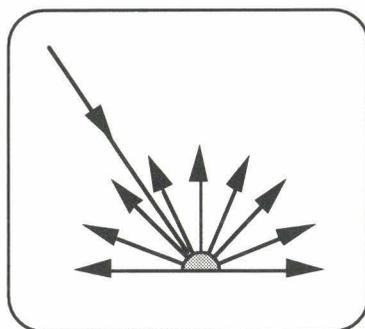


Figure 5: réflexion diffuse

Le signal n'est pas linéaire en fonction de la concentration, et la méthode nécessite une correction, donnée par Kubelka-Munk.

La réflexion diffuse peut être utilisée pour l'étude des surfaces, en déposant de la poudre de KBr. La qualité des spectres dépend de la quantité et de la taille des grains de la poudre de KBr.

microscopie infrarouge

Il est également possible de travailler en mode réflexion en microscopie (le mode transmission existe aussi). Le microscope permet l'analyse d'échantillons de faible taille. L'angle d'ouverture du faisceau incident est 37° et l'angle d'incidence sur l'échantillon nul.

Cet accessoire permet de visualiser l'échantillon, et ensuite de choisir la zone à analyser à l'aide d'une fenêtre. L'ouverture de cette fenêtre doit être suffisamment importante pour éviter les phénomènes d'interférences, ce qui limite la résolution spatiale du microscope à $10\ \mu\text{m}$ environ.

◇ Produits de base.

Les spectres sont présentés sur les figures 6 et 7.

Les techniques utilisées pour l'acquisition des spectres diffèrent suivant la nature des échantillons. Le PVAc est en solution dans le styrène; il est donc déposé sur un miroir et le spectre est enregistré en mode réflexion-absorption après évaporation du styrène. Le PMMA(OH) est disponible en poudre; la réflexion diffuse est utilisée après dilution dans le KBr. Enfin, pour les résines, les échantillons sont broyés, et les spectres sont acquis en réflexion diffuse (dilution dans du KBr).

Les tableaux 1, 2 et 3 donnent les bandes caractéristiques des produits.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
2926	v(CH)
1747	v(C=O)
1436	δ _a (CH ₃)
1374	δ _s (CH ₃)
1246	(C-O)
1023	v(C-C)

Tableau 1: PVAc

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3532	liaison H
2995	v _a (C-H)
2950	v _s (C-H)
1730	v(C=O)
1450	δ(CH ₂); δ _a (CH ₃ -O)
1387	δ(CH ₃)
1242	v(C-O)
1148	v(C-OH)

Tableau 2: PMMA(OH)

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1736	v(C=O)

1602	noyau aromatique
1584	noyau aromatique
1495	noyau aromatique
1454	noyau aromatique; γ -(-CH ₃)

Tableau 3: polyester (maléate de propylène glycol)

- (1) J.L.Koenig "Spectroscopy of polymers" ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington (1992)
- (2) H.W.Siesler, K.Holland-Moritz "Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers", Practical Spectroscopy series, **4**, Marcel Dekker Inc. New York and Basel (1980)
- (3) N.J.Harrick "Internal reflection spectroscopy" Harrick Scientific Corporation, Ossining New York (1979)
- (4) F.M.Mirabelle, N.J.Harrick "Internal reflection spectroscopy: Review and supplement" Harrick Scientific Corporation, Ossining New York (1985)
- (5) J.R.Ferraro, L.J.Basile "Fourier Transform Infrared Spectroscopy: 1. Applications to Chemical Systems" Academic Press, New York San Francisco London (1978)
- (6) E.D.v.Meerwall, C.W.Franck, S.N.Semerak, J.L.Koenig "Spectroscopy: NMR, Fluorescence, FT-IR" Advances in Polymer Science **54**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo (1984)
- (7) M.W.Urban "Surface and interface vibrational spectroscopy: relevance to adhesion", *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7**, 1-47 (1993)



L'objectif de ce travail a consisté à évaluer l'influence des caractéristiques de l'interface sur la réponse mécanique de composites à renfort fibre de verre et à matrice polyester insaturé.

L'ajout de certains thermoplastiques, dits additifs Low Profile (LPA) dans le mélange prépolymère (UP) - styrène (ST) permet d'éliminer le retrait volumique qui accompagne la formation du réseau polyester. Les additifs LPA incorporés dans la matrice sont soit le polyacétate de vinyle (PVAc), soit un terpolymère méthacrylate de méthyle / acide méthacrylique / méthacrylate hydroxylé (PMMA(OH)). Les ensimages sont compatibles avec chaque formulation, et se différencient vis à vis de leur solubilité, qui traduit en fait le degré d'accrochage de l'agent filmogène sur la fibre.

La confrontation de données micro et macromécaniques, et physico-chimiques permet d'établir un schéma de constitution de l'interface dans les différents systèmes. Les influences respectives du degré de solubilité et de la nature de l'additif sur la microstructure de l'interphase sont découplées.

Dans les systèmes insolubles, l'ensimage formant un réseau réticulé à la surface du verre, son influence sur la thermodynamique locale est réduite. La liaison à l'interface est assurée par la formation d'un réseau interpénétré réticulé, ce qui confère un caractère fragile à l'interface dans ces composites.

Dans le cas soluble, la nature de l'additif Low Profile est déterminante dans la constitution de l'interphase. Pour le système à base PVAc, la solubilisation partielle de l'ensimage modifie localement le diagramme de phase ternaire UP-ST-LPA, et conduit à la ségrégation du thermoplastique à l'interface. L'interphase a alors un caractère plutôt ductile. Pour le système à base PMMA(OH), le développement de liaisons hydrogène au sein de l'additif limite la solubilisation de l'ensimage, et donc son influence sur la gélification de la résine. Les ponts hydrogène jouant le rôle de noeuds de réticulation, le schéma de constitution de l'interface est similaire à celui des systèmes insolubles.