

50376  
2001  
319

N° d'Ordre : N° 3044

Année 2001

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I

## THESE

*pour obtenir le grade de*

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I  
Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

*présentée et soutenue publiquement*

par

**Christine CAMPAGNE**

Le 13 décembre 2001

---

# **Etude de l'adhésion de latex sur des fibres dans les nontissés liés par voie chimique**

---

JURY :

Mme L. TIGHZERT

M. Y. HOLL

M. M. NARDIN

M. C. CAZE

M. E. DEVAUX

M. C. CHEVALIER

M. M. PIERRE

Président

Rapporteur

Rapporteur

Directeur de thèse

Codirecteur

Examineur

Examineur

SCD LILLE 1



D 030 196851 4

## Remerciements

Je tiens à remercier particulièrement Claude CAZE pour m'avoir accueillie au laboratoire GEMTEX et pour la confiance qu'il m'a accordée. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour avoir superviser cette thèse et pour l'intérêt qu'il y a porté. Ses conseils ont été très enrichissants et je le remercie pour avoir été disponible et à l'écoute.

Je témoigne également ma reconnaissance à Eric DEVAUX pour sa confiance et pour son regard critique sur l'évolution de cette étude et sur l'écriture de ce rapport.

Je tiens également à remercier Michel PIERRE qui m'a suivi tout au long de cette étude et qui m'a toujours donné les moyens de mener à bien ce travail. Merci pour sa confiance. Je remercie également la Société SPONTEX pour le soutien financier de cette étude.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Messieurs Yves HOLL, Professeur à l'Université Louis Pasteur (Strasbourg) et Michel NARDIN, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (Mulhouse), qui me font l'honneur de juger ce travail et d'avoir accepté d'en être rapporteurs.

Je remercie Mme Tighzert, Professeur au laboratoire « Chimie macromoléculaire » de l'Université de Lille I et M. Chevalier, Directeur de recherche chez SPONTEX , pour avoir accepté de faire partie du jury.

A Anne PERWUELZ, pour avoir toujours été disponible mais aussi pour ses conseils et son soutien.

A Ahmida El-Achari, pour son aide dans le domaine de la microscopie à force atomique.



J'exprime tout mes remerciements aux membres techniciens, agents et en particulier à Sabine et François pour leur disponibilité et leur aide.

Je ne saurais oublier tous les membres du laboratoire qui m'ont apporté un jour ou l'autre leur compétence, leur soutien, leur aide. Merci à tous pour avoir toujours répondu à ma demande.

Enfin un grand merci à mes proches, parents et amis pour leur patience et leur soutien moral.

Sommaire

## GLOSSAIRE

7

**INTRODUCTION GENERALE.....11****PARTIE I : GENERALITES****INTRODUCTION..... 15****I-1 LES LATEX : SOLUTION AQUEUSE COLLOIDALE..... 16**

I-1.1 DÉFINITION D'UN LATEX..... 16

I-1.2 FORMATION D'UN FILM..... 17

I-1.3 LA DOUBLE COUCHE ÉLECTROKINÉTIQUE ..... 21

I-1.4 POTENTIEL ZÉTA..... 22

I-1.5 APPROCHE ÉLECTROKINÉTIQUE DU DÉPÔT DE LATEX SUR UNE FIBRE..... 23

**I-2 ASPECTS THEORIQUES DE L'ADHESION ..... 26**

I-2.1 ADHÉSION MÉCANIQUE..... 27

I-2.2 ADHÉSION CHIMIQUE..... 28

I-2.3 ADHÉSION ÉLECTRONIQUE..... 29

I-2.4 ADHÉSION PAR DIFFUSION..... 29

I-2.5 MODÈLE DE WBL ( WEAK BOUNDARY LAYERS) OU THÉORIE DES COUCHES INTERFACIALES DE FAIBLE COHÉSION..... 31

I-2.6 THÉORIE DE L'ADSORPTION THERMODYNAMIQUE (OU THÉORIE DE MOUILLAGE)..... 32

I-2.7 LES INTERACTIONS ACIDO - BASIQUES. .... 33

**I-3 CARACTERISATION EXPERIMENTALE DE L'ADHESION FIBRE/MATRICE PAR DES TESTS MICROMECHANIQUES..... 34**

I-3.1 LE TEST DE DÉCHAUSSEMENT OU « PULL-OUT »..... 35

*I-3.1.1 Dispositif..... 35**I-3.1.2 Modèles basés sur un critère de contrainte. .... 37**I-3.1.3 Modèles basés sur un critère énergétique..... 42*

I-3.2 LE TEST DE FRAGMENTATION ..... 45

**CONCLUSION..... 48****PARTIE II : PRODUITS – PROCESS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES****INTRODUCTION.....49****II-1 LES PRODUITS.....50**

II-1.1 LES FIBRES.....50

*II-1.1.1 Les fibres de polyéthylène téréphtalate ..... 50**II-1.1.2 Les fibres de polyamide 6,6 ..... 53*

II-1.2 LES LATEX UTILISÉS .....54

II.1.2.1 Latex acrylique (A).....	54
II.1.2.2 Le latex NBR (P) .....	57
II.1.3 ENSIMAGE DES FIBRES .....	58
<b>II-2 CARACTERISATIONS DES MATERIAUX.....</b>	<b>59</b>
II-2.1 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES MATÉRIAUX .....	60
II-2.1.1 Traction sur monofilaments.....	60
II-2.1.2 Traction des éprouvettes de films de latex.....	61
II-2.2 ANALYSE CHIMIQUE DES FILMS DE LATEX .....	64
II-2.3 ANALYSE DSC DES MATÉRIAUX .....	66
II-2.3.1 Analyse DSC des monofilaments de PET .....	66
II-2.3.2 Analyse DSC des films de latex.....	67
<b>II-3 LES PROCESS DE MODIFICATION DES FIBRES DE POLYESTER.....</b>	<b>68</b>
II.3.1 DÉSENSIMAGE DES FIBRES DE POLYESTER.....	68
II.3.1.1 Désensimage à base d'éther de pétrole .....	69
II.3.1.2 Désensimage à base de savon.....	69
II.3.2 TRAITEMENT SUPERFICIEL DES FIBRES DE POLYÉTHYLÈNE TÉRÉPHTALATE.....	70
II.3.2.1 Traitement thermique des fibres.....	70
II.3.2.2 Présentation des différents ensimages.....	70
II.3.2.3 Traitement par voie humide de la surface de la fibre de PET.....	73
II.3.2.4 Modification de la surface de la fibre de PET.....	75
<b>II-4 TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION DE LA SURFACE DES FIBRES ET DES FILMS DE LATEX.....</b>	<b>76</b>
II.4.1 MESURE DES ANGLES DE CONTACT .....	76
II.4.1.1 Technique de la goutte posée.....	76
II.4.1.2 Tensiométrie.....	78
II.4.2 ETUDE DE LA TOPOGRAPHIE PAR MICROSCOPIE DE PROXIMITÉ .....	81
II.4.2.1 Principe du microscope à force atomique et à force latérale.....	82
II.4.2.2 Appareillage.....	83
II.4.3 MESURE DE POTENTIEL ZÉTA.....	84
II.4.3.1 Mesure du potentiel zéta des solutions aqueuses colloïdales.....	85
II.4.3.2 Mesure du potentiel zéta des fibres .....	87

<b>PARTIE III : PRODUITS – PROCESS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>
---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>93</b>
<b>III-1 TEST DE DECHAUSSEMENT .....</b>	<b>94</b>
III-1.1 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES .....	94
III-1.1.1 Préparation des échantillons.....	95
III-1.1.2 Test de déchaussement .....	96
III-1.1.3 Mesure de la longueur d'enchâssement ( $L_e$ ).....	96

III-1.2 RÉSULTATS.....	97
III-1.2.1 Force de déchaussement en fonction de la longueur d'enchâssement .....	98
III-1.2.2 Expression des résultats à l'aide de modèles .....	102
<b>III-2 TEST DE FRAGMENTATION.....</b>	<b>109</b>
III-2.1 MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES MONOFILAMENTAIRES.....	109
III-2.2 RÉSULTATS.....	110
<b>III-3 NOUVELLE APPROCHE MICROMECHANIQUE PAR DMA .....</b>	<b>114</b>
III-3.1 PRÉSENTATION DU DMTA .....	114
III-3.2 PRÉSENTATION DU TEST MICROMÉCANIQUE .....	116
III-3.4 RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	117
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>121</b>

<b>PARTIE IV : CARACTERISATIONS THERMODYNAMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX</b>
---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>123</b>
<b>IV.1 CARACTÉRISATIONS THERMODYNAMIQUES .....</b>	<b>124</b>
IV-1.1 RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE .....	124
IV-1.1.1 Angle de contact .....	124
IV-1.1.2 Energie de surface .....	125
IV-1.1.3 Les méthodes de calcul de l'énergie de surface.....	127
IV-1.1.4 L'approche acido-basique.....	131
IV-1.2 ENERGIE DES FILMS DE LATEX.....	133
IV-1.2.1 Introduction.....	133
IV-1.2.2 Analyse des surfaces des films par mouillabilité.....	134
IV-1.2.3 Energies de surface des films.....	138
IV-1.3 MOUILLAGE DES FIBRES.....	143
IV-1.3.1 Validation de la procédure de nettoyage.....	144
IV-1.3.2 Influence du traitement de la fibre de polyéthylène téréphtalate.....	149
<b>IV-2 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.....</b>	<b>152</b>
IV-2.1 ANALYSES AFM – LFM .....	152
IV-2.1.1 Microscopie à force atomique .....	152
IV-2.1.2 Mesure de rugosité.....	156
IV-2.1.3 Microscopie à force latérale.....	158
IV-2.2 APPROCHE ÉLECTROCNÉTIQUES .....	164
IV-2.2.1 Rappel bibliographique.....	164
IV-2.2.2 Mesure du potentiel zéta.....	167
<b>IV-3 MORPHOLOGIE DES COMPOSITES FIBRE/MATRICE.....</b>	<b>172</b>
IV-3.1 RAPPEL SUR LES MÉLANGES DE POLYMÈRES.....	172

IV-3.2 ETUDE DES MÉLANGES DE LATEX PAR DSC.....	173
IV-3.3 ETUDE DES MÉLANGES DE LATEX CHARGÉS EN FIBRES.....	175
IV-3.3.1 Analyse par DSC.....	175
IV-3.3.2 Détermination des coefficients d'étalement.....	176
IV-3.3.3 Corrélation des résultats avec les forces de déchaussement .....	177
IV-3.4 ENERGIE RÉVERSIBLE D'ADHÉSION.....	179
IV-3.5 CONCLUSIONS .....	180
CONCLUSION.....	183
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>185</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>189</b>

GLOSSAIRE

Dans la liste suivante, nous récapitulons l'ensemble des symboles utilisés pour désigner sous leur forme abrégée le nom des réactifs, des appareils de mesure et des caractéristiques se rapportant aux propriétés des produits utilisés.

*Fibres utilisées et Latex*

Latex A	: latex acrylique
Latex P	: latex constitué d'un copolymère de butadiène et d'acrylonitrile
PA 6,6	: polyamide 6,6
PET C	: polyéthylène téréphtalate ensimé avec l'ensimage C
PET <sub>des</sub>	: polyéthylène téréphtalate industriel désensimé
PET <sub>ens</sub>	: polyéthylène téréphtalate industriel provenant de la société Wellman
PET G	: polyéthylène téréphtalate traité avec une solution aqueuse contenant des sites réactifs X bloqués.
PET MF	: polyéthylène téréphtalate traité avec un condensat de mélamine formaldéhyde
PET N	: polyéthylène téréphtalate ensimé avec l'ensimage N
PET sel	: polyéthylène téréphtalate traité avec une solution aqueuse contenant du chlorure de calcium (10g/l)
PET UV	: polyéthylène téréphtalate traité aux UV pendant 90 secondes avec une puissance de 80 W/cm.

*Techniques d'analyse*

AFM	: microscopie à force atomique
LFM	: microcalorimétrie différentielle à balayage
DSC	: polyéthylène téréphtalate industriel désensimé
DMA	: analyse mécanique dynamique
MEB	: microscopie électronique à balayage

*Symboles*

$\alpha_j$	: polarisabilité
$\chi$	: paramètre Debye - Hückel
D	: distance progressive de la fissure
$\varepsilon$	: constante diélectrique du milieu
E	: énergie d'activation de diffusion
$E_f$	: module de Young de la fibre
$E_m$	: module de Young de la matrice
$F_d$	: force de déchaussement
$F_q$	: fréquence de la contrainte mécanique sinusoïdale appliquée
$\gamma^+$	: représente le paramètre acide (de Lewis) de l'énergie libre de surface
$\gamma^-$	: représente le paramètre basique (de Lewis) de l'énergie libre de surface
$\gamma_{LV}$	: énergie libre de surface du liquide
$\gamma_S^D$	: composante dispersive de l'énergie de surface
$\gamma_S^P$	: composante polaire de l'énergie de surface
$\gamma_{SL}$	: énergie libre interfaciale solide-liquide
$\gamma_{SV}$	: énergie libre de surface du solide en présence de vapeur de liquide
h	: constante de Planck
$\eta$	: viscosité
k	: constante de Boltzmann
$\lambda$	: coefficient d'étalement
$\bar{l}$	: longueur moyenne des fragments
$l_c$	: longueur critique
$L_e$	: longueur d'enchâssement
N	: nombre de fragments de fibres
$\nu_j$	: fréquence de dispersion
$\nu_m$	: coefficient de la matrice
$\theta$	: angle de contact
R	: constante des gaz parfaits
$r_f$	: rayon de la fibre
$\sigma_d$	: contrainte de déchaussement

$\sigma_{lc}$  : contrainte de tension appliquée sur une fibre de longueur critique  $l_c$

$T$  : température

$T_g$  : température de transition vitreuse

$\tau_{moy}$  : contrainte de cisaillement moyen

$\tau_{max}$  : contrainte de cisaillement interfaciale maximale

$\xi$  : potentiel zéta

$W_a$  : énergie réversible d'adhésion

## INTRODUCTION GENERALE

De nombreux travaux ont été consacrés ces dernières années à l'étude de l'interface fibre/matrice dans les matériaux composites dans le but d'améliorer le comportement mécanique de ces composites.

L'industrie des nontissés est apparue dans les années 50 et a connu depuis un véritable essor. Les nontissés apparaissent plus que jamais comme un matériau de substitution novateur dans des secteurs aussi variés que le transport, le génie civil, l'automobile, le médical, l'hygiène, sans oublier les usages industriels comme la filtration, les vêtements de protection...

Un nontissé est un ensemble de fibres consolidées par des procédés mécaniques, chimiques ou thermiques (chaleur et pression). Lors de la consolidation par voie chimique, les liaisons entre les fibres sont assurées par un liant chimique appelé latex. Les nontissés liés par voie chimique constituent des matériaux composites. La cohésion du système fibre/matrice nécessite une bonne adhésion entre ces deux éléments. Les produits les plus utilisés comme agents de liage sont les latex en milieu aqueux. Les formulations des liants peuvent contribuer aux propriétés des nontissés (souplesse, dureté, durabilité au lavage...). Ces propriétés sont fonction des propriétés intrinsèques du liant ou de la fibre, mais la plupart d'entre elles dépendent des interactions entre le liant et la fibre.

L'étude a été réalisée en collaboration avec la Société SPONTEX qui réalise des nontissés récurants abrasifs à base de fibres de polyamide 6,6. Le coût du support en polyamide 6,6 est relativement important, ce qui a conduit à envisager l'utilisation de fibres moins onéreuses de type polyester. Des essais préliminaires ont montré que la durée de vie du nontissé était fortement diminuée suite à la disparition progressive du latex de la surface des fibres de PET. L'objectif est donc d'améliorer l'interaction entre la fibre de polyester et la matrice élastomère par divers traitements (ensimage, sel, UV....) de la surface de la fibre.

Ce travail se décompose en quatre parties. Dans une première partie, nous définissons les latex et présentons les différentes étapes pour la formation d'un film de latex. Divers modèles d'adhésion sont ensuite présentés. D'un point de vue théorique, il est clair qu'il n'existe pas de modèle universel d'adhésion ; diverses approches sont développées pour la modéliser. En effet l'adhésion est une science pluridisciplinaire où interviennent, aussi bien la physico-chimie des surfaces et interfaces que la chimie et la physique des matériaux. Nous évoquerons

l'ensemble des phénomènes susceptibles d'influencer l'adhésion fibre/matrice. La caractérisation de l'adhésion peut être réalisée grâce à des tests micromécaniques qui sont présentés.

Dans une deuxième partie, nous définissons les produits étudiés à savoir :

- les fibres de polyamide 6,6,
- les fibres de polyéthylène téréphtalate avec leurs différents ensimages et traitements de surface,
- les matrices élastomères : latex butadiène d'acrylonitrile (NBR) et latex acrylique.

L'acrylonitrile est connu pour son faible prix et sa tenue en milieu humide. Ainsi nous avons utilisé ce liant pour l'application envisagée. Mais la souplesse de ce latex a conduit à l'addition d'un latex dur, en l'occurrence un acrylique qui a permis à moindre frais dans un rapport 75 % NBR /25 % acrylique d'obtenir empiriquement les cohésions souhaitées.

Les caractéristiques mécaniques et chimiques de chacun des matériaux sont présentées. Nous énumérons également les techniques expérimentales utilisées.

En troisième partie nous caractérisons mécaniquement l'interface fibre/matrice par l'utilisation du test de déchaussement et de fragmentation. Nous regardons l'influence de la nature de l'ensimage et du traitement de la fibre de polyéthylène téréphtalate sur l'adhésion avec une matrice de latex. Nous avons également développé un test micromécanique permettant de rigidifier artificiellement la matrice élastomère et de s'affranchir de la déformation de la matrice par une sollicitation de cette dernière grâce au DMA (Dynamic Mechanical Analyser).

La dernière partie porte sur les caractérisations thermodynamiques et physico-chimiques des fibres, des latex et de la matrice chargée en fibres. Une étude de mouillage a été réalisée sur les films de latex réticulés avant et après un nettoyage à l'eau pour constater une éventuelle migration des tensio-actifs. L'évolution des angles de contact avec deux liquides polaires est étudiée en fonction de la nature de l'ensimage déposé à la surface des fibres. Une étude topographique par microscopie à force atomique permet d'observer l'influence de la nature de l'ensimage sur l'état de surface et de la rugosité des fibres.

Des mesures de potentiel zéta sont réalisées sur les solutions colloïdales de latex et sur les fibres de polyéthylène téréphtalate désensimées et traitées avec un sel divalent. Nous corrélons ces résultats avec ceux obtenus au test de déchaussement.

Enfin une approche de la morphologie d'un mélange de latex chargé en fibres est proposée par des mesures de DSC sur ces composites et par la détermination des coefficients d'étalement des latex sur les fibres.

L'ensemble de cette étude nous permettra de définir les conditions optimales d'ensimage ou de traitement de la surface des fibres de polyéthylène téréphtalate pour obtenir une bonne interaction avec la matrice de latex dans les applications envisagées.

*PARTIE I*

GENERALITES

## INTRODUCTION

Un nontissé, constitué de nappes de fibres liées par voie chimique à l'aide d'un latex, peut être considéré comme un matériau composite. Le but est d'obtenir un matériau présentant une bonne tenue aux contraintes mécaniques, aux agressions chimiques... Cet objectif nécessite une bonne interaction entre les fibres et la matrice élastomère.

D'abord, nous nous attacherons à définir les latex, à présenter les différentes étapes lors de la formation d'un film et à définir ce qui constitue l'une des bases essentielles des phénomènes électriques aux interfaces : la double couche électrique.

Nous présenterons ensuite les mécanismes et les modèles d'adhésion qui peuvent s'établir entre deux surfaces mises en contact. Il existe plusieurs approches des mécanismes d'adhésion : théorie mécanique, théorie du mouillage, théorie de l'adhésion chimique, théorie de la diffusion... Chaque modèle rend compte d'une partie seulement des phénomènes. Nous ne pouvons pas, en effet, considérer qu'une de ces approches explique totalement le phénomène de l'adhésion.

La dernière partie présente différents tests micromécaniques permettant de caractériser l'adhésion entre deux matériaux. L'adhésion entre le latex et un non tissé ne peut être déterminée directement sur ce type de matériau : il est nécessaire de considérer le comportement mécanique, spécifiquement à l'interface fibre/matrice, et non plus de manière globale. On caractérise donc l'interface fibre/matrice sur des modèles composites : ils sont constitués d'un monofilament enchâssé dans une petite quantité de matrice. Ces tests sont réalisés sur des modèles composites.

## I-1 LES LATEX : SOLUTION AQUEUSE COLLOIDALE

### *I-1.1 Définition d'un latex*

Selon la définition de l'Académie datant de 1867, le vocable latex est « un nom latin désignant toute espèce de liquide », ce qui laisse une grande latitude d'interprétation. Les botanistes ont heureusement affiné le sens du terme devenu « suc visqueux et généralement d'aspect laiteux qui circule dans le corps de certains végétaux, à l'intérieur de vaisseaux laticifères ».

Après la « Grande guerre », au cours de laquelle les premiers caoutchoucs de synthèse ont fait une timide apparition, le caoutchouc naturel reprend ses droits. De nos jours un latex peut être défini comme une « dispersion colloïdale d'un polymère dans un milieu aqueux ». La dispersion est relativement concentrée : 40 à 70 % de matière sèche. Le milieu de dispersion est souvent une solution aqueuse contenant des substances telles que des électrolytes, des particules de polymères et des amorceurs. Depuis quelques années, un nouveau terme, polymère colloïdal, est utilisé : il s'agit d'un système colloïdal stable dans lequel la phase organique est de nature polymère.

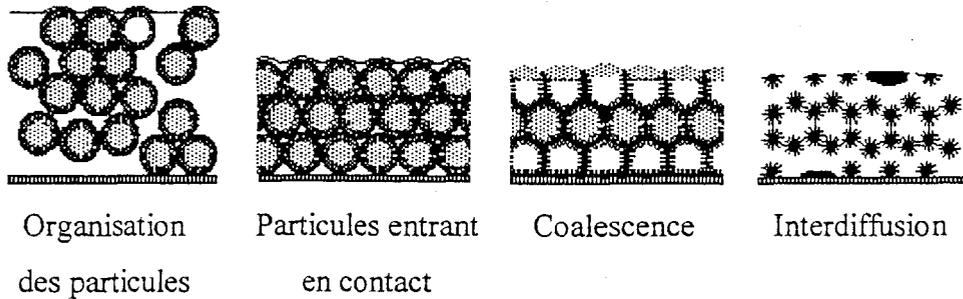
La plupart des latex synthétiques sont produits à partir de monomères par polymérisation en émulsion. Celle-ci, de type radicalaire, se déroule dans l'eau sous faible agitation mécanique, à partir de monomères faiblement hydrosolubles. Cette polymérisation ou émulsion s'effectue en présence d'un émulsifiant et d'un amorceur soluble en milieu aqueux. Dans le cadre de la réalisation de copolymères, les monomères peuvent être introduits soit tous en même temps, soit à différents instants, dans ce dernier cas la nature des enchaînements est théoriquement mieux contrôlée.

La stabilité colloïdale est déterminée par la balance entre les forces attractives et répulsives affectant deux particules lorsqu'elles s'approchent l'une de l'autre. L'origine des forces attractives est souvent présumée comme des interactions de London (de type Van der Waals) qui surviennent entre toute paire d'atomes contenus dans les deux particules. Ces forces tendent à favoriser la floculation et la coagulation des particules de latex. La stabilité temporaire, qui peut néanmoins être de longue durée, est assurée par des forces de répulsion électrostatiques.

### I-1.2 Formation d'un film

Les films de polymère peuvent être obtenus en étalant le latex sur un substrat puis en faisant évaporer l'eau jusqu'à ce que les particules entrent en contact les unes avec les autres et fusionnent.

La formation d'un film de latex est un processus complexe et peut être considéré comme la succession de plusieurs étapes [1] (*Figure I. 1*).



*Figure I. 1 [2] : Les différentes étapes de la formation d'un film de latex*

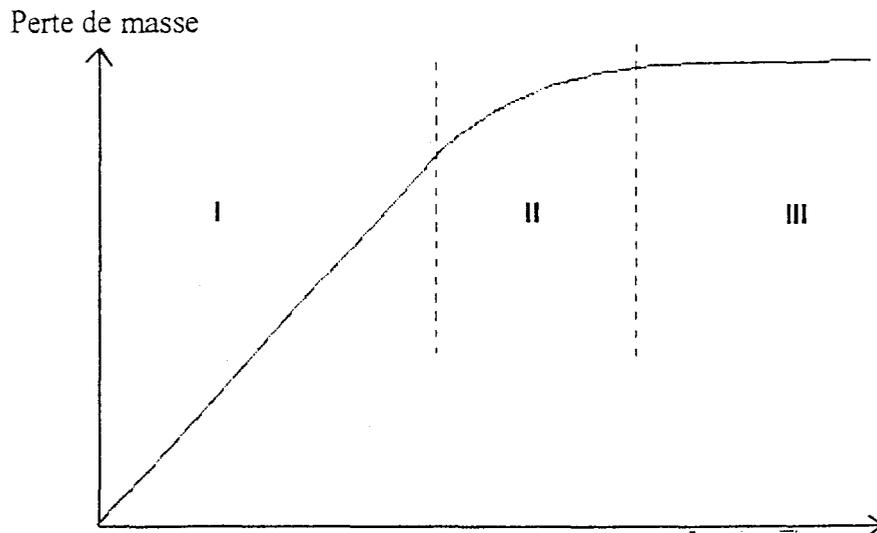
Les particules entrent en contact suite à l'évaporation de l'eau. Ces particules forment un empilement compact. Lors de la formation du film, les particules se déforment afin d'occuper le volume laissé libre par le départ des molécules d'eau.

Pour que l'étape de la coalescence ait lieu, les couches hydrophiles doivent se fragmenter afin de permettre un contact direct entre les chaînes macromoléculaires des particules.

Enfin, l'interdiffusion correspond à l'interpénétration de chaque particule.

D'un point de vue expérimental, ces différents stades ont été observés au cours du processus de filmication (*Figure I. 2*).

*Etape I* : L'évaporation de l'eau provoque la concentration du latex en surface. La vitesse d'évaporation d'eau de cette solution colloïdale est égale à celle de l'eau pure ou d'une solution de surfactant [4]. Cette étape est la plus longue des trois, et dure jusqu'à ce que le polymère ait atteint une fraction volumique de 60-70 % ou jusqu'à ce que la superficie de l'interface de latex-air commence à diminuer en raison, par exemple, de la formation de film.



*Figure I. 2 [3]: Evolution de la perte de masse d'eau au cours de la phase de séchage de la formation des films de latex.*

*Étape II* : Elle commence lorsque les particules entrent en contact de façon irréversible. La vitesse d'évaporation de l'eau se réduit pendant cette étape. La réduction de la cadence de l'évaporation peut mener à un film de meilleure qualité en permettant une meilleure organisation des particules.

*Étape III* : Cette étape commence par la formation initiale d'un film continu. Le taux d'évaporation tend vers une asymptote.

Les facteurs qui contribuent à la cohésion d'un film de latex sont les forces physiques attractives entre les chaînes de polymère et la réticulation [3].

Les forces physiques attractives sont les liaisons de type hydrogène, qui permettent de créer un lien entre les chaînes polymères. Ce type de liaison est en général de faible énergie. La réticulation conduit à la formation d'un réseau continu et tridimensionnel. La diminution de la mobilité des chaînes polymères empêche le glissement des chaînes et améliore la cohésion du film de latex.

### La coalescence

Depuis quelques années, un certain nombre de théories sur la formation des films de polymère

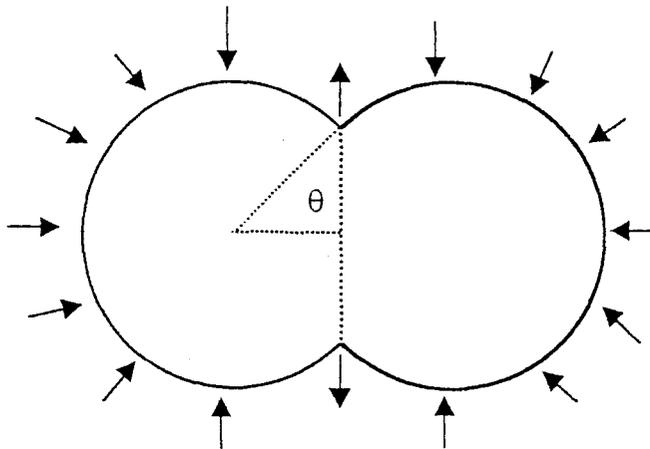
et la fusion des sphères de particules de latex ont été considérées. Celles-ci incluent :

- agglomération sèche [ Dillon [5] (1951) et Frenkal [6] (1943) ]
- agglomération humide [ Brown (1956) ] [7]
- compression [ Sheetz (1965) ] [8]
- cohésion interparticulaire [Kendal (1982)] [9]

L'agglomération sèche, premier modèle développé par Dillon [5], est pilotée par la tension superficielle de l'interface polymère-air. Le processus de coalescence est décrit comme la fusion de deux particules par écoulement visqueux (*Figure I. 3*). L'ampleur de la coalescence (déterminée à partir du demi-angle de contact  $\theta$ ) est alors liée à une équation développée par Frenkel [6] :

$$\theta^2 = \frac{3\gamma}{2\pi\eta r} \quad (\text{I.1})$$

( $\gamma$ ) étant la tension de surface du polymère, ( $\eta$ ) la viscosité du polymère, au temps ( $t$ ) et  $r$  le rayon d'une particule.



*Figure I. 3 : Coalescence de sphères par flux visqueux sous l'action des forces de tension de surface*

Brown [7] définit les différentes forces susceptibles d'intervenir dans la coalescence. Les interactions attractives de Van der Waals  $F_w$ , la force de gravité  $F_G$ , la force de tension

interfaciale  $F_S$  et une force capillaire  $F_C$  poussent à la coalescence. Les forces de répulsion électrostatiques  $F_{EL}$  et les forces de résistance élastiques  $F_R$  s'opposent à la coalescence. Pour qu'il y ait coalescence, il faut que l'inégalité suivante soit vérifiée pour toute la durée du phénomène :

$$F_W + F_G + F_S + F_C > F_{EL} + F_R \quad (\text{I.2})$$

Brown [7] a émis l'hypothèse que les forces attractives de gravité ( $F_G$ ), de Van der Waals ( $F_W$ ), de tension interfaciale polymère/eau ( $F_S$ ) et de répulsion électrostatique  $F_{EL}$  sont négligeables devant  $F_C$  et  $F_R$ , la coalescence se produira donc si :

$$F_C > F_R \quad (\text{I.3})$$

En considérant les particules comme des corps élastiques, la pression sur la surface de contact a été calculée en terme de module élastique de cisaillement  $G$  du polymère. Brown [7] a alors abouti à une nouvelle condition de coalescence :

$$G(t) < 35 \frac{\gamma_w}{r} \quad (\text{I.4})$$

$G(t)$  : module de cisaillement mesuré sur une expérience de fluage pendant un temps  $t$ .

$\gamma_w$  : énergie interfaciale polymère/eau

$r$  : rayon des particules

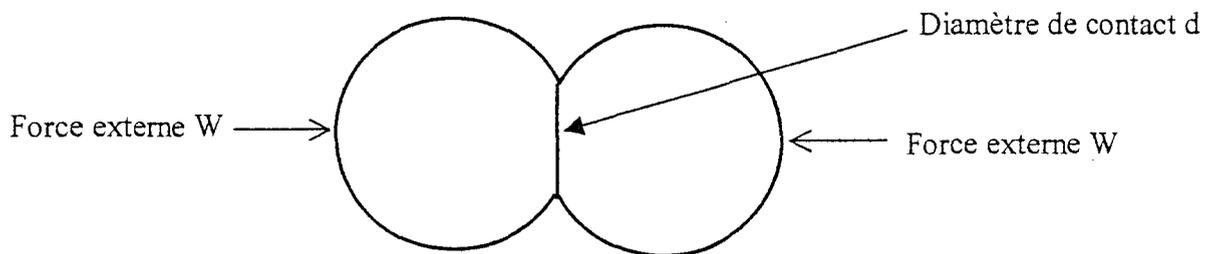
Sheetz [8] a mis en évidence que l'évaporation de l'eau se fait non seulement au niveau des capillaires interstitiels mais aussi à travers le polymère lui-même. Il a proposé le mécanisme suivant :

- Evaporation de l'eau jusqu'à l'obtention de l'empilement compact ; les particules flocculent.
- L'évaporation de l'eau continuant, les particules émergent à la surface du liquide et les forces capillaires interviennent en se décomposant en deux termes : l'un normal et l'autre parallèle à la surface. La force normale

exerce une compression de l'ensemble des particules, ce qui assure le compactage et la déformation des particules.

- L'ensemble des deux forces, normale et parallèle, aboutit à la fermeture des pores à la surface. L'évaporation de l'eau résiduelle se fait par diffusion au travers de la couche de particules coalescées. C'est donc la compression créée par la diffusion qui va jouer le rôle prédominant et assurer à elle seule la coalescence totale du film.

Une tentative plus récente [9] a permis de réunir toutes les observations qui précèdent en une seule théorie quantitative qui décrit la coalescence de latex : le modèle de Johnson, Kendall et Roberts (J.K.R.). Le diamètre de contact ( $d$ ) est évalué [10] par le modèle de J.K.R qui décrit l'état d'équilibre entre deux sphères élastiques qui se rencontrent sous l'action combinée de forces extérieures et de surface :



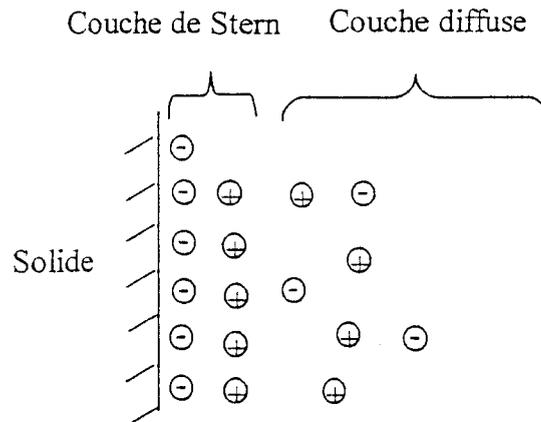
D'après l'approche de J.K.R., le diamètre de contact dépend de trois paramètres :

- les forces externes qui peuvent rapprocher ou séparer les sphères,
- l'attraction superficielle qui peut être positive ou négative,
- les forces élastiques qui s'opposent à la déformation des sphères.

### *I-1.3 La double couche électrocinétique*

A l'intersection d'un solide chargé et d'une solution d'électrolyte, la distribution de charges est différente de celle de la solution d'électrolyte. Cette charge électrique peut être soit caractérisée par dissociation de groupes, soit par adsorption d'ions.

Selon le modèle de Stern [12], les ions positifs de la solution sont attirés à la surface du solide chargé négativement pour former la couche de Stern (*Figure I. 4*).



*Figure I. 4 : Double couche électrique*

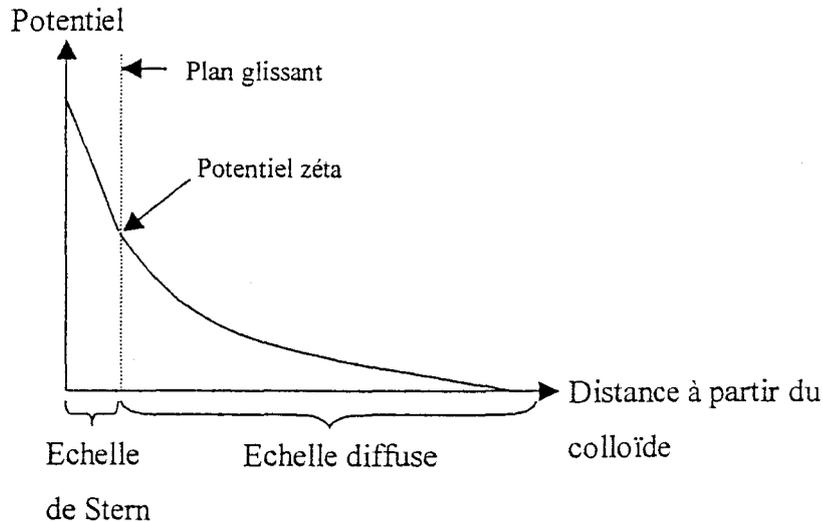
Les autres cations qui restent en solution sont eux aussi attirés par la surface négative, mais ils sont repoussés par la couche de Stern ainsi que par les autres cations qui tentent également d'approcher la surface du solide. Cet équilibre dynamique aboutit à la formation d'une couche diffuse de cations. La concentration de ces ions est plus élevée au voisinage de la surface et diminue avec la distance jusqu'à atteindre l'équilibre dans la solution. La couche de Stern et la couche diffuse constituent la double couche électrique. Son épaisseur dépend du type et de la concentration des ions présents en solution.

#### *I-1.4 Potentiel zéta*

La double échelle électrique crée un potentiel électrocinétique entre la surface du colloïde et chaque point dans la masse du liquide en suspension. L'importance du potentiel de surface est fonction de la charge de surface et de l'épaisseur de la double couche. Lorsqu'on s'éloigne de la particule chargée, le potentiel diminue linéairement dans l'échelle de Stern, puis de façon exponentielle dans l'échelle diffuse (*Figure I. 5*).

Une particule chargée se déplacera à vitesse constante dans un champ électrique. La mobilité de la particule est fonction de la constante diélectrique et de la viscosité du liquide en suspension ainsi que du potentiel électrique à la frontière entre les particules en mouvement et le liquide. Cette frontière est appelée le plan glissant : il est souvent défini comme le point où

l'échelle de Stern et l'échelle diffuse se rencontrent. L'échelle de Stern est considérée être attachée à la particule chargée, contrairement à l'échelle diffuse. Le potentiel électrique à cette jonction est fonction de la mobilité de la particule ; ce potentiel est appelé potentiel zéta (*Figure I. 5*).



*Figure I. 5 : Potentiel électrocinétique en fonction de la distance à la surface.*

Le potentiel zéta ( $\xi$ ) est une mesure physico-chimique relative à la densité de charge à la surface d'une particule. Sa mesure permet d'étudier la stabilité ou le degré de floculation de toute émulsion ou suspension colloïdale. Le potentiel zéta est tout aussi important que l'étude de la répartition granulométrique et permet, outre l'étude de la stabilité, de comprendre les mécanismes d'interactions avec l'électrolyte environnant.

### *1-1.5 Approche électrocinétique du dépôt de latex sur une fibre*

Dans un milieu aqueux, les fibres synthétiques se chargent généralement négativement, ce qui conduit à la formation d'une double couche électrique à l'interface fibre/liquide. Les solutions colloïdales de latex contiennent des particules chargées. Si le potentiel zéta de ce latex est négatif, l'interaction entre le latex et la fibre synthétique est empêchée par des forces répulsives électrostatiques. V. V. Dimitriev [13] a montré que lorsque ces fibres sont traitées avec des sels inorganiques, les ions positifs présents à la surface de la fibre vont réduire sa charge négative et donc l'épaisseur de la double couche électrique. Le potentiel zéta négatif de ces fibres va donc diminuer, entraînant par là même une diminution de l'énergie de la

barrière de potentiel entre la fibre et les particules de latex. Ces dernières vont pouvoir être adsorbées à la surface de la fibre par des interactions de Van der Waals. B. W. Greene [14] a montré qu'il existait de grandes interactions entre les latex cationiques et une fibre de cellulose contrairement aux latex anioniques. Dans ce dernier cas, une amélioration est observée avec les latex anioniques lorsque les fibres sont prétraitées avec un polymère cationique ou des tensio-actifs.

Le dépôt de latex sur une fibre peut être considéré comme une application de la théorie de l'hétérocoagulation développée par Derjaguin [15] et Hogg, Healy et Fuerstenau [16]. L'interaction entre la fibre et les particules de latex est influencée à la fois par l'énergie d'interaction de la double couche électrique ( $V_E$ ) et par celle des forces de Van der Waals ( $V_A$ ). L'énergie d'interaction de la double couche électrique est calculée par l'équation :

$$V_E = \frac{r \cdot \varepsilon}{4 \cdot k \cdot T} \left[ (\xi_f + \xi_l) \ln \frac{\exp(2 \cdot \chi \cdot H) - 1}{\exp(2 \cdot \chi \cdot H)} + 2 \cdot \xi_f \cdot \xi_l \ln \frac{\exp(\chi H) + 1}{\exp(\chi H) - 1} \right] \quad (I.5)$$

$r$  : rayon des particules de latex,

$\varepsilon$  : constante diélectrique du milieu,

$k$  : constante de Boltzmann,

$T$  : température,

$\xi_f$  : potentiel zéta de la fibre,

$\xi_l$  : potentiel zéta du latex,

$\chi$  : paramètre Debye – Hückel,

$H$  : distance entre la surface de la fibre et la particule de latex.

L'énergie d'interaction des forces de Van der Waals est calculée par l'équation :

$$V_A = -\frac{A_{12/3}}{6kT} \left[ \frac{2r(H+r)}{H(H+2r)} - \ln \frac{H+2r}{H} \right] \quad (I.6)$$

$k$  : constante de Boltzmann,

$T$  : température,

$r$  : rayon des particules de latex,

$H$  : distance entre la surface de la fibre et la particule de latex,

$A_{12/3}$  : constante de Hamaker entre la fibre et la particule de latex.

Cette constante de Hamaker  $A_{12/3}$  est définie par :

$$A_{12/3} = \sqrt{A_{11/3} \cdot A_{22/3}} \quad (\text{I.7})$$

$A_{11/3}$  : constante de Hamaker des particules de latex,

$A_{22/3}$  : constante de Hamaker de la fibre dans l'eau.

Ces constantes sont directement reliées à la nature du matériau par l'expression :

$$A_{jj} = \frac{3}{4} \pi^2 \cdot h \cdot \nu_j \cdot \alpha_j \cdot q_j \quad (\text{I.8})$$

$\nu_j$  : fréquence de dispersion,

$\alpha_j$  : polarisabilité,

$q_j$  : nombre d'atomes par unité de volume du matériau,

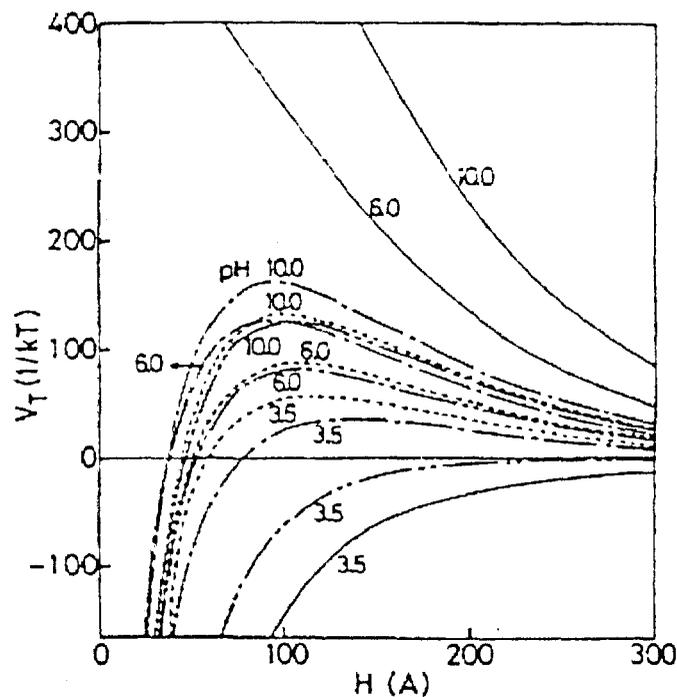
$h$  : constante de Planck.

L'énergie totale d'interaction entre la fibre et les particules de latex est définie par l'équation suivante :

$$V_T = V_A + V_E \quad (\text{I.9})$$

H. Tamai [17] a déterminé l'énergie d'interaction entre différentes fibres et un latex PMMA à différents pH. Les résultats sont présentés à la *Figure I. 6*.

L'énergie totale d'interaction  $V_T$  entre le nylon et les particules de latex présente une énergie attractive dans la région acide et une énergie répulsive dans la région basique ( $V_T > 0$ ).  $V_T$  entre les fibres de polyacrylonitrile, de polyéthylène téréphtalate et de coton et les particules



**Figure I. 6 :** Energie totale d'interaction entre les particules de latex et les fibres en fonction de la distance  $H$ , Force ionique :  $10^{-3}$ , — Nylon, - - - - PET, - · - · - Polyacrylonitrile, · · · · · Coton. [17]

de latex possède une valeur maximale ( $V_{Tmax}$ ) à une certaine distance  $H$  et pour des pH supérieurs à 3,5. Concrètement, ceci signifie que les particules doivent dépasser une barrière de potentiel avant que la coagulation du latex sur la fibre ne se produise.

## I-2 ASPECTS THEORIQUES DE L'ADHESION

Il est difficile de connaître la nature des forces en présence à l'interface substrat/revêtement, ce qui explique aussi la diversité des théories existantes sur l'adhésion.

Diverses approches furent et sont toujours développées pour modéliser l'adhésion. La raison de cette dispersion est due à la science pluridisciplinaire de l'adhésion.

Les principales disciplines intervenant dans l'étude de l'adhésion sont entre autres :

- la physico-chimie des surfaces et des interfaces,
- la chimie et la physique des polymères,

- la rhéologie,
- la mécanique de rupture,...

Pour modéliser les mécanismes d'adhésion, différentes théories [20] ont été développées. Celles-ci sont basées sur des notions de :

- mécanique,
- chimie,
- électronique,
- diffusion,
- thermodynamique,
- couche de faible cohésion.

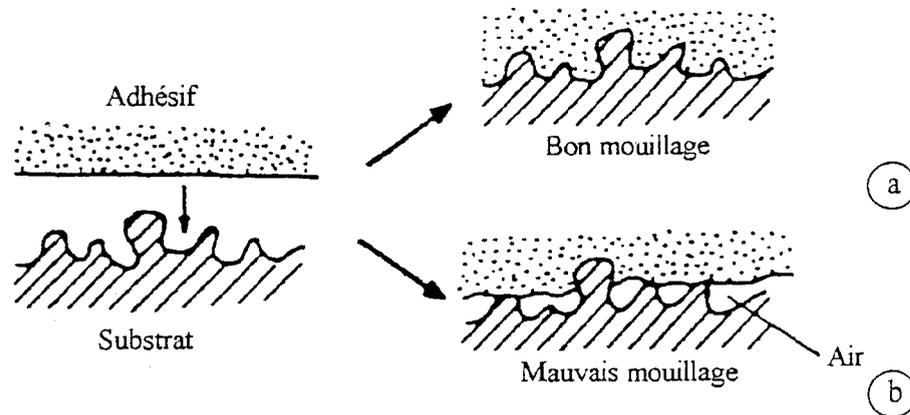
### *I-2.1 Adhésion mécanique*

C'est la plus ancienne des théories de l'adhésion. Ce modèle fut envisagé par Mc Bain [21] en 1926. L'adhésion résulte de l'ancrage mécanique d'un adhésif dans les pores et les aspérités du support. Une étude montre [18] que l'adhésion d'une couche de peinture, vernis, encre, adhésif s'explique par divers mécanismes. Il est nécessaire que la surface des matériaux organiques présente une bonne rugosité ou des groupements polaires afin de permettre un bon ancrage. Ainsi, certains polymères de faible énergie de surface devront subir un traitement de surface.

La rugosité et la porosité sont des facteurs favorables à l'adhésion. En effet, la rugosité augmente la surface spécifique du support. Toutefois, ce ne sont pas des critères universels d'adhésion :

\* une rugosité trop importante peut entraîner un mauvais mouillage ; ce phénomène induit des amorces de rupture (**Figure I. 7**).

\* Une surface parfaitement lisse (verre) peut présenter une bonne adhérence avec un adhésif.



*Figure I. 7 : Mise au contact de l'adhésif sur une surface de rugosité importante : a) bon mouillage – b) mauvais mouillage*

Il est évident que le paramètre rugosité n'est pas à négliger, mais la théorie purement mécanique ne peut pas expliquer tous les phénomènes d'adhésion.

Lorsque les interactions intramoléculaires entre substrat et adhésif sont faibles, l'ancrage mécanique est un moyen d'obtenir d'importantes résistances de joints.

### *1-2.2 Adhésion chimique*

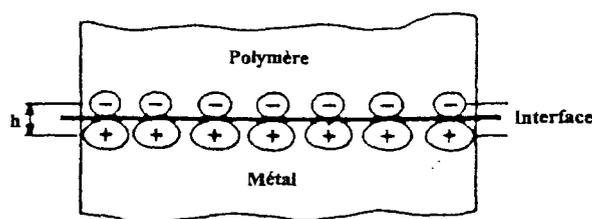
L'adhésion chimique résulte de la création de liaisons covalentes à l'interface. Ces liaisons correspondent à de hautes énergies d'interaction, de 60 à 700 kJ.mol<sup>-1</sup> en comparaison avec les liaisons physiques de faible énergie (de l'ordre de 40 kJ.mol<sup>-1</sup>). L'adhésion chimique entraîne une forte cohésion du système.

L'adhésion par création de liaison chimique intervient le plus souvent dans le cas d'interface polymère/métal [27].

Yamada et al. [22] ont étudié l'influence d'un traitement plasma à la surface de fibres de carbone sur l'adhésion avec une résine époxy. La formation de liaisons covalentes à l'interface des deux matériaux permet une augmentation de l'adhésion. Ce type d'adhésion a été également privilégié dans le cas d'interfaces fibres de verre et matrice organique où un corps tiers (agent de pontage) crée des liaisons covalentes avec d'une part la matrice et d'autre part les fibres [23].

### I-2.3 Adhésion électronique

Ce type d'adhésion est décrit par la théorie de Deryagin et Krotova [24], qui justifie la présence de charges à l'interface entre deux matériaux mis en contact (*Figure I. 8*) par un transfert électronique d'une surface à l'autre. Le système est souvent assimilé à un condensateur plan qui est constitué d'une double couche électrique (DEL) à l'interface de deux matériaux amenés en contact. Un transfert de charge à l'interface va augmenter la force adhésive. A. F. Adadurov [25] étudie l'influence des forces électrostatiques au niveau de l'adhésion métal-polymère. Des travaux antérieurs [26] ont montré que la composante électrostatique de l'adhérence dans des systèmes film métallique – polymère diélectrique peut augmenter sous l'effet d'une irradiation aux rayons X.



*Figure I. 8 : Schéma de la double couche électrique à l'interface polymère-métal*

H.-T. Chiu et J.-H. Wang [28] ont amélioré l'adhésion entre une fibre UHMWPE (Ultra – high molecular weight polyethylene) et une résine époxyde amine en traitant la fibre à l'aide de poly(pyrrole) (PPy) synthétisé par oxydation. La surface de la fibre traitée avec du PPy possède un potentiel de surface positif alors que celui de la matrice époxy est de charge négative : un transfert de charges se produit et l'adhésion est ainsi améliorée.

### I-2.4 Adhésion par diffusion

La théorie de l'adhésion par diffusion (ou autoadhésion) est développée par Voyutski et concerne principalement l'adhésion entre deux surfaces polymères. L'adhésion résulte de l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires au travers de l'interface des phases voisines. L'interdiffusion permet la formation d'une zone de transition ou d'interphase. Les principaux paramètres de ce modèle sont ceux qui régissent les lois de la diffusion : masse moléculaire, température, compatibilité entre polymères... L'autoadhérence va se produire au-dessus de la

température de transition vitreuse. L'interdiffusion est d'un grand intérêt pratique [29] car elle est reliée à des problèmes tels que la cicatrisation de fentes, de soudures et à des procédés tels que l'injection, etc.

Dans le cas d'autoadhésion de polymères qui correspond à la diffusion mutuelle de molécules identiques, Vasenin [30] vérifie que pour le poly(isobutylène), l'adhésion est fonction de la température et du temps de contact selon la loi de Fick. La profondeur d'interpénétration [18]  $x$  est :

$$x = \exp\left(\frac{-E}{2RT}\right)t^{1/2} \quad (\text{I.10})$$

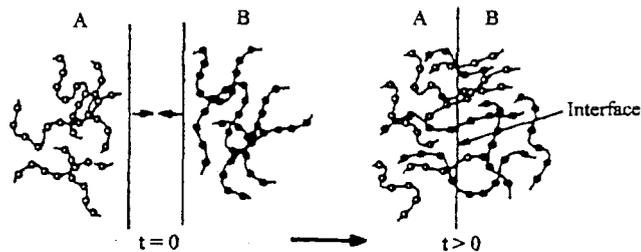
$E$  : énergie d'activation de diffusion,

$t$  : temps de contact,

$R$  : constante des gaz parfait,

$T$  : température.

L'évolution de la diffusion en fonction du temps est illustrée par la *Figure I. 9*:



*Figure I. 9 : Evolution de la diffusion à travers l'interface*

Deux critères fondamentaux sont nécessaires afin d'obtenir une adhésion par interdiffusion :

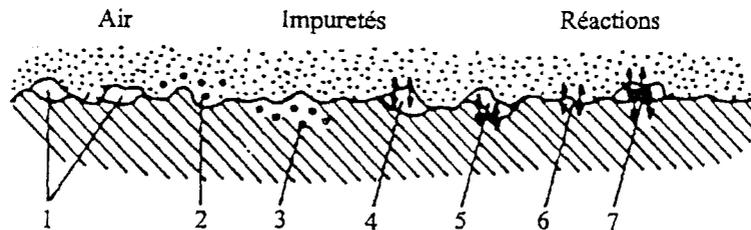
- \* les matériaux en contact doivent être compatibles
- \* les macromolécules doivent avoir une mobilité suffisante à la température de mise en œuvre.

### I-2.5 Modèle de WBL ( Weak Boundary Layers) ou théorie des couches interfaciales de faible cohésion.

En 1961, Bikerman [31] montra que lors de la séparation d'un assemblage, la propagation de la rupture ne se passe pas réellement à l'interface. La fracture s'effectue en fait dans une couche interfaciale de faible cohésion. Ainsi, la résistance à la rupture de l'assemblage dépend essentiellement des propriétés mécaniques des interphases créées.

Il existe sept classes de couches interfaciales (*Figure I. 10*). Elles peuvent être constituées :

- \* de pores d'air (1)
- \* d'impuretés à l'interface ou de composés de faible masse moléculaire (2) et (3)
- \* par la création de réactions entre l'air et l'adhésif ou entre les adhésifs (4-7).



*Figure I. 10 : Modèle des couches interfaciales de faible cohésion*

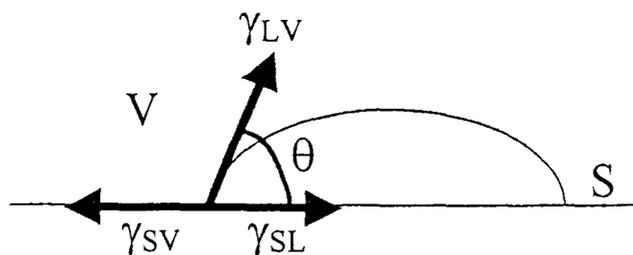
Friedrich J. *et al.* [32] étudient l'influence de différents types de traitement (plasma, irradiation UV ou décharge corona...), appliqués à la surface de films de polypropylène sur l'adhésion avec une matrice de polyuréthane. Le traitement sous UV nécessite une longue exposition afin de modifier efficacement la surface de la fibre (plusieurs minutes). Cette longue exposition entraîne un vieillissement indésirable de la surface de la fibre (cassure des liaisons C-C). Si le temps d'exposition au traitement corona est supérieur à 0,1 secondes, des débris de couche d'oxydation de faible cohésion vont se former à la surface du polymère. Ceci est un facteur défavorable au niveau de l'adhésion avec la matrice de polyuréthane.

Pastor Blas M. M. *et al.* [33] ont cherché à analyser la formation et à modéliser la propagation de la rupture dans ces couches de faible cohésion. Le but recherché est d'empêcher ces couches de se former afin d'améliorer la résistance à la rupture de l'assemblage.

### I-2.6 Théorie de l'adsorption thermodynamique (ou Théorie de mouillage)

La condition d'obtention d'une bonne adhésion dépend du contact entre les solides destinés à être assemblés, donc du mouillage au contact liquide-solide lors de la formation de l'assemblage. Ainsi dans le cas d'un matériau composite, il est indispensable que le renfort soit bien mouillé par la matrice. Quelle que soit la nature des liaisons finales, une condition nécessaire mais non suffisante pour une bonne adhésion est un bon mouillage qui assure un contact intime.

La relation fondamentale décrivant la forme d'une goutte de liquide sur la surface d'un solide parfaitement lisse, en présence soit de la vapeur du liquide, soit d'une autre phase liquide non miscible (*Figure I. 11*), repose sur un modèle très ancien, le modèle de Young.



*Figure I. 11* : Angle de contact à l'équilibre sur une surface lisse, homogène, plane et rigide.

où :

- $\gamma_{SV}$  : énergie libre de surface du solide en présence de vapeur de liquide,
- $\gamma_{LV}$  : énergie libre de surface du liquide,
- $\gamma_{SL}$  : énergie libre interfaciale solide-liquide,
- $\theta$  : angle de mouillage du liquide sur le solide en présence de la vapeur de liquide.

C'est en 1805 que Thomas Young [34] propose une relation permettant de prendre en compte le comportement d'une goutte de liquide déposée sur une surface parfaitement plane. Cette relation est fondée sur une analyse mécanique du phénomène :

$$\vec{\gamma}_{SV} + \vec{\gamma}_{SL} + \vec{\gamma}_{LV} = 0 \quad (\text{I.11})$$

La projection de ces tensions sur le plan de la surface solide conduit à la relation :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{I.12})$$

L'énergie réversible d'adhésion ( $W_{SL}$ ) entre le solide et le liquide est la suivante :

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) + \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (\text{I.13})$$

### 1.2.7 Les interactions acido - basiques.

Le rôle des interactions acido-basiques a été introduit par Fowkes. Il a mis en évidence que la composante polaire de l'énergie de surface d'un solide est essentiellement due aux interactions acides-bases suivant Lewis.

L'énergie réversible d'adhésion  $W$  entre la fibre et la matrice peut être considérée comme la somme de deux termes correspondant aux interactions dispersives  $W^D$  et aux interactions acides-bases  $W^{ab}$  entre les deux matériaux [35] :

$$W = W^D + W^{ab} = 2\sqrt{\gamma_f^D \gamma_m^D} + \mu(-\Delta H^{ab})n^{ab} \quad (\text{I.14})$$

$\gamma^D$  : composante dispersive des énergies de surface de la fibre (f) et de la matrice (m),

$\mu$  : facteur de conversion d'enthalpie en énergie libre,

$-\Delta H^{ab}$  : enthalpie spécifique d'interactions acides-bases déterminée par chromatographie gaz- solide inverse [35] [36],

$n^{ab}$  : nombre de sites acides-bases à l'interface par unité de surface

Good *et al.* ont montré que le travail d'adhésion d'un liquide sur un solide peut être séparé en une composante non polaire ( $\gamma^{LW}$ ) et une composante regroupant les interactions donneur-

accepteur. Le travail d'adhésion peut être exprimé de la façon suivante [37] :

$$W = 2 \left[ \left( \gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW} \right)^{1/2} + \left( \gamma_L^+ \gamma_S^- \right)^{1/2} + \left( \gamma_L^- \gamma_S^+ \right)^{1/2} \right] \quad (\text{I.15})$$

La composante  $\gamma^{LW}$  inclut les forces de dispersion de London, les forces d'induction de Debye et les interactions dipôle-dipôle. Les symboles  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$  ont été introduits afin de distinguer les sites acides et basiques. Pour un site acide de Lewis (accepteur d'électrons ou donneur de protons), le paramètre  $\gamma^+$  est utilisé, et  $\gamma^-$  pour les bases de Lewis.

Matuana L. [38] a étudié l'influence des propriétés acido-basiques du PVC et des fibres de cellulose sur les propriétés mécaniques des composites. Les propriétés acido-basiques de la surface des fibres cellulosiques sont modifiées en traitant les fibres avec de l'aminopropyltriéthoxysilane ou du dichloroéthylsilane. L'aminosilane s'est avéré être un bon promoteur d'adhésion pour la fibre cellulosique. En effet ce type de traitement améliore les interactions acido-basiques avec la matrice de PVC.

### I-3 CARACTERISATION EXPERIMENTALE DE L'ADHESION FIBRE/MATRICE PAR DES TESTS MICROMECHANIQUES

De nombreuses publications concernant l'interface fibre-matrice reflètent l'importance accordée à cette partie du composite. En effet, l'interface s'est avérée être un élément primordial pour la compréhension du comportement mécanique. Les traitements des fibres dans un matériau composite renforcé ont fait l'objet d'un grand nombre d'études. La multiplicité des problèmes d'analyse engendrée par ces matériaux complexes fait qu'il est devenu nécessaire de considérer le comportement mécanique, spécifiquement à l'interface fibre-matrice, et non plus de manière globale. Dans cette optique, quelques tests micromécaniques ont été développés, faisant intervenir une matrice en présence d'un monofilament. Le but recherché est d'évaluer l'effet de traitements de surface ou de changements dans la matrice, sur une éventuelle amélioration de l'adhésion fibre-matrice ou encore de mesurer des valeurs de contrainte de cisaillement interfaciale ( $\tau$ ).

Les tests micromécaniques les plus utilisés pour étudier l'interface fibre-matrice sont :

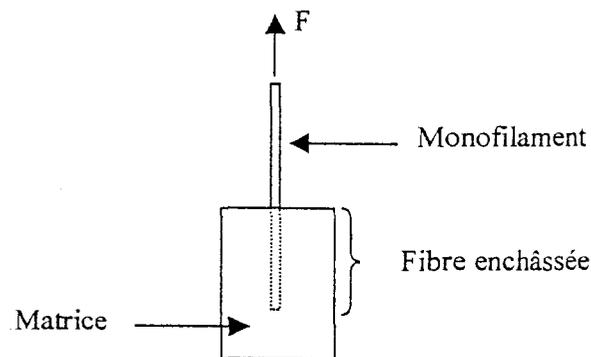
- \* Méthode de déchaussement (ou « pull-out »)
- \* Test de fragmentation sur composite monofilamentaire

D'autres tests micromécaniques comme la microindentation [55] et la compression sur haltère existent. Les difficultés expérimentales engendrées par ces tests font que ces deux techniques ne seront pas utilisées pour la caractérisation de l'interface fibre/matrice.

### *I-3.1 Le test de déchaussement ou « pull-out ».*

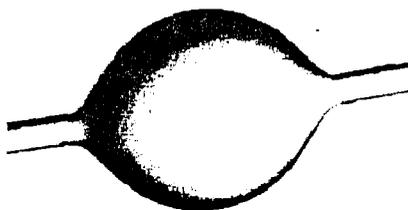
#### I-3.1.1 Dispositif

Une contrainte uniaxiale est exercée sur un monofilament enchâssé dans une matrice sur une partie de sa longueur jusqu'à provoquer la décohésion fibre-matrice et l'extraction du filament. Dans le test de déchaussement classique, la matrice a la forme d'un disque ou d'un cylindre (*Figure I. 12*).



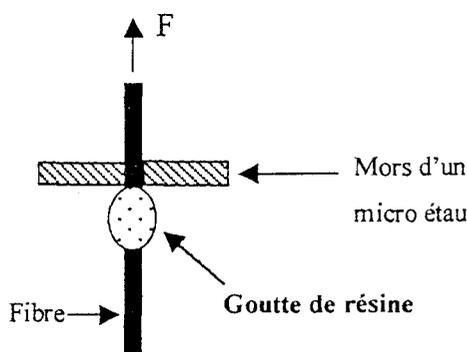
*Figure I. 12 : Illustration du test de déchaussement*

Un autre test, mettant en œuvre le même principe que le déchaussement de la fibre, est le test dit de la « microgoutte » développé par Miller [41]. Il est basé sur le même principe que le test précédent mais dans ce cas, une petite quantité de résine est déposée le long de la fibre (*Figure I. 13*).



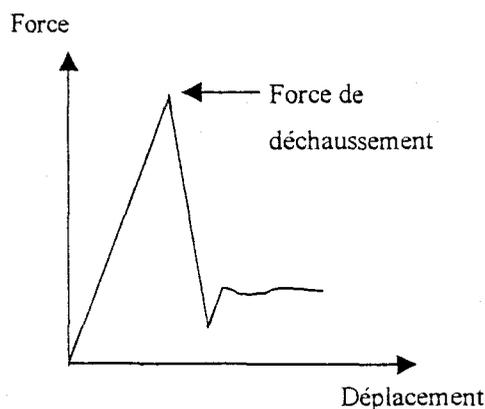
*Figure I. 13 : Goutte de résine déposée sur un monofilament [41]*

Lorsque l'on a obtenu une goutte correcte, l'une des extrémités de la fibre est introduite entre les mors d'un micro étau (*Figure I. 14*) qui font obstacle à l'entraînement de la goutte par la fibre. Une force est exercée à l'extrémité de la fibre jusqu'à ce que la fibre se déchausse de la goutte de résine déposée sur la fibre.



*Figure I. 14 : Test micromécanique de la « microgoutte »*

La force enregistrée augmente jusqu'à ce que le déchaussement intervienne (*Figure I. 15*). Le sommet de cette courbe est défini comme la force de déchaussement ( $F_d$ ).



*Figure I. 15 : Force enregistrée au cours du test de déchaussement*

La force de déchaussement ( $F_d$ ) et la longueur d'enchâssement ( $L_e$ ) de la fibre dans la matrice sont alors déterminées. La contrainte moyenne de cisaillement à l'interface ( $\tau_{moy}$ ) peut être déterminée par l'équation (I.16) suivante :

$$\tau_{moy} = \frac{F_d}{2.\pi.r_f.L_e} \quad (\text{I.16})$$

$F_d$  : force de déchaussement,

$L_e$  : longueur d'enchâssement,

$r_f$  : rayon de la fibre,

L'avantage de ce test est de pouvoir tracer la force de déchaussement en fonction de la longueur d'enchâssement.

### I-3.1.2 Modèles basés sur un critère de contrainte.

L'intérêt des tests micromécaniques est de quantifier l'adhésion interfaciale dans les matériaux composites, afin de comparer différents systèmes. L'équation (I.16) exprime  $\tau_{moy}$  en fonction de  $L_e$ . Il est très difficile de réaliser deux échantillons présentant la même longueur d'enchâssement. L'interprétation des résultats expérimentaux issus de test de déchaussement peut être réalisée par différents modèles. Deux interprétations possibles existent :

- rupture au-delà d'une contrainte de cisaillement appliquée à l'interface
- rupture au-delà d'une énergie élastique stockée de part et d'autre de l'interface.

#### a) Modèle de GRAY *et al.* [42]

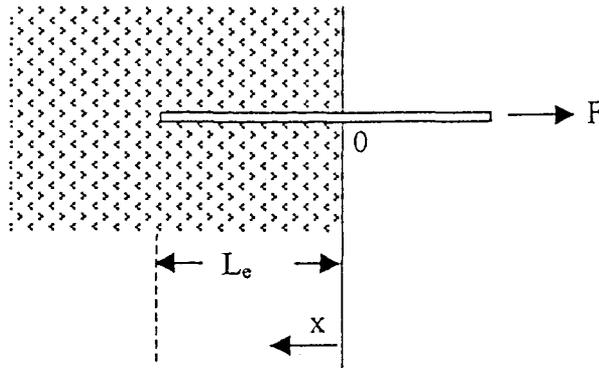
Dans le cas où la déformation de la matrice le long de l'interface est plastique (afin d'absorber la contrainte qui lui est imposée), on peut définir (d'après Gray [42]) que la contrainte de cisaillement interfaciale est homogène le long de l'interface. Cette contrainte est définie par :

$$\tau_{\text{moy}} = \frac{F_d}{2 \cdot \pi \cdot r_f \cdot L_e} \quad (\text{I.16})$$

L'adhérence fibre/matrice est donc estimée à partir de cette valeur moyenne  $\tau_{\text{moy}}$ .

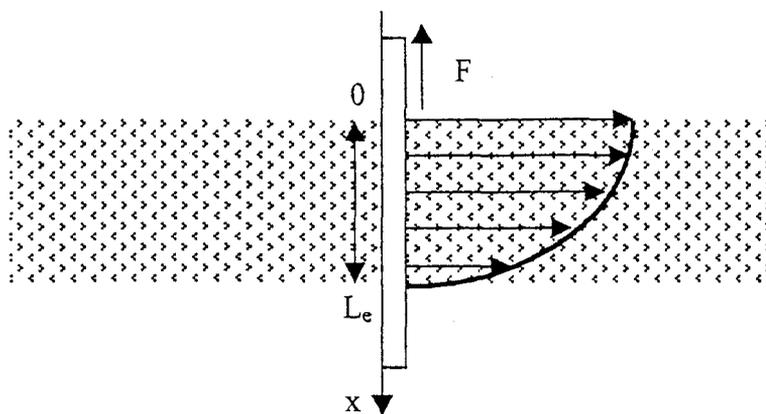
b) Modèle de GRESZCZUK [43]

Ce modèle a été développé dans le cas d'une matrice présentant un caractère élastique. La fibre est enchâssée d'une longueur  $L_e$  dans une matrice, et une charge axiale  $F$  est appliquée à la fibre (*Figure I. 16*).



*Figure I. 16 : Fibre enchâssée dans une matrice*

La *Figure I. 17* montre que la contrainte de cisaillement à l'interface fibre/matrice n'est pas constante. Cette contrainte est maximale au point d'émergence de la fibre et nulle à l'autre



*Figure I. 17 : Contrainte de cisaillement  $\tau$  à l'interface par l'analyse de Greszczuk.*

extrémité. Ainsi la valeur  $\tau_{\text{moy}}$  déterminée par l'équation (I.16) est une moyenne de cette contrainte, comprise entre 0 et  $\tau_{\text{max}}$ .

Les forces s'exerçant le long de l'interface varient en fonction de  $x$  selon l'expression suivante :

$$F(x) = C_1.sh(\alpha.x) + C_2.ch(\alpha.x) \quad (\text{I.18})$$

où  $\alpha = \sqrt{\frac{2.G_i}{b_i.r_f.E_f}}$ , avec :

$b_i$  : épaisseur de la zone de la matrice sollicitée par le cisaillement à proximité de la fibre (interphase),

$G_i$  : module de cisaillement de l'interphase,

$r_f$  : rayon de la fibre,

$E_f$  : module d'Young de la fibre.

$\Rightarrow \underline{En\ x = 0}$ , la force appliquée est maximale et vaut  $-F_d$ . L'équation (I.18) devient :

$$F(0) = -F_d \quad (\text{I.19})$$

Et donc  $C_2 = -F_d$

Ainsi :  $F(x) = C_1.sh(\alpha.x) - F_d.ch(\alpha.x)$  (I.20)

$\Rightarrow \underline{En\ x = L_e}$ , Greszczuk [43] a supposé que la force appliquée est nulle ( $F(x=L_e) = 0$ ), alors :

$$F(L_e) = 0 \quad (\text{I.21})$$

$$F(L_e) = C_1.sh(\alpha.L_e) - F_d.ch(\alpha.L_e) = 0 \quad (\text{I.22})$$

Ainsi :  $C_1 = F_d.coth(\alpha.L_e)$  (I.23)

$\Rightarrow \forall x :$

$$F(x) = F_d [\coth(\alpha L_e) sh(\alpha x) - ch(\alpha x)] \quad (\text{I.24})$$

La contrainte de cisaillement en chaque point de l'interface s'exprime de la façon suivante :

$$\tau(x) = \frac{F_d}{2\pi r_f} \alpha [\coth(\alpha L_e) ch(\alpha x) - sh(\alpha x)] \quad (\text{I.25})$$

$$\underline{\text{En } x = 0} : \quad \tau(0) = \tau_{\max} = \frac{F_d}{2\pi r_f} \alpha \coth(\alpha L_e) \quad (\text{I.26})$$

D'autre part, nous avons vu que dans l'équation (I.16) :

$$\tau_{\text{moy}} = \frac{F_d}{2\pi r_f L_e}$$

Ainsi d'après l'équation (I.26), nous pouvons écrire :

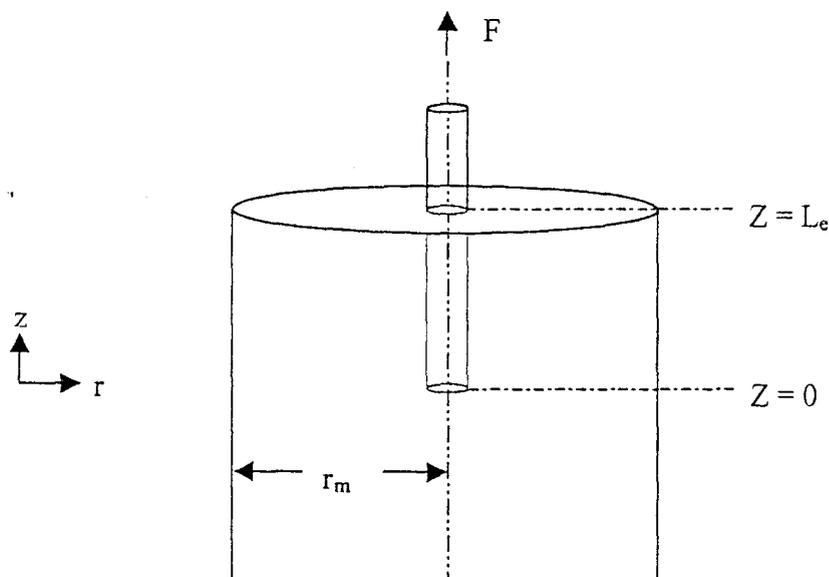
$$\tau_{\text{moy}} = \tau_{\max} \frac{tgh(\alpha L_e)}{\alpha L_e} \quad (\text{I.27})$$

$\tau_{\text{moy}}$  est fonction de la longueur de fibre enchâssée dans la matrice ( $L_e$ ). Seule la valeur de  $\tau_{\max}$  est représentative de l'adhésion du système fibre/matrice. Une approximation de la valeur de  $\alpha$  est difficile, ainsi la détermination de  $\tau_{\max}$  peut se réaliser en :

- réalisant un nombre suffisant de tests de déchaussement avec des longueurs d'enchâssement ( $L_e$ ) dans la matrice variable,
- calculant les valeurs de  $\tau_{\text{moy}}$  grâce à l'équation (I.16),
- traçant la courbe expérimentale  $\tau_{\text{moy}} = f(L_e)$ ,
- traçant la courbe de Greszczuk à l'aide de l'équation (I.27) en faisant varier  $\alpha$  de manière à faire passer la courbe par le plus de points expérimentaux.
- extrapolant la courbe de Greszczuk à longueur d'enchâssement nulle pour déterminer la valeur de  $\tau_{\max}$ .

## c) Modèle de Yue &amp; Cheung [44]

Dans ce modèle la fibre est supposée être enrobée dans une matrice semi-infinie. Lorsque la fibre est enchâssée dans une matrice coaxiale cylindrique de rayon  $r_m$  (*Figure I. 18*), l'équilibre mécanique entre la force extérieure ( $F$ ) et la distribution de contrainte en chaque point de l'interface doit être considéré.



*Figure I. 18 : Schéma d'un déchaussement partiel de la fibre au cours du test pull-out.*

Yue & Cheung [44] proposent un modèle qui consiste à faire varier le rayon de la fibre et à tracer la droite de l'équation (I.28):

$$\log(F_d) = 0,5 \cdot \log \left[ r_f^4 \cdot \log \left( \frac{r_m}{r_f} - 1 \right) \right] + \log \left[ 2 \cdot \frac{\pi \cdot \tau_{\max}}{E_m} \cdot \sqrt{E_f \cdot (1 + \nu_m)} \right] \quad (\text{I.28})$$

- où
- $r_m$  : rayon du cylindre de matrice,
  - $r_f$  : rayon de la fibre,
  - $F_d$  : force de déchaussement,
  - $\nu_m$  : coefficient de poisson de la matrice,
  - $E_m$  et  $E_f$  : modules de la matrice et de la fibre.

Il suffit de tracer  $\log (F_d)$  en fonction de  $\log [f(r_f)]$  avec  $f(r_f) = r^4 \cdot \log \left( \frac{r_m}{r_f} - 1 \right)$ . Une droite de pente 0,5 est obtenue et l'intersection avec l'axe des ordonnées permet de déterminer  $\tau_{\max}$ .

### I-3.1.3 Modèles basés sur un critère énergétique.

Il est possible de considérer que le transfert de charge de la fibre vers la matrice est gouverné par un critère énergétique.

Le taux de restitution d'énergie de la rupture interfaciale est un paramètre micromécanique important.

#### a) Modèle de Griffith [45]

Les premières théories consacrées à la rupture concernaient des matériaux très fragiles tels que le verre. Vers 1920, Griffith fut le premier à proposer une théorie fondée sur la compétition entre l'énergie élastique restituée lors de l'avancée de la fissure et l'énergie dissipée sous forme de création de nouvelles surfaces. Au niveau du test de pull out, le déchaussement est dû à la propagation d'une fissure le long de l'interface (*Figure I. 19*). Le critère de rupture de Griffith permet d'écrire :

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial C}{\partial a} F_d^2 da = 2 \cdot \pi \cdot r_f \cdot G_i \quad (1.29)$$

$F_d$  : force de déchaussement,

$d$  : longueur de la fissure initiale,

$C$  : complaisance (inverse de la raideur),

$r_f$  : rayon de la fibre,

$G_i$  : énergie libérée au cours de la rupture de l'interface.

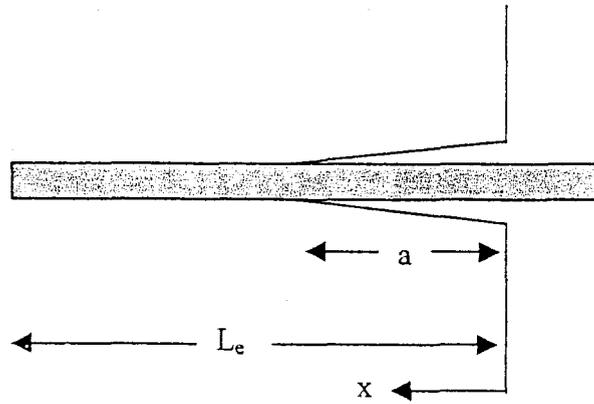


Figure I. 19 : Schéma de la propagation d'une rupture le long de l'interface.

Une solution exacte de la complaisance en fonction de la longueur d'enchâssement ne peut être trouvée, mais en utilisant une approximation de l'expression de la complaisance, la contrainte de cisaillement dans le domaine élastique est donnée par :

$$\sigma_d = \frac{F_d}{\pi \cdot r_f^2} = \sqrt{\frac{4 \cdot E_f \cdot G_i}{r_f}} \quad (\text{I.30})$$

La contrainte de déchaussement et la force de déchaussement ne dépendent pas de la longueur d'enchâssement donc cette analyse n'est pas satisfaisante.

#### b) Modèle de Chua et Piggott [46]

Selon Chua *et al.* [46], lorsque l'énergie de contrainte stockée au niveau de l'interface ( $G_i$ ) est supérieure au travail de propagation de la fissure à l'interface, alors le déchaussement se produit à l'interface. Nous obtenons l'équation suivante :

$$G_i = \frac{1}{\frac{L}{n \cdot \frac{e}{r_f}} \cdot \tanh\left(\frac{L}{n \cdot \frac{e}{r_f}}\right)} \frac{\sigma_d^2 \cdot r_f}{4 \cdot E_f} \quad (\text{I.31})$$

Avec :

$$n = \left( \frac{E_m}{E_f (1 + \nu_m) \ln \left( \frac{r_m}{r_f} \right)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$\sigma_d$  : contrainte de déchaussement,

$L_e$  : longueur d'enchâssement,

$r_f$  : rayon de la fibre,

$r_m$  : rayon de la matrice,

$E_f$  : module de la fibre,

$E_m$  : module de la matrice,

$\nu_m$  : coefficient de Poisson de la matrice.

A partir de l'équation (I.30), on peut déterminer l'énergie libérée au cours de la fracture ( $G_i$ ) en fonction des différentes longueurs d'enchâssement  $L_e$  des différents systèmes.

### c) Modèle de Mai et Kim [47] [48]

Mai et Kim [48] ont établi à partir du modèle de la balance d'énergie (énergie absorbée = énergie émise), une relation caractérisant le taux de restitution d'énergie de la rupture à l'interface ( $G_i$ ).

Ces auteurs [47] [48] supposent que :

- la contrainte appliquée à la fibre est uniformément répartie à la fois dans la matrice et dans la fibre.
- la valeur de la contrainte dans la fibre et dans la matrice sont identiques.

$$G_i = \frac{(1 - 2.k.\nu_f)^2}{\left[ (1 - 2.k.\nu_f) + \frac{\gamma.E_f}{E_m} (1 - 2.k.\nu_m) \right]} \frac{\sigma_d^2.r_f}{4.E_f} \quad (\text{I.32})$$

Avec :

$$k = \frac{\frac{E_m}{E_f} \cdot \nu_f + \gamma \cdot \nu_m}{\frac{E_m}{E_f} (1 - \nu_f) + 1 + \nu_m + 2 \cdot \gamma}$$

$$\gamma = \frac{r_f^2}{r_m^2 - r_f^2}$$

Où :

$\sigma_d$  : contrainte de déchaussement,

$E_m$  : module élastique de la matrice,

$E_f$  : module élastique de la fibre,

$r_f$  : rayon de la fibre,

$r_m$  : rayon de la matrice,

$\nu_f$  : coefficient de Poisson de la fibre,

$\nu_m$  : coefficient de Poisson de la matrice.

L'expression de  $G_i$  présentée à l'équation I.32 est indépendante de la longueur d'enchâssement  $L_e$ . La comparaison de différents systèmes pourra être réalisée pour une même longueur d'enchâssement.

### I-3.2 Le test de fragmentation

Le test de fragmentation est l'un des tests les plus utilisés pour évaluer la capacité de transfert de charge entre fibre et matrice. Ce test est mis en œuvre sur une éprouvette de traction d'un composite monofilamentaire. La matrice est soumise à des contraintes de tension qui sont transmises à la fibre par des forces de cisaillement à l'interface fibre-matrice (*Figure I. 20*).

Lorsque la déformation de la fibre est suffisante par rapport à celle de la matrice, le renfort casse en deux fragments au point le plus faible. Si la force de traction appliquée augmente, le processus de fragmentation se poursuit jusqu'à ce que la contrainte dans la fibre ne permette

plus de casser celle-ci. Ce comportement n'est vérifié que dans la mesure où la matrice possède un allongement à la rupture nettement supérieur à celui de la fibre. Ainsi, la fibre se rompt en fragments de plus en plus courts, jusqu'à ce qu'une valeur limite soit atteinte. Cette longueur limite définit alors une longueur critique  $l_c$  des fragments. Aucune nouvelle rupture ne sera possible lorsque les fragments ont une longueur inférieure à la longueur critique  $l_c$ . Le moment où l'interface ne peut plus transférer la charge est appelé « point de saturation ».

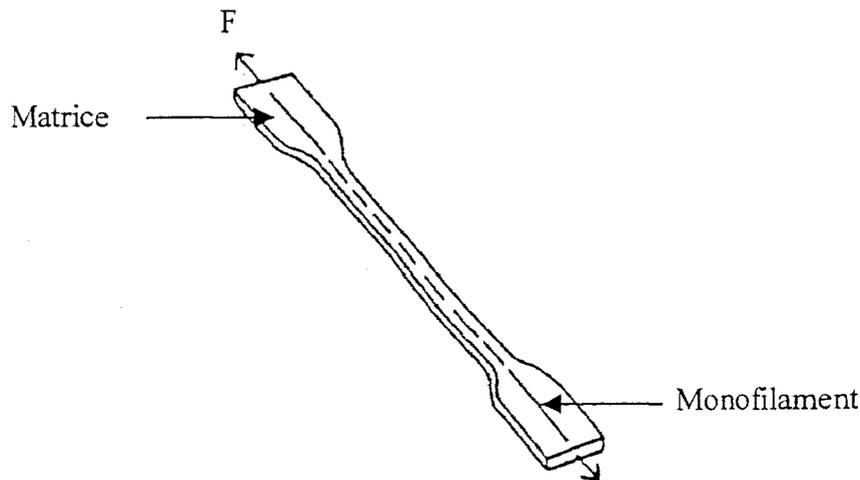


Figure I. 20 : Schéma de l'éprouvette pour le test de fragmentation

A la fin du processus de fragmentation, la longueur critique  $l_c$  est définie en accord avec Kelly et Tyson [49] [50]:

$$l_c = \frac{4}{3} \bar{l} \quad (\text{I.33})$$

$(\bar{l})$  représentant la longueur moyenne des fragments est théoriquement caractéristique de la qualité de l'adhésion interfaciale. Ainsi des fragments courts témoignent d'une bonne adhésion, alors que des fragments longs démontrent le contraire. L'analyse la plus simple des résultats est celle proposée par Kelly et Tyson [49] [50]. Cette approche se situe dans un domaine purement élastique. La contrainte moyenne de l'interface fibre/matrice est donnée

par :

$$\tau = \frac{r_f}{l_c} \sigma_{lc} \quad (\text{I.34})$$

$r_f$  : rayon de la fibre,

$l_c$  : longueur critique,

$\sigma_{lc}$  : contrainte de tension appliquée sur une fibre de longueur critique  $l_c$ .

La longueur critique ( $l_c$ ) classiquement inférieure au millimètre, exclut d'effectuer des essais de traction sur la fibre dans de telles conditions. Pour contourner ce problème, on utilise généralement une statistique de Weibull, à partir d'essais de traction sur la fibre avec une longueur de sollicitation de l'ordre de  $L = 20$  mm, afin de déterminer  $\sigma_{lc}$ .

Divers systèmes ont déjà été étudiés par cette technique : fibre de carbone-résine époxy [51] [52] [53] et fibre de verre-résine époxy [54].

La valeur de la contrainte de cisaillement interfaciale,  $\tau$ , dans un système fibre-polymère dépend essentiellement de la technique utilisée [39] [40]. Différents facteurs peuvent être à l'origine de cette différence au niveau des résultats selon le test utilisé :

- l'interprétation des résultats issus des différents tests a nécessité le développement de modèles différents pour étudier la distribution de contrainte à l'interface.
- les géométries des tests micromécaniques cités précédemment ne sont pas identiques. Ceci engendre des modes de ruptures différents sous une contrainte.

## CONCLUSION

Nous avons vu que les latex sont constitués de particules polymères en suspension dans une solution aqueuse. Ces particules sont la plupart du temps électriquement chargées. La stabilité de ces suspensions colloïdales peut être vérifiée par des mesures de potentiel zéta qui est une mesure physico-chimique relative à la densité de charge à la surface d'une particule. Les fibres synthétiques mises au contact des latex vont également se charger. Des phénomènes d'attraction ou au contraire de répulsion vont donc se produire entre la fibre et le latex. L'interaction entre la fibre et le latex peut être favorisée dans le cas où le latex vient se coaguler sur la fibre.

La formation d'un film à partir d'un latex est un phénomène complexe. On peut décomposer ce processus en deux étapes. Tout d'abord une étape de coalescence permet de former un film continu et ensuite une étape de maturation du film va déterminer les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques du film.

D'un point de vue théorique, il est clair qu'il n'existe pas un modèle universel d'adhésion, mais une suite de théories relatives à différents phénomènes s'enchaînant pour donner l'adhésion. Cependant, certaines conditions permettent une meilleure adhérence :

- un meilleur mouillage du substrat par l'adhésif
- une légère rugosité
- une augmentation de la polarité de surface

De nouvelles évolutions théoriques concernant les propriétés acido-basiques seront intégrées à l'étude.

Les matériaux composites peuvent être modélisés pour permettre une approche micromécanique. Parmi les tests micromécaniques existant, le test de déchaussement est celui qui a retenu notre attention pour des raisons de mise en œuvre et d'exploitation des résultats.

***PARTIE II***

PRODUITS – PROCESS ET  
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

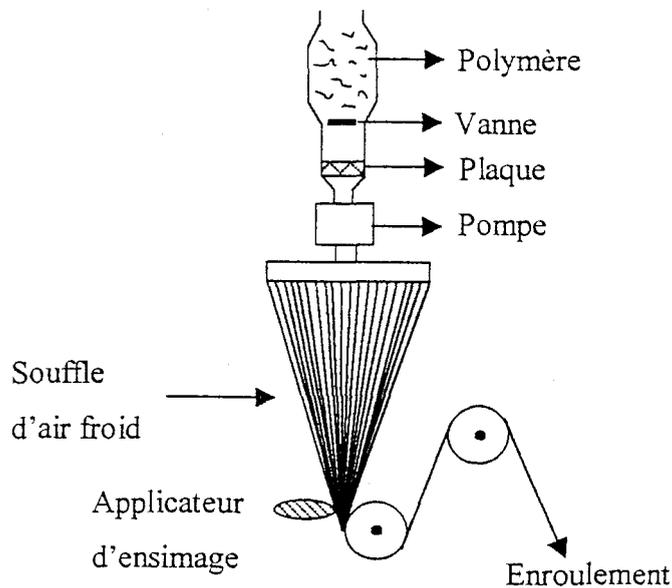
## INTRODUCTION

Tout d'abord les matériaux utilisés au cours de l'étude sont décrits dans cette partie. Nous décrirons les propriétés des fibres de polyéthylène téréphtalate et de polyamide 6,6 utilisées. Deux matrices sont ensuite présentées : un latex acrylique et un latex NBR. La cohésion et la résistance des différents films de latex sont améliorées par une réaction de réticulation présentée dans cette partie.

Le but de ce travail est d'améliorer l'interaction entre la fibre de polyéthylène téréphtalate et la matrice de latex. Divers traitements ont été appliqués à la surface des fibres : ensimage, sel inorganique, groupements réactifs... Ces différents traitements sont présentés en deuxième partie.

La compréhension de l'adhésion d'un système (fibre/matrice) nécessite des études de la surface des matériaux au niveau de la topographie, du mouillage et des mesures de la densité de charge. Les techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux sont présentées en troisième partie. La microscopie à force atomique a permis d'observer la topographie de la surface des fibres ensimées et de réaliser des mesures de rugosité. La migration des tensio-actifs à la surface des films de latex a été mise en évidence par des mesures d'angle de contact grâce à la technique de la goutte posée. L'énergie de surface et les composantes acido-basiques des fibres de polyéthylène téréphtalate ensimées ont été déterminées par la méthode tensiométrique. Enfin la densité de charge des solutions colloïdales est déduite de mesures utilisant le phénomène d'électrophorèse. Le potentiel zéta des fibres plongées dans une solution d'électrolyte est déterminé par la méthode du potentiel d'écoulement.





*Figure II. 3 : Filage du polymère [56]*

Le degré de polymérisation du PET est contrôlé en fonction de l'utilisation finale du matériau. Le PET des fibres industrielles possède un degré de polymérisation élevé. La masse molaire normale est voisine de 15 000 et 20 000 g/mol.

A la température normale d'extrusion (280-290°C), le PET possède une faible viscosité de cisaillement qui est comprise entre 1000 et 3000 poises.

Le polymère est introduit dans une trémie de chargement qui, une fois remplie, est purgée de l'air qu'elle contient (*Figure II. 3*). Le polymère est dirigé par l'ouverture d'une vanne. En bas de cette trémie, les granulés arrivent sur une plaque chauffante où ils sont fondus vers 260°C. La masse en fusion est alors envoyée par une pompe à travers les filières où le fluide est extrudé. A la sortie des filières, les filaments sont refroidis et solidifiés par un courant d'air froid, puis rassemblés, ensimés, étirés et bobinés.

#### *Etirage :*

Les fibres issues du processus de filage ne présentent pas de caractéristiques d'orientation macromoléculaire et de cristallinité suffisantes pour obtenir toutes les propriétés recherchées. On effectue alors une procédure d'étirage qui consiste à appliquer une déformation longitudinale à une température proche de la température de transition vitreuse du matériau (80-90°C) [57].

Les fibres utilisées au cours de cette étude ont été prélevées avant la procédure de frilage. Une stabilisation thermique a donc du être imposée aux fibres. Ainsi, les fibres subissent un

traitement thermique de quinze minutes à 150°C. Après cette opération une stabilité dimensionnelle sera obtenue.

*Structure des fibres de polyester :*

Les fibres de PET sont constituées de zones cristallines et de zones amorphes. Ce caractère semi-cristallin permet de concilier souplesse et résistance élevée. La cohésion des chaînes de PET résulte des interactions de Van der Waals, créées par les forces de dispersion, d'induction et des interactions dipôlares.

b) Propriétés des fibres [56] [58]

Dans le *Tableau II. 1* les principales propriétés physiques des fibres de PET sont présentées :

Densité	1,38-1,40
Température de fusion	252-256°C
Température de ramollissement	230-250°C
Température de transition vitreuse (Tg)	68°C
Chaleur spécifique	à 20°C 1,35 J/g/°C à 150°C 1,75 J/g/°C à 200°C 3,15 J/g/°C

*Tableau II. 1: Propriétés physiques de la fibre de polyéthylène téréphtalate*

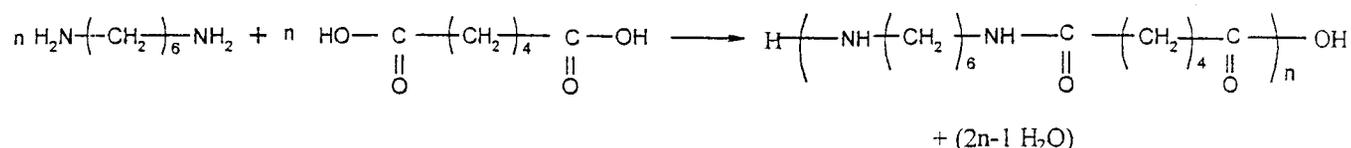
Les fibres de polyester sont caractérisées par une bonne autodéfroissabilité, une stabilité dimensionnelle élevée et une bonne aptitude au lavage. Elles possèdent une résistance à l'abrasion très élevée ; elles n'atteignent certes pas ici les valeurs des fibres de polyamide, mais dépassent toutes les autres fibres naturelles et synthétiques courantes. Comme inconvénients, mentionnons leur aptitude à se salir facilement, leur affinité élevée pour les huiles et les graisses, leur forte tendance à se charger d'électricité statique.

Les fibres de polyester sont stables vis-à-vis de la plupart des solvants organiques. Seuls les dérivés aromatiques chlorés et nitrés à point d'ébullition élevé, les phénols, le diméthylformamide et le N-méthylpyrrolidone ont le pouvoir de dissoudre les fibres de polyester sous l'effet de la chaleur.

## II-1.1.2 Les fibres de polyamide 6,6 (PA 6,6).

## a) Synthèse

Le polyamide 6,6 (Nylon) est obtenu par une réaction de polycondensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide adipique (*Figure II. 4*).



*Figure II. 4 : Réaction de synthèse du polyamide 6,6*

Tout d'abord, le polymère est filé puis subit une opération d'étirage afin d'acquérir une orientation et un état cristallin conférant ainsi au Nylon des propriétés valables.

## b) Propriétés physiques et chimiques des fibres

Les propriétés physiques des fibres du polyamide 6,6 sont présentées au *Tableau II. 2* :

Densité	1,14
Taux de reprise en eau	Fils continus 5,75% Fibres 6,25%
Température de fusion	260°C
Température de ramollissement	180°C
Température de transition vitreuse (Tg)	50°C

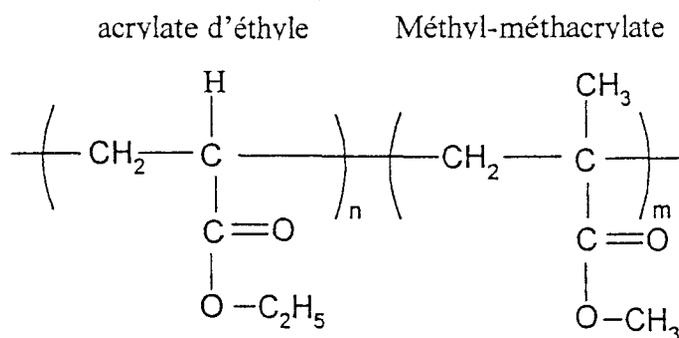
*Tableau II. 2 : Propriétés physiques des fibres de polyamide 6,6*

Ces fibres possèdent une résistance à l'abrasion bien supérieure à celle des autres fibres. Les acides minéraux, aux concentrations usuelles, sont sans action sur le polyamide 6,6. Seuls l'acide formique et l'acide acétique concentrés provoquent une dégradation du polyamide 6,6. Les bases ont peu d'effet. L'eau de javel ainsi que l'eau oxygénée peuvent altérer la fibre.

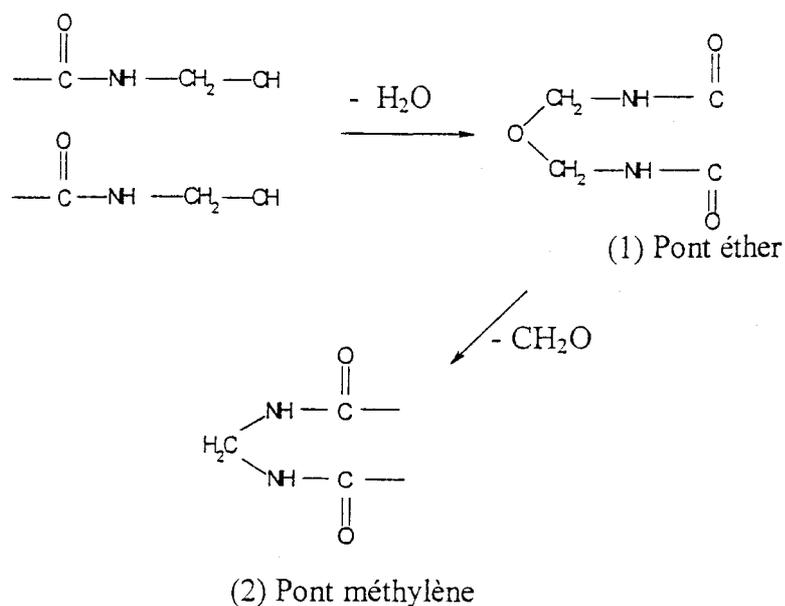
### II.1.2 Les latex utilisés

#### II.1.2.1 Latex acrylique (A)

Ce latex est constitué de microsphères de polymère acrylique modifié autoréticulable formant un film très dur, brillant et possédant une résistance exceptionnelle à l'eau et aux agents chimiques. Il a également les propriétés des émulsions acryliques, en particulier la résistance à la lumière, la stabilité et la permanence dans le temps. Les latex synthétiques, ou dispersions colloïdales de particules de polymère généralement sphériques, sont essentiellement produits par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse. Le latex acrylique (*appelé A*) utilisé est obtenu par copolymérisation radicalaire de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle (*Figure II. 5*). L'autoréticulation de la plupart des latex est obtenue grâce à la présence de groupements N-méthylols [59]. La réaction de réticulation se fait alors par la formation de ponts éther ou de ponts méthylène (*Figure II. 6*). On peut supposer que l'autoréticulation de ce latex acrylique est réalisée grâce à ces groupements. L'émulsion est stabilisée par des tensio-actifs de nature anionique.

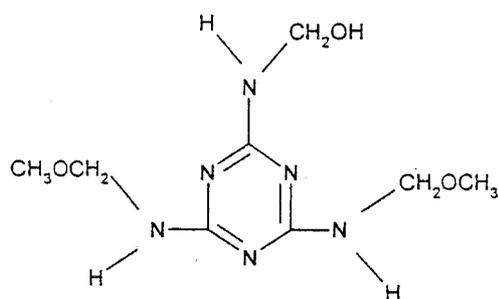


*Figure II. 5 : Formule du latex acrylique.*



*Figure II. 6 : Réaction de réticulation du N-méthylol acrylamide.*

Une densité de réticulation supplémentaire peut éventuellement être obtenue par l'ajout d'une résine mélamine formaldéhyde (*Figure II. 7*) contenue dans la dispersion colloïdale. Ce dernier composé peut se condenser sur lui-même par l'intermédiaire des groupes N-méthylol (*Figure II. 8*).



*Figure II. 7 : Résine mélamine formaldéhyde*

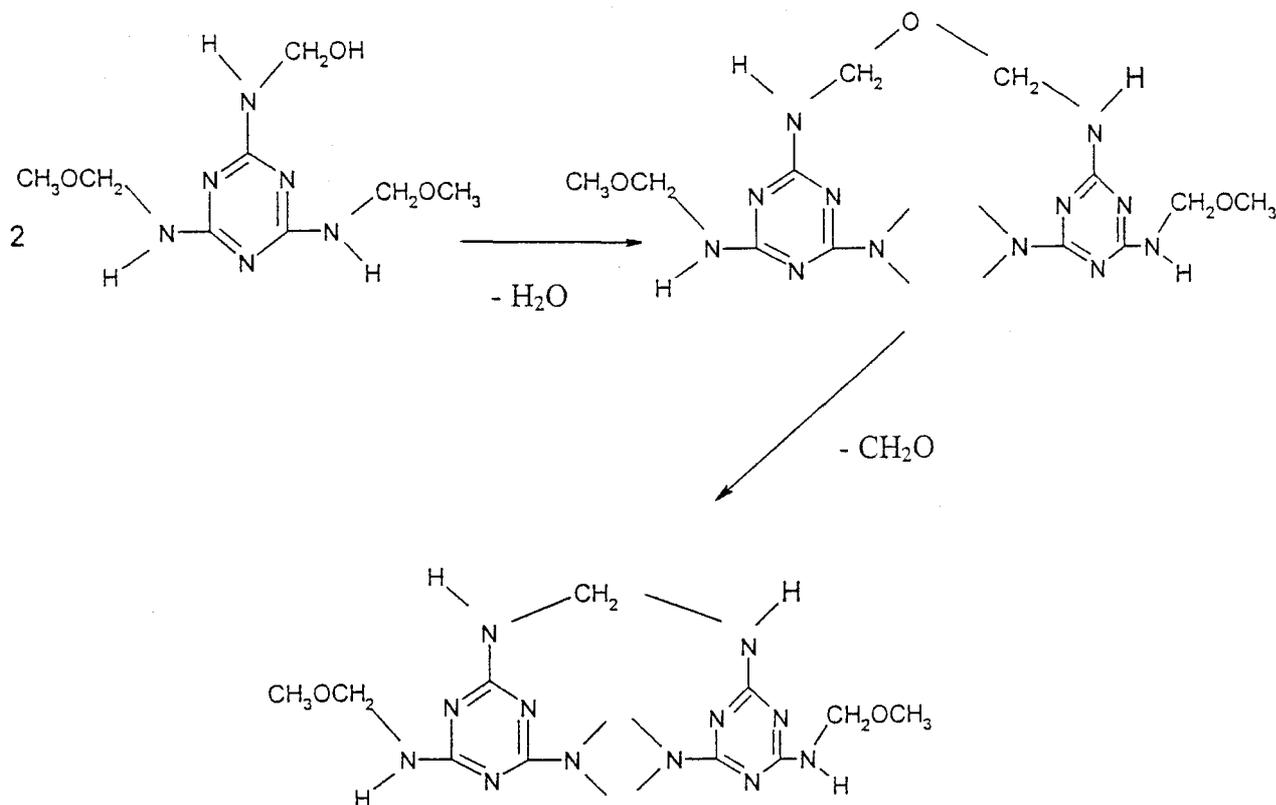


Figure II. 8 : Réaction de réticulation de la mélamine formaldéhyde

La fiche technique du latex A nous fournit les renseignements suivants (*Tableau II. 3*):

Extrait sec (%)	46
Système émulsifiant	Non ionique
pH	10
Tg	45°C
Viscosité à 25°C (mPa.s)	6
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1 – 1,2

Tableau II. 3: Caractéristiques du latex A

La température de transition vitreuse élevée de ce latex (45°C) est due à la présence de groupements méthyl-méthacrylates.

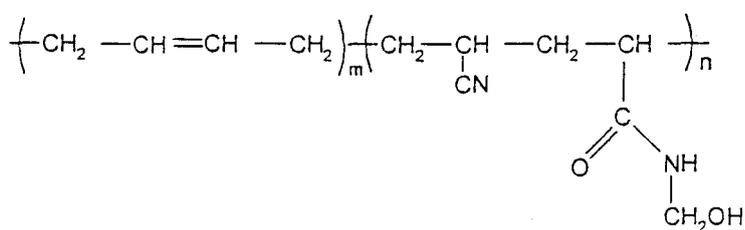
## II.1.2.2 Le latex NBR (P)

Ce latex est une dispersion aqueuse colloïdale d'un copolymère auto-réticulant de butadiène, d'acrylonitrile et de N-méthylol acrylamide. Cette dispersion colloïdale, appelée latex P, contient des groupes auto-réticulants. Le système émulsifiant est anionique. Le taux d'acrylonitrile est d'environ 30 %. Ce latex réticulé résiste aux huiles, aux graisses, aux carburants et à divers solvants ; en outre, ils font preuve d'une bonne tenue à l'eau. Il possède une grande résistance à l'abrasion, de bonnes propriétés mécaniques. Le polymère de la solution colloïdale possède des groupements qui permettent la réticulation sans ajout de composants de réticulation, et sans l'utilisation d'une température élevée (130-150°C).

Sa fiche technique nous fournit les renseignements suivants (*Tableau II. 4*) :

Taille particule (nm)	80
Extrait sec (%)	41
Système émulsifiant	Anionique
pH	7,5
Tg	-24°C
Viscosité à 25°C (mPa.s)	14
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,02

*Tableau II. 4 : Caractéristiques du latex P*



*Figure II. 9 : Formule du latex NBR*

Ce latex est auto réticulant grâce aux groupements N-méthylol acrylamide (*Figure II. 9*) qui permettent la formation de ponts éther ou méthylène (*Figure II.6*).

### II.1.3 Ensimage des fibres

Lors de la fabrication des fibres synthétiques, la première opération peu après l'extrusion consiste en un traitement de leur surface par une faible quantité (de 0,1 % à 1,5 %) d'un revêtement appelé « ensimage textile ».

Dès leur sortie de la filière, et durant leur élaboration et leur transformation, les fibres synthétiques sont soumises à de multiples contraintes mécaniques et thermiques, citons par exemple :

- le passage des fibres dans les cardes,
- les contacts avec des organes de machines textiles générant des tensions, de l'abrasion et des casses,
- les fibres se chargent électriquement.

Afin d'éviter les problèmes cités ci-dessus, il est indispensable de déposer à la surface des fibres synthétiques un ensimage textile qui permettra d'améliorer les propriétés des fibres pour leurs utilisations ultérieures.

Les principaux rôles d'un ensimage textile sont les suivants :

- créer la cohésion inter fibres ou interfilaments,
- diminuer l'abrasion des filaments ou des fibres entre eux et sur les machines textiles,
- limiter ou évacuer les charges électrostatiques.

Les formulations des ensimages textiles contiennent essentiellement :

\* **Des lubrifiants** : la surface des fibres synthétiques possède des caractéristiques frictionnelles telles que le contact dynamique avec les guides et organes des machines textiles, générateurs de tensions, d'abrasion et de casses.

Les lubrifiants sont en général de deux types :

- Lubrifiants naturels : huiles animales et huiles minérales,
- Lubrifiants synthétiques : des composés synthétiques du type esters organiques, des éthers ou des esters éthoxylés, des silicones ou des polyglycols.

\* **Des tensio-actifs** qui permettent en général la mise en dispersion de l'huile dans l'eau. Ces émulsifiants sont constitués d'un corps hydrophobe et d'une tête hydrophile.

Les tensio-actifs permettent la mise en dispersion parce qu'ils modifient les tensions interfaciales entre les différentes phases en présence et facilitent ainsi le mouillage.

Les tensio-actifs contiennent normalement des groupes polaires et non polaires dans la même molécule. C'est la portion ionique de cette dernière qui divise les tensio-actifs en trois catégories :

- les tensio-actifs anioniques (qui possèdent une charge négative)
- les tensio-actifs cationiques (possèdent une charge positive)
- les tensio-actifs non-ioniques

\* **Des agents antistatiques** : les fibres synthétiques sont presque toutes non conductrices d'électricité. Ainsi, tout mouvement entre elles provoque l'apparition et l'accumulation de charges électrostatiques. Ces charges conduisent à des phénomènes de répulsion entre filaments, et d'enroulement sur les organes des machines. Des phosphates organiques, des sulfonates d'alkylaryl, les condensats d'acides ou des ammoniums quaternaires peuvent être employés.

\* **Des agents anti-mousse.**

Un deuxième ensimage de finition appelé « ensimage client » est appliqué à la surface de la fibre. Le choix de cet ensimage sera fait en fonction de l'application finale des fibres. Dans notre cas un ensimage permettant d'améliorer les interactions avec la matrice de latex sera ajouté.

## II-2 CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

Dans ce paragraphe, les matériaux utilisés ont été analysés par des mesures physico-chimiques (IRTF, Raman, DSC, AFM...).

## II-2.1 Propriétés mécaniques des matériaux

Les propriétés mécaniques des fibres et des films ont été étudiées grâce à des essais de traction sur ces différents échantillons.

### II-2.1.1 Traction sur monofilaments

Une machine de traction Adamel Lhomargy 2/M a été utilisée. Les mâchoires de cet appareil sont équipées d'un système de serrage à pression constante. Un capteur de 10 N a été utilisé. Dans cette manipulation, une précharge automatique n'a pas été imposée à la fibre, l'écart entre les mâchoires a été fixé à 20 mm, la vitesse de traction est égale à 1 mm.min<sup>-1</sup>.

Le module d'élasticité (E) est obtenu en appliquant la loi de Hooke :

$$\sigma = \frac{F}{S} = E\varepsilon \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$\sigma$  : contrainte de traction : rapport entre la force de traction (F) sur la section (S) de l'échantillon,

$\varepsilon$  : allongement de la fibre (rapport de la variation de longueur sur la longueur initiale  $l_0$ ).

Les mesures de la force F (N) en fonction de l'allongement  $\varepsilon$  sont réalisées sur cinq monofilaments. Après obtention des courbes, on détermine les caractéristiques suivantes :

- $E_0$  : Module d'Young ou module d'élasticité à l'origine,
- $\sigma_R$  : Contrainte à la rupture,
- $\varepsilon_R$  : Allongement à la rupture.

La courbe de traction du polyéthylène téréphtalate (PET<sub>ens</sub>) (*Figure II. 10*) présente tout d'abord un comportement réversible (allongement élastique des zones cristallines). Ensuite, le glissement des chaînes macromoléculaires intervient et la fibre se comporte comme un matériau plastique. La dernière partie de la courbe est une zone de consolidation dans laquelle une nouvelle configuration de la fibre survient, entraînant plus de résistance à la déformation.

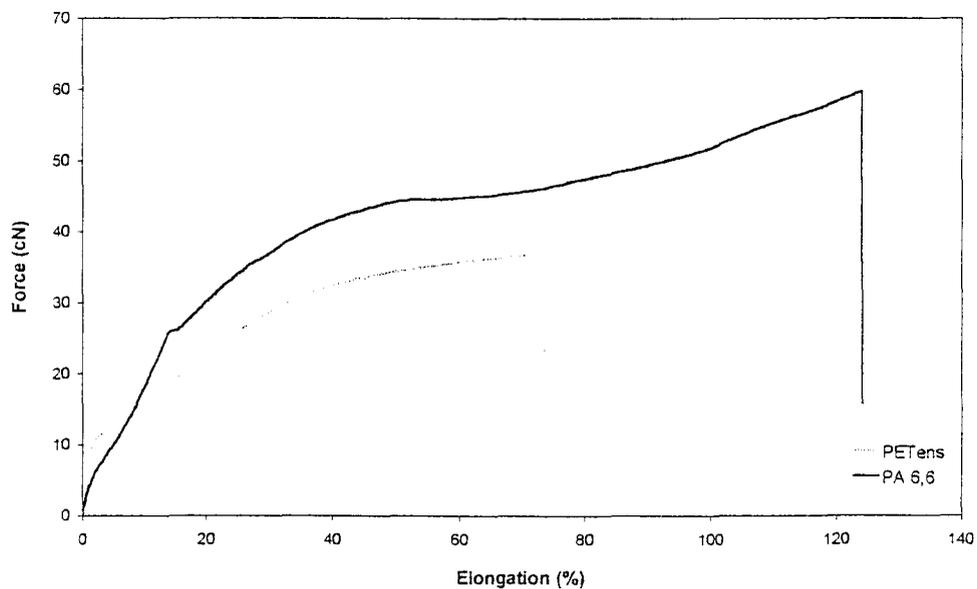


Figure II. 10 : Courbes obtenues en traction uniaxiale sur monofilaments de  $PET_{ens}$  ( $r_f = 20,4 \mu m$ ) et de PA 6,6 ( $r_f = 21,5 \mu m$ ).

Les valeurs des caractéristiques des monofilaments  $PET_{ens}$  et PA6,6 présentées dans le *Tableau II. 5* sont une moyenne obtenue à partir des cinq essais réalisés.

Type de monofilament	Module élastique ( $N/mm^2$ )	Allongement à la rupture (%)	Force à la rupture (cN)
$PET_{ens}$	50,9	64	39
PA 6,6	49	134,6	66,2

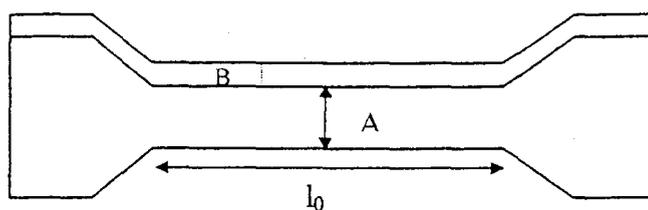
Tableau II. 5 : Principales caractéristiques des monofilaments de  $PET_{ens}$  et PA 6,6

### II-2.1.2 Traction des éprouvettes de films de latex.

Avant de jouer le rôle de liant dans l'application des non tissés, le latex doit passer par différentes étapes qui sont les suivantes :

- séchage
- coalescence
- formation du film
- réticulation

La formation d'un film continu est indispensable, la présence de trous dans le film de polymère réduisant la cohésion et la résistance. Les facteurs qui contribuent à une bonne cohésion du liant sont les forces physiques attractives entre les chaînes polymères et la réticulation du polymère. Les forces physiques attractives dépendent des interactions telles que les liaisons hydrogène, qui permettent aux chaînes polymères de se lier entre elles mais ces liaisons ne sont pas très fortes du fait de leur faible énergie. La réticulation permet la formation de liaisons covalentes. En diminuant la mobilité des chaînes macromoléculaires, la cohésion du film est favorisée en empêchant le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres.



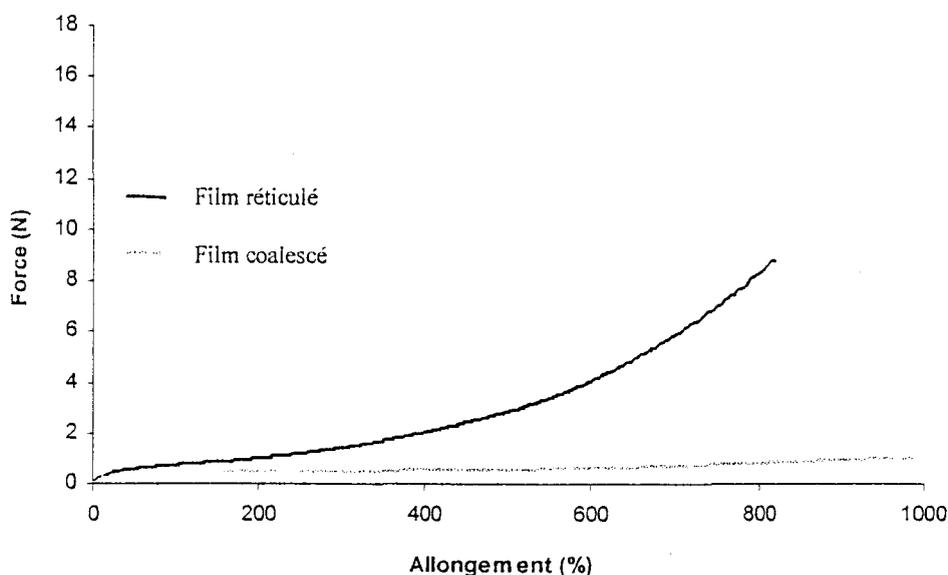
*Figure II. 11 : Epreuve de latex en forme d'haltère.*

Des essais de traction ont été réalisés sur les films réticulés et non réticulés. Pour ce faire, on utilise un dynamomètre d'Adamel Lhomargy. Un capteur de 100 N est utilisé. La vitesse de traction (100 mm/min) est constante durant l'élongation du film. Le test est effectué sur des éprouvettes découpées à l'emporte-pièce. Elles présentent une forme normalisée d'haltère (*Figure II. 11*) dont les dimensions sont présentées au *Tableau II. 6*.

$L_0$	A	B
20 mm	4,2 mm	2 mm

*Tableau II. 6 : Dimensions de l'éprouvette*

Les *Figure II. 12* et *II.13* présentent les courbes de traction des films de latex P et des films de mélange de latex 75% de latex P et 25 % du A, séchés à l'air libre et réticulés (20 minutes à 150°C).



*Figure II. 12 : Traction des films de latex P coalescé et réticulé*

Le film réticulé du latex P (*Figure II. 12*) est caractérisé par une force à la rupture de l'ordre de 9 N et le film coalescé par une force à la rupture de 1 N. L'élasticité est très élevée pour ces deux matériaux. La courbe force – allongement ne fait pas apparaître une loi de comportement simple. Dans une première zone la concavité de la courbe se situe vers l'axe des abscisses. Par contre, cette concavité est inversée dans la phase finale de déformation (durcissement structural) traduisant à l'échelle moléculaire la limite d'extensibilité du matériau. Le module élastique du film réticulé est supérieur à celui du film séché à l'air libre. La réticulation apporte un durcissement structural du système plus important que dans le film de latex coalescé et un allongement à la rupture moins important.

Le film de latex réticulé, constitué du mélange 75 % de P et 25 % de latex A (*Figure II. 13*) est caractérisé par une contrainte à la rupture de l'ordre de 15,4 N et le film coalescé par une force à la rupture de 0,7 N. La réticulation apporte également un durcissement structural. L'ajout de 25 % de latex acrylique au latex P modifie le comportement en traction du film de latex et augmente également la force à la rupture (15,4 N au lieu de 9 N). Nous remarquons également une forte augmentation du module de Young pour le film de latex constitué de 75 % P/25 % A.

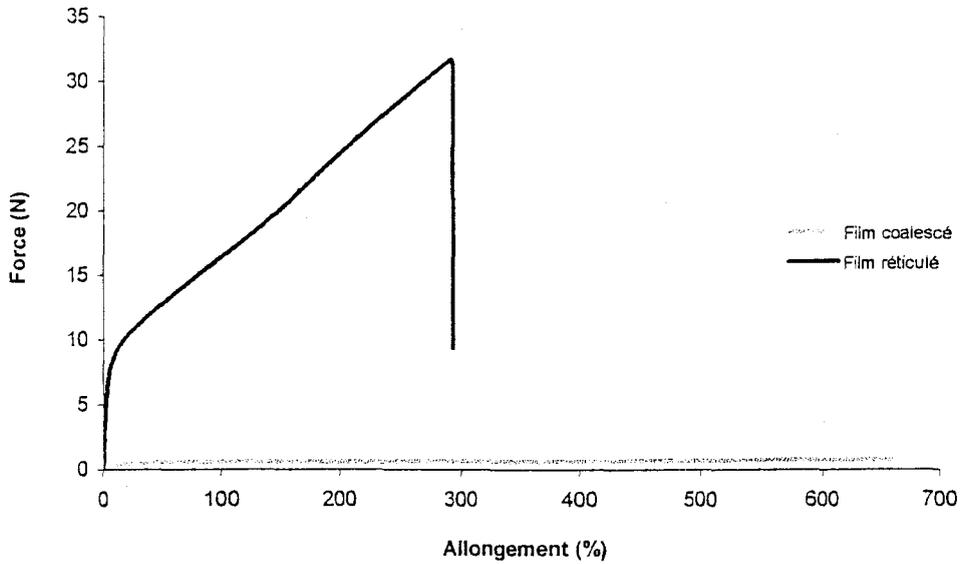


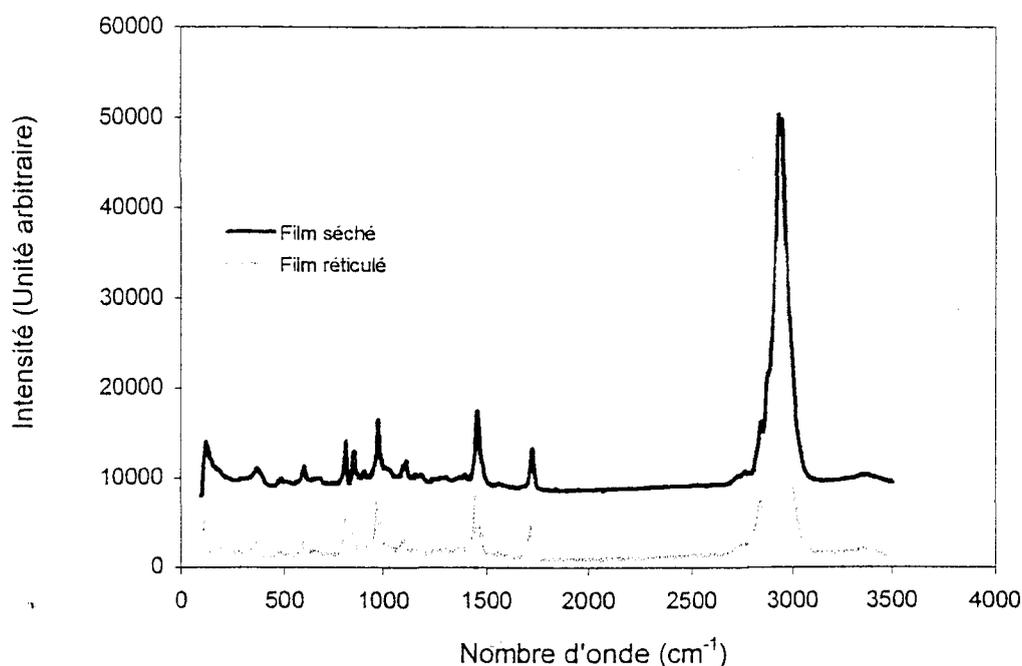
Figure II. 13 : Traction des films de latex 75% de latex P et 25% de latex A.

### II-2.2 Analyse chimique des films de latex

Des analyses chimiques par spectroscopie Raman ont été entreprises sur les films de latex coalescés et réticulés. Le spectromètre utilisé est un spectromètre LABRAM Infinity de Dilor muni d'un détecteur photoélectrique multicanal (Charged Coupled Device). Les radiations excitatrices ont une longueur d'onde de 532,16 nm.

On réalise l'analyse Raman sur les films de latex A et latex P et sur le film de mélange de latex P et A (dans les proportions 75 % - 25 %). Ces films ont été préparés de la façon suivante :

- la solution colloïdale est versée dans un moule en poly(tétrafluoroéthylène) usiné ayant une profondeur de 0,5 mm. On laisse coalescer ces films de latex à 21°C et 50 % HR pendant trois jours. Un traitement thermique à 150°C pendant 20 minutes a ensuite été effectué.



*Figure II. 14 : Spectre Raman du latex A*

La *Figure II. 14* représente les spectres obtenus sur les films de latex A séchés et réticulés. Aucune différence entre ces deux spectres n'a pu être observée. Le *Tableau II. 7* représente les raies principales obtenues à partir du spectre Raman du latex A.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
2937	Vibration de valence des CH <sub>2</sub>
1729	Vibration de valence des C=O d'un ester
1453 et 1439	Vibration de déformation des CH <sub>3</sub> et des CH <sub>2</sub>
1110	Vibration de valence des C-C

*Tableau II. 7 : Analyse Raman du latex acrylique*

La *Figure II. 15* représente le spectre Raman du latex P dont les raies principales sont présentées au *Tableau II. 8*.

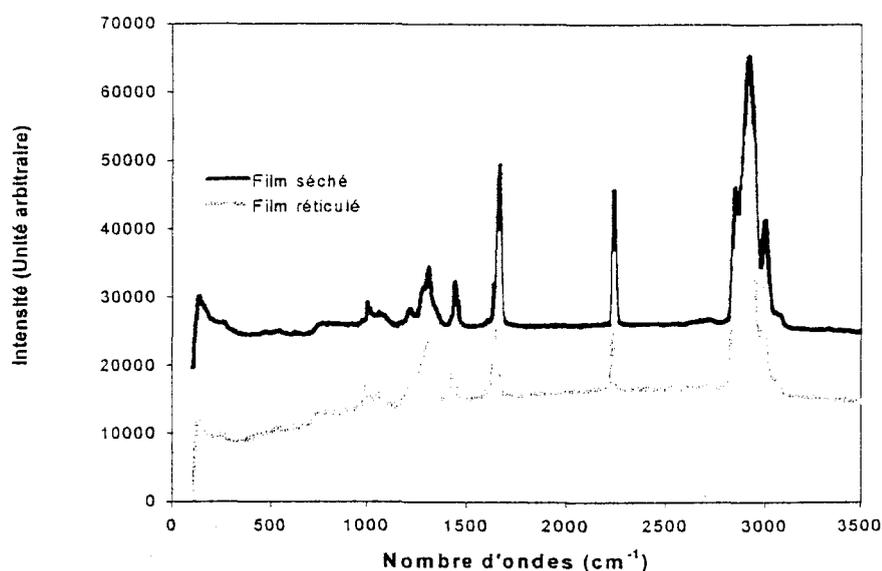


Figure II. 15 : Spectre Raman du latex P

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
2919	Vibration de valence des CH <sub>2</sub> anti symétrique
2848	Vibration de valence des CH <sub>2</sub> symétrique
2239	Vibration de valence des CN d'un nitrile
1670	Vibration de valence des C=C éthylénique
1441	Vibration de déformation des CH <sub>2</sub>

Tableau II. 8 : Analyse Raman du latex NBR

Aucune différence n'est observable entre les spectres des films de latex coalescés et réticulés des films de latex A et P. Le taux de réticulation de ces films est faible et cette technique d'analyse n'est donc pas adaptée pour la mise en évidence d'une quelconque réticulation.

## II-2.3 Analyse DSC des matériaux

### II-2.3.1 Analyse DSC des monofilaments de PET<sub>ens</sub>

La DSC est une méthode couramment employée pour déterminer les températures de fusion et de transition vitreuse des polymères. L'appareil utilisé est une DSC 2920 CE (TA Instruments). Les essais se font sous une atmosphère inerte d'hélium et la vitesse de chauffe

est de 10°C/min. Les fibres à analyser sont déposées dans des capsules en aluminium scellées.

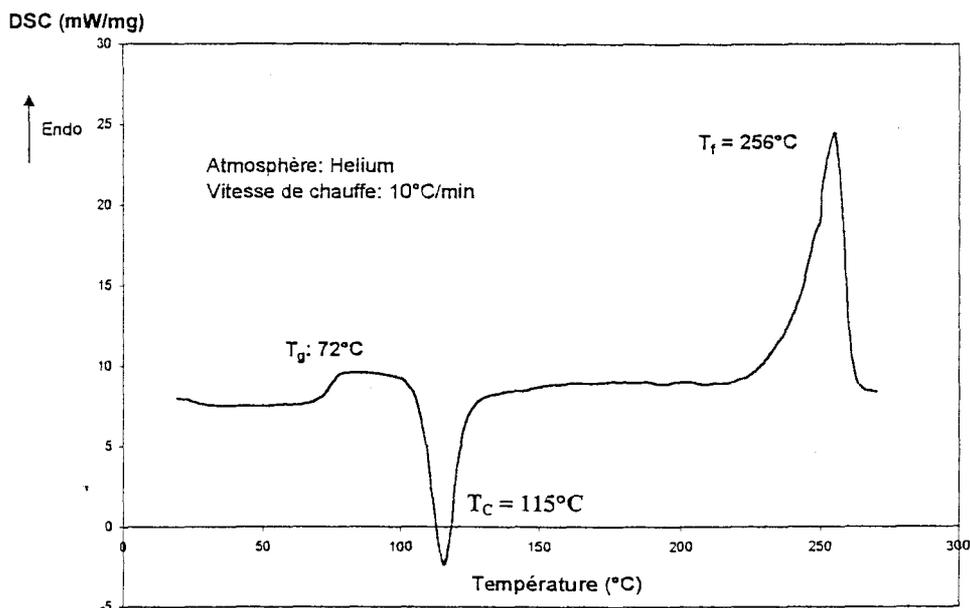


Figure II. 16 : Courbe en analyse DSC après une trempe du PET<sub>ens</sub>

Une montée en température (de 25°C à 300°C) nous permet d'observer un pic endothermique (Figure II. 16) relative à la fusion des zones cristallines ( $T_f = 256^\circ\text{C}$ ). L'observation de la température de transition vitreuse ( $T_g = 72^\circ\text{C}$ ) nécessite une trempe immédiatement après la montée en température à 300°C. La capsule en aluminium contenant l'échantillon est amenée au dessus de la température de fusion de ce dernier à 300°C, puis elle est plongée dans la glace afin de le figer à l'état amorphe. Au deuxième passage en température on observe un pic exothermique à 115°C qui correspond à une cristallisation.

### II-2.3.2 Analyse DSC des films de latex

Les diagrammes donnant la capacité calorifique en fonction de la température ont été obtenus sur une DSC 2920 (TA Instrument). La vitesse de balayage en montée de température est de 20° C/min sous une atmosphère inerte d'azote. La mesure des  $T_g$  fut réalisée sur des films de latex coalescé à 23°C pendant 3 jours et réticulé vingt minutes à 150°C. Les résultats obtenus sur les films de latex P et A sont regroupés dans le *Tableau II. 9*.

Latex	T <sub>g</sub>
P	-30°C
A	47°C

Tableau II. 9 : Valeurs des T<sub>g</sub> des films de latex A et P

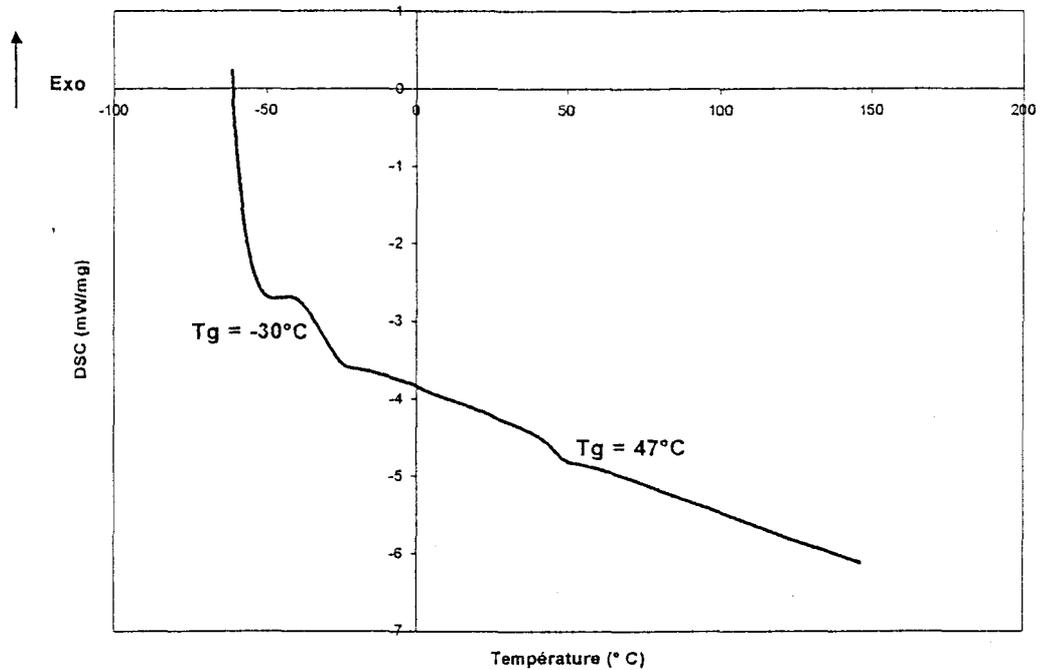


Figure II. 17 : Diagramme DSC du latex 75% P / 25% A.

Le diagramme DSC du mélange de 75% P et 25% A (*Figure II. 17*) montre la présence de deux T<sub>g</sub> qui sont celles des deux latex initiaux. Ce mélange de latex A et P est donc incompatible.

## II-3 LES PROCESS DE MODIFICATION DES FIBRES DE POLYESTER

### II.3.1 Désensimage des fibres de polyester

Dans l'optique de ce travail, nous intéressons plus particulièrement à l'influence du type d'ensimage déposé à la surface de la fibre PET<sub>ens</sub> au niveau de l'interaction avec la matrice. Il

nous était indispensable dans un premier temps de désensimer ces fibres industrielles pour appliquer des ensimages choisis.

La procédure de désensimage des fibres n'est pas clairement définie dans la littérature car elle dépend en général de la formulation du produit. Nous avons utilisé deux méthodes différentes de désensimage.

### II.3.1.1 Désensimage à base d'éther de pétrole

La procédure de désensimage pour cette méthode est la suivante :

- les fibres de polyéthylène téréphtalate sont placées dans un récipient contenant de l'éther de pétrole. Ce dernier est mis dans une cuve à ultra-sons pendant quinze minutes. Un deuxième cycle dans une nouvelle solution d'éther de pétrole est renouvelé.
- Ces fibres sont ensuite nettoyées dans une solution d'alcool (méthanol) sous l'action des ultra-sons.
- Les espèces solubles dans l'eau sont enlevées grâce à trois cycles successifs dans de l'eau désionisée sous l'action des ultra sons.

Ces fibres désensimées par cette méthode seront appelées PET<sub>des</sub>.

### II.3.1.2 Désensimage à base de savon

Une autre méthode de désensimage (principalement utilisée dans le domaine de la teinture [60]) a été utilisée. Les fibres de polyéthylène téréphtalate sont plongées dans une solution aqueuse constituée de :

- 1 g/l de tinovétine JU (savon)
- 2 g/l de carbonate de sodium

On réalise cette première étape pendant 30 minutes à 70°C. Ensuite, ces fibres sont rincées plusieurs fois à l'eau désionisée.

Une caractérisation thermodynamique de la surface de ces fibres (qui sera abordée à la partie IV-3.1.2) permettra de retenir la première méthode de désensimage à base d'éther de pétrole pour la suite de l'étude.

### *II.3.2 Traitement superficiel des fibres de polyéthylène téréphtalate*

Notre objectif au cours de cette étude est d'étudier l'influence de différents traitements de surface des fibres de polyéthylène téréphtalate sur l'adhésion fibre/matrice. Parmi les nombreux traitements par voie humide et par voie sèche du PET, nous avons retenu les suivants : influence du type d'ensimage déposé à la surface de la fibre, traitement UV, application de sel, de groupements réactifs bloqués...

#### II.3.2.1 Traitement thermique des fibres

Les monofilaments sont traités thermiquement (ou thermofixés) avant toute étude d'adhésion entre la fibre et la matrice d'élastomère. En effet les échantillons, au cours de la fabrication, subissent des contraintes internes, suite à la formation et à la réorientation des domaines cristallins.

Au cours du traitement thermique, l'échantillon se rétracte à la suite d'un changement conformationnel des macromolécules [61]. Ce traitement thermique des fibres est nécessaire pour avoir des fibres dimensionnellement stables.

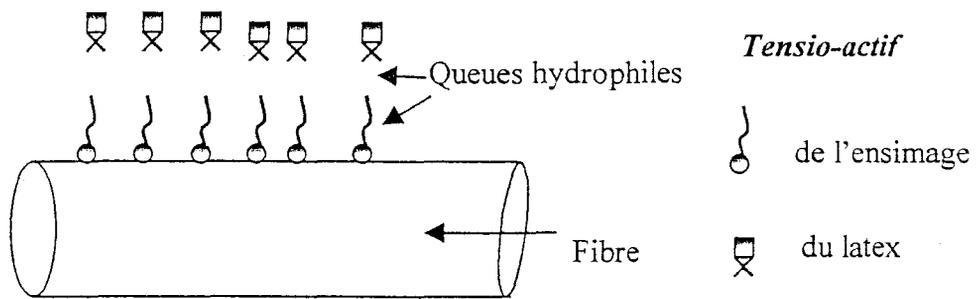
Le thermofixage des fibres synthétiques est réalisé à 150°C pendant quinze minutes avant toute utilisation de ces dernières.

#### II.3.2.2 Présentation des différents ensimages

L'une des fonctions de l'ensimage consiste à faciliter la mise en œuvre des fibres. Dans notre étude nous nous intéresserons à leur action favorable ou défavorable à l'interface : leur capacité à améliorer les interactions avec la matrice élastomère. La faible polarité des surfaces des fibres synthétiques crée une faible affinité avec les solutions aqueuses colloïdales.

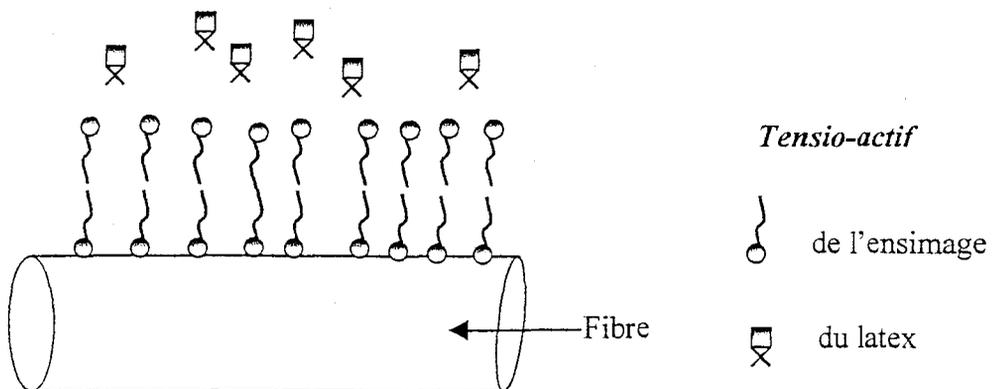
D'après la littérature [62], le traitement de surface des fibres avec des tensio-actifs augmente l'aire de contact entre la fibre et le liant (et ceci grâce à une amélioration du mouillage de la fibre par le latex). V.V. Dmitriev *et al.* [63] ont montré que la présence d'une petite quantité de tensio-actifs, correspondant à une mono ou une bicouche moléculaire sur la fibre, apporte une augmentation de 3-4 % de la force de liaison. Par contre, une grande quantité de tensio-actifs est défavorable à l'adhésion.

- Jusqu'à 1 g/l, les tensio-actifs contenus dans l'ensimage forment une couche monomoléculaire sur la fibre (*Figure II. 18*). Les têtes hydrophobes des tensio-actifs sont directement en contact avec la fibre. Les queues hydrophiles sont orientées vers la solution aqueuse de la dispersion de latex.



*Figure II. 18* : Représentation de la distribution des tensio-actifs jusqu'à 1 g/l.

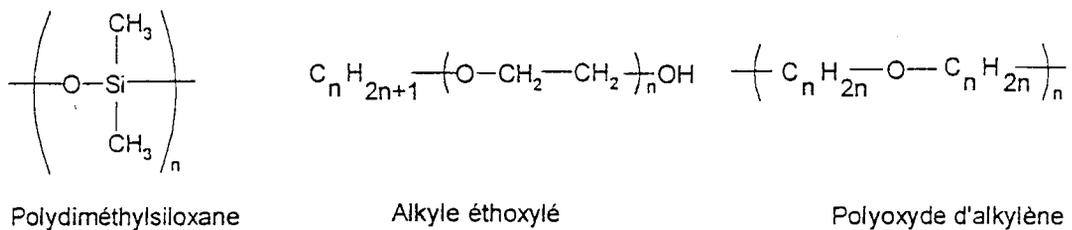
Au-delà de 1 g/l, les tensio-actifs contenus dans l'ensimage vont interagir. Les parties hydrophiles s'attirent (*Figure II. 19*) et laissent apparaître des têtes hydrophobes face aux émulsifiants du latex : l'adsorption entre le latex et la fibre va diminuer.



*Figure II. 19* : Représentation de la distribution des tensio-actifs au delà de 1 g/l.

Les ensimages présents sur les fibres sont complexes et ne sont pas communiqués pour des raisons évidentes de confidentialité. Dans cette étude, nous disposons de deux types d'ensimage, que nous n'appellerons pas par leur nom commercial mais par des lettres N et C :

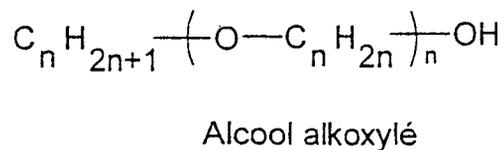
① **N** : ce produit est principalement constitué d'un mélange de polyoxyde d'alkylène (lubrifiant), d'alkyle éthoxylé (tensio-actif) et de polydiméthylsiloxane éthoxylé (agent anti mouillant) (*Figure II. 20*).



*Figure II. 20 : Constituants de l'ensimage N*

Cet ensimage une fois appliqué nécessite un séchage à 80°C pendant 1 heure. Les fibres ensimées seront appelées PET N.

② **C** : contient un alcool alkoxyté (tensio-actif) (*Figure II. 21*)



*Figure II. 21 : Un des constituants de l'ensimage C*

La fibre de polyéthylène téréphtalate ensimée avec C sera nommé PET C.

Le dépôt d'ensimage dilué dans l'eau sur les fibres est de 0,5 % en extrait sec par rapport à la masse des fibres.

### II.3.2.3 Traitement par voie humide de la surface de la fibre PET<sub>ens</sub> désensimée.

Les trois types de traitement de surface appliqués aux fibres de polyéthylène téréphtalate, sont réalisés sur des monofilaments désensimés par la méthode à base d'éther de pétrole (explicitée dans le paragraphe II.3.1).

#### a) Dépôt d'une solution contenant des sites réactifs.

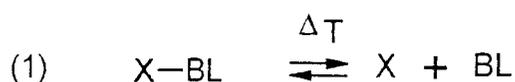
Dans le but d'améliorer l'adhésion entre la surface de la fibre du polyéthylène téréphtalate, il est nécessaire de traiter la surface de la fibre avec un agent de forte réactivité [64]. Ainsi nous avons déposé à la surface des fibres 2 % en extrait sec par rapport au poids de la fibre une solution aqueuse (G) contenant des sites réactifs X bloqués.

La fiche technique de ce produit nous fournit les renseignements suivants (*Tableau II. 10*) :

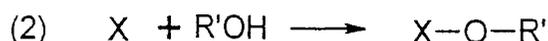
Taille des particules	< 5 $\mu\text{m}$
Teneur en solide	50 %
Point de fusion	180-181 °C
Densité	1,1
Quantité de sites réactifs bloqués	17,5 %

*Tableau II. 10 : Caractéristiques de la solution aqueuse G.*

Le déblocage des sites réactifs X va se réaliser vers une température de 150°C (*Figure II. 22*).



*BL : Agent bloquant*



*Figure II. 22 : Mécanisme de déblocage des sites réactifs X avec la température*

La première étape est la libération thermique des sites réactifs (X). L'étape suivante est la réaction de ces sites avec à la fois les groupements hydroxyles du polyéthylène téréphtalate et ceux de la matrice.

La fibre PET<sub>ens</sub> désensimée traitée avec ses groupements réactifs sera appelée PET G.

b) Dépôt d'une résine mélamine formaldéhyde.

Les résines mélamine formaldéhyde sont utilisées dans diverses applications d'enduction industrielle : traitement infroissable, irrétrécissable...

Une solution aqueuse contenant un condensat de mélamine formaldéhyde modifié, partiellement éthérifié a été déposée à la surface des fibres. Les conditions expérimentales pour le dépôt de ce produit sont les mêmes que celles utilisées pour le dépôt d'ensimage sur les monofilaments. La fibre de PET<sub>des</sub> ayant été traitée par cette solution sera appelée PET MF.

c) Prétraitement avec des sels inorganiques

Dans un matériau composite, les interactions entre les différentes espèces (dans notre cas fibre de PET et matrice élastomère) sont responsables de la cohésion du système.

Pour augmenter ces interactions, il est intéressant de diminuer la barrière de potentiel qui entoure les particules en solution. Ces dernières pourront approcher la fibre et être adsorbées à la surface de cette dernière grâce aux interactions de Van der Waals. Des études [65] [63] ont montré que l'introduction de sels inorganiques dans la dispersion de latex, permettait effectivement de baisser cette barrière, mais engendrait la plupart du temps une coagulation du latex qui est défavorable à l'adhésion avec les fibres. Néanmoins, ces études ont montré que le prétraitement des fibres avec les sels inorganiques conduisait aussi à une baisse de la barrière de potentiel et ainsi augmentait les interactions fibres/latex.

L'influence d'un sel divalent (CaCl<sub>2</sub>) à la surface des fibres a été étudiée. Une solution aqueuse contenant 10 grammes par litre de chlorure de calcium est préparée. Les fibres sont ensuite plongées dans cette solution pendant 5 minutes. Ces fibres seront alors appelées PET sel.

II.3.2.4 Modification de la surface de la fibre de PET<sub>des</sub>.

Le développement de nouvelles sources d'énergie électrique permet actuellement des procédés innovants, comme le bombardement électronique ou ionique et l'utilisation de plasmas pour des traitements de surface.

Les radiations UV ont beaucoup été utilisées pour le traitement de surface des polymères. En effet, les photons, notamment de faibles longueurs d'ondes, sont des espèces très énergétiques, qui peuvent être mises en jeu pour activer de nombreuses réactions chimiques [66].

Différentes études ont montré dans le cas du PET [66] [67] que les traitements UV impliquaient des coupures de liaisons (C-C ou C-H) à la surface, ayant pour conséquence la formation de groupements polaires (de types hydroxyles, carboxyliques...). De plus, un phénomène de craquelure se produit et s'amplifie si le traitement UV est prolongé, phénomène qui affecte les propriétés mécaniques des couches superficielles.

Les lampes utilisées au cours de nos traitements ultra-violet sont constituées d'un tube en quartz à l'intérieur duquel sont placés du mercure et des agents dopants (argent, halogène...). Un émetteur à électrodes (excitation par décharge électrique) permet de générer une puissance lumineuse supérieure pour une même puissance électrique consommée. La puissance de la lampe est de 80 W/cm. L'énergie émise par un émetteur UV se divise en 3 ou 4 domaines ; typiquement pour une lampe de 80 W/cm [69] :

- Ultra-Violet : 30 %
- Visible : 25 %
- Infra-rouge : 18 %
- Thermique : 24 %

Nous avons retenu le traitement aux UV pour des raisons économiques. Les échantillons de fibres sont placés à une distance de 15 cm des lampes UV et défilent à vitesse constante grâce à un tapis roulant pendant 1 minute et 30 secondes. Ces fibres seront nommées PET UV.

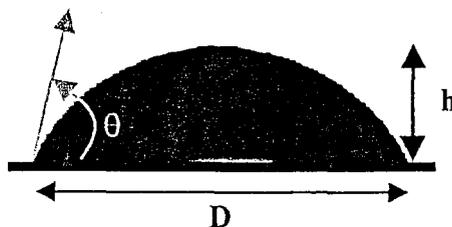
## II-4 TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION DE LA SURFACE DES FIBRES ET DES FILMS DE LATEX.

### II.4.1 Mesure des angles de contact

#### II.4.1.1 Technique de la goutte posée

##### ➤ Principe

Le principe est basé sur l'observation du profil d'une goutte déposée sur une surface plane à l'aide d'une microsiringue (*Figure II. 23*).



*Figure II. 23 : Goutte posée et ses dimensions*

L'angle de contact est déterminé grâce à la mesure de la hauteur  $h$  et du diamètre  $D$  à la base de la goutte. Pour un volume de goutte suffisamment faible, en assimilant sa forme à une calotte sphérique, on obtient alors l'équation II.2 :

$$\theta = 2 \cdot \text{Arctg} \left( \frac{2h}{D} \right) \quad (\text{II.2})$$

##### ➤ Appareillage

Pour ces mesures l'appareil appelé « DIGIDROP » (*Figure II. 24*) et provenant de la société GBX a été utilisé. Cet appareil est équipé d'une caméra, d'un système d'analyse et de traitement d'images, et d'un logiciel de mesures permettant de réaliser des mesures d'angles de contact automatiques.

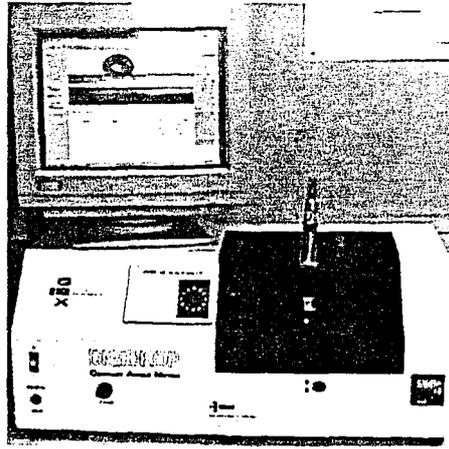


Figure II. 24 : Appareil de mesure Digidrop

Le système de mesures contient :

- ◆ un porte-substrat qui permet de déplacer l'échantillon suivant l'axe vertical,
- ◆ un micro-régulateur de gouttes pour déposer un volume précis d'un liquide sur l'échantillon,
- ◆ Une source de lumière,
- ◆ Une caméra mobile sur l'axe horizontal pour effectuer la mise au point de de l'image,
- ◆ Un système d'analyse et de traitement d'images pour déterminer le contour et la forme de la goutte,
- ◆ Un logiciel intégrant les éléments précédents et permettant d'obtenir les valeurs d'angles de contact.

#### ➤ Mode opératoire

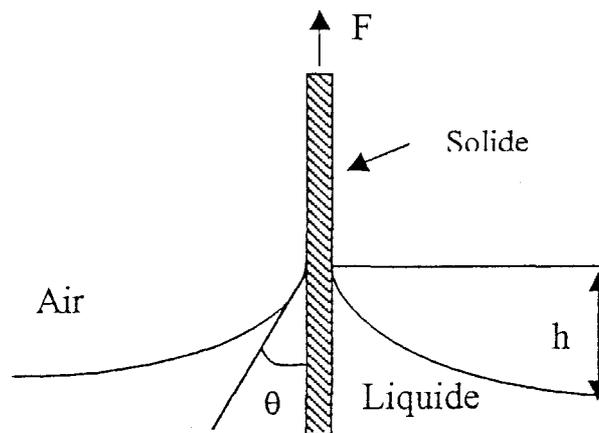
Sur la surface des échantillons, une goutte de liquide formée à l'extrémité d'une microseringue, munie d'une aiguille non biseautée, est déposée. Pour une fiabilité optimale de la mesure, la goutte ne doit pas tomber ou s'écraser sur la surface. La vitesse de déplacement du plateau doit être la plus faible possible lorsque la surface approche de la goutte.

L'objectif final de ces mesures est de déterminer l'énergie de surface des films de polymère.

## II.4.1.2 Tensiométrie

## &gt; Principe

La méthode tensiométrique est une technique qui permet d'accéder aux angles de contact à l'avancée (ou mouillage :  $\theta_m$ ) et à la reculée (ou dé mouillage :  $\theta_d$ ). Une fibre est plongée progressivement dans un liquide et on mesure le poids soulevé par la fibre en fonction de la profondeur d'immersion de celle-ci dans le liquide. Lorsque le liquide entre en contact avec la fibre, on observe la formation d'un ménisque (**Figure II. 25**), où  $\theta$  définit l'angle de contact entre la fibre et le liquide.



**Figure II. 25:** Liquide soulevé par une fibre

La hauteur  $h$  de ce ménisque est donnée par la relation II.3:

$$h = \sqrt{\frac{2\gamma_L}{\rho g}} (1 - \sin \theta) \quad (\text{II.3})$$

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

Le ménisque est en position d'équilibre mécanique. Ainsi les pressions superficielles et hydrostatiques s'équilibrent. Le poids  $P$  de liquide soulevé par une fibre de faible diamètre est

donc :

$$P = 2p\gamma_L \cos\theta - V\rho g \quad (\text{II.4})$$

où  $V$  est le volume de liquide déplacé et  $p$  le périmètre de la fibre. Etant donné le faible diamètre des fibres, la valeur de la poussée d'Archimède ( $V\rho g$ ) peut être négligée devant le terme  $2p\gamma_L \cos\theta$ . La détermination de l'angle de contact  $\theta$  se fait à partir de l'équation II.4 qui peut être mise sous la forme :

$$\cos\theta = \frac{P}{2p\gamma_L} = \frac{mg}{2p\gamma_L} \quad (\text{II.5})$$

#### ➤ Appareillage

Le dispositif de mesure utilisé est la balance CAHN 322 ( la capacité maximale est de 150 mg avec une précision de 1  $\mu\text{g}$ ) (*Figure II. 26*).

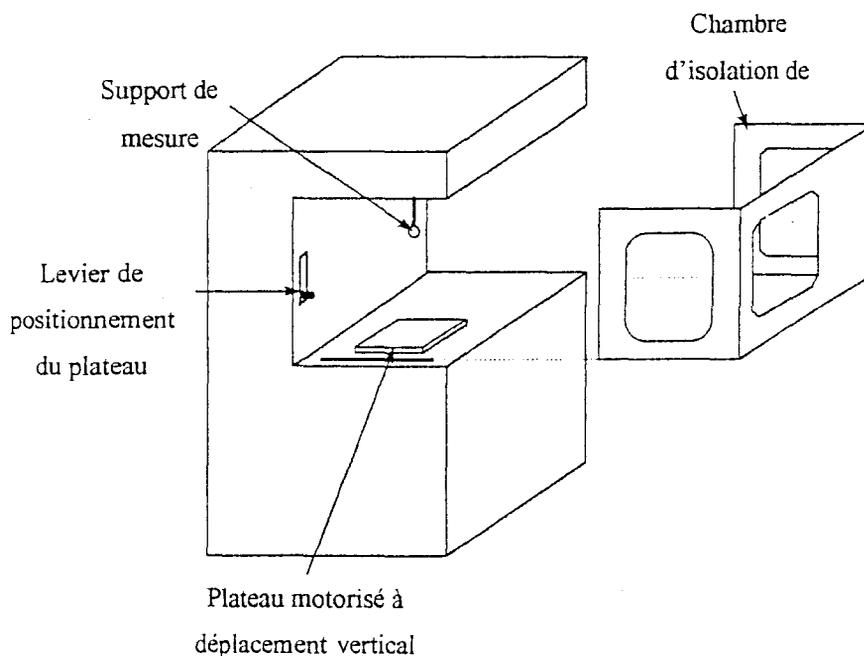
Le plateau de la balance est motorisé avec une plage de vitesse comprise entre 2 et 24  $\mu\text{m.s}^{-1}$  : il permet ainsi des déplacements verticaux avec une grande précision.

La balance est pilotée par le logiciel DCA (CAHN) , qui permet :

- d'initialiser les différents paramètres tels que la vitesse de montée ou de descente du plateau.
- de visualiser la masse de liquide déplacé par la fibre en fonction du déplacement vertical et du temps.
- d'enregistrer les variations de masse de liquide soulevé par la fibre en fonction de la profondeur d'immersion dans la solution.

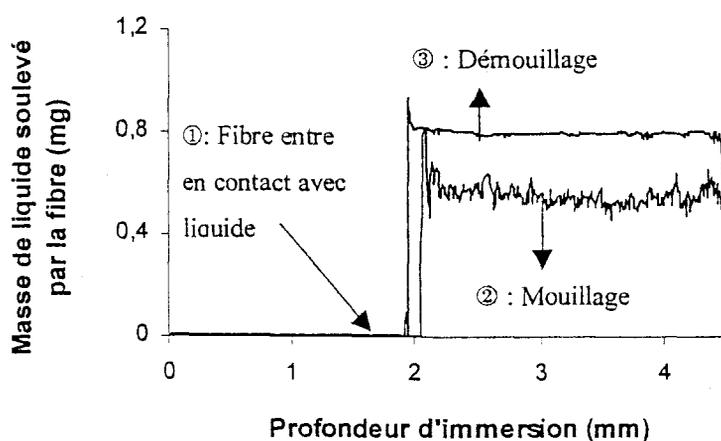
#### ➤ Mode opératoire

On détermine au préalable la tension superficielle du liquide utilisé à l'aide d'un tensiomètre TD 2000 (PROLABO) et d'une lame de platine. La lame possède une haute énergie de surface (environ 200  $\text{mN/m}$ ) et lorsqu'elle est plongée dans un liquide, ce dernier mouille totalement le solide ( $\cos\theta = 1$ ). D'après l'équation (II.4) il est facile d'en déduire  $\gamma_L$ .



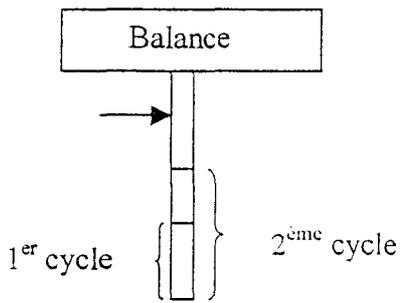
*Figure II. 26 : La balance CAHN*

Un monofilament est suspendu verticalement au crochet de la balance CAHN. Le liquide, utilisé pour l'étude de mouillage et déposé sur le plateau, est approché de la fibre à vitesse constante ( $20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Lorsque la fibre entre en contact avec le liquide (*Figure II. 27*), la masse de liquide soulevé augmente. On effectue une mesure sur une longueur d'environ 2 mm (mouillage). Ensuite on inverse le sens du plateau : la phase de démouillage commence.



*Figure II. 27 : Courbe type de tensiométrie*

Afin de voir l'influence de plusieurs mouillages successifs, la manipulation suivante a été réalisée :



Un premier cycle (mouillage et démouillage) se déroule sur une longueur de 2 mm, un deuxième sur 4 mm (premier cycle) + 2 mm.

Cette manipulation permet de mettre en évidence des échanges de matière avec le liquide, une diffusion de liquide ou d'autres phénomènes.

A partir des courbes de mouillage et de démouillage, et donc des masses déterminées en fonction de la profondeur d'immersion dans le liquide, les angles de contact sont déterminés à partir de l'équation II.5.

#### *II.4.2 Etude de la topographie par microscopie de proximité.*

Le principe du microscope à effet tunnel (STM) est d'appliquer une tension entre une pointe métallique et un échantillon. Lorsque la pointe et l'échantillon conducteur sont approchés l'un de l'autre, un courant tunnel se produit entre les deux surfaces. L'image obtenue représente la variation spatiale du courant tunnel détecté en différents points de la surface étudiée. Seules les surfaces conductrices peuvent être imagées par microscopie à effet tunnel. Afin de palier cette limitation, la microscopie à force atomique (AFM) a été développée par Binnig [70] en 1986 afin d'observer la morphologie de surface des matériaux isolants à l'échelle du micromètre comme à l'échelle atomique.

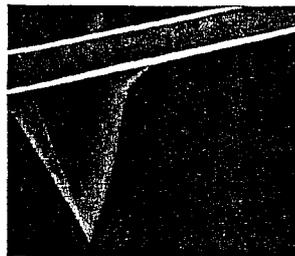
Le microscope à force atomique (AFM) est utilisé afin d'analyser la surface de divers matériaux avec une haute résolution. L'AFM est appliquée aux études de phénomènes tels que l'abrasion, l'adhérence, le nettoyage, la corrosion, la gravure, le frottement, la lubrification, l'électrodéposition et le polissage.

Le principe de l'AFM consiste à enregistrer les déflexions verticales d'une micropointe montée au bout d'une lame ressort appelée microlevier, lorsque la surface d'un échantillon est balayée.

## II.4.2.1 Principe du microscope à force atomique et à force latérale

## &gt;Microscope à force atomique (AFM)

L'échantillon à analyser est déposé sur un piézoélectrique qui peut se déplacer en x, y et z. La surface à analyser est approchée de la pointe (*Figure II. 28*) située à l'extrémité d'un microlevier. Une force d'interaction va le faire se courber. La déflexion est proportionnelle à la force d'interaction. Le but de la manipulation est de conserver cette déflexion du microlevier et de déplacer l'échantillon sous la pointe. La condition de la force constante est réalisée grâce à un système d'asservissement qui mesure la déflexion du microlevier. Cette force normale est maintenue constante en montant ou en descendant la surface dès que cette dernière présente respectivement un trou ou une bosse.



*Figure II. 28 : Pointe*

Les mouvements du piézoélectrique vont permettre de reconstituer les images topographiques de la surface analysée. Afin de détecter les variations du microlevier, une méthode optique est utilisée. A l'aide d'un miroir, un rayon laser est dirigé en direction du dos de la pointe : il s'y réfléchit pour aller frapper un détecteur à deux photodiodes A et B (*Figure II. 29*). Initialement, le faisceau laser est positionné à l'intersection des deux photodiodes. Lorsque la pointe rencontre une bosse, le laser n'est plus réfléchi à l'intersection et le système d'asservissement va entraîner la descente du piézoélectrique où est placé l'échantillon. A l'inverse si la pointe rencontre un creux, le piézoélectrique va alors monter pour que le rayon laser se réfléchisse à nouveau à l'intersection des deux photodiodes A et B.

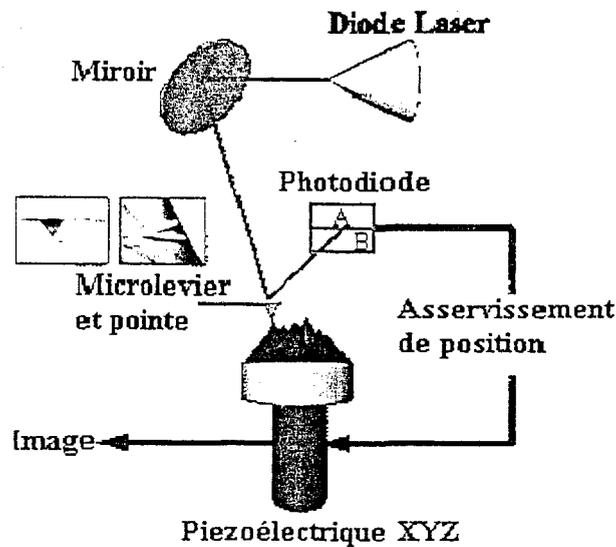


Figure II. 29 : Schéma de principe de l'AFM

#### ➤ Microscope à force latérale (LFM)

La surface est cette fois balayée en mode frottement. Le balayage se fait de façon perpendiculaire à l'axe du microlevier. La force de frottement entre l'échantillon et la pointe provoque une torsion de la pointe qui peut être mesurée par le microscope à force latérale. Mate *et al.* (1987) [71] furent les premiers à modifier l'AFM en LFM.

Afin de mesurer cette force latérale, il est indispensable de travailler en mode contact et à force constante.

#### II.4.2.2 Appareillage

L'appareil utilisé est un Nanoscope III provenant de la société Digital Instrument. Grâce à un capteur à quatre photodiodes (*Figure II. 30*), il permet de mesurer à la fois la force normale et la force latérale. La flexion normale du levier est mesurée par la différence d'intensité ( $I_{1+2} - I_{3+4}$ ) des segments supérieurs et inférieurs, alors que la différence d'intensité des segments gauches et droits ( $I_{1+3} - I_{2+4}$ ) fournit des informations sur la torsion de la pointe (*Figure II. 30*). La direction de mesure de déflexion du microlevier (parallèle ou perpendiculaire à l'axe du microlevier) conditionne l'appellation AFM ou LFM.

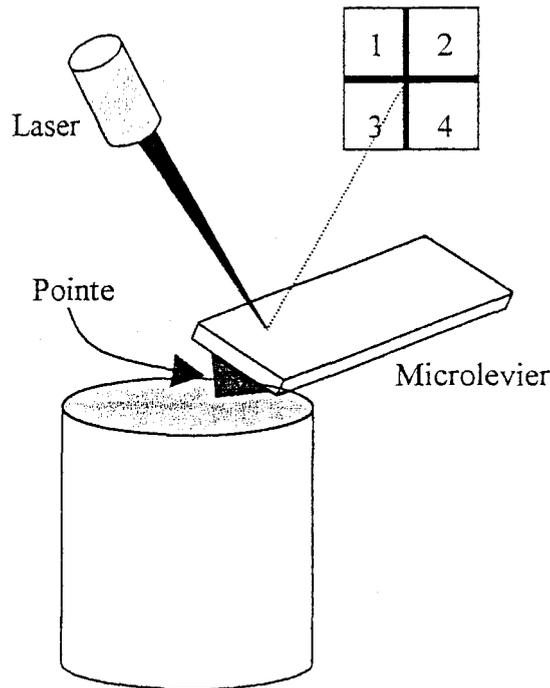


Figure II. 30 : Schéma du AFM / LFM

Les images sont réalisées en mode contact ou en mode résonnant. Les fibres à analyser sont déposées sur le piezoélectrique et sont maintenues grâce à un ruban adhésif double face. Etant donnée la forme cylindrique de la fibre, la pointe de l'AFM n'adhère pas sur les côtés de l'échantillon. On travaille ainsi sur l'arête de la fibre. En mode LFM nous obtenons deux types d'images : une à l'aller de la pointe et une autre au retour de celle-ci.

#### II.4.3 Mesure de potentiel zéta

L'équilibre des forces attractives de Van der Waals et des forces électrostatiques répulsives régissent la dispersion et la stabilité des suspensions et des émulsions au cours du temps. Le potentiel zéta représente le potentiel électrostatique des particules. Le potentiel zéta n'est pas le potentiel de surface de la particule mais il en est souvent le reflet, car il est mesuré à quelques Angströms de la surface. Au cours de cette étude, deux techniques ont été utilisées pour la détermination du potentiel zéta (noté  $\xi$ ) :

- la technique d'électrophorèse pour les solutions aqueuses et colloïdales
- la technique du potentiel d'écoulement pour les fibres.

## II.4.3.1 Mesure du potentiel zéta des solutions aqueuses colloïdales

## ➤ Principe

Le phénomène le plus connu et le plus étudié est l'électrophorèse, c'est-à-dire le mouvement de particules chargées en suspension dans un liquide et sous l'influence d'un champ électrique. Les particules chargées négativement vont se déplacer vers l'anode et les particules chargées positivement vers la cathode. La force de frottement subie par les particules tend à s'opposer à ce mouvement. Lorsque l'équilibre entre ces deux forces opposées est atteint, les particules se déplacent à vitesse constante. Le potentiel zéta est déduit de la mobilité électrophorétique par la loi de Henry [72] :

$$U_E = \frac{2\varepsilon\xi}{3\eta} \cdot f(K\alpha) \quad (\text{II.6})$$

$U_E$  : mobilité électrophorétique

$\eta$  : viscosité du milieu

$\xi$  : potentiel zéta

$K\alpha$  : facteur correspondant au rapport entre

$U_E$  : mobilité électrophorétique

l'épaisseur de la double couche ionique et

$\varepsilon$  : constante diélectrique

le diamètre de la particule en suspension.

Les déterminations du potentiel zéta par la méthode d'électrophorèse sont la plupart du temps réalisées dans un milieu aqueux en faible concentration d'électrolytes (inférieur à  $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>):  $f(K\alpha)$  est égale à 1,5 d'après l'approximation de Smoluchowski [73] [74], l'équation (II.6) devient :

$$U_E = \frac{\varepsilon\xi}{\eta} \quad (\text{II.7})$$

Pour les petites particules dans un milieu de faible constante diélectrique, et d'après l'approximation de Hückel,  $f(K\alpha)$  est égal à 1.

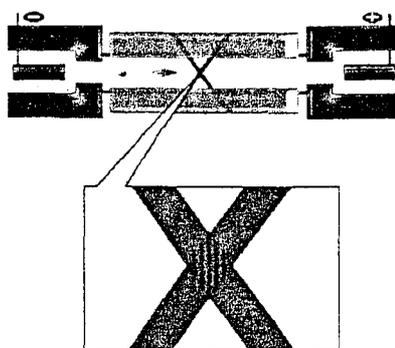
## ➤ Appareillage

L'appareil utilisé est un Zetasizer 3000 provenant de la société Malvern. Le potentiel zéta est déterminé par la méthode d'électrophorèse. Les particules en suspension dans leur milieu sont

placées dans un champ électrique. Les particules chargées positivement migrent vers la cathode. Les particules chargées négativement migrent vers l'anode. Mais les particules ne se déplacent pas toutes seules, elles entraînent avec elles une fine couche d'ions et de solvant. La surface séparant le milieu stationnaire et la particule entourée de sa couche d'ions et de solvant est appelée la surface de frottement hydrodynamique. Le potentiel zéta est le potentiel de cette surface. Ainsi, en mesurant la vitesse de déplacement de la particule dans un champ électrique d'intensité connue, on peut calculer le potentiel zéta. Par le passé, ces mesures étaient réalisées par microscopie, les particules étant chronométrées manuellement. Ces procédures étaient fastidieuses et non adaptées à la mesure de la charge de la particule de taille inférieure à 0,5 micromètre.

L'apparition des lasers a révolutionné cette technique en proposant une méthode simple et rapide pour mesurer la vitesse de l'échantillon. Cet appareil génère un réseau de franges d'interférence grâce à deux faisceaux laser qui se croisent. La particule de la solution colloïdale analysée est détectée automatiquement lors de son passage dans les franges (*Figure II. 31*).

La technique consiste à mesurer à l'aide d'un photomultiplicateur un léger effet Doppler dû au mouvement de la particule.



*Figure II. 31 : Représentation schématique du principe de mesure*

Un des principaux intérêts du potentiel zéta est de mesurer l'interaction entre la particule et l'électrolyte. La plupart des suspensions colloïdales sont chargées et principalement celles stabilisées par des surfactants ioniques. Il n'est pas surprenant qu'elles interagissent de manière complexe avec les différents types d'électrolytes. Il existe deux types de

comportement en fonction des électrolytes : dans un cas, les ions n'interagissent pas avec la surface de la particule, ils sont uniquement attirés vers la surface par l'effet électrostatique. Le potentiel décroît de manière exponentielle par effet d'écran. Dans l'autre cas, ils réagissent chimiquement avec la surface par effet d'adsorption ou de complexation.

#### ➤ Mode opératoire

Les échantillons pour la mesure du potentiel zéta sont par définition des particules dispersées dans un liquide. Le but de cette préparation des échantillons est de conserver l'état de surface initial au cours du processus de dilution. Dans un premier temps, les solutions aqueuses colloïdales ont été filtrées. La solution recueillie a ensuite été diluée (1 goutte dans 30 ml d'eau distillée).

### II.4.3.2 Mesure du potentiel zéta des fibres

#### ➤ Principe

Le principe de mesure du potentiel d'écoulement est fondé sur le déplacement d'une solution d'électrolyte dans un capillaire dont la paroi est électriquement chargée. L'interaction électrostatique entre la charge de l'interface et les ions en solution entraîne une concentration en contre-ions et une déplétion en co-ions dans le capillaire. A la sortie du capillaire, la composition de la solution est donc légèrement modifiée. Cela se traduit par l'établissement d'un potentiel électrique par rapport à celui de l'entrée. Le déséquilibre de composition de la solution à la sortie du capillaire dépend d'une part de l'abondance des sites chargés dans la colonne (densité et quantité de matière) et de la différence de pression entre l'entrée et la sortie du capillaire (vitesse d'écoulement). La mesure consiste à déterminer la corrélation tension/pression pour des conditions physico-chimiques définies.

#### ➤ Appareillage

L'appareil utilisé est un Zetamètre (*Figure II. 32*) et provient de la société Zetacad. L'échantillon est maintenu dans la colonne (1) et des filtres de porosité 70  $\mu\text{m}$  (2) maintiennent les fibres dans cette colonne. Des électrodes d'Ag/AgCl (3) sont disposées de part et d'autre des filtres. L'électrolyte (1 litre) est déplacé entre les récipients (4) sous pression d'azote (0 à 500 mbar) au moyen d'une vanne d'admission (5).

Le sens de déplacement est commandé au moyen d'un jeu de vannes de circulation et de mise à l'air (6 et 7). L'inversion du sens est provoqué par des capteurs de niveau en Ag plongés dans la solution (8).

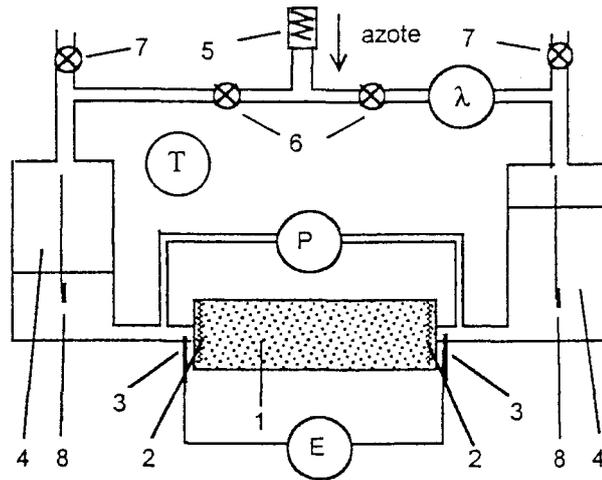


Figure II. 32 : Schéma de principe du montage

Les équations fondamentales associant les forces mécaniques et les forces électriques ont été dérivées pour la première fois par Helmholtz et Smoluchowski [73] [74]. Le potentiel zéta est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\xi = \frac{E}{\Delta p} \frac{\eta}{\varepsilon} \frac{L}{\varepsilon_0} \frac{1}{Q R} \quad (\text{II.8})$$

$\xi$  : potentiel zéta

$\varepsilon$  : permittivité du liquide

$E$  : potentiel d'écoulement

$\varepsilon_0$  : permittivité du vide

$\Delta p$  : différence de pression

$L$  : longueur du capillaire

hydrodynamique à travers le capillaire

$Q$  : surface de la section du tube capillaire

$\eta$  : viscosité du liquide

$R$  : résistance électrique à travers le tube

Le terme  $L/Q$  peut être considéré comme une conductivité de cellule et peut être remplacé par le terme  $R_S X_S$ , où  $R_S$  est la résistance électrique du bouchon lorsque la cellule est remplie

d'une solution d'électrolytes de conductance  $X_S$  connue. L'équation II.8 devient alors :

$$\xi = \frac{US}{\Delta p} \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} X_S \quad (\text{II.9})$$

La différence de potentiel  $E$  est mesurée aux bornes de la colonne sous des paliers de pression  $P$  croissante appliqués pendant 1 à 10 minutes dans les deux sens d'écoulement.

Les paramètres acquis sont la pression ( $P$ ) et la tension ( $E$ ) aux bornes de la colonne, la conductivité de la solution ( $\gamma$ ) et la température du montage ( $T$ ). Le liquide utilisé dans notre cas est une solution aqueuse d'électrolyte dont les différents paramètres  $\eta$ ,  $X_S$ ,  $\varepsilon_0$  sont connus.

Le potentiel  $\xi$  est calculé par la formule suivante :

$$\xi = \frac{E}{\Delta P} \cdot 10000 \cdot 13,55 \cdot C \cdot \gamma \quad (\text{II.10})$$

$\xi$  en mV,  $E$  en mV,  $P$  en mbar,  $\gamma$  en  $S \cdot \text{cm}^{-2}$ .

La constante  $C$  regroupe la constante diélectrique du milieu et la viscosité de la solution, toutes deux dépendantes de la température ( $T$  °C). La loi phénoménologique est :

$$C = 16,32 - 0,35197 \cdot T + 0,00351 \cdot T^2$$

Les variations de pression et de tension sont enregistrées aux bornes de la cellule (*Figure II.33*).

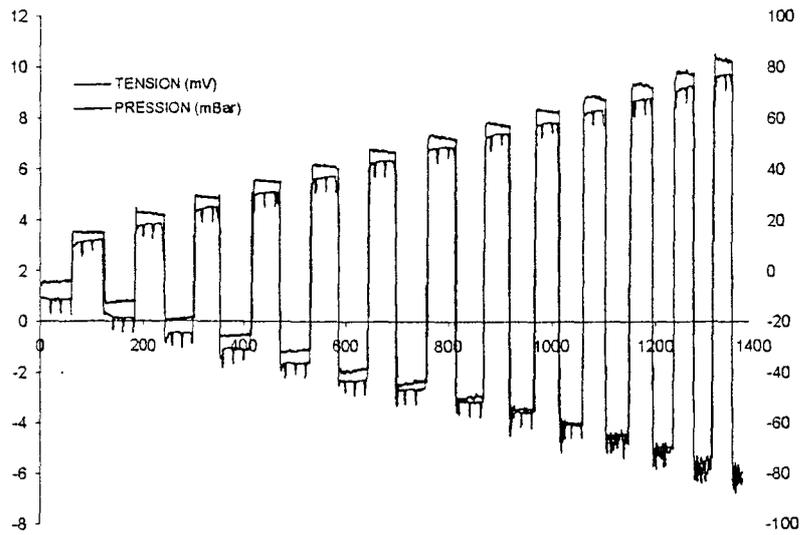


Figure II. 33 : Courbe type obtenue avec l'appareil de mesure du potentiel zéta

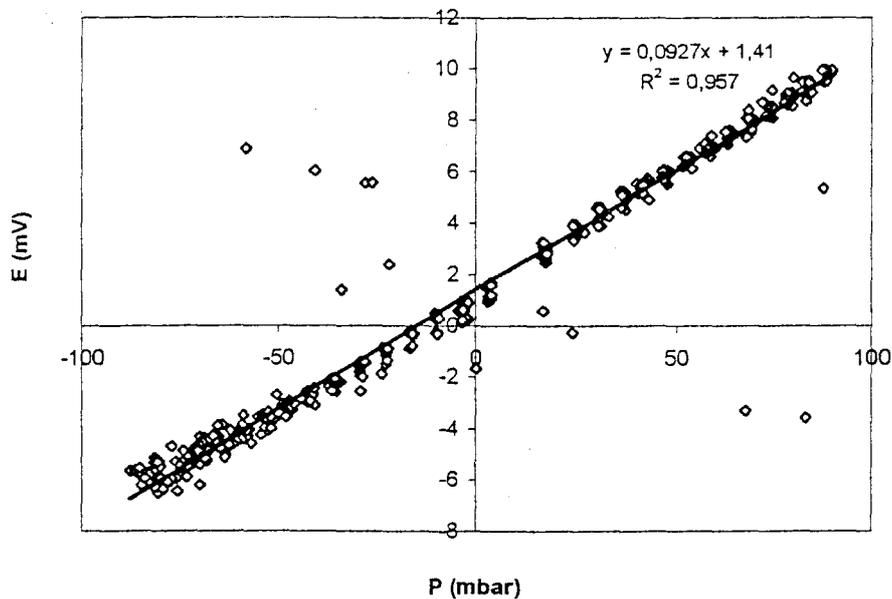


Figure II. 34 : Courbe type de la tension en fonction de la pression aux bornes du tube capillaire.

Le calcul repose sur la pente de la droite expérimentale  $E = f(P)$  (Figure II. 34) :

> Conditionnement de l'échantillon

La forme des objets étudiés peut être très variée : poudres, membranes, fibres, plaquettes ...

La mesure du potentiel zéta de la surface des fibres est effectuée avec environ 1 g de fibre.

L'échantillon est introduit dans la solution d'électrolyte (chlorure de sodium), pendant une à deux heures pour atteindre un équilibre. Cette solution, mise en équilibre avec la fibre, sera utilisée afin de réaliser la première expérience.

Après avoir mis en place le bouchon, on commence le cycle des essais avec une solution de  $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Pour chaque essai, on commence par un conditionnement qui consiste à faire circuler la solution à un débit rapide pendant plusieurs aller-retour d'un réservoir vers l'autre. Cette succession d'aller et retour permet :

- de supprimer les bulles de gaz du circuit, en utilisant les vannes de purge de l'appareil,
- d'homogénéiser la solution entre les bouchons et les tuyaux,
- de contrôler la stabilité de la tension, de la pression et du débit de la solution.

Lorsque la tension est bien stabilisée, l'expérience peut être lancée. Dans le cas contraire, on recommence en faisant varier la pression imposée. Si le bouchon est stable chimiquement et physiquement dans la solution, un aller et retour est suffisant.

*PARTIE III*

CARACTERISATION MECANIQUE  
DE L'INTERFACE

## INTRODUCTION

Les performances des matériaux composites sont largement déterminées par les propriétés de l'interface fibre-matrice. Les caractéristiques de cette dernière dépendent à la fois des propriétés intrinsèques de la fibre et de la matrice ainsi que de l'adhésion établie entre ces deux matériaux. La capacité de transfert de charge de la matrice à la fibre, liée à l'adhésion de l'interface fibre-matrice, peut être évaluée par la détermination de la résistance mécanique de l'interface. Cette résistance interfaciale peut être mesurée en utilisant des composites modèles à monofilament.

Dans une première partie, nous présentons le test de déchaussement qui est un des tests micromécaniques les plus appliqués pour évaluer l'adhésion fibre-matrice. Le principe est de mesurer la force nécessaire pour extraire une fibre d'une matrice ayant une longueur enchâssée déterminée dans cette même matrice. Ce test de déchaussement est réalisé sur composites monofilamentaires à base de fibres de polyéthylène téréphtalate et d'une matrice constituée d'un mélange de latex acrylique (A) et de latex NBR (P). L'interface fibre/matrice est modifiée par des ensimages ou des traitements de surface de la fibre. La détermination des contraintes de cisaillement interfaciale ou de l'énergie nécessaire à la rupture de l'interface, permet de comparer les différents systèmes fibre/matrice.

Dans une deuxième partie, nous présentons les résultats issus d'un autre test micromécanique appelé test de fragmentation. Une éprouvette fibre-matrice est soumise à une action mécanique. Les fragments de fibre issus du processus de fragmentation sont comptabilisés et analysés par microscopie optique, ce qui permet de mettre en évidence différentes ruptures de la fibre dans la matrice.

Enfin dans une troisième partie, nous présentons une nouvelle approche par analyse mécanique dynamique (DMA) permettant de caractériser l'adhésion entre une fibre et une matrice élastomère. La sollicitation de l'interface à haute fréquence permet de rigidifier artificiellement l'interface et donc de limiter la déformation de la matrice élastomère. Une distance de propagation de rupture le long de l'interface est déterminée. Cette distance  $D$  nous permet de caractériser l'adhésion entre la matrice élastomère et la fibre.

### III-1 TEST DE DECHAUSSEMENT

Dans cette partie, l'adhésion fibre/matrice est caractérisée par un test micromécanique qui est le test de déchaussement. Nous verrons l'influence du traitement de la surface des fibres de polyéthylène téréphtalate sur l'adhésion avec le latex qui est un mélange de latex P et A.

#### III-1.1 Techniques expérimentales

Le test pull out a été mis au point pour caractériser l'évolution de l'adhérence entre une matrice élastomère et des fibres de PET en fonction du traitement de surface. Les traitements de la fibre de polyéthylène téréphtalate et les symboles associés aux différentes fibres sont présentés dans le *Tableau III. 1*. La composition des différents ensimages est présentée dans la partie II.3.2.2.

Traitement de la fibre de PET	Symboles utilisés
<i>PET industriel</i>	<i>PET<sub>ens</sub></i>
<i>PET industriel désensimé</i>	<i>PET<sub>des</sub></i>
<i>PET<sub>des</sub> ensimé avec le C</i>	<i>PET C</i>
<i>PET<sub>des</sub> ensimé avec le N</i>	<i>PET N</i>
<i>PET<sub>des</sub> traité avec le MF</i> (Résine mélamine formaldéhyde)	<i>PET MF</i>
<i>PET<sub>des</sub> traité avec des sites réactifs</i>	<i>PET G</i>
<i>PET<sub>des</sub> traité avec du CaCl<sub>2</sub></i>	<i>PET sel</i>
<i>PET<sub>des</sub> traité aux UV</i>	<i>PET UV</i>

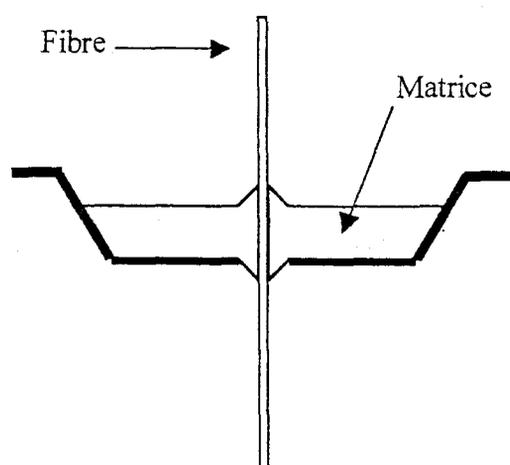
*Tableau III. 1 : Symboles utilisés pour les fibres de PET modifiées par différents traitements*

La fibre de polyamide 6,6 désensimée (PA 6,6) a également été utilisée pour le test de déchaussement.

### III-1.1.1 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour le test de la microgoutte consiste à déposer une microgoutte de latex sur une fibre. L'utilisation de ce test pose divers problèmes. En effet, lorsqu'une goutte de polymère est déposée sur une fibre, un ménisque se forme. Les caractéristiques de ce ménisque dépendent du volume de la goutte et de l'angle de contact entre le polymère et la fibre. Ce phénomène entraîne une imprécision sur la mesure de la longueur enchâssée [83]. Après obtention d'une goutte correcte, l'une des extrémités de la fibre est introduite entre les mors d'un micro-étau qui font obstacle à l'entraînement de la goutte par la fibre. Ce test provoque des concentrations de contrainte au niveau des points de chargement. La matrice étant de faible dimension par rapport à la fibre, il faut tenir compte de ce phénomène. Afin de limiter les inconvénients du test de la microgoutte, la géométrie des éprouvettes a été modifiée en réalisant des échantillons avec des matrices cylindriques [84]. La matrice élastomère utilisée est un matériau souple et le mode de préparation des échantillons pour les tests de déchaussement doit être modifié par rapport au test classique afin de limiter la déformation de la matrice.

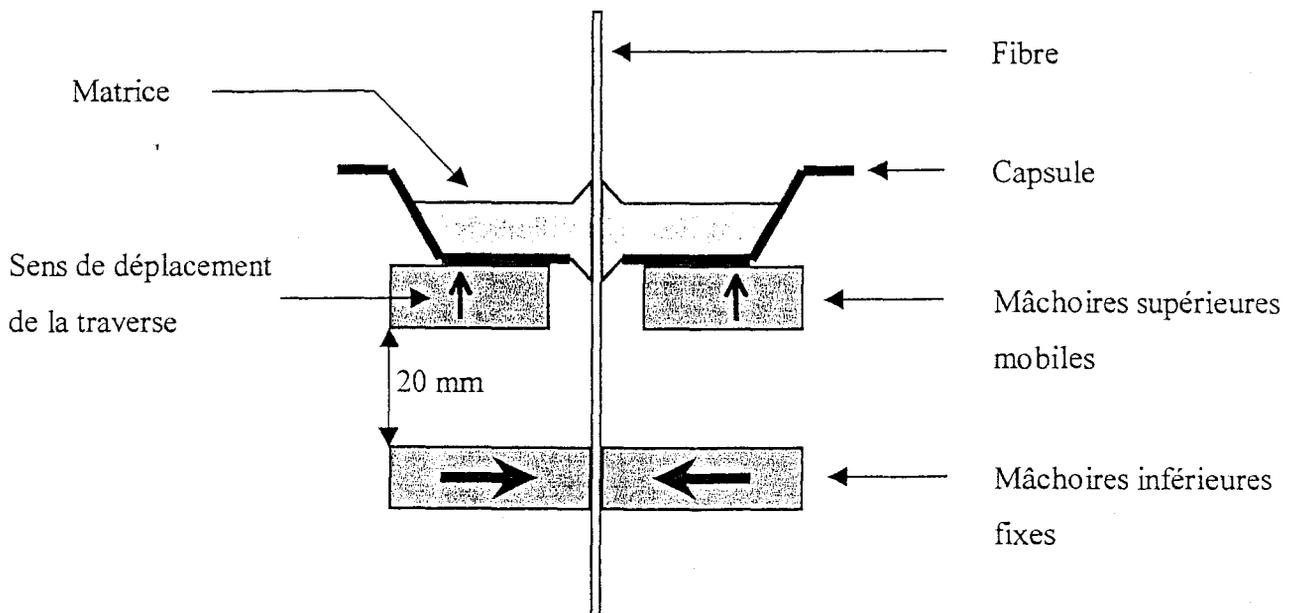
Une capsule en aluminium est percée d'un trou de diamètre moyen de 100  $\mu\text{m}$  au centre. Une fibre stabilisée thermiquement à 150°C pendant 15 minutes est disposée au travers du trou (*Figure III. 1*) et elle est maintenue fixée sur un support. Une petite quantité de latex est ensuite introduite dans les capsules à l'aide d'une pipette pasteur. Les échantillons sont placés dans une étuve à 40°C pendant 8 heures puis à 150°C pendant vingt minutes.



*Figure III. 1 : Représentation schématique de la préparation des échantillons pour le test de déchaussement.*

### III-1.1.2 Test de déchaussement

Les essais de déchaussement sont réalisés sur une machine de traction Zwick 1456 constituée d'une traverse mobile associée à un capteur de force d'une capacité maximale de 10 N. La capsule est déposée sur les mâchoires entraînées par la traverse (*Figure III. 2*). L'extrémité libre de la fibre située sous la capsule est maintenue au niveau des mâchoires inférieures de la machine. L'écart entre les deux mâchoires est fixée à 20 mm.

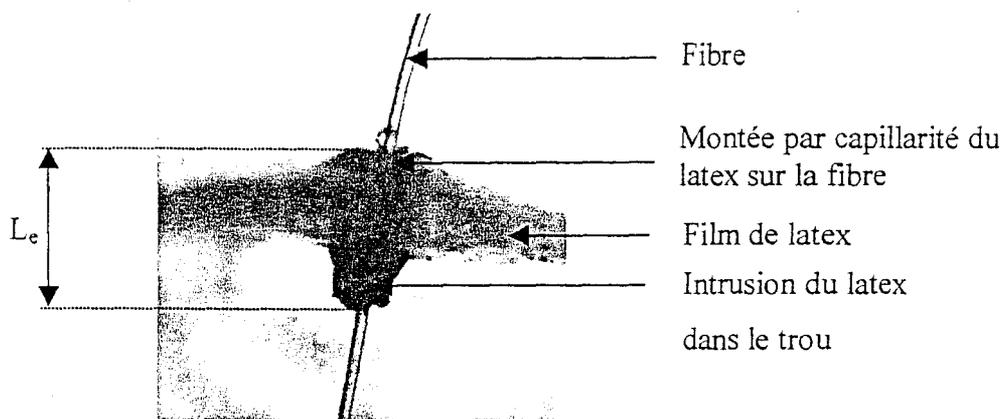


*Figure III. 2 : Représentation schématique de l'échantillon pendant le test de déchaussement.*

La vitesse de déplacement de la traverse est de 1 mm par minute. La force appliquée à l'extrémité de la fibre est alors enregistrée en fonction du déplacement de la traverse.

### III-1.1.3 Mesure de la longueur d'enchâssement ( $L_e$ ).

La longueur d'enchâssement de la fibre dans la matrice est déterminée juste après le test de déchaussement de la fibre. La matrice élastomère est détachée de la capsule en aluminium, puis une coupe transversale est réalisée de chaque côté de la couche de latex proche de la fibre. Afin de faciliter la mesure de la longueur d'enchâssement, la fibre n'est pas extraite de la matrice.  $L_e$  est alors déterminée en plaçant la coupe sous un microscope optique (*Figure III. 3*).



*Figure III. 3 : Observation au microscope optique du composite fibre/matrice après déchaussement (grossissement X5).*

On peut observer une montée par capillarité de latex sur la fibre et également une intrusion de latex dans le trou percé au centre de la capsule cylindrique.

### III-1.2 Résultats

Nous avons mis en œuvre les tests de déchaussement pour caractériser l'évolution de l'adhérence entre le PET et un élastomère en fonction du traitement du PET. Un certain nombre de paramètres doit être contrôlés lors de la mise en œuvre des échantillons pour réduire au mieux la dispersion des résultats. En effet, la manipulation de fibres d'un diamètre de  $40,8 \mu\text{m}$  nécessite une grande délicatesse surtout sur la mise en place des échantillons avant le test de déchaussement. Tout déchaussement précoce doit être évité. Pour chaque type de fibres, une dizaine d'échantillons est préparée et nous évaluons la force de déchaussement et la longueur d'enchâssement ( $L_e$ ).

Le but de cette étude est de comparer différents systèmes fibre/matrice élastomère en regardant l'influence du traitement de la fibre de polyéthylène téréphtalate. A partir des résultats issus des tests de déchaussement, une première analyse peut être réalisée en comparant les forces de déchaussement en fonction de la longueur d'enchâssement ( $L_e$ ).

L'interprétation des résultats est ensuite effectuée au moyen de l'analyse proposée par Greszczuk. Cette analyse de Greszczuk est utilisée dans le but de comparer l'adhésion interfaciale dans différents matériaux composites PET/latex.

Enfin, nous avons supposé que l'interface est caractérisée par une énergie de fracture  $G_i$  et que le déchaussement est dû à une propagation de fissure le long de l'interface. L'énergie libérée au cours de la rupture de l'interface est déterminée pour chaque système étudié en fonction de la longueur d'enchâssement.

### *III-1.2.1 Force de déchaussement en fonction de la longueur d'enchâssement*

Suite aux essais de déchaussement des différents systèmes constitués d'une fibre de PET traitée et d'une matrice constituée d'un mélange de latex dans les proportions 75 % P et 25 % A, nous présentons dans un premier temps les forces de déchaussement en fonction des longueurs d'enchâssement.

#### a) Influence du temps de réticulation de la matrice.

La durée du temps de traitement thermique de la matrice joue un rôle important au niveau de l'adhésion du système fibre/matrice. Lorsque la matrice n'est pas suffisamment réticulée, un manque de cohésion dans la matrice va diminuer l'adhésion avec la fibre. Les éprouvettes, constituées d'une fibre et d'une matrice de latex, subissent un traitement thermique pendant huit heures à 40°C. Afin d'évaluer l'influence du temps de réticulation de la matrice, les échantillons sont placés à 150°C pendant 5, 15 ou 30 minutes. La *Figure III. 4* présente l'évolution de la force de déchaussement ( $F_d$ ) de la fibre PET<sub>des</sub> en fonction de la durée de réticulation de la matrice élastomère.

Lorsque le système est réticulé pendant 5 minutes, l'interaction avec la matrice est fortement diminuée par rapport à un traitement thermique de quinze minutes. En revanche, nous ne notons pas de grandes différences entre un traitement de 15 minutes et de 30 minutes.

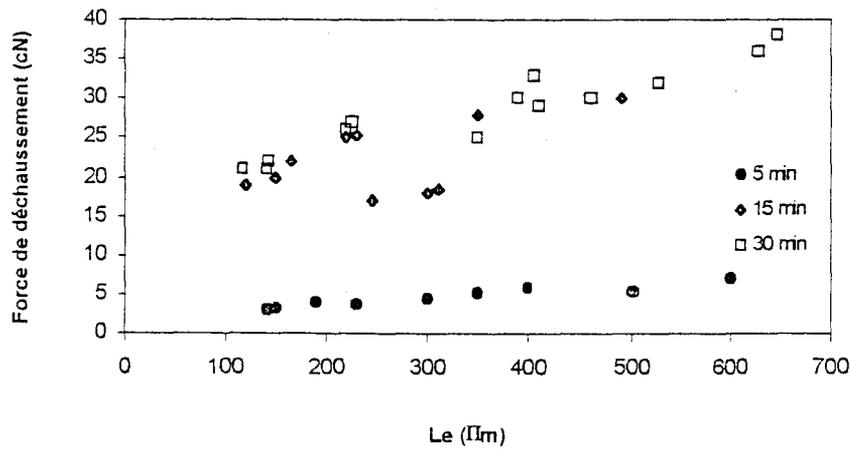


Figure III. 4 : Influence de la durée de réticulation sur la force de déchaussement en fonction de la longueur d'enchâssement de la fibre  $PET_{des}$ .

Ainsi nous avons fixé pour les autres essais la durée des traitements thermiques pour la réticulation à 15 minutes.

b) Influence de la fibre.

La Figure III. 5 présente les valeurs des forces de déchaussement nécessaires pour extraire les fibres de  $PET_{des}$  et de PA 6,6 de la matrice.

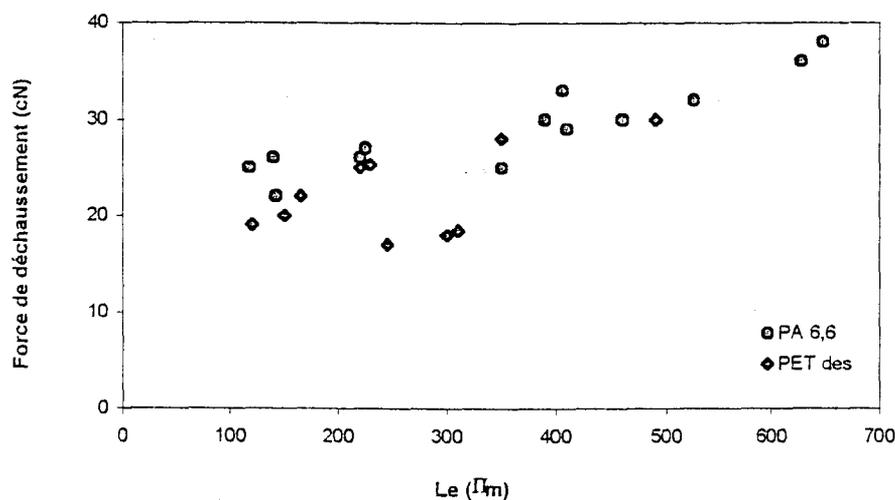
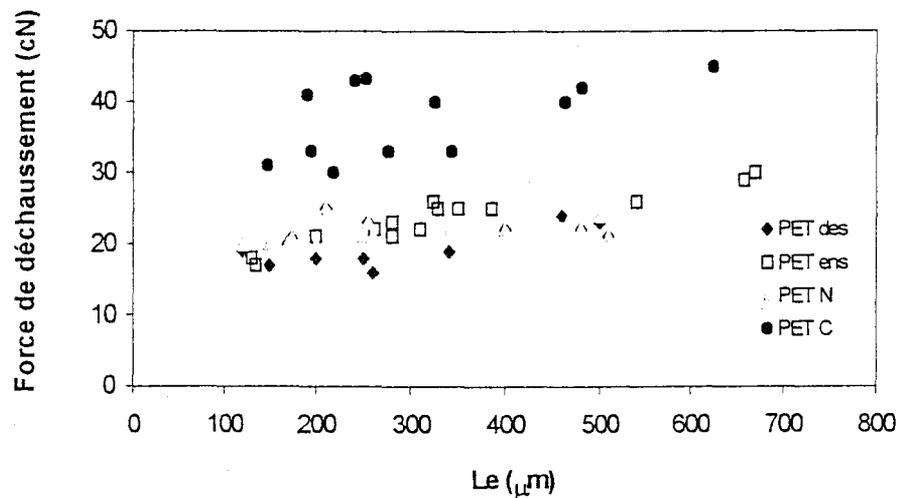


Figure III. 5 : Influence du type de la fibre sur la force de déchaussement en fonction de la longueur enchâssée des fibres.

Pour une même longueur d'enchâssement, les forces de déchaussement pour la fibre de polyamide 6,6 sont légèrement supérieures à celles nécessaires pour la fibre de PET<sub>des</sub>.

c) Influence de l'ensimage de la fibre de PET.

La matrice utilisée pour ces différents essais est le mélange de latex. La force nécessaire pour le déchaussement des fibres de PET en fonction de l'ensimage appliqué à la surface du PET est présentée à la *Figure III. 6*.



*Figure III. 6 : Influence de la nature de l'ensimage des fibres PET<sub>des</sub> sur les forces de déchaussement en fonction de la longueur enchâssée.*

Les fibres PET<sub>des</sub>, PET<sub>ens</sub> et PET N présentent des valeurs de forces de déchaussement groupées autour de 20 cN quelle que soit la longueur d'enchâssement. Le comportement de la fibre PET C se distingue des autres résultats.

d) Influence du traitement de la fibre de PET.

Les fibres PET<sub>des</sub> ont subi trois types de traitement :

- dépôt d'un ensimage réactif (PET G)
- dépôt d'une résine mélamine formaldéhyde (PET MF)
- dépôt d'un sel inorganique CaCl<sub>2</sub> (PET sel)

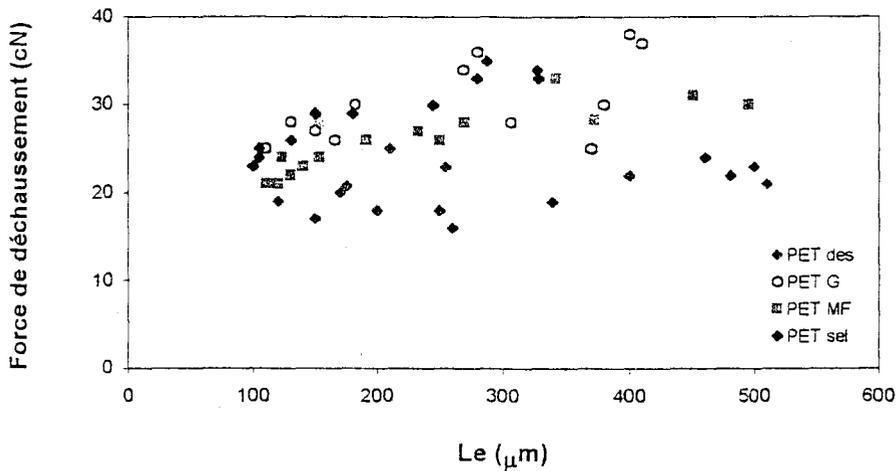


Figure III. 7 : Influence du traitement de la fibre  $PET_{des}$  sur la force de déchaussement en fonction de la longueur de fibres enchâssées.

Les conditions opératoires des différents traitements des fibres ont été présentées dans le paragraphe II.3.2. Les résultats issus du test de déchaussement sur les fibres  $PET_{des}$  traitées sont présentés à la *Figure III. 7*.

Un traitement sous UV pendant 90 secondes et sous une puissance de 80 W/cm a également été appliqué à la surface de la fibre  $PET_{des}$ . Les forces enregistrées à la rupture des fibres en fonction de la longueur d'enchâssement sont présentées à la *Figure III. 8*.

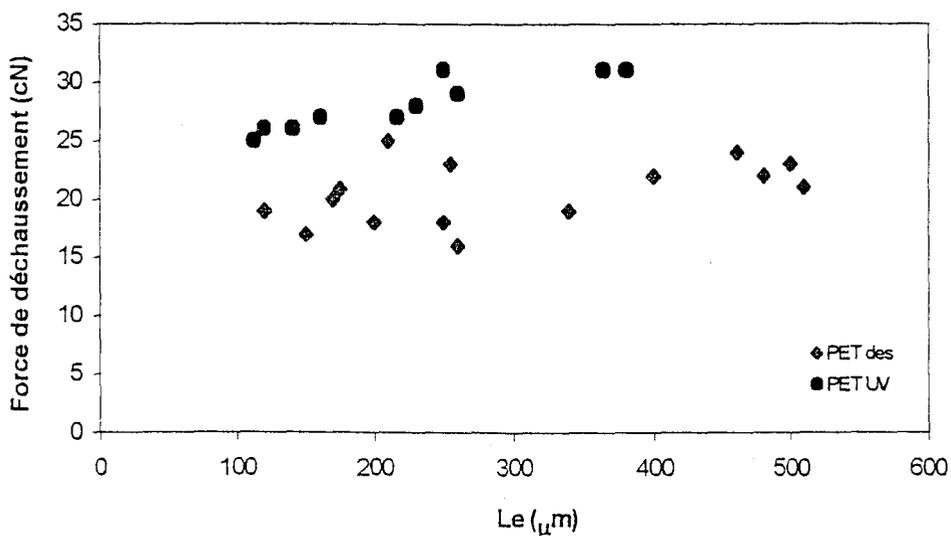


Figure III. 8 : Influence du traitement UV sur la force de déchaussement en fonction de la longueur d'enchâssement de fibres.

Les forces de déchaussement sont augmentées après le traitement des fibres PET<sub>des</sub> sous UV pendant 90 secondes (Puissance : 80 W/cm).

L'expression de la force de déchaussement en fonction de la longueur d'enchâssement permet de réaliser une comparaison des différents systèmes mais pour une même longueur d'enchâssement.

### III-1.2.2 Expression des résultats à l'aide de modèles

Les résultats issus du test de déchaussement peuvent être exploités en utilisant soit un modèle mécanique afin de déterminer une contrainte de cisaillement maximale à l'interface, soit un critère énergétique.

#### a) Modèle micromécanique : modèle de Greszczuk

Les contraintes de cisaillement maximales à l'interface sont déterminées en utilisant le modèle de Greszczuk.

Les courbes de contraintes de cisaillement moyennes ( $\tau_{\text{moy}}$ ) déterminées par l'équation I.16 (I-3.1.1) sont tracées en fonction de  $L_e$ . Le modèle de Greszczuk décrit précédemment utilise un critère de contrainte pour déterminer la rupture et suppose un comportement élastique de la matrice. La fibre de PET<sub>des</sub> utilisée ne présente évidemment pas un comportement élastique en traction. Ce modèle a cependant été utilisé afin de comparer l'influence du traitement de la fibre de PET<sub>des</sub>. Nous avons utilisé pour le lissage l'équation I.27 (I-3.1.2). Des variations sont appliquées au paramètre  $\alpha$  de façon à faire passer la courbe théorique par le maximum de points expérimentaux. Une fois le paramètre  $\alpha$  fixé, la courbe est extrapolée à longueur d'enchâssement nulle afin de déterminer la valeur de  $\tau_{\text{max}}$ .

On constate sur la *Figure III. 9* que la courbe théorique suit l'allure des points expérimentaux. Ces résultats montrent l'influence du temps de traitement thermique à 150°C de la matrice élastomère. Le *Tableau III. 2* présente les contraintes de cisaillement maximales déduites des courbes théoriques de la *Figure III. 9*.

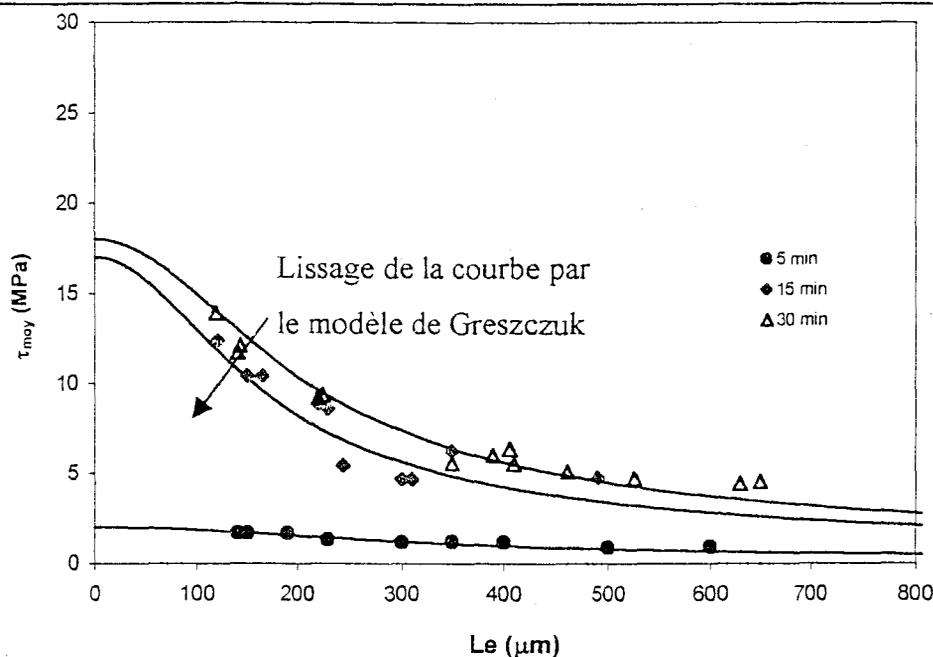


Figure III. 9 : Influence du temps de réticulation des films de latex sur  $\tau_{moy}$  entre une fibre de  $PET_{des}$  et une matrice élastomère 75% P / 25% A à différentes  $L_e$ .

Temps de réticulation	5 min	15 min	30 min
$\tau_{max}$ (MPa)	2	17	18

Tableau III. 2 : Valeurs de  $\tau_{max}$  (MPa) pour le système  $PET_{des}$ /matrice 75% P/25 % A.

La Figure III. 10 montre l'influence du type de fibre utilisée avec une même matrice élastomère. Le PA 6,6 présente une meilleure adhésion que le  $PET_{ens}$ . Ce résultat n'est pas surprenant dans le sens où les groupements amides du PA 6,6 participent à la formation de liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles notamment présent dans les latex. A l'inverse l'hydrophobie de la fibre de polyéthylène téréphtalate et l'absence de groupements chimiques réactifs, entraînent une mauvaise interaction avec la matrice.

L'influence du pourcentage de latex A ajouté à la matrice de latex P a été étudiée et les valeurs de  $\tau_{max}$  correspondantes sont présentées dans le Tableau III. 3.

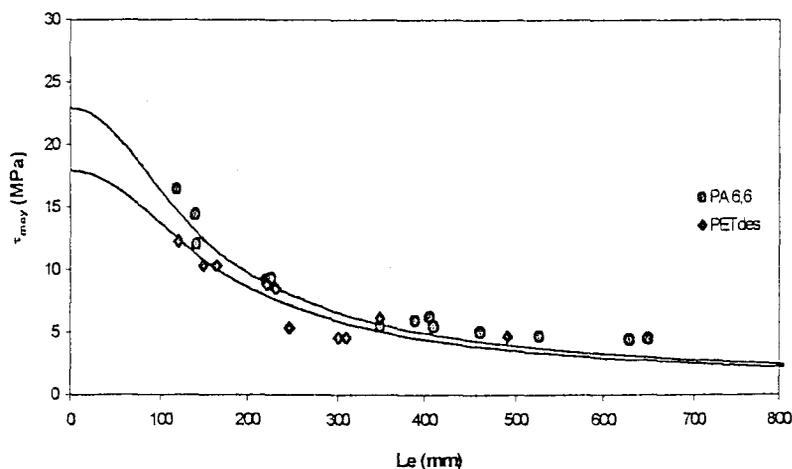


Figure III. 10 : Influence du type de fibre sur les valeurs de  $\tau_{moy}$  en fonction de  $L_e$ .

% de latex A	$\tau_{max}$ (MPa)
0	3
10	14
25	17
40	26
50	29

Tableau III. 3 : Influence du pourcentage de latex A dans le mélange de latex A et P sur les valeurs de  $\tau_{max}$  entre  $PET_{des}$  et la matrice.

Dès l'ajout de 10 % de latex dans la matrice de latex P, la valeur de  $\tau_{max}$  augmente sensiblement. Plus le pourcentage de latex A augmente, plus la valeur de  $\tau_{max}$  est grande (Figure III. 11).

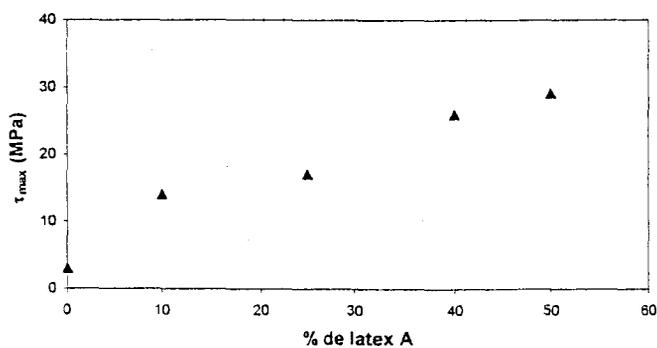


Figure III. 11 : Evolution de  $\tau_{max}$  en fonction du pourcentage de latex A dans le mélange de latex A et P.

Le choix de l'ensimage industriel C pour le composite PET<sub>des</sub> et latex 75 % P/25 % A est optimal. L'interaction avec la matrice de latex est améliorée avec ce type d'ensimage. Le traitement de la fibre avec cet ensimage présente un double intérêt : une mise en œuvre facile et un coût peu élevé.

b) Critère énergétique : Modèle de Chua & Piggot

Une autre approche permettant de caractériser l'interface entre deux matériaux est la détermination de l'énergie libérée au cours de la fracture de l'interface ( $G_i$ ). L'approche énergétique exprime la conversion de l'énergie stockée dans les différents éléments du système (fibre et matrice), en travail de fracture à l'interface. L'expression utilisée pour le calcul de  $G_i$  est présentée à l'équation III.16. Cette dernière est fonction de la longueur d'enchâssement de la fibre dans la matrice.

Les valeurs suivantes ont été utilisées pour les différents calculs :

$$E_m = 794 \text{ MPa} ; \nu_m = 0,11 ; E_f = 40\,500 \text{ MPa}$$

Avec :

$E_m$  : module de la matrice

$E_f$  : module de la fibre

$\nu_m$  : coefficient de Poisson

Le **Tableau III. 7** représente les valeurs de l'énergie libérée au cours de la fracture ( $G_i$ ) pour de grandes longueurs d'enchâssement ( $L_e = 500 \mu\text{m}$ ) pour l'ensemble des systèmes fibre/matrice.

	Type de fibres	$G_i$ (J/m <sup>2</sup> )
<i>Fibre</i>	PA 6,6	3700
	PET <sub>des</sub>	1600
<i>Ensimage</i>	PET <sub>ens</sub>	1950
	PET N	1800
	PET C	4500
	PET G	3900
<i>Traitement</i>	PET MF	3200
	PET sel	4100
	PET UV	3800

*Tableau III. 7 : Evolution de  $G_i$  pour de grandes  $L_e$  (500  $\mu$ m) en fonction du type de fibres, du traitement du PET<sub>des</sub> ou du type d'ensimage appliquée au PET<sub>des</sub>.*

De la même façon que pour le modèle micromécanique présenté au paragraphe III-3.1.2, un classement des différents systèmes peut être établi en fonction des valeurs de  $G_i$  obtenues :

$$\text{PET}_{\text{des}} < \text{PET N} < \text{PET}_{\text{ens}} < \text{PET MF} < \text{PA 6,6} < \text{PET UV} < \text{PET G} < \text{PET sel} < \text{PET C}$$

A quelques différences près, le même classement que celui établi à partir du modèle de Greszczuk est obtenu. Le modèle de Chua & Piggot a permis également de différencier des systèmes qui étaient équivalents lors du classement avec le précédent modèle (*Figure III. 12*).

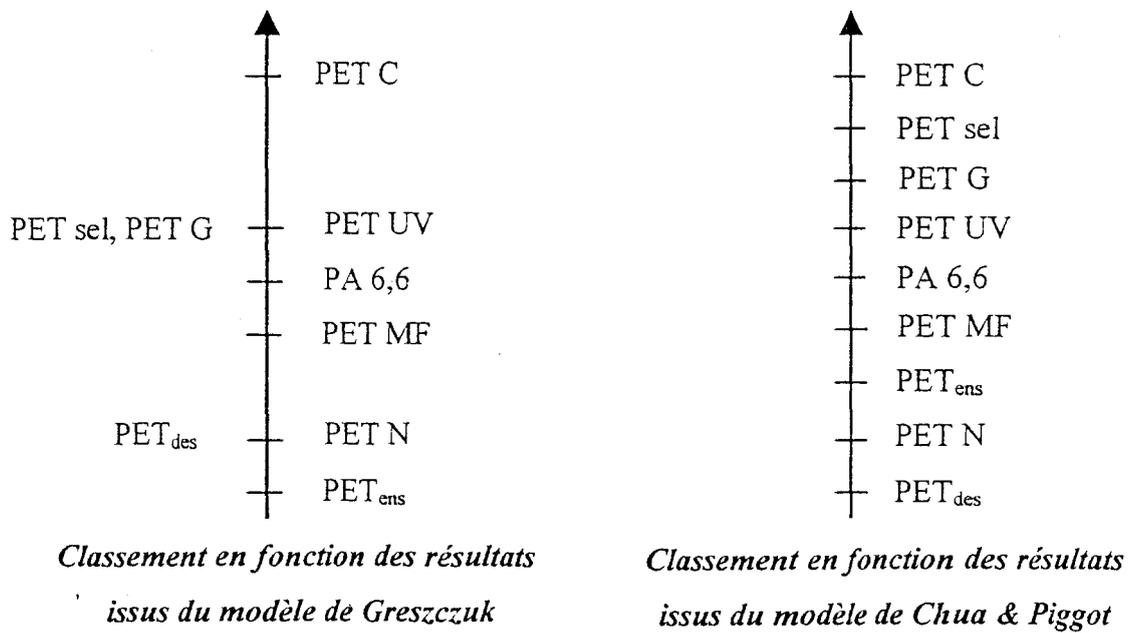


Figure III. 12 : Classement des systèmes fibres/matrice en fonction de l'exploitation des résultats.

### III-2 TEST DE FRAGMENTATION

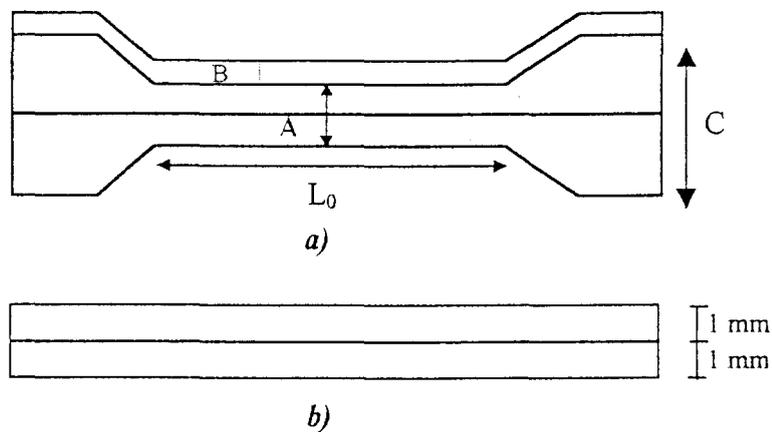
Le test de déchaussement nécessite de nombreux essais afin d'exploiter les résultats. Le test suppose aussi une délicate manipulation des échantillons afin d'éviter tout déchaussement précoce. Par ailleurs, la matrice élastomère est un matériau souple qui peut subir des déformations au cours du test. Pour ces différentes raisons, nous avons utilisé un autre type de test micromécanique : le test de fragmentation. Dans ce cas, une fibre est enrobée dans la matrice. L'éprouvette ainsi obtenue est sollicitée en traction uniaxiale. L'adhésion du système fibre/matrice est caractérisée par le nombre de fragments de fibres comptabilisés dans la matrice.

#### III-2.1 Mise en œuvre des composites monofilamentaires

Des échantillons monofilamentaires, composés d'une seule fibre enrobée dans une matrice élastomère, doivent être réalisés. Ainsi, une plaque de poly(tétrafluoroéthylène) usinée ayant une profondeur de 3 mm est utilisée. Six filaments sont mis en place dans des encoches

préalablement réalisées à mi-hauteur sur la plaque. Ces fibres sont ensuite fixées grâce à un adhésif. La solution colloïdale constituée de 75 % de latex P et de 25% de latex A est alors déversée dans le moule. L'ensemble est laissé pendant trois jours à 21°C. Un traitement thermique à 150°C pendant vingt minutes est ensuite effectué. La fibre utilisée est le PET<sub>ens</sub> et nous allons étudier l'influence du type de traitement appliquée à cette fibre désensimée.

Les éprouvettes sont ensuite découpées à l'aide d'emporte pièce aux dimensions indiquées à la *Figure III. 13*.



*Figure III. 13 : Éprouvette pour le test de fragmentation sur composite monofilamentaire –  
a) Vue de dessus b) Vue de profil*

Les dimensions d'échantillon pour le test de fragmentation sont présentées au *Tableau III. 8*.

$L_0$	A	B	C
30 mm	9 mm	2 mm	18 mm

*Tableau III. 8 : Dimensions des éprouvettes pour le test de fragmentation*

### III-2.2 Résultats

Les éprouvettes sont testées en traction uniaxiale sur machine Adamel Lhomargy 2/M à une vitesse de 1 mm/min. L'éprouvette est sollicitée jusqu'à un allongement de 300% ou jusqu'à rupture. Pour chaque système fibre/matrice testé, cinq échantillons sont réalisés. Les éprouvettes sont ensuite étudiées par microscopie optique afin de déterminer le nombre de fragments obtenus après le test de fragmentation.

Une grande partie des ruptures de la fibre ont lieu lorsque la fibre atteint son domaine de déformation plastique. Le rayon de la fibre va donc évoluer au cours de sa fragmentation. Nous avons vu que la contrainte de cisaillement est fonction du rayon de la fibre. Ainsi l'adhésion fibre/matrice ne sera pas caractérisée par la contrainte de cisaillement interfaciale mais par le nombre de fragments obtenus après le test de fragmentation. Comme nous l'avons défini au paragraphe I-3.2, la longueur critique  $l_c$  est définie en accord avec Kelly et Tyson [49] [50]. La valeur de la longueur critique  $l_c$  est calculée à partir de l'équation I.33 :

$$l_c = \frac{4}{3} \bar{l} \quad (\text{I.33})$$

La détermination de la longueur moyenne  $\bar{l}$  a été réalisée à partir de l'équation III.1 :

$$\bar{l} = \frac{L_0}{N} \quad (\text{III.1})$$

où N représente le nombre de fragments.

Le *Tableau III. 9* présente le nombre de fragments obtenus au cours du test de fragmentation et les valeurs des longueurs critiques des fragments en fonction du type d'ensimage déposé à la surface de la fibre PET<sub>des</sub>.

	Nombre de fragments (N)	Longueur critique $l_c$ (mm)
PET <sub>des</sub>	14	2,9
PET <sub>ens</sub>	12	3,3
PET C	27,2	1,5
PET N	17,5	2,3
PET MF	22,5	1,8

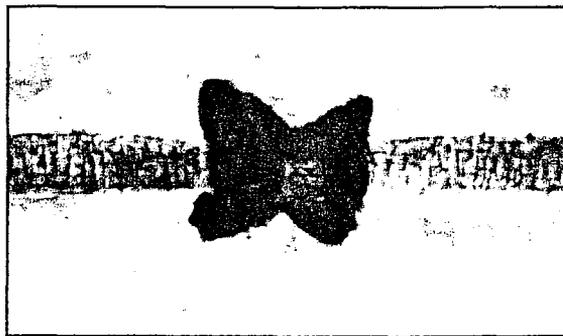
*Tableau III. 9 : Nombre de fragments et valeur des longueurs critiques des fragments en fonction du type d'ensimage et du traitement de la fibre PET<sub>des</sub>.*

En principe plus l'adhésion entre la fibre et la matrice est grande, plus le nombre de fragments est important. En considérant le nombre de fragments, le classement suivant peut être obtenu :

$$N_{\text{PET ens}} < N_{\text{PET des}} < N_{\text{PET N}} < N_{\text{PET MF}} < N_{\text{PET C}}$$

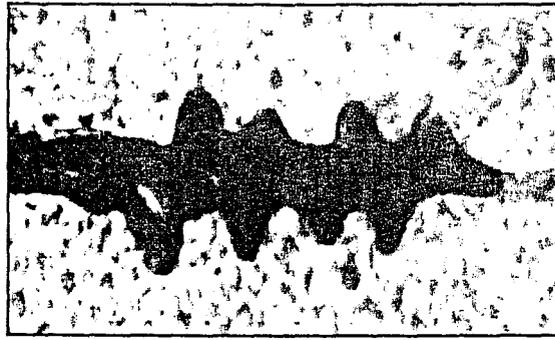
La caractérisation de l'adhésion peut être réalisée à partir du nombre de fragments car la matrice reste identique dans les différents systèmes. La fibre est également la même et seul le type d'ensimage varie. Les résultats issus du test de fragmentation sont en accord avec ceux obtenus pour le test de déchaussement : parmi les ensimages appliqués à la fibre de PET, l'ensimage C permet d'apporter une bonne interaction entre la fibre et la matrice. L'ensimage industriel ne permet pas d'améliorer l'adhésion avec le latex par rapport à la fibre PET<sub>des</sub> ( $N_{PET\ ens} < N_{PET\ des}$ ).

Parallèlement à la détermination du nombre de fragments, une observation de la nature des ruptures a été réalisée. Les fragments sont observés dans les éprouvettes après le test, c'est à dire après cessation du chargement.



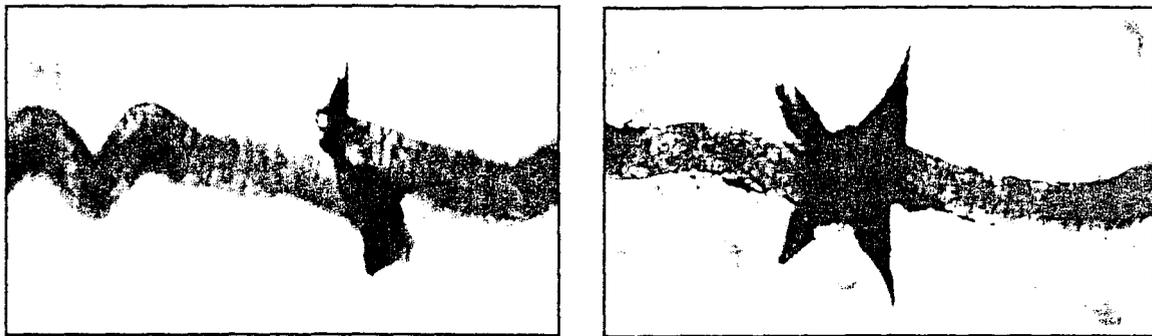
*Figure III. 14 : Rupture des fibres PET C dans une matrice de latex 75 % P/25 % A.*

Dans le cas du système PET C/Latex (*Figure III. 14*), le nombre important de fragments permet de conclure qu'il existe une bonne adhésion entre les deux matériaux. Après le chargement de l'éprouvette monofilamentaire, une zone de rupture de la matrice apparaît sous forme de « *nœud de papillon* ». On peut supposer que lorsque la fibre PET C casse, l'énergie stockée dans la fibre est transmise aux environs de cette dernière en créant une seconde fracture à l'endroit de la cassure.



*Figure III. 15 : Rupture des fibres PET<sub>ens</sub> dans une matrice de latex 75 % P/25 % A.*

La *Figure III. 15* présente le cas d'une mauvaise interaction entre la fibre PET<sub>ens</sub> et la matrice de latex. L'éprouvette monofilamentaire a subi un allongement de 300 %. Avec un tel allongement, la fibre atteint son domaine de déformation plastique. Le manque d'interaction entre la fibre PET<sub>ens</sub> et la matrice va entraîner un glissement et un retrait de la fibre après la formation des fragments.



*Figure III. 16 : Rupture des fibres PET MF dans une matrice de latex 75 % P/25 % A.*

Dans le cas du système PET MF/Latex (*Figure III. 16*), on observe également des motifs après la rupture du filament. De la même façon, que dans le cas du système PET C/Latex, les motifs correspondent à la fracture de la matrice grâce à l'énergie transmise par la fibre suite à sa rupture. Néanmoins les motifs ne reproduisent pas parfaitement la forme de « nœud de papillon ». La *Figure III. 16* indique également que les fibres ne restent pas dans leur axe après le chargement de l'éprouvette, contrairement au cas des fibres PET C. Ces différences pourraient expliquer une interaction moindre entre la fibre et la matrice dans le cas des fibres PET MF.

### III-3 NOUVELLE APPROCHE MICROMECHANIQUE PAR DMA

Dans une première partie nous avons vu que l'adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice est évaluée par le test micromécanique appelé pull-out. La limite de cette technique expérimentale est liée au fait que seule une valeur moyenne de la contrainte de cisaillement à l'interface peut être obtenue et qu'une extrapolation est nécessaire afin de déterminer la contrainte de cisaillement maximale ( $\tau_{\max}$ ). De nombreux essais sont nécessaires avant de déterminer la valeur de  $\tau_{\max}$ . De plus le latex est un matériau souple et peut subir des déformations au cours du test pull-out.

L'interprétation des résultats issus du test de fragmentation se font à partir du nombre de fragments de fibres du fait de la déformation plastique de la fibre. La caractérisation de l'adhésion et donc la comparaison des différents systèmes devrait se faire à partir des valeurs de contraintes de cisaillement ( $\tau_{\max}$ ).

Pour ces différentes raisons nous proposons une nouvelle technique de caractérisation de l'adhésion basée sur l'utilisation du DMA (Dynamic Mechanical Analyser) [86]. Cet appareil permet de rigidifier artificiellement la matrice en sollicitant l'interface à haute fréquence.

#### III-3.1 Présentation du DMTA

L'analyse mécanique dynamique permet d'étudier la viscoélasticité des matériaux. Cet appareil permet de mesurer :

- le module de conservation  $E'$  qui traduit le caractère élastique de l'échantillon : il caractérise la partie d'énergie emmagasinée et récupérable.
- le module de perte  $E''$  qui traduit le caractère visqueux de l'échantillon : il caractérise l'énergie dissipée, par frottements par exemple.

Cette technique de caractérisation permet entre autre d'appliquer des fréquences et des amplitudes de sollicitation variables. Nous disposons de la version Mk III du DMTA commercialisé par Polymer Laboratories. Différents modes de sollicitation sont disponibles selon le porte-échantillon utilisé : une sollicitation en traction uniaxiale est le mieux adaptée (*Figure III. 17*) dans notre cas. Une déformation sinusoïdale est appliquée à l'échantillon grâce au bras mobile relié à la mâchoire inférieure. L'appareil sollicite dynamiquement le

polymère tout en appliquant une force statique (précontrainte), maintenue constante au cours de l'expérience.

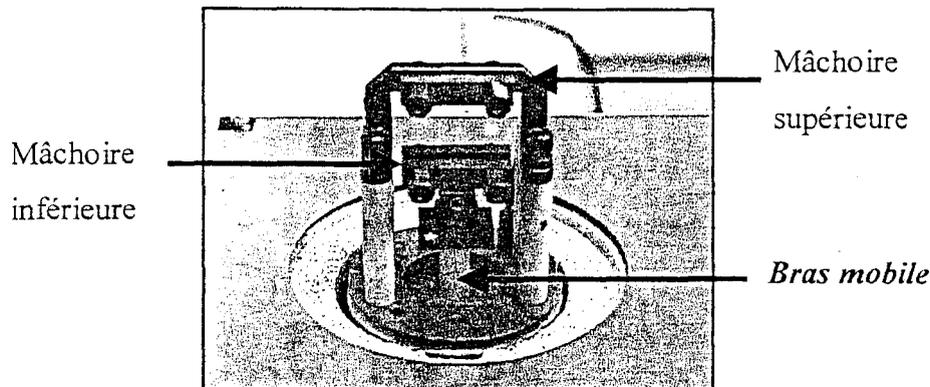


Figure III. 17 : Porte échantillon en traction uniaxiale du DMA.

La calibration permet à la fois d'ajuster le facteur transducteur et la constante de conversion mécanique dynamique, mais aussi de corriger la ligne de base selon le mode de sollicitation choisi. Le transducteur permet entre autres de mesurer la partie réelle de la rigidité du matériau  $S'$  ( $\text{N.m}^{-1}$ ) reliée au module de conservation  $E'$  (Pa) en phase avec la sollicitation par la relation :

$$S' = k.E' \text{ ou } \log S' = \log E' + \log k \quad (\text{III.2})$$

$k$  représente une constante calculée en fonction de la géométrie de l'échantillon.

Le module de perte  $E''$  en déphasage par rapport à la déformation infligée est donné par la partie imaginaire de la rigidité ( $S''$ ). L'angle de déphasage  $\delta$  entre la force transmise par l'échantillon au transducteur et celle imposée peut être extrait de l'égalité :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{III.3})$$

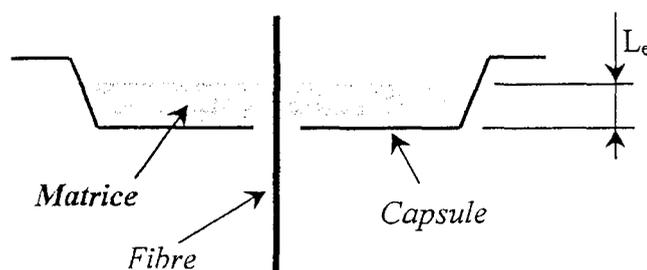
Les paramètres à définir pour toute expérience sont :

- l'amplitude de déformation,
- la fréquence des oscillations,
- la valeur de la force statique à appliquer,
- la distance entre la mâchoire supérieure et inférieure,

- le diamètre de la fibre.

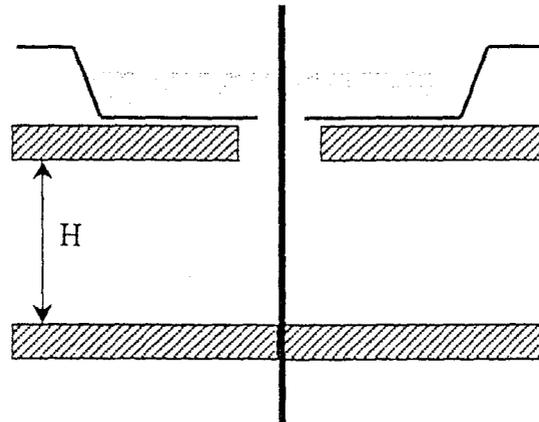
### III-3.2 Présentation du test micromécanique

La mise en place de ce test a été réalisée sur les fibres de PET<sub>ens</sub> et une matrice de latex P. Ce choix de matrice a été fait suite à des essais préliminaires avec un mélange 75 % P/25 % A qui se sont avérés non concluant. En effet, la sollicitation sinusoïdale imposée à la fibre ne permettait pas un déchaussement de cette dernière. La préparation des échantillons pour ce test est identique à celle présentée au paragraphe III-1.1.1 pour le test de pull-out. Une illustration des échantillons est rappelée à la *Figure III. 18*.



*Figure III. 18* : Représentation schématique de la préparation d'un échantillon pour le test micromécanique.

Cet échantillon est placé sur les mâchoires non serrées du DMTA comme indiqué à la *Figure III. 19*. L'extrémité de la fibre est maintenue entre les mâchoires inférieures fermées avec une force de serrage de 20 cN. L'écart entre les mâchoires (H) est de 15 mm. L'extrémité de la fibre est soumise à une prétension  $F_S$  de 0,0015 N. La valeur de cette force statique est choisie telle qu'elle soit égale à 10 % de la force maximale du domaine élastique de la fibre. Au cours du test une contrainte sinusoïdale de fréquence  $F_q$  (10 Hz) et d'amplitude  $D$  ( $\pm 64 \mu\text{m}$ ) est fixée. Le bras mobile se déplace de façon à maintenir la force  $F_S$  constante au cours du test.



*Figure III. 19 : Représentation schématique de l'échantillon au cours du test de déchaussement par DMA.*

L'expérience est réalisée à température ambiante. L'évolution du module de conservation  $E'$  du système en fonction du temps de sollicitation est enregistrée. Le déplacement du bras mobile par rapport à sa position initiale est également enregistré.

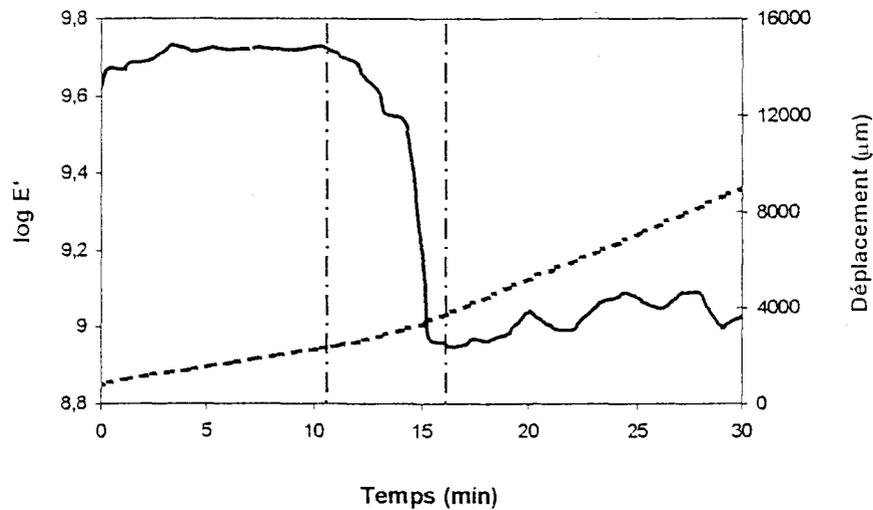
Au cours du test, une fissure se propage le long de l'interface jusqu'à décohésion totale du système fibre/matrice.

### III-3.4 Résultats et discussion

La *Figure III. 20* montre un exemple de courbe expérimentale obtenue pour un composite constitué d'une fibre PET<sub>ens</sub> et d'une matrice de latex P ( $L_e = 216 \mu\text{m}$ ).

L'évolution de  $\log E'$  en fonction du temps de sollicitation présente trois zones distinctes :

- au début de l'expérience, une valeur constante de  $\log E'$  (9,7) est enregistrée. Cette valeur correspond au module élastique 5 MPa.
- Après 10 minutes de sollicitation, une diminution brusque de  $\log E'$  est enregistrée.
- en fin d'expérience la fibre est déchaussée et nous enregistrons le frottement fibre/matrice.



*Figure III. 20 : Evolution de  $\log E'$  en fonction du temps pour le système  $PET_{ens}$ -Latex P*

Au cours de la première partie du test, l'interface n'est pas endommagée et aucune fissure ne se propage. Le module élastique constant est une valeur intermédiaire entre la valeur du module de la fibre (10,9 MPa) et celle du latex seul (0,65 MPa). En fait, la valeur mesurée dépend de la longueur d'enchâssement ( $L_e$ ) de la fibre dans la matrice. Plus  $L_e$  est grand, plus le module mesuré sera proche de celui de la fibre. Inversement, le latex est principalement sollicité à proximité de l'interface lorsque  $L_e$  est faible.

On observe également un éloignement progressif entre les mâchoires inférieures et supérieures. Le positionnement de la capsule (contenant la matrice) sur les mors est très important du fait de la vibration du système.

La *Figure III. 20* montre qu'après 10,5 min de contrainte sinusoïdale, une diminution brusque du module  $E'$  mesuré est observée. Le phénomène est dû à la décohésion progressive de l'interface et de la propagation de la fissure entre les deux matériaux. Le module diminue car la fissure se propage et donc la zone de l'interface sollicitée mécaniquement diminue.

La deuxième zone est celle qui permettrait de caractériser la capacité de l'interface à transmettre une contrainte de la fibre vers la matrice. L'intervalle de temps  $\Delta t$  au cours duquel le module chute est défini entre le module élastique minimal et maximal. La contrainte mécanique sinusoïdale appliquée est de fréquence  $F_q$ , le nombre de cycle appliqué à l'échantillon, est donc  $F_q \cdot \Delta t$ . Pour un système donné et en supposant que la propagation de la fissure est linéaire, on peut définir une distance progressive  $D$  de la fissure au cours de chaque

cycle :

$$D = \frac{L_e}{F_q \Delta t} \quad (\text{III.4})$$

Il est logique d'affirmer que la contrainte de cisaillement interfaciale est directement liée à cette valeur D. Plus cette valeur D est petite alors plus la vitesse de propagation de fissure est faible. Ainsi une importante capacité de transfert de contrainte est transmise aux alentours de l'interface fibre/matrice et donc ceci engendre une forte adhésion de la matrice sur la fibre. Inversement plus D est grand, moins l'adhésion est importante entre les deux matériaux. Le **Tableau III. 10** présente les valeurs de D en fonction du type d'ensimage appliqué à la surface de la fibre PET.

PET <sub>ens</sub> (μm/cycle)	PET C (μm/cycle)
0,067	0,040

**Tableau III. 10** : Valeurs de D obtenues pour les systèmes PET<sub>ens</sub>/Latex P et Pet C/Latex P.

De la même façon les contraintes de cisaillement maximales entre les fibres de PET ensimées et la matrice de latex P ont été déterminées avec le test pull out et sont présentées au **Tableau III. 11**.

PET <sub>ens</sub> (MPa)	PET C (MPa)
4,2	7

**Tableau III. 11** : Valeurs de  $\tau_{\max}$  obtenues avec le test pull – out avec le système PET<sub>ens</sub>-latex P.

La fibre PET C ( $\tau_{\max} = 7$  MPa) présente une meilleure adhésion avec la matrice de latex P que la fibre PET<sub>ens</sub> ( $\tau_{\max} = 4,2$  MPa). Les résultats obtenus au **Tableau III. 10** confirment la relation qui existe entre D et la contrainte de cisaillement interfaciale.

La caractérisation de l'adhésion entre une fibre et une matrice dans un matériau composite peut être possible en classant divers systèmes à partir de la détermination de la distance

progressive D de la fissure. De plus cette méthode présente un avantage par rapport au test classique du pull-out. Ce dernier nécessite un nombre important d'échantillons présentant diverses longueurs d'enchâssement. De plus les résultats expérimentaux sont en général plus fiables si la longueur d'enchâssement est faible. Cette dernière condition est très difficile à satisfaire, particulièrement si la matrice possède une grande viscosité. A l'inverse, la technique de caractérisation par DMA fournit des résultats quelle que soit la longueur d'enchâssement de la fibre dans la matrice. Comme la propagation de fissure est progressive, des valeurs identiques seront obtenues pour un système composite testé sous des conditions équivalentes, quelle que soit l'épaisseur de la matrice sollicitée, contrairement au test de pull-out. L'utilisation d'une haute fréquence de sollicitation a permis de rigidifier artificiellement l'élastomère et de se débarrasser du comportement mécanique particulier de cette classe de matériau.

## CONCLUSION

Le but de cette partie était de caractériser l'adhésion entre une matrice élastomère et une fibre de polyéthylène téréphtalate. L'étude de l'interface a été effectuée sur des composites modèles, à savoir des composites monofilamentaires. La caractérisation de l'adhésion est faite à partir des valeurs de contrainte de cisaillement interfaciale en fonction de la longueur d'enchâssement. La comparaison de différents systèmes et en particulier l'influence du traitement de la fibre de polyéthylène téréphtalate a pu être réalisée grâce à deux modèles mathématiques. Le premier est basé sur l'analyse de Greszczuk qui stipule que la contrainte de cisaillement à l'interface est maximale à longueur d'enchâssement nulle. Le deuxième modèle est basé sur un critère énergétique. L'adhésion est caractérisée par une valeur d'énergie libérée au cours de la fracture de l'interface. Nous avons vu que les conditions expérimentales imposées au système PET<sub>des</sub>/Latex et en particulier la durée du traitement thermique influe sur l'adhésion entre les deux matériaux. Parmi les différents ensimages appliqués à la surface de la fibre de polyéthylène téréphtalate, seul le PET C apporte une amélioration au niveau de l'interaction entre les deux matériaux. Des traitements par voie chimique (groupes réactifs bloqués, sel divalent et mélamine formaldéhyde) ont été appliqués à la fibre PET<sub>des</sub>. Ces différents traitements ont permis une meilleure adhésion entre la fibre et la matrice de latex constituée de 75 % de latex NBR et 25 % de latex acrylique. La valeur de la contrainte de cisaillement interfaciale est également augmentée lorsque la fibre a subi un traitement aux UV.

Le test de fragmentation a également été utilisé pour la caractérisation de l'adhésion fibre/matrice. Ce test a été mis en œuvre pour des systèmes latex 75 % P/25 % A/fibres de PET<sub>des</sub> possédant divers traitements de surface : ensimées et traitées avec un condensat de mélamine formaldéhyde. De façon générale la fragmentation de la fibre intervient lorsque la fibre atteint son domaine de déformation plastique. La variation du rayon des fibres au cours du test entraîne une caractérisation de l'adhésion par le nombre de fragments. Une corrélation des résultats peut être effectuée avec ceux obtenus au test de déchaussement. Les fibres PET C et PET MF permettent d'améliorer nettement l'interaction avec la matrice élastomère. Une observation par microscopie permet de constater que les ruptures des fragments ne s'effectuent pas de la même manière en fonction du traitement de la fibre PET<sub>des</sub>. Nous avons remarqué, en particulier dans le cas d'un système présentant une bonne adhésion (PET C/Latex), qu'une zone de rupture apparaît sous forme de « nœud de papillon ».

La caractérisation de la capacité de transfert de la contrainte interfaciale entre une fibre et une matrice a été réalisée grâce à l'utilisation d'un DMA. L'échantillon constitué d'un monofilament enchâssé dans une matrice est sollicité à haute fréquence par l'extrémité de la fibre. Une distance  $D$  de propagation de fissure au cours du test est déterminée et cette valeur permet de caractériser l'adhésion entre une fibre de PET<sub>ens</sub> ou PET C avec une matrice de latex P. Cette distance  $D$  est plus petite avec la fibre PET C par rapport à PET<sub>ens</sub> et donc une meilleure interaction est obtenue avec le système Pet C/Latex P. Ces résultats sont confirmés par les résultats obtenus au cours du test de déchaussement.

*PARTIE IV*

CARACTERISATIONS THERMODYNAMIQUES  
ET PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX

## INTRODUCTION

Cette partie porte sur la caractérisation des films de latex (A, P et 75 % P/25 % A), des fibres PET désensimées et de ces mêmes fibres ensimées et enfin sur la morphologie du mélange latex/fibres.

Dans un premier temps, nous caractérisons thermodynamiquement ces films. Des angles de contact avec différents liquides tests sont déterminés et les énergies de surface des films de latex sont calculées à partir de plusieurs méthodes.

Cette même étude est réalisée sur les fibres PET désensimées et traitées. Les composantes acido-basiques des fibres et des films de latex sont également déterminées grâce à l'approche proposée par Van Oss [97].

Dans un deuxième temps, nous étudions la topographie des fibres PET<sub>des</sub>, PET C, PET<sub>ens</sub>, PET N et PET MF par microscopie à force atomique. Cette analyse nous permettra d'évaluer l'influence de l'ensimage sur la morphologie de la surface des fibres. Des mesures de rugosité sont également réalisées. Des images de friction des fibres et des films de latex sont obtenues en balayant la surface de façon perpendiculaire à l'axe du micro-levier.

Des mesures électrocinétiques ont permis de déterminer la densité de charge à la fois des solutions colloïdales et de la surface des fibres PET<sub>des</sub> et PET sel. Nous avons essayé à partir de ces mesures de caractériser l'interaction entre le latex et la fibre.

La matrice élastomère est un mélange de deux latex de structure chimique différente. Des mesures DSC ont mis en évidence l'incompatibilité de ces deux polymères. Des analyses DSC sont réalisées sur les mélanges chargés avec des fibres PET. Nous déterminons également les coefficients d'étalement de chacun des deux latex sur les fibres. Ces résultats seront corrélés aux forces de déchaussement de la fibre en fonction du pourcentage de latex A afin d'établir une morphologie du mélange latex/fibre.

## IV.1 Caractérisations thermodynamiques

Les caractéristiques thermodynamiques de chacun des matériaux (fibre et film de latex) ont été déterminées par des mesures d'angles de contact de liquides polaire et apolaire. La technique de la goutte posée a été utilisée pour la caractérisation des films de latex. Les fibres de polyéthylène téréphtalate désensimées et ensimées ont été étudiées par une méthode tensiométrique.

### *IV-1.1 Rappel bibliographique*

#### IV-1.1.1 Angle de contact

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide, elle adopte une configuration particulière reflétant les interactions entre le solide et le liquide. Si le système est au repos, un angle de contact statique est obtenu. En revanche si le système est en mouvement, un angle de contact dynamique est obtenu. Un système au repos présente un état d'équilibre stable.

L'état d'équilibre peut être obtenu lorsque la surface du solide est lisse, homogène et non déformable : l'angle formé est l'angle de contact à l'équilibre,  $\theta_e$ . Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur un solide « modèle » (lisse et homogène) et que le volume de cette goutte est augmenté, alors la ligne de contact des trois phases va se déplacer de façon à obtenir le même angle de contact. Il en sera de même si le volume de la goutte est diminué.

Si cette goutte est placée sur une surface de solide rugueuse et de composition hétérogène, l'augmentation du volume de la goutte va entraîner une variation de l'angle de contact jusqu'à ce que la surface de contact entre le solide et le liquide augmente. L'angle obtenu avant le déplacement de la ligne de contact est appelé angle de mouillage  $\theta_m$  ou angle d'avancée  $\theta_a$ . Une diminution de volume de la goutte de liquide entraînera une diminution d'angle. L'angle limite avant que la ligne de contact ne se déplace est appelé angle démouillant  $\theta_d$  ou angle à la reculée  $\theta_r$ . En présence d'une surface homogène et lisse, les angles à l'avancée et à la reculée sont identiques. En règle générale l'angle à l'avancée sera toujours plus grand que celui à la reculée. La différence de ces deux angles est appelée hystérésis (H) de mouillage.

## IV-1.1.2 Energie de surface

L'énergie de surface des solides est un paramètre important permettant de comprendre, d'interpréter ou de prédire des phénomènes de surface comme l'adsorption, le mouillage et l'adhésion. Alors que l'énergie de surface d'un liquide est clairement définie ( $\gamma_L$ ) et peut être mesurée facilement, l'énergie de surface d'un solide ( $\gamma_S$ ) ne peut être déterminée directement. Des mesures d'angles de contact ( $\theta$ ) avec des liquides polaires et apolaires (d'énergies de surface connues) doivent être effectuées.

Dupré [87] fut le premier à introduire les concepts de travail de cohésion,  $W^c$ , et de travail d'adhésion,  $W^a$ . Supposons le corps d'un matériau séparé en deux (*Figure IV. 1 – a*). Deux surfaces identiques sont ainsi créées. L'énergie de surface correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour éloigner ces deux surfaces unitaires à l'infini. La relation suivante est obtenue :

$$W^c = 2\gamma \quad (\text{IV.1})$$

Lorsque deux matériaux 1 et 2 de nature différente sont séparés, l'énergie libre par unité de surface correspond la valeur négative du travail d'adhésion (*Figure IV. 1 – b*):

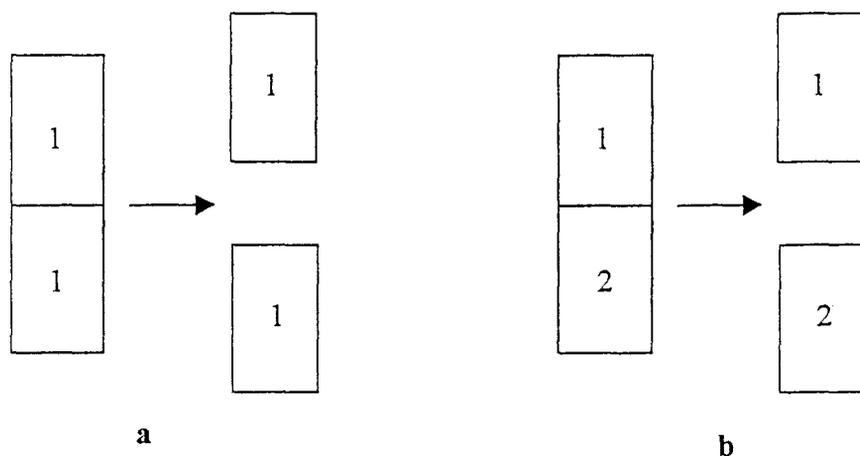
$$W_{12}^a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (\text{IV.2})$$

$\gamma_1$  : énergie superficielle du matériau 1

$\gamma_2$  : énergie superficielle du matériau 2

$\gamma_{12}$  : énergie interfaciale entre les deux matériaux

$W_{12}^a$  traduit les interactions thermodynamiques entre les deux matériaux 1 et 2 en contact.

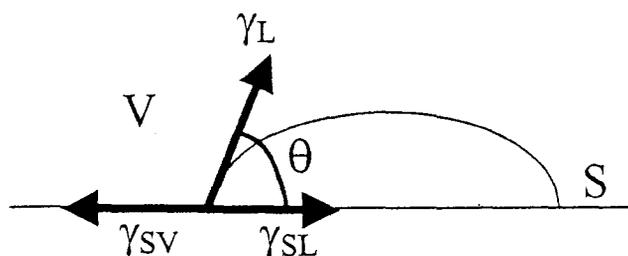


*Figure IV. 1 : Schéma illustrant le processus thermodynamique de cohésion (a) et d'adhésion (b)*

Dans la mesure où toutes les forces de cohésion agissent de manière indépendante, le travail d'adhésion peut être exprimée par la somme de plusieurs composantes :

$$W_S = W_S^D + W_S^P + W_S^I + W_S^C + W_S^M + \dots \quad (\text{IV.3})$$

Chaque exposant fait référence à un type d'interaction, respectivement dispersive (D), polaire (P), ionique (I), covalente (C), métallique (M), etc...



*Figure IV. 2 : Angle de contact à l'équilibre sur une surface lisse, homogène, plane et rigide.*

- où :
- $\gamma_{SV}$  : énergie libre de surface du solide en présence de vapeur de liquide,
  - $\gamma_L$  : énergie libre de surface du liquide,
  - $\gamma_{SL}$  : énergie libre interfaciale solide-liquide,
  - $\theta$  : angle de mouillage du liquide sur le solide en présence de la vapeur de liquide.

Dans les différentes méthodes de détermination de  $\gamma_s$ , le liquide (L) en contact avec le solide (S) est en équilibre avec sa vapeur (V) (

*Figure IV. 2*). En utilisant l'équation d'Young [88] l'énergie de surface du solide est la suivante :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos\theta \quad (\text{IV.4})$$

Compte tenu de la faible valeur de l'énergie de surface du solide, l'énergie à l'interface solide/vapeur,  $\gamma_{SV}$  est supposée proche de l'énergie de surface du solide  $\gamma_S$  (la pression d'étalement est négligée) :

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos\theta \quad (\text{IV.5})$$

En combinant les équations IV.2 et IV.5, nous obtenons l'équation suivante :

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos\theta) \quad (\text{IV.6})$$

#### IV-1.1.3 Les méthodes de calcul de l'énergie de surface

Ce paragraphe présente les principaux modèles qui permettent de déterminer l'énergie de surface ( $\gamma_S$ ) de polymères à partir de mesures d'angles de contact sur ces matériaux avec des liquides polaires et apolaires.

##### a) Méthode de Zisman [90]

Zisman [90] introduit la notion de tension superficielle critique ( $\gamma_C$ ). Cette tension superficielle critique est définie comme étant la tension superficielle maximum que doit avoir un liquide pour mouiller totalement un polymère ( $\theta = 0$ ). En portant  $\cos\theta$  en fonction de  $\gamma_L$ , on obtient pour  $\cos\theta = 1$ , la plus grande valeur de  $\gamma_L$  correspondant au mouillage parfait du solide ( $\theta = 0$ ). Cette valeur correspond à l'énergie de surface critique du solide  $\gamma_C$ .

## b) Méthode de Fowkes

Fowkes [91] proposa que le travail d'adhésion entre un liquide et un solide, est constitué de deux composantes :

$$W_{SL} = W_S^P + W_S^D \quad (\text{IV.7})$$

Avec :

$W_S^D$  : composante due aux interactions de dispersion de London

$W_S^P$  : composante due aux interactions de nature polaire ou non dispersive.

Avec des liquides et solides apolaires, seules les forces de dispersion de London sont prises en compte au niveau de l'attraction intermoléculaire et donc :

$$W_S = W_S^D \quad (\text{IV.8})$$

Fowkes [91] a démontré que dans le cas des solides apolaires, l'énergie d'adhésion est donné par l'équation de la moyenne géométrique suivante [94] :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} \quad (\text{IV.9})$$

L'équation (IV.9) peut également être appliquée à des liquides et des solides présentant à la fois des composantes polaires et apolaires et nous pouvons faire l'approximation suivante:

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} \quad (\text{IV.10})$$

En combinant l'équation IV.8 et IV.10, nous obtenons l'égalité suivante :

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^D \gamma_S^D} + 2\sqrt{\gamma_L^P \gamma_S^P} \quad (\text{IV.11})$$

A partir des valeurs d'angles de contact mesurés avec des liquides polaires et apolaires, il est possible de calculer les valeurs des composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface du solide en utilisant l'équation (IV.11) qui peut être mise sous la forme [95] :

$$\cos\theta = 2 \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} \sqrt{\gamma_S^D} + 2 \frac{\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}}{\gamma_L} - 1 \quad (\text{IV.12})$$

- Dans un premier temps, les angles de contact obtenus avec des liquides apolaires sont déterminés. La composante polaire de ces liquides est nulle et donc l'équation (IV.12) devient :

$$\cos\theta = 2 \sqrt{\gamma_S^D} \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} - 1 \quad (\text{IV.13})$$

Il suffit de tracer  $\cos\theta = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L}\right)$  et une droite passant par  $-1$  et de pente  $2\sqrt{\gamma_S^D}$  est obtenue

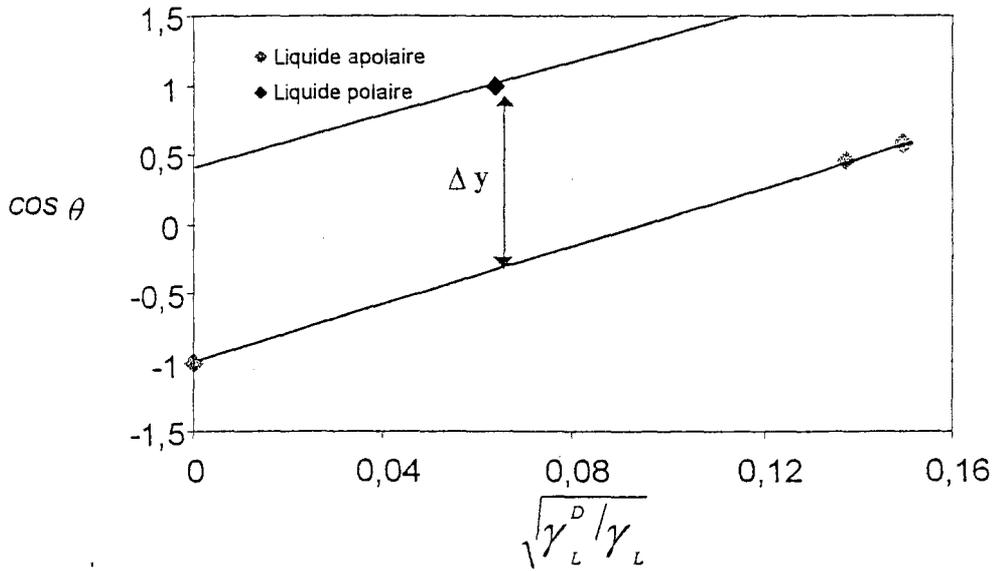
(Figure IV. 3).

- Les angles de contact avec des liquides polaires sont ensuite déterminés. Dans un diagramme

$\cos\theta = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L}\right)$ , on trace la droite de pente  $2\sqrt{\gamma_S^D}$  déterminée précédemment.

La différence d'ordonnées (Figure IV. 3) entre ces deux droites est :

$$\Delta y = 2 \frac{\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}}{\gamma_L}$$



*Figure IV. 3 : Représentation de  $\cos \theta = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L}\right)$  pour deux liquides apolaires et un liquide polaire*

La détermination de l'énergie de surface par cette méthode peut donc être réalisée en utilisant au minimum un type de liquide apolaire et un liquide polaire.

c) **Modèle de Owens et Wendt**

D. K. Owens et R. C. Wendt ont proposé [96] de décrire les interactions non dispersives par la moyenne géométrique des composantes polaires du solide et du liquide. A l'aide de deux liquides différents 1 et 2, Owens et Wendt calculent les composantes polaires en résolvant le système :

$$\begin{aligned} \gamma_{L1}(1 + \cos \theta_1) &= 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_{L1}^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_{L1}^P} \\ \gamma_{L2}(1 + \cos \theta_2) &= 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_{L2}^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_{L2}^P} \end{aligned} \tag{IV.14}$$

L'équation de la moyenne géométrique (IV.11) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} = \sqrt{\gamma_S^D} + \sqrt{\gamma_S^P} \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}}$$

Une méthode graphique peut également être utilisée afin d'en déduire  $\gamma_s^D$  et  $\gamma_s^P$ . On trace

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} = f \left( \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} \right). \text{ On obtient une droite de pente } \sqrt{\gamma_s^P} \text{ et d'ordonnée à l'origine } \sqrt{\gamma_s^D}.$$

Cette méthode nécessite l'utilisation de deux liquides tests ou trois pour une plus grande précision.

#### IV-1.1.4 L'approche acido-basique.

Cette méthode a été proposée par Van Oss *et al.* en 1987 [97] et introduit de nouvelles approches pour le concept de polarité. Il a mis en évidence que la composante polaire était essentiellement due aux interactions acides et aux bases de Lewis (noté  $\gamma^{AB}$ ). En résumé, l'approche théorique est proche du concept proposé par Fowkes. Il a mis en évidence que le travail réversible d'adhésion entre une surface solide et l'adhésif peut s'écrire de la façon suivante :

$$W_{SL} = W_{SL}^{LW} + W_{SL}^{AB} \quad (\text{IV.15})$$

$W_S^{LW}$  représente la composante apolaire qui est essentiellement due aux interactions de Lifshitz-Van der Waals.

En combinant les équations (IV.6) et (IV.15), nous obtenons l'équation suivante :

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) = \gamma_{SL}^{LW} + \gamma_{SL}^{AB} \quad (\text{IV.16})$$

Deux nouveaux symboles furent introduits afin de distinguer les propriétés acides et basiques :

- $\gamma^+$  représente le paramètre acide (de Lewis) de l'énergie libre de surface.
- $\gamma^-$  représente le paramètre basique (de Lewis) de l'énergie libre de surface.

L'énergie de surface d'une substance amphotère (i) s'écrit :

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-}$$

et pour une substance acide ou basique,  $\gamma_i^{AB} = 0$ .

Van Oss, Good *et al.* [97] ont développé une procédure (IV.17) à trois liquides afin de déterminer  $\gamma_s$  par la technique des angles de contact :

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \quad (\text{IV.17})$$

Afin de déterminer l'énergie de surface d'un polymère solide, il est recommandé de sélectionner trois liquides tests, dont deux sont polaires et un troisième apolaire.

- L'utilisation d'un liquide apolaire donne l'équation suivante :

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \quad (\text{IV.18})$$

$\gamma_s^{LW}$  peut ainsi être déterminé.

- Deux liquides polaires permettent ensuite la détermination de deux angles de contact.

L'équation (IV.17) peut être mise sous la forme :

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^-}} - \frac{\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}}}{\sqrt{\gamma_L^-}} = \sqrt{\gamma_S^+} + \sqrt{\gamma_S^-} \sqrt{\frac{\gamma_L^+}{\gamma_L^-}} \quad (\text{IV.19})$$

Une droite de pente  $\sqrt{\gamma_s^-}$  et d'ordonnée à l'origine  $\sqrt{\gamma_s^+}$  est obtenue.

Le rôle des interactions acido-basiques de Lewis à l'interface fibre/matrice fait l'objet de plusieurs études [98] [99] [103]. La caractérisation de la surface de fibre de polyamide 6,6 [100], du Leacril (mélange de 90% d'acrylonitrile et de 9% d'acétate de vinyl) [101] ou encore de fibres de verre [102] a été réalisée grâce à une étude de mouillage et plus particulièrement en étudiant les changements du caractère acide ( $\gamma_s^+$ ) ou basique ( $\gamma_s^-$ ) de l'énergie de surface en fonction du traitement de la fibre.

## IV-1.2 Energie des films de latex

### IV-1.2.1 Introduction

Au cours de la synthèse des latex synthétiques, des surfactants sont ajoutés afin d'émulsifier les monomères au cours de la phase de polymérisation et de stabiliser le polymère dans un milieu aqueux. Les surfactants, même présents en faible quantité, ont une grande influence sur les propriétés des latex (solution colloïdale) et sur les films. Du fait de la mobilité de ces tensio-actifs, leur comportement et leur distribution dans le latex peuvent conduire à des propriétés indésirables. Le devenir des surfactants au cours du processus de coalescence des latex reste flou. L'étude bibliographique montre que de nombreux facteurs propres ou extérieurs au latex influencent directement le comportement du film au moment de la coalescence particule-particule et particule-support [105].

Zhao et coll. [104] ont montré un enrichissement des interfaces air/film et film/support avec des surfactants anioniques (SDS, SDED). Ils ont montré que l'exsudation des tensio-actifs est fonction de la nature du surfactant et de l'interface considérée. Deux études [105] [106] présentent la variation des énergies de rupture entre un film de latex acrylique et un support verre en fonction de la nature et la quantité des surfactants. Charneau [105] a mis en évidence la présence d'un maximum d'adhérence pour un taux de 0,5 % de tensio-actif dans le cas du dodécylsulfate (SDS). Par contre dans le cas des tensio-actifs nonylphenol polyéthoxylé 30 (NP30), un minimum d'adhérence existe pour un taux de 2 %.

Le changement de la morphologie dans les films obtenus à partir de latex (solution aqueuse colloïdale) découle directement des forces intervenant dans la coalescence des particules de latex. Une étude réalisée par Bradford et Vanderhoff [107] a permis de mettre en évidence l'exsudation des tensio-actifs par une observation de la surface du film de latex au microscope électronique à balayage en fonction du temps de séchage. Deux changements importants de morphologie des films de latex ont été observés :

- une disparition graduelle du contour de chaque particule à la surface des films séchés. Ce résultat serait dû à une interdiffusion mutuelle des extrémités des chaînes à travers l'interface particule-particule.

- une apparition à la surface du film d'éruptions. Elles apparaissent après un jour de séchage. Un traitement à l'eau des surfaces de ces films élimine ces exsudats constitués en grande partie d'émulsifiants.

Djebrin Meidani [108] a mis en évidence la migration du tensio-actif à la surface du film de latex grâce à une étude de mouillage.

C. C. Ho *et al.* [93] ont déterminé l'énergie de surface de différents types de latex synthétiques en utilisant différents modèles. La forte polarité de certains latex a permis de mettre en évidence la migration de tensio-actifs au cours du processus de coalescence.

Kevin W. Evanson *et al.* [109] ont examiné par spectroscopie FTIR les interfaces air/film et film/support. Ils montrent que l'exsudation des surfactants est fonction de leur nature.

La présence de l'agent tensio-actif à la surface du film ou du support modifie les caractéristiques superficielles de l'énergie de surface libre. L'influence des surfactants sur les composantes polaires et dispersives peut être mise en évidence par la mesure des angles de contact avant et après lavage à l'eau de la surface.

#### IV-1.2.2 Analyse des surfaces des films par mouillabilité.

Sur des lames de verre, les latex A, P et le mélange 75% P et 25 % A sont déposés. Les mesures d'angles de contact sont réalisées sur les films coalescés (3 jours à 25°C), réticulés 20 minutes à 150°C.

Les caractéristiques des liquides employés sont regroupées dans les *Tableaux IV. 1* (pour la méthode de Fowkes et Owens-Wendt) et *IV. 2* (pour l'approche acido-basique). Les liquides apolaires sont le diiodométhane et l' $\alpha$ -bromonaphtalène et les liquides polaires l'eau et le glycérol.

<i>Liquides tests</i>	$\gamma_{LV}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_{LV}^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_{LV}^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Eau	72,6	21,6	51
Glycérol	63,4	37	26,4
Diiodométhane	50,8	48,5	2,3
$\alpha$ -bromonaphtalène	44,6	44,6	0

*Tableau IV. 1* [103]: *Energies de surface et composantes dispersives et polaires des liquides tests.*

Liquides tests	Composantes de l'énergie de surface en $mJ/m^2$				
	$\gamma_L$	$\gamma_L^{LW}$	$\gamma_L^+$	$\gamma_L^-$	$\gamma_L^{AB}$
Eau	72,6	21,6	25,5	25,5	51
Glycérol	64	34	3,92	57,4	30
Diiodométhane	50,8	50,8	0	0	0
$\alpha$ -bromonaphtalène	44,6	44,6	0	0	0

*Tableau IV. 2 : Composantes de la l'énergie de surface d'après Van Oss [111]*

Afin de confirmer ou infirmer la présence de surfactants à la surface des différents films, la variation des angles de contact de gouttes de liquide polaire et apolaire en fonction du type de nettoyage de la surface des films a été observée. Les mesures ont été effectuées sur trois types de série :

- film réticulé
- film réticulé puis nettoyé à l'eau pendant 10 heures
- film réticulé puis nettoyé au soxhlet dans de l'eau 30 minutes à 100°C.

Les résultats sont regroupés dans le *Tableau IV. 3* et sont la moyenne obtenue à partir de dix angles de contact pour chaque liquide test. L'écart type obtenu sur ces moyennes est compris entre 0,6 et 2,8.

	<i>Angles de contact (Degrés)</i>			
	Eau	Glycérol	Diiodométhane	$\alpha$ -bromo naphtalène
Latex P après traitement thermique	7 $\pm$ 0,6	29 $\pm$ 0,8	63 $\pm$ 2,3	55 $\pm$ 1,4
Nettoyé à l'eau	45 $\pm$ 1,2	65 $\pm$ 0,9	62 $\pm$ 1,9	50 $\pm$ 0,6
Nettoyé au soxhlet	85 $\pm$ 0,9	70 $\pm$ 1,2	55 $\pm$ 1,6	48 $\pm$ 0,9
Latex A après traitement thermique	71 $\pm$ 1,1	60 $\pm$ 1,3	51 $\pm$ 1,5	38 $\pm$ 1,3
Nettoyé à l'eau	71 $\pm$ 0,6	61 $\pm$ 1,3	51 $\pm$ 0,9	39 $\pm$ 0,6
Latex 75P/25A après traitement thermique	7 $\pm$ 0,7	25 $\pm$ 1,8	64 $\pm$ 2,5	45 $\pm$ 1,8
Nettoyé à l'eau	33 $\pm$ 0,6	34 $\pm$ 0,9	58 $\pm$ 2,4	42 $\pm$ 1,5
Nettoyé Soxhlet	72 $\pm$ 1,5	65 $\pm$ 0,8	46 $\pm$ 2,8	39 $\pm$ 0,4

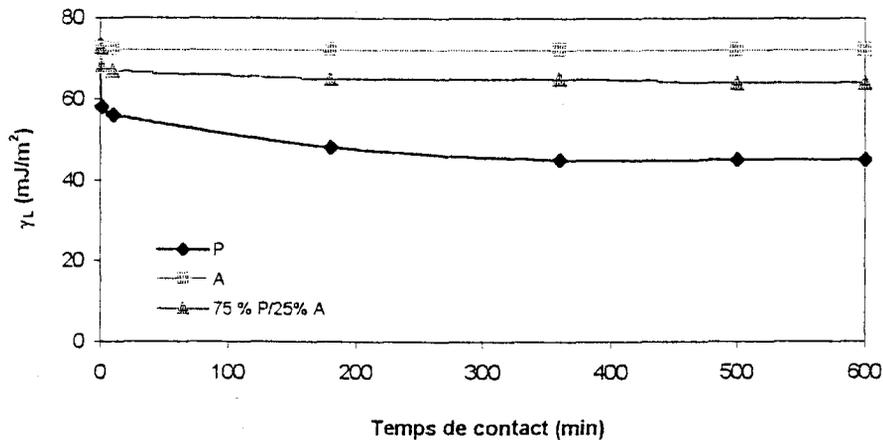
*Tableau IV. 3 : Angles de contact obtenus sur les différentes surfaces de films de latex en fonction de la procédure de nettoyage de la surface.*

Les latex P et le mélange 75 % P/25 % A présentent des angles de contact avec l'eau et le glycérol qui varient en fonction du type de nettoyage de la surface des films. Ces films présentent une surface hydrophile juste après la réticulation (angle de contact de 7° avec l'eau pour le film de latex P ainsi que pour le film de latex 75 % P/25 % A). Cependant pour le film de latex acrylique A, la surface est relativement hydrophobe (71° avec l'eau après le traitement thermique). Il est donc inutile de poursuivre la procédure de nettoyage au soxhlet. Pour les films de latex P et 75 % P/25 % A nettoyé au soxhlet dans de l'eau, les angles de contact avec les liquides polaires (eau et glycérol) augmente et diminue avec les liquide apolaires.

Une hypothèse de migration des surfactants au cours du processus de coalescence peut être envisagée pour les films de latex P et le mélange 75 % P/25 % A. Les surfactants sont éliminés avec l'eau au cours des différents nettoyage. L'exsudation de ces espèces à la surface du film provoque une diminution de l'angle de contact avec l'eau.

Les films de latex P, A et de mélange 75 % P/25 % A sont plongés dans de l'eau à température ambiante pendant dix heures. L'énergie de surface de l'eau avant et après contact avec les différents films de latex a été mesurée à l'aide d'un tensiomètre équipé d'une lame de platine (PROLABO). Cette lame de platine possède une très haute énergie de surface (200 mJ/m<sup>2</sup>) et

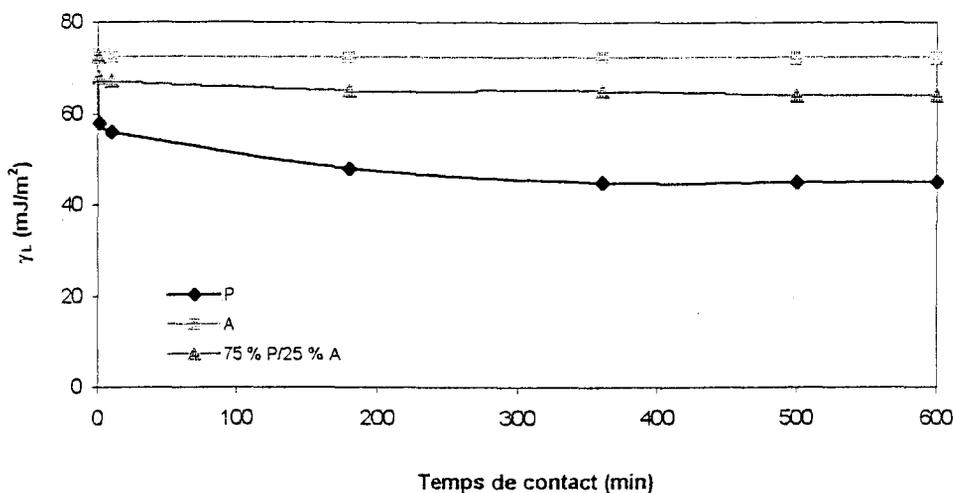
présente donc un mouillage total avec les différents liquides utilisés, on mesure donc directement l'énergie de surface du liquide. La *Figure IV. 4* présente l'évolution de l'énergie de surface de l'eau (300 ml) en fonction du temps de contact avec les différents films de latex (4 films de 9 cm<sup>2</sup>).



*Figure IV. 4 : Evolution de l'énergie de surface de l'eau en fonction du temps de contact avec les films*

L'énergie de surface de l'eau dans laquelle le film de latex acrylique a été mis en contact ne varie pas. En revanche, le film P déposé dans l'eau fait chuter l'énergie de surface de 72,5 mJ/m<sup>2</sup> (mesure avant contact) à 45 mJ/m<sup>2</sup> lorsque celui-ci a été mis 360 minutes en contact. Il en est de même pour le film du mélange de latex en proportion 75% de P et 25% de A :  $\gamma_L$  de l'eau passe de 72,5 à 64 mJ/m<sup>2</sup> lorsque le film de latex est immergé 600 minutes dans l'eau. Des surfactants, qui ont migrés au cours du processus de la coalescence des latex à la surface des films, vont présenter une affinité particulière avec l'eau et vont donc abaisser l'énergie de surface de l'eau par leur présence en plus ou moins grande quantité. En revanche, le film de latex A ne présente pas *a priori* à sa surface des surfactants qui auraient migré au cours du séchage.

L'énergie de surface du deuxième liquide polaire utilisé, le glycérol, a également été mesurée avant et après lavages des films. Les différentes valeurs sont présentées dans la *Figure IV. 5*.



*Figure IV. 5 : Evolution de l'énergie de surface du glycérol en fonction du temps de contact avec les films*

De la même façon que pour l'eau, une migration d'espèces présentes à la surface des films P et du mélange 75 % de P et 25 % de A se produit avec le glycérol.

#### IV-1.2.3 Energies de surface des films.

Précédemment, les mesures de l'énergie de surface de l'eau et du glycérol après un contact avec les films, montrent que l'énergie de surface des liquides diminue dès que le liquide polaire est en contact avec le film P et le film 75% P/25 % A. Le calcul de la composante polaire de la surface des films se fait à partir des valeurs de l'énergie de surface des liquides indiqués dans le **Tableau IV. 1** (72,6 mJ/m<sup>2</sup> pour l'eau par exemple). Ainsi pour les films de latex P et 75 % P/25 % A (après le traitement thermique et après un nettoyage à l'eau), nous ne présentons pas les valeurs d'énergie de surface. En effet, il est difficile d'estimer les nouvelles valeurs des composantes polaires et apolaires des liquides polaires contenant des tensio-actifs. Nous présentons les valeurs de l'énergie de surface du films de latex A et des films P et 75 % P/25 % A après le nettoyage au soxhlet. Pour l'ensemble de ces films, l'énergie de surface est déterminée par la méthode de Fowkes, d'Owens-Wendt et par la méthode de Van Oss.

## a) Méthode de Fowkes

L'équation (IV.12) établie dans les rappels bibliographiques est utilisée pour la détermination des composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface des différents films :

$$\cos \theta = 2 \frac{\sqrt{\gamma_L^D} \sqrt{\gamma_S^D}}{\gamma_L} + 2 \frac{\sqrt{\gamma_S^P} \sqrt{\gamma_L^P}}{\gamma_L} - 1 \quad (\text{IV.12})$$

La détermination de la composante dispersive se fait à partir de la mesure des angles de contact de deux liquides apolaires : le diiodométhane et l' $\alpha$ -bromonaphtalène (*Figure IV. 2*). La composante polaire peut être déterminée à partir de l'angle de contact obtenu avec un liquide polaire. Deux types de liquides polaires sont utilisés : l'eau et le glycérol.

Les composantes dispersives et polaires ainsi que l'énergie totale de surface de chacun des films de latex (A, P et 75% P/25 % A) sont regroupées dans les *Tableau IV. 4* et *IV. 5* et *IV. 6*. Elles ont été déterminées à partir des angles de contact présentés dans le *Tableau IV. 3*.

		$\gamma_s^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Nettoyage au soxhlet	Eau	3,4	31,8	35,2
	Glycérol	2,5	31,8	34,3

*Tableau IV. 4 : Composantes polaires et dispersives et énergies de surface totales du film de latex P après un nettoyage au soxhlet.*

Une différence des valeurs de la composante polaire peut être observée selon le type de liquide polaire utilisé. La surface nettoyée au soxhlet présente une surface peu polaire ( $\gamma_s^P = 3,4$  mJ/m<sup>2</sup> avec l'eau). Ce type de nettoyage a permis d'éliminer les surfactants de la surface.

		$\gamma_s^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> )
<b>Après traitement thermique</b>	Eau	8,2	35,5	43,7
	Glycérol	4,9	35,5	40,4
<b>Nettoyage à l'eau</b>	Eau	8,1	35,5	43,6
	Glycérol	4,8	35,5	40,3

*Tableau IV. 5 : Composantes polaires et dispersives et énergies de surface totales du film de latex A en fonction du nettoyage de la surface.*

Pour le film de latex acrylique (*Tableau IV. 5*), une différence de composante polaire peut être observée en fonction du liquide polaire utilisé. Cette variation peut être due à des effets spécifiques (effet de gonflement par exemple) existant entre le liquide et le solide. Cependant, pour un même liquide polaire,  $\gamma_s^P$  ne varie pas avant et après nettoyage, et l'énergie de surface des liquides dans lesquels les films ont été mis en contact n'évolue pas. Ce type de latex au cours de la coalescence ne subit pas de migration de tensio-actifs. La polarité du film nettoyé du latex A (4,8 mJ/m<sup>2</sup> avec le glycérol) est supérieure à celle du film de latex P (2,5 mJ/m<sup>2</sup>).

		$\gamma_s^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> )
<b>Nettoyage au soxhlet</b>	Eau	7,3	36,4	43,7
	Glycérol	7,8	36,4	44,2

*Tableau IV. 6 : Composantes polaires et dispersives et énergies de surface totales du film de latex 75 % de P/25 % de A après un nettoyage au soxhlet.*

Le film du mélange de latex P et A ne présente pas de différence au niveau des composantes polaires calculées à partir du liquide polaire ou du glycérol (*Tableau IV. 6*).

#### b) Méthode d'Owens Wendt

Pour calculer l'énergie de surface d'un polymère par cette méthode, le système d'équations **IV.14** est utilisé :

$$\begin{aligned} \gamma_{L1}(1 + \cos\theta_1) &= 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_{L1}^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_{L1}^P} \\ \gamma_{L2}(1 + \cos\theta_2) &= 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_{L2}^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_{L2}^P} \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

Afin de résoudre ce système à deux inconnues, deux liquides ont été utilisés : l' $\alpha$ -bromonaphtalène comme liquide apolaire et l'eau comme liquide polaire.

	Latex P	Latex A	Latex 75 % P/25 % A
$\gamma_s^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	3,2	8	6,9
$\gamma_s^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )	32,9	35,1	38,2
$\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> )	36,1	43,1	45,1

**Tableau IV. 7 :** Composantes polaires et dispersives des films P et 75 % P/25 % A nettoyés au soxhlet et le film A nettoyé à l'eau selon la méthode d'Owens-Wendt.

Les valeurs d'énergies de surface totales (présentées dans le **Tableau IV. 7**) sont tout à fait comparables à celles obtenues par la méthode de Fowkes. Les énergies de surface du film de latex A nettoyé au soxhlet ne sont pas déterminées car les tensio-actifs ne migrent pas en surface de film. En effet les énergies mesurées après un contact à l'eau pendant 10 heures sont identiques à celles après le traitement thermique.

### c) Méthode de Van Oss

Van Oss prend en compte les interactions acido-basiques. Il propose de calculer ce type d'interactions à partir des mesures d'angles de contact de trois liquides différents à partir de la résolution de l'équation (IV.19) à trois inconnues ( $\gamma_s^+$ ,  $\gamma_s^-$ ,  $\gamma_s^{LW}$ ). La méthode définie dans le paragraphe IV-1.1.4 est utilisée afin de déterminer les composantes  $\gamma_s^+$ ,  $\gamma_s^-$ ,  $\gamma_s^{LW}$  et  $\gamma_s$ .

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^-}} - \frac{\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}}}{\sqrt{\gamma_L^-}} = \sqrt{\gamma_S^+} + \sqrt{\gamma_S^-} \sqrt{\frac{\gamma_L^+}{\gamma_L^-}} \quad (\text{IV.19})$$

Deux liquides apolaires (le diiodométhane et l' $\alpha$ -bromonaphtalène) et deux liquides polaires (l'eau et le glycérol) ont été utilisés afin de déterminer les différentes composantes acido-basiques des latex P, A et 75 % P/25 % A présentées respectivement dans les **Tableaux IV. 8**, **IV. 9** et **IV. 10**.

		$\gamma_s^{LW}$	$\gamma_s^+$	$\gamma_s^-$	$\gamma_s^{AB}$	$\gamma_s$
<b>Nettoyage au soxhlet</b>	Diiodométhane	31,4	0,4	7	3,2	34,6
	$\alpha$ -bromonaphtalène	31	0,4	7	3,3	34,3

**Tableau IV. 8 :** Composantes acides et basiques ( $mJ/m^2$ ), composante de Lifshitz-Van der Waals ( $mJ/m^2$ ) et énergie de surface ( $mJ/m^2$ ) du film de latex P nettoyé au soxhlet.

De façon générale, le caractère basique est plus important que le caractère acide pour les différents films de latex.

		Eau - Glycérol				
		$\gamma_s^{LW}$	$\gamma_s^+$	$\gamma_s^-$	$\gamma_s^{AB(\blacktriangle)}$	$\gamma_s^{(*)}$
<b>Après traitement thermique</b>	Diiodométhane	33,7	0,95	10,1	6,2	39,9
	$\alpha$ -bromonaphtalène	35,6	0,7	9,9	5,4	41
<b>Nettoyage à l'eau 10h</b>	Diiodométhane	33,7	0,8	10,7	5,8	39,5
	$\alpha$ -bromonaphtalène	35,2	0,6	10,5	5,2	40,3

**Tableau IV. 9 :** Composantes acides et basiques ( $mJ/m^2$ ), composante de Lifshitz-Van der Waals ( $mJ/m^2$ ) et énergie de surface ( $mJ/m^2$ ) du film de latex A.

$$(\blacktriangle) : \gamma_s^{AB} = 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_s^+} \text{ et } (*) : \gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB}$$

L'approche de Van Oss permet d'estimer la contribution acido-basique (interaction donneur accepteur)  $\gamma_s^{AB}$  de la surface des différents films. Ces différentes valeurs déterminées par l'approche de van Oss seront utilisées dans la partie IV. 3.4.

		$\gamma_s^{LW}$	$\gamma_s^+$	$\gamma_s^-$	$\gamma_s^{AB}$	$\gamma_s$
<b>Nettoyage au soxhlet</b>	Diiodométhane	36,5	0,4	11,6	4,1	40,6
	$\alpha$ -bromonaphtalène	35,2	0,4	11,8	4,3	39,5

**Tableau IV. 10 :** Composantes acides et basiques ( $mJ/m^2$ ), composante de Lifshitz-Van der Waals ( $mJ/m^2$ ) énergie de surface ( $mJ/m^2$ ) du film de latex 75 % P/25 % A.

Cette approche permet de déterminer des interactions attractives acido-basiques qui influencent les propriétés adhésives [110]. La composante de Lifshitz - Van der Waals ( $\gamma_s^{LW}$ ) de l'énergie de

surface du polymère est essentiellement constituée de l'interaction dispersive. Elle peut donc être comparée aux valeurs de  $\gamma_s^D$  trouvées précédemment. Par exemple, la valeur de  $\gamma_s^D$  pour le film de latex A dans le *Tableau IV. 5* ou dans le *Tableau IV. 7* ( $\gamma_s^D = 35,5 \text{ mJ/m}^2$ ) est égale à la composante  $\gamma_s^{LW}$  dans le *Tableau IV. 9* ( $\gamma_s^{LW} = 35,5 \text{ mJ/m}^2$ ).

Della Volpe *et al.* [112] stipule qu'il n'est pas judicieux de comparer les composantes acides et basiques surestimées d'un même solide. La relative « surestimation » de la composante basique est la conséquence de la présence de paires d'électrons des atomes d'oxygène contenus dans le solide (éther, carbonyle ou fonctionnalités carbonate). Ces paires d'électrons sont des sites de base de Lewis. Ainsi, il est préférable de se contenter de la comparaison des valeurs des composantes entre elles, qu'elles soient acides ou basiques. Pour les différentes valeurs des  $\gamma_s^+$  à la surface des films, le classement obtenu est le suivant :

$$\gamma_s^+(A) > \gamma_s^+(P) = \gamma_s^+(75 \% P/25 \% A)$$

Ainsi, le latex A est celui qui présente la surface la plus acide.

### IV-1.3 Mouillage des fibres

La fibre de polyéthylène téréphtalate utilisée au cours de cette étude est ensimée. L'influence de différents types d'ensimage sur l'adhésion a été étudiée sur l'adhésion avec une matrice élastomère. Il était donc indispensable d'éliminer toute trace d'ensimage par un lavage adapté. Deux types de traitement différent ont été sélectionnés :

- ① Désensimage au savon : les fibres PET<sub>ens</sub> sont plongées dans une solution aqueuse contenant 1 g/l de tinovetine JU et 2 g/l de carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Ce mélange est porté à 70°C pendant 30 minutes.
- ② Désensimage à l'éther de pétrole : les fibres de PET<sub>ens</sub> subissent deux cycles de 15 minutes de nettoyage à l'éther de pétrole et dans une cuve à ultra sons. Ce nettoyage de la surface des fibres est suivi d'un cycle au méthanol. Pour finir ces fibres sont rincées trois fois à l'eau désionisée.

Le comportement des fibres ensimées et désensimées a été étudié au mouillage et au démouillage par tensiométrie.

## IV-1.3.1 Validation de la procédure de nettoyage.

Une détermination de l'angle de contact au mouillage entre la fibre de PET (ensimée ou désensimée) est faite par tensiométrie (II-3.1.2). Cinq essais de mouillages sont réalisés pour chaque monofilament. Les angles de contact (environ 400) sont déterminés à partir des courbes de mouillage en fonction de la profondeur d'immersion de la fibre dans le liquide test.

Le liquide test utilisé est l'eau dont les caractéristiques sont présentées dans le *Tableau IV. 11*.

	$\gamma_L^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Eau	21,6	51	72,6

*Tableau IV. 11 : Caractéristiques de l'eau*

L'angle de contact théorique entre le polyéthylène téréphtalate et l'eau est de 82° [92]. La méthode de désensimage choisie sera celle qui permettra d'obtenir un angle de contact entre l'eau et la fibre qui soit proche de l'angle théorique de 82°.

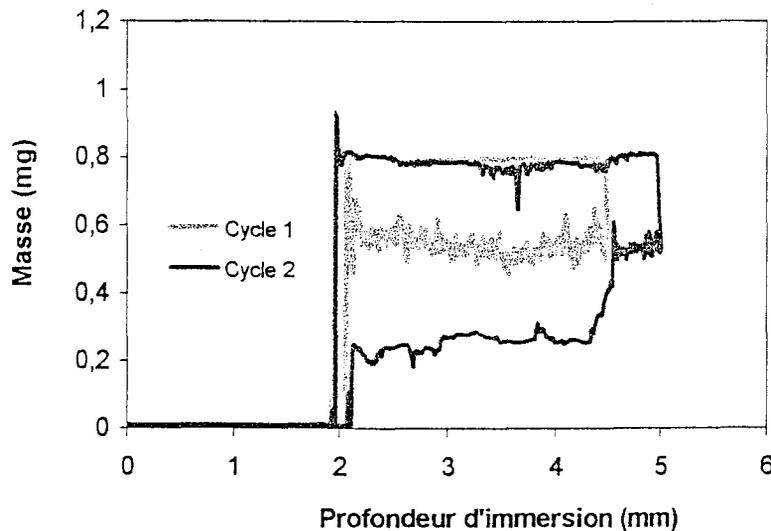
Le *Tableau IV. 12* présente les différentes appellations données aux fibres ensimées et désensimées.

Type de fibres	Symboles
* Fibres de polyester ensimées	PET <sub>ens</sub>
* Fibres de polyester désensimées par la méthode ①	PET S
* Fibres de polyester ayant subi deux cycles à l'éther de pétrole	PET P
* Fibres de polyester ayant subi deux cycles à l'éther de pétrole + 1 cycle au méthanol + 1 cycle à l'eau	PET PME
* Fibres de polyester désensimées par la méthode ②	PET <sub>des</sub>

*Tableau IV. 12 : Symboles donnés aux fibres selon la procédure de désensimage utilisée*

➤ Fibre ensimée ( $PET_{ens}$ )

Le comportement de la fibre  $PET_{ens}$  avec l'eau est présenté à la *Figure IV. 6*. Cette courbe représente la variation de la masse de liquide soulevé par la fibre en fonction de sa profondeur d'immersion dans l'eau.



*Figure IV. 6* : Fibre  $PET_{ens}$  avec l'eau

L'allure du deuxième cycle de mouillage est différente du premier. Les angles de contact entre la fibre et l'eau peuvent être déterminés à partir des courbes du premier et du deuxième cycle. L'angle de contact moyen obtenu entre le polyester ensimé et l'eau au premier cycle est de  $57^\circ$ . Un des principaux rôles de l'ensimage est de rendre la surface de la fibre de polyéthylène téréphtalate plus hydrophile. L'angle de contact obtenu au deuxième cycle de mouillage entre le polyester et l'eau est de  $73^\circ$ . Une partie des constituants de l'ensimage a donc migré dans l'eau. Ce sont plutôt les tensio-actifs qui migrent dans l'eau dans la mesure où le deuxième cycle avec l'eau présente une moins grande affinité avec le  $PET_{ens}$ . La mesure de l'énergie de surface de l'eau, une fois les mesures de mouillage effectuées, ne présente pas de variation. La migration des surfactants se fait donc en faible quantité.

La répartition des angles est présentée à la *Figure IV. 7* et laisse apparaître une seule distribution.

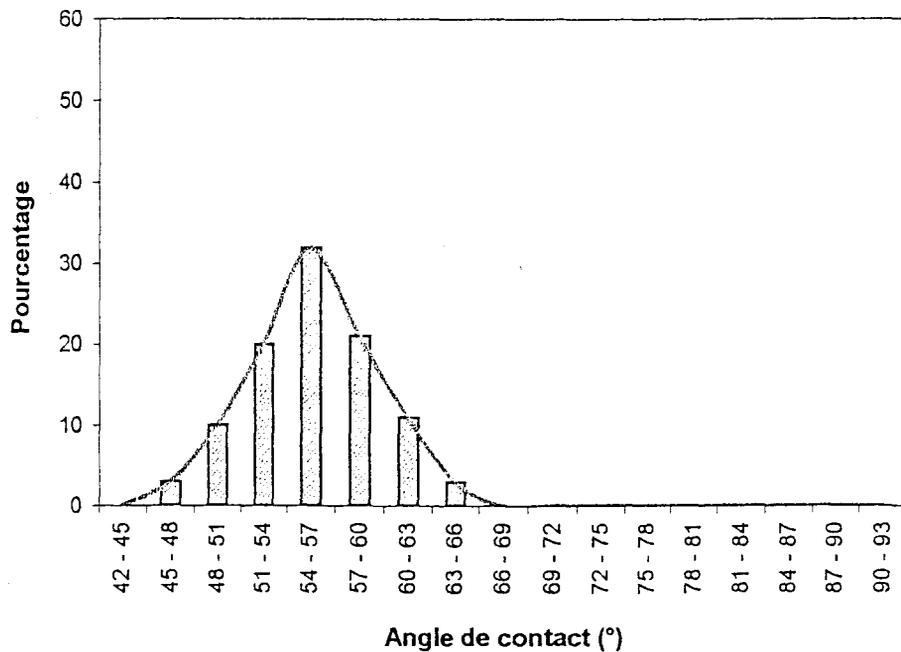


Figure IV. 7 : Répartition des angles de contact au mouillage entre la fibre  $PET_{ens}$  et l'eau.

➤ Fibre de polyester désensimée par la méthode ① ( $PET_S$ )

Dans ce cas de figure, les deux cycles ont également une allure différente (Figure IV. 8).

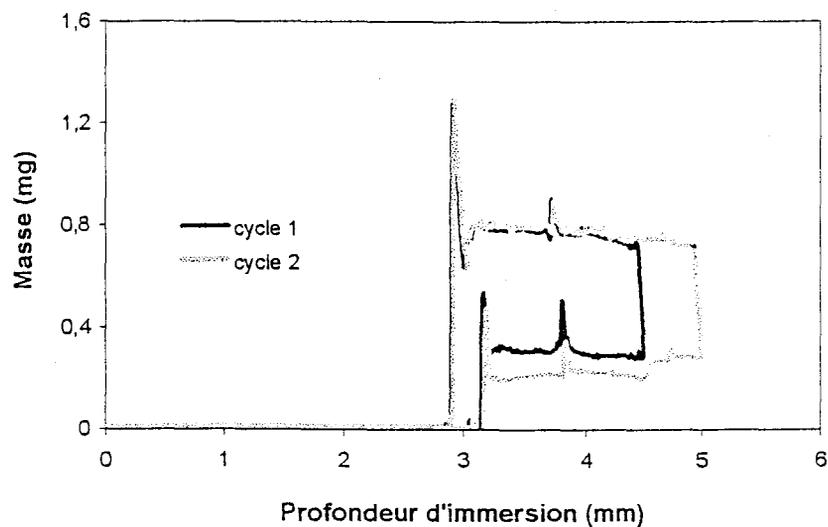
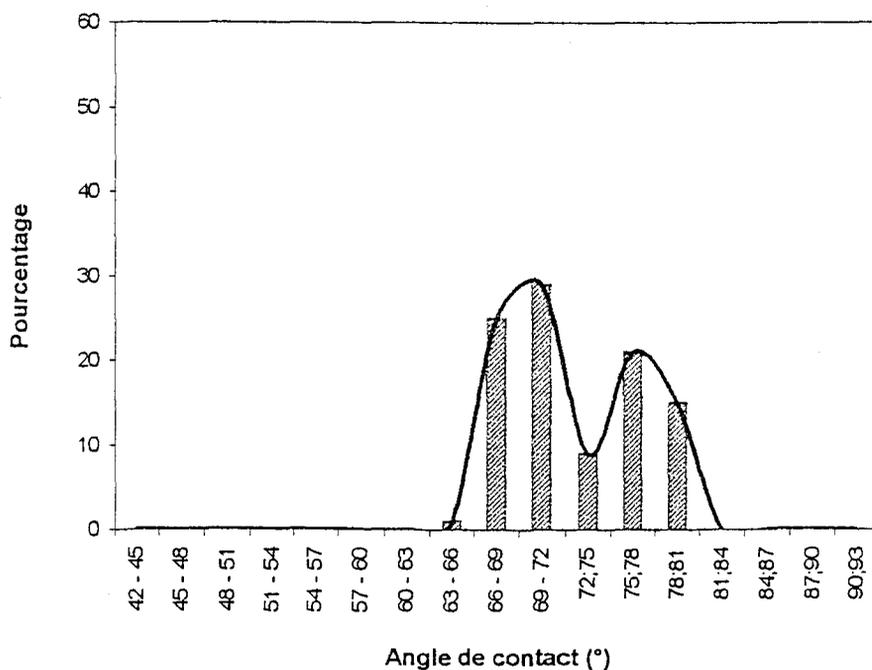


Figure IV. 8 : Cycle de mouillage et de dé mouillage sur la fibre  $PET_S$ .

Lorsque la fibre désensimée par la procédure à base de savon (PET S) est en contact avec de l'eau, des espèces encore présentes à la surface de la fibre migrent dans l'eau. L'angle moyen au cours du premier cycle est de  $69^\circ$  contre  $76^\circ$  au cours du deuxième cycle. La répartition des angles de contact (*Figure IV. 9*) présente deux distributions car la surface de la fibre n'est pas chimiquement et physiquement homogène.



*Figure IV. 9 : Répartition des angles de contact entre la fibre PET S et l'eau.*

Cette procédure de désensimage ne permet pas de nettoyer parfaitement la surface de la fibre de polyéthylène téréphtalate.

> Fibre de polyester PET<sub>ens</sub> ayant subi deux cycles à l'éther de pétrole (PET P)

La distribution des angles de contact entre la fibre de PET P et l'eau (*Figure IV. 10*) fait apparaître la présence d'au moins deux zones distinctes. L'angle moyen au mouillage au cours du premier et du deuxième cycle est de  $77^\circ$ . L'angle de contact théorique entre le PET et l'eau n'est pas encore atteint, ce qui signifie que des espèces de l'ensimage sont encore présentes à la surface de cette fibre.

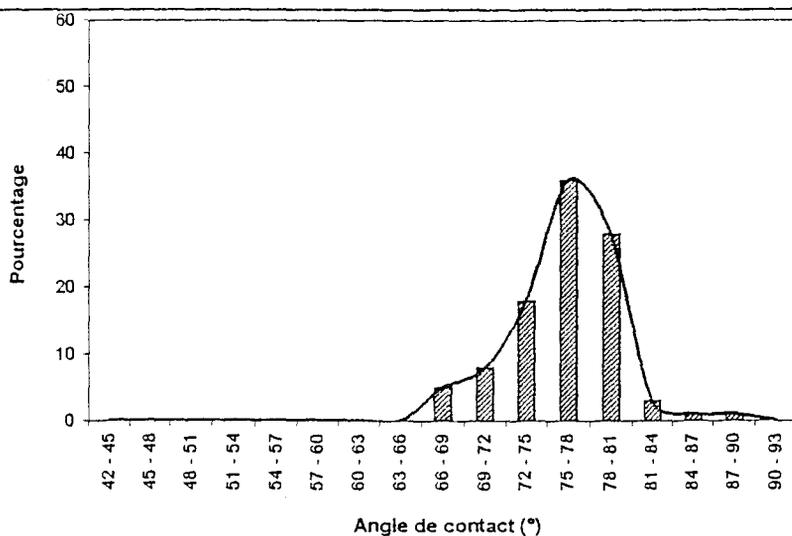


Figure IV. 10 : Répartition des angles de contact entre la fibre de PET P et l'eau.

➤ PET<sub>ens</sub> désensimée ayant subi deux cycles à l'éther de pétrole + 1 cycle au méthanol + 1 cycle à l'eau (*PET PME*) – PET<sub>ens</sub> désensimée par la méthode ② (*PET<sub>des</sub>*)

La fibre PET PME subit le même traitement de désensimage que la fibre PET P à la différence qu'il y a un cycle de nettoyage au méthanol et un cycle à l'eau supplémentaire. L'angle moyen au mouillage au premier cycle est 80°. L'angle de contact au deuxième cycle 81° se rapproche de l'angle de contact théorique. Nous avons donc ajouté à la procédure de désensimage deux cycles de rinçage à l'eau supplémentaires. Dans ce cas, les deux cycles de mouillage et de démouillage sont identiques (*Figure IV. 11*).

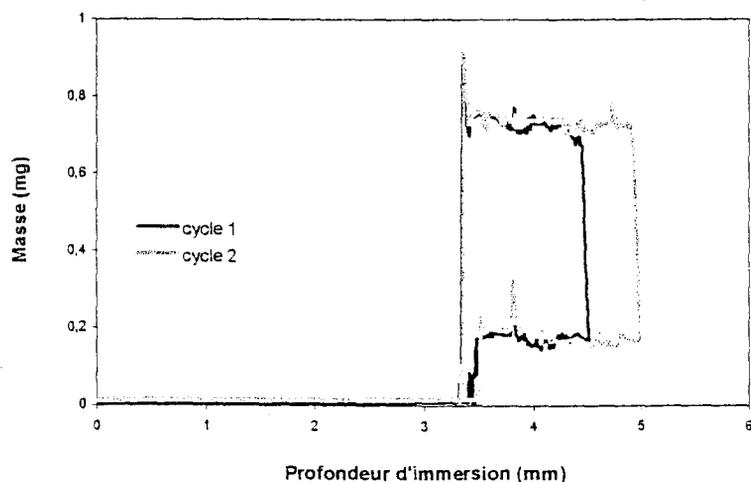
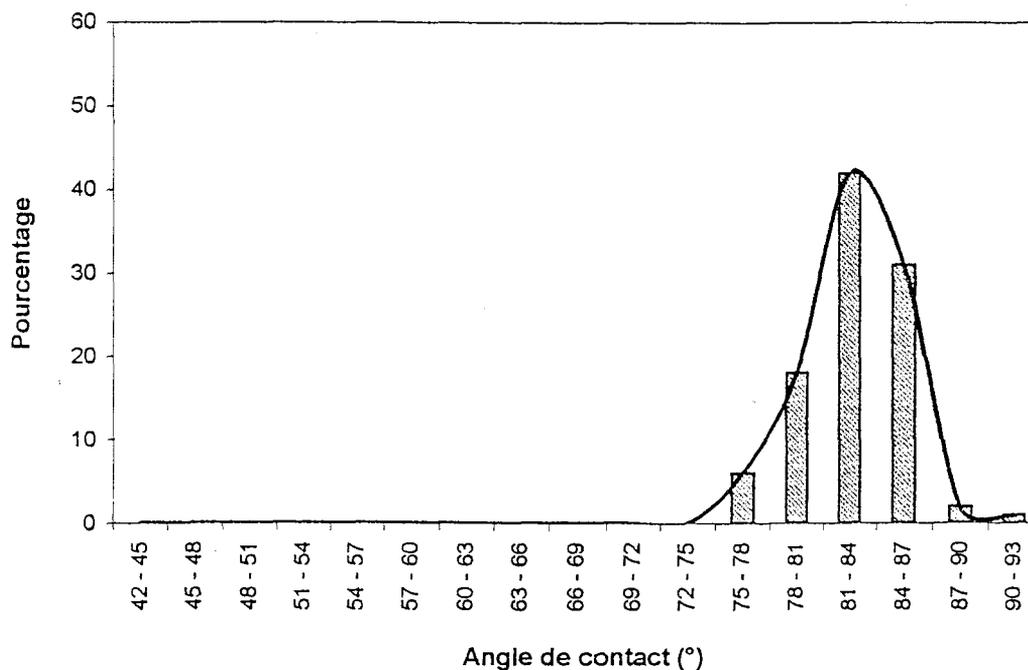


Figure IV. 11 : Cycles de mouillage et de démouillage sur la fibre PET<sub>des</sub>.

La surface de la fibre est donc « propre ». La répartition des angles de contact (*Figure IV. 12*) le confirme, une seule distribution est présente. De plus, l'angle moyen au mouillage est  $83^\circ$  au premier et au deuxième cycle.



*Figure IV. 12 : Distribution des angles de contact entre la fibre de PET<sub>des</sub> et l'eau.*

Ainsi, une surface de polyéthylène téréphtalate « propre » à partir du PET<sub>ens</sub> nécessite deux cycles à l'éther de pétrole, un cycle au méthanol et trois cycles à l'eau.

#### IV-1.3.2 Influence du traitement de la fibre de polyéthylène téréphtalate.

La fibre PET<sub>des</sub>, cette même fibre ensimée (PET C, PET N) et traitée (PET MF, PET UV) ont été caractérisées en réalisant une étude de mouillage avec deux liquides polaires (l'eau et le glycérol) et un liquide apolaire (l' $\alpha$ -bromonaphtalène). Les angles de contact à l'avancée entre les différents liquides tests et les fibres sont déterminés par la méthode tensiométrique (II-4.1.2). Une moyenne de ces angles, obtenue après cinq essais pour chaque fibre, est présentée au *Tableau IV.*

13.

	PET <sub>des</sub>	PET <sub>ens</sub>	PET C	PET N	PET MF	PET UV
Eau	82 ± 2,1	55 ± 3,2	50 ± 1,6	57 ± 3,1	52 ± 1,6	60 ± 2,5
Glycérol	64 ± 1,8	48 ± 2,4	35 ± 2,5	52 ± 1,9	38 ± 3,1	40 ± 2,9
α - bromonaphtalène	18 ± 2,5	40 ± 2,3	35 ± 2,4	30 ± 1,7	31 ± 2,8	30 ± 1,8

*Tableau IV. 13 : Angles de contact (°) obtenus entre les différents liquides tests et les fibres de PET<sub>des</sub> traitées.*

A partir des valeurs d'angles de contact, les composantes polaires et dispersives ainsi que l'énergie de surface des fibres sont déterminées par la méthode d'Owens – Wendt (*Tableau IV. 14*).

		$\gamma_s^P$	$\gamma_s^D$	$\gamma_s$
PET <sub>des</sub>	Eau	2,6	42,4	45
	Glycérol	1,4	42,4	43,8
PET <sub>ens</sub>	Eau	17,3	34,7	52
	Glycérol	11	34,7	48,7
PET C	Eau	16,4	36,9	53,3
	Glycérol	16,3	36,9	53,2
PET N	Eau	14,4	38,8	53,2
	Glycérol	5,4	38,8	44,2
PET MF	Eau	17,2	39	56,2
	Glycérol	13,6	39	52,6
PET UV	Eau	12,7	38,8	51,5
	Glycérol	12,4	38,8	51,2

*Tableau IV. 14 : Energie de surface (mJ/m<sup>2</sup>) des fibres PET<sub>des</sub>, PET<sub>ens</sub>, Pet C, PET N, PET MF et PET UV – Méthode Owens – Wendt.*

De façon générale, l'ensimage apporte une plus grande polarité à la surface de la fibre de PET<sub>des</sub>. L'introduction de groupements polaires à la surface de la fibre PET<sub>des</sub> rend cette dernière plus hydrophile. Le choix du liquide polaire pour le calcul des énergies de surface influe sur les résultats de la composante polaire, sauf pour le PET C et le PET UV qui présentent la même valeur de  $\gamma_s^P$  si le liquide polaire choisi est l'eau ou le glycérol.

Le **Tableau IV. 15** récapitule les valeurs des énergies de surface, déterminées par la méthode de Van Oss.

	$\gamma_s^{LW}$	$\gamma_s^+$	$\gamma_s^-$	$\gamma_s^{AB}$	$\gamma_s$
<b>PET<sub>des</sub></b>	41,4	0,35	2,5	1,9	43,8
<b>PET<sub>ens</sub></b>	34,8	1,4	21,2	10,9	45,8
<b>PET C</b>	36,9	3,6	13,7	14	51
<b>PET N</b>	27,6	1,5	25,2	12,3	39,9
<b>PET MF</b>	35,2	3,1	18,9	15,4	50,6
<b>PET UV</b>	36,8	2,25	10,2	9,6	46,4

**Tableau IV. 15 :** Energies de surface ( $mJ/m^2$ ) des fibres PET<sub>des</sub>, PET<sub>ens</sub>, Pet C, PET N, PET MF et PET UV – Méthode Van Oss

Les valeurs de  $\gamma_s^{LW}$  reflètent les interactions dispersives et sont proches de celles obtenues pour  $\gamma_s^D$  par la méthode de Owens – Wendt (**Tableau IV. 14**). De façon générale, les valeurs présentées dans le **Tableau IV. 15** montrent un caractère basique plus important que le caractère acide. Mais nous avons vu précédemment que la « surestimation » des valeurs de  $\gamma_s^-$  est due à l'existence de paires d'électrons des atomes d'oxygène, qui sont des sites de base de Lewis. Il est donc important par la suite de comparer les valeurs d'acidité entre elles.

On remarque une nette différence entre les valeurs de  $\gamma_S^+$  et  $\gamma_S^{AB}$  pour le PET<sub>des</sub> et ces mêmes fibres traitées. L'ensimage et le traitement UV augmentent les caractères « acides » et « basiques » de la surface et donc la valeur de la composante acido-basique. La fibre de PET<sub>des</sub> possède un caractère faiblement basique par rapport aux autres fibres où les valeurs sont élevées. Le caractère le plus acide est obtenu par ordre croissant avec les fibres de PET C, PET MF et la fibre PET UV.

Des interactions acido-basiques développées à l'interface de la fibre PET C/latex et PET UV/latex peuvent expliquer en partie la meilleure adhésion (*Tableau III. 4 et III. 6*) entre ces deux matériaux par rapport aux autres systèmes.

## IV-2 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

### IV-2.1 Analyses AFM – LFM

Les traitements de surface des fibres de PET modifient la topographie. L'évolution de la topographie en fonction de l'ensimage déposé sur les fibres a été observée par microscopie à force atomique. Les fibres ensimées et les films de latex ont également été analysés par microscopie à force latérale. Enfin, des mesures de rugosité ont été déduites des images topographiques des fibres.

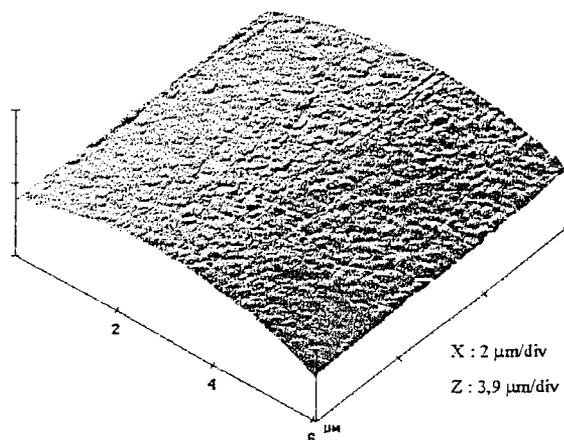
#### IV-2.1.1 Microscopie à force atomique

Une distribution homogène de l'ensimage est un facteur important pouvant modifier les propriétés tribologiques et antistatiques ainsi que la mouillabilité de la fibre et du nontissé. Les techniques de visualisation et caractérisation de la couche d'ensimage déposé à la surface de la fibre sont vraiment limitées. Nous avons donc utiliser la microscopie à force atomique afin de caractériser les surfaces des différents échantillons.

Les représentations topographiques en fonction du type d'ensimage du PET<sub>des</sub> ont été obtenues en AFM en mode contact avec une force de contact constante entre la pointe et l'échantillon, comprise entre 20 et 90 nN. Le micro-levier possède une constante de raideur  $k = 0,06$  N/m.

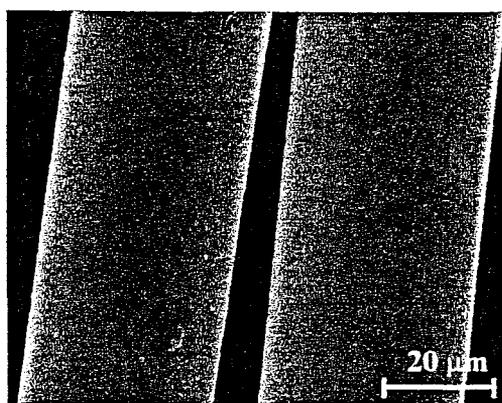
a) Fibre de PET<sub>des</sub>

La fibre désensimée par la procédure explicitée au paragraphe II.3.1.1 a une structure relativement lisse (*Figure IV. 13*). Des particules de dimensions variables sont cependant visibles. Ces particules sont probablement formées lors de la sortie des filières. Cette même fibre a également été observée par microscopie à balayage (MEB), après avoir déposé une couche d'or à la surface afin de métalliser les échantillons.



*Figure IV. 13 : Fibre PET<sub>des</sub> observée en AFM*

La *Figure IV. 14* montre une image de la surface lisse de la fibre de PET<sub>des</sub>.

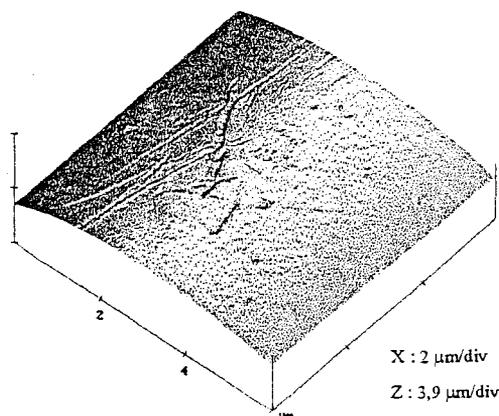


*Figure IV. 14 : Fibre PET<sub>des</sub> observée au MEB*

b) Les fibres de PET<sub>des</sub> ensimées et traitées avec le MF

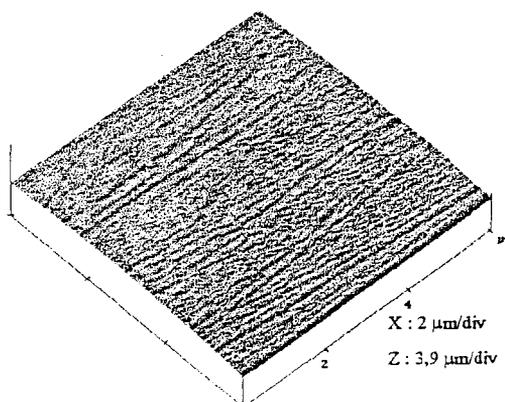
La modification des propriétés des fibres synthétiques est essentielle pour une utilisation optimale des fibres dans le processus de cardage et pour une amélioration de l'interaction fibre/matrice dans le cas des matériaux composites. Ceci inclut l'ajout de lubrifiants et d'agents antistatiques à la surface des fibres.

La *Figure IV. 15* correspond à la surface de la fibre PET<sub>ens</sub>. Cette technique a permis d'observer une répartition de l'ensimage relativement uniforme. On peut noter tout de même la présence de quelques défauts liés à une empreinte laissée par une autre fibre lors du stockage.



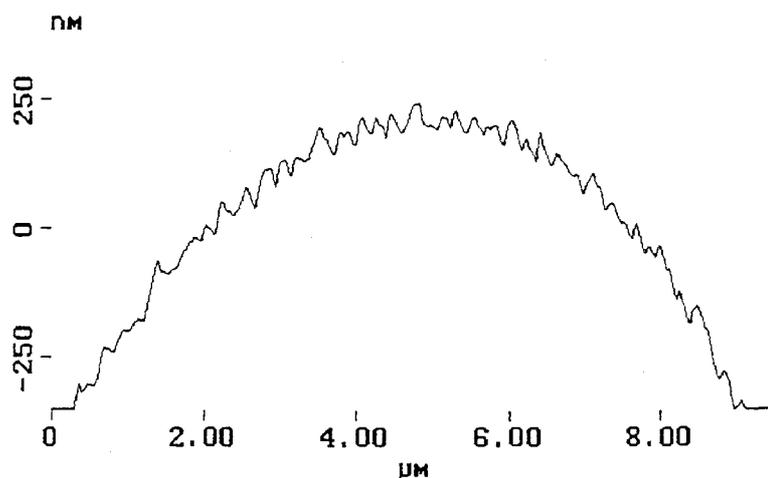
*Figure IV. 15* : Fibre de PET<sub>ens</sub> observée en AFM.

La représentation topographique de la fibre PET C présentée à la *Figure IV. 16* montre une distribution particulière de l'ensimage à la surface de la fibre.



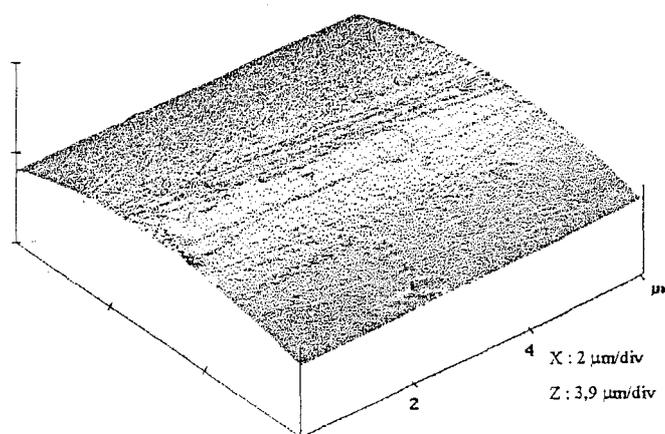
*Figure IV. 16* : PET C observée en AFM

Une coupe transversale de cette image montre une surface relativement accidentée (*Figure IV. 17*). Le dépôt d'ensimage forme des sillons dont l'orientation est dans la direction longitudinale de la fibre.



*Figure IV. 17 : Section transversale d'un filament de PET C*

La surface de la fibre PET N (*Figure IV. 18*) est homogène sans défaut apparent. Les défauts de la fibre de PET désensimée sont couverts par l'épaisseur de la couche d'ensimage.



*Figure IV. 18 : Fibre de PET N observée en AFM*

La représentation topographique de la fibre PET MF présentée à la *Figure IV. 19* laisse apparaître une surface lisse mais avec des petites bosses de tailles variables.

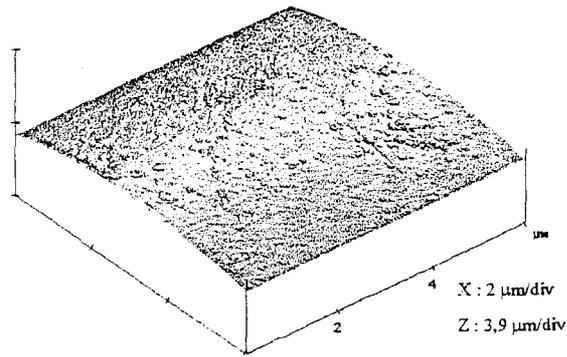


Figure IV. 19 : Fibre de PETMF observée en AFM

#### IV-2.1.2 Mesure de rugosité

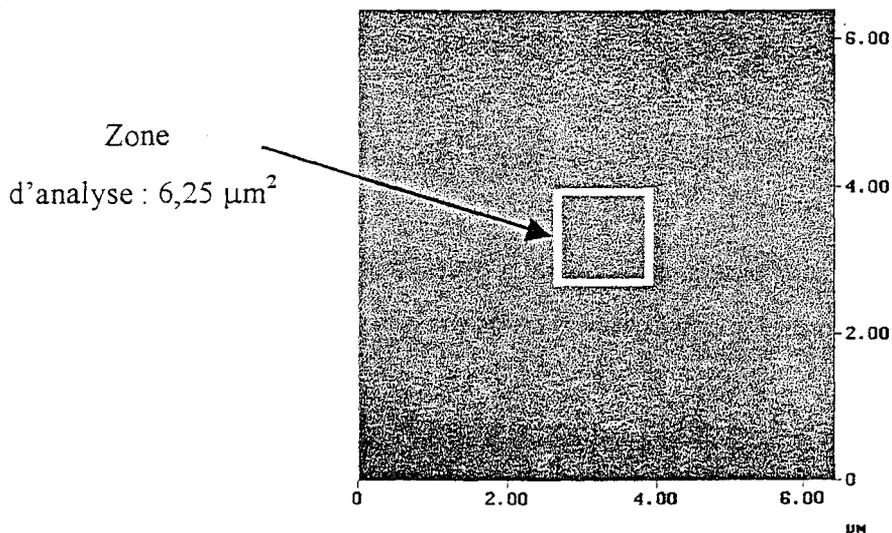
A partir des représentations topographiques de la surface d'une fibre, des mesures de rugosité  $R_a$  de la surface des fibres ont été entreprises dans l'optique de comparer le traitement des fibres de PET. La grandeur  $R_a$  est déterminée de la façon suivante :

$$R_a = \frac{1}{L_x \cdot L_y} \int \int_{L_x L_y} f(x, y) dx dy \quad (\text{IV.21})$$

$f(x, y)$  : surface moyenne

$L_x$  et  $L_y$  : dimensions de la surface choisie pour le calcul de la rugosité.

Une zone d'analyse est choisie pour la détermination de la rugosité (*Figure IV. 20*). Cette zone est petite et située sur la partie plane de la fibre afin d'éliminer les problèmes liés au rayon de courbure de la fibre.



*Figure IV. 20 : Choix de la zone pour la détermination de rugosité à partir d'une représentation topographique.*

La zone d'analyse présente une surface de  $6,25 \mu\text{m}^2$  et les valeurs de rugosité sont présentées dans le *Tableau IV. 16* pour les différentes fibres analysées. Ces valeurs de rugosité représentent une moyenne obtenue à partir de cinq images pour une même fibre. Sur chaque image, sept mesures de rugosité sont déterminées.

	<i>Rugosité (nm)</i>
PET <sub>ens</sub>	11,2
PET <sub>des</sub>	2,6
PET C	20,9
PET MF	14,8
PET N	16

*Tableau IV. 16 : Rugosité moyenne des fibres ensimées*

Le PET<sub>des</sub> est la fibre présentant la plus faible rugosité (2,6 nm). Le traitement de la surface des fibres modifie la rugosité et celle – ci varie même en fonction de la nature de l'ensimage. Nous avons vu que la fibre PET C présente une topographie particulière (*Figure IV. 16*), or on calcule pour cette même fibre la plus grande valeur de rugosité. Cette topographie particulière peut

permettre un meilleur ancrage de la matrice. Les différentes fibres présentées dans le *Tableau IV. 16* peuvent être classées en fonction de la rugosité calculée :

$$\text{PET}_{\text{ens}} < \text{PET MF} < \text{PET N} < \text{PET C}$$

Un classement peut également être réalisé sur ces mêmes fibres en fonction de la valeur de la contrainte de cisaillement, caractéristique de l'adhésion entre deux matériaux :

$$\text{PET}_{\text{ens}} < \text{PET N} < \text{PET MF} < \text{PET C}$$

Ce classement est identique au précédent à l'exception de la fibre PET MF. Cette fibre présente à sa surface des groupements réactifs vis-à-vis de la matrice de latex A. Des liaisons covalentes se créent à l'interface et le facteur rugosité est négligeable dans ce cas.

#### IV-2.1.3 Microscopie à force latérale

Les images de friction sont obtenues en balayant la surface de façon perpendiculaire à l'axe du micro-levier.

##### a) Fibres de PET<sub>ens</sub>

Des images en mode LFM (à l'aller et au retour de la pointe) de l'image topographique (*Figure IV. 15*) sont présentées à la *Figure IV. 21*.

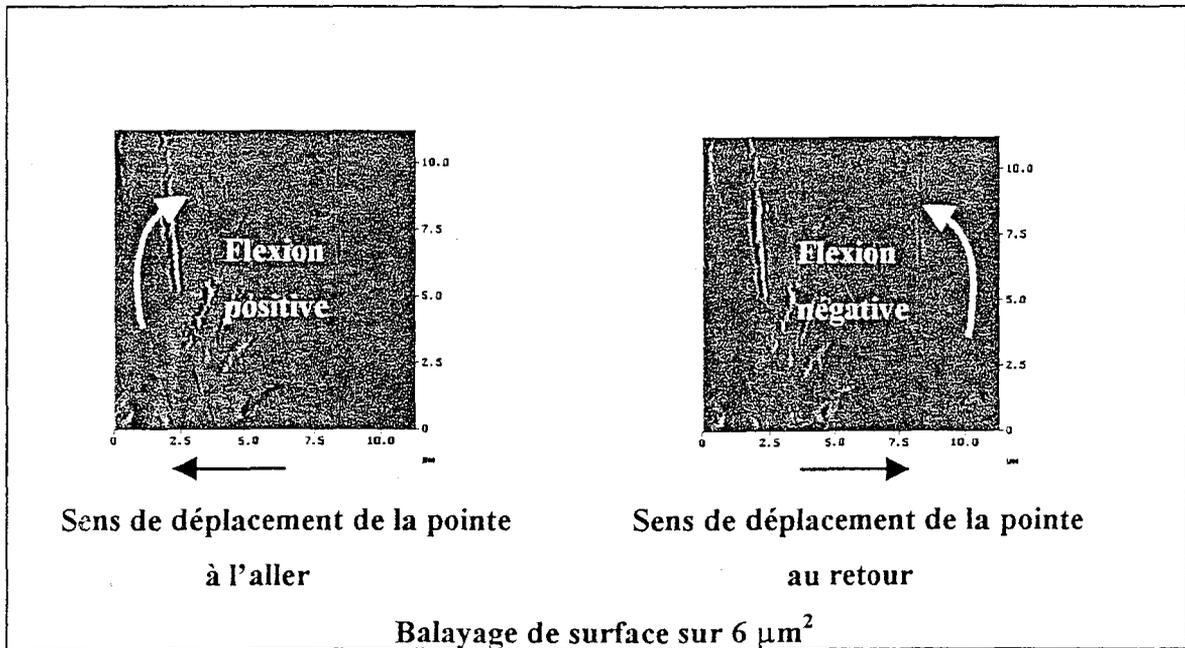


Figure IV. 21 : Images en mode LFM du  $\text{PET}_{\text{ens}}$  à l'aller et au retour

A partir des images discrètes obtenues en mode LFM, il est possible de faire une section transversale (Figure IV. 22).

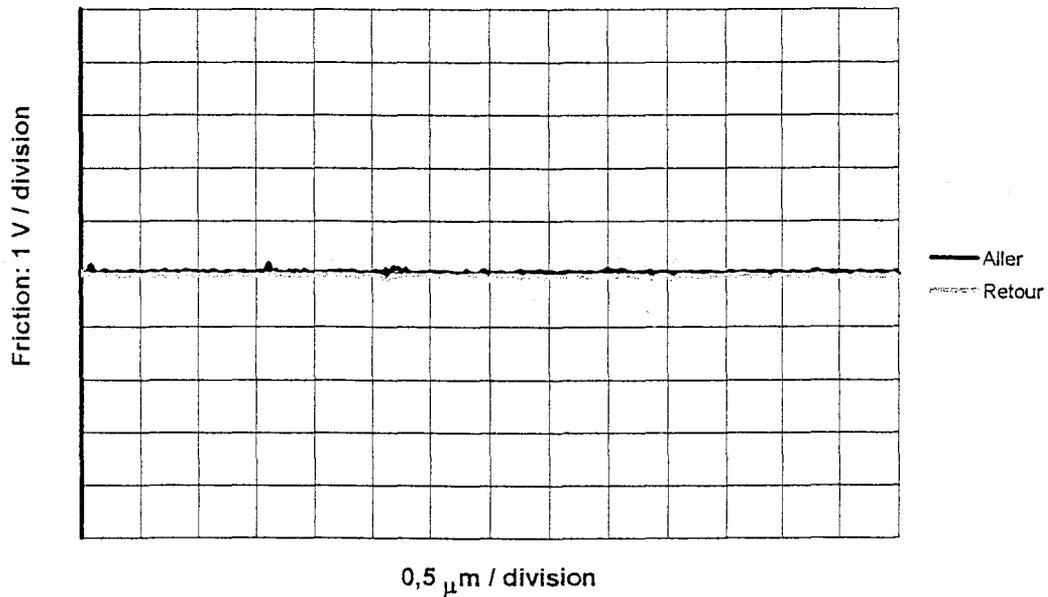
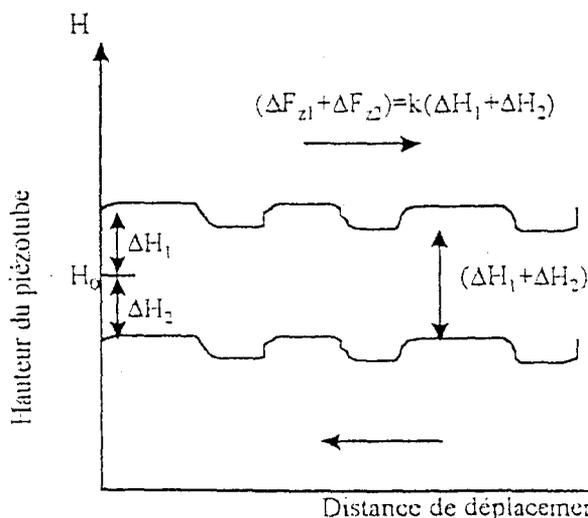


Figure IV. 22 : Section transversale des images en mode LFM du  $\text{PET}_{\text{ens}}$  à l'aller et au retour.

La différence entre les signaux aller et retour (*Figure IV. 23*) est proportionnelle à la force de frottement entre la pointe et la surface à analyser. Cette différence entre les deux courbes est également proportionnelle au coefficient de frottement [113].



*Figure IV. 23* [113] : Illustration de la différence en hauteur du piézotube lorsque l'échantillon est balayé en  $y$  et en  $-y$ .

Le coefficient de frottement s'écrit :

$$\mu = \frac{F_f}{N} = k \cdot \frac{(\Delta H_1 + \Delta H_2)}{H \left( \frac{L}{2l} \right)} \quad (\text{IV.20})$$

Avec :

$k$  : raideur de levier

$\Delta H_1 + \Delta H_2$  : différence en hauteur du piézotube (*Figure IV. 23*)

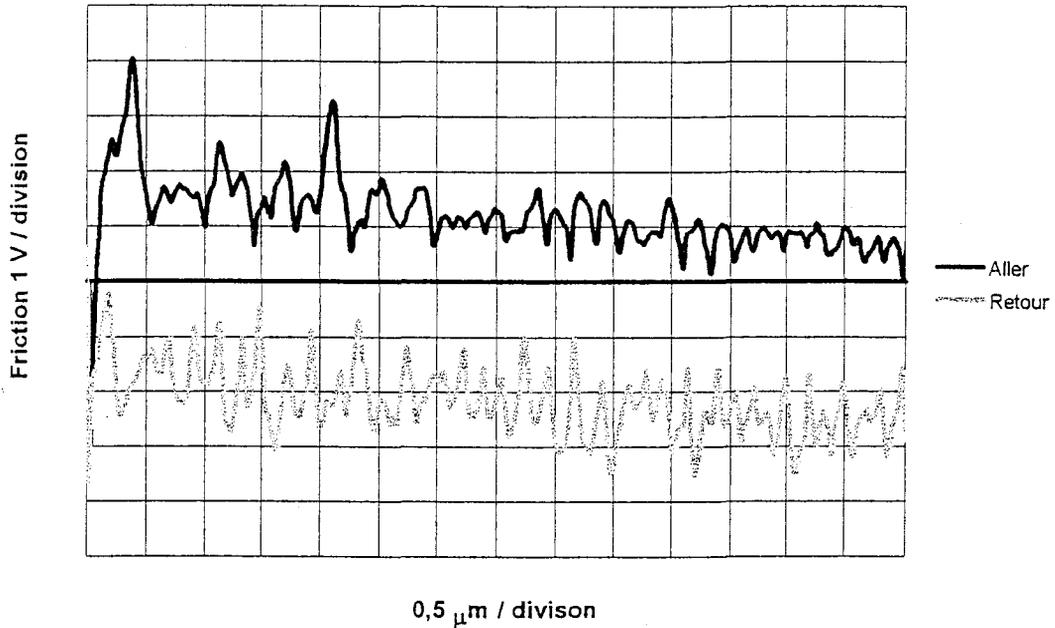
$L$  : longueur du microlevier (mesurée par microscopie optique)

$l$  : distance verticale entre la pointe et le support de la pointe.

Plus la différence entre ces deux signaux est grande, plus le coefficient de friction entre la pointe et la surface de la fibre est grand.

La différence entre les deux signaux (*Figure IV. 22*) pour la fibre de PET<sub>entis</sub> est aux alentours de 0,12 V, et cette différence est constante de long de la surface de balayage. Le coefficient de friction est donc uniforme sur cette fibre. La surface de cette fibre ensimée est donc chimiquement homogène et la distribution de l'ensimage peut être considérée comme uniforme. Les résultats

obtenus en mouillage entre la fibre de PET<sub>ens</sub> et l'eau confirment l'existence d'une distribution homogène. En effet, la *Figure IV. 7* représentant la répartition des angles de contact entre le PET<sub>ens</sub> et l'eau, laisse apparaître une seule distribution.



*Figure IV. 24* : Section transversale des images en mode LFM du PET C à l'aller et au retour

Les signaux obtenus en mode LFM pour la fibre PET C sont présentés à la *Figure IV. 24*. L'allure des signaux est directement liée à la topographie de la surface de la fibre. Le coefficient de friction est cependant plus important que la fibre rencontrée précédemment (PET<sub>ens</sub>). En effet, la différence moyenne entre ces deux courbes est de 3,4 V avec un écart type de 0,7. Le coefficient de friction est relativement homogène et la surface analysée est donc chimiquement homogène.

La différence entre les deux signaux LFM à l'aller et au retour pour la fibre PET N (*Figure IV. 25*) est de 0,55 V avec un écart-type de 0,07. Cependant, cette différence est plus importante que pour celle obtenue avec le PET<sub>ens</sub>.

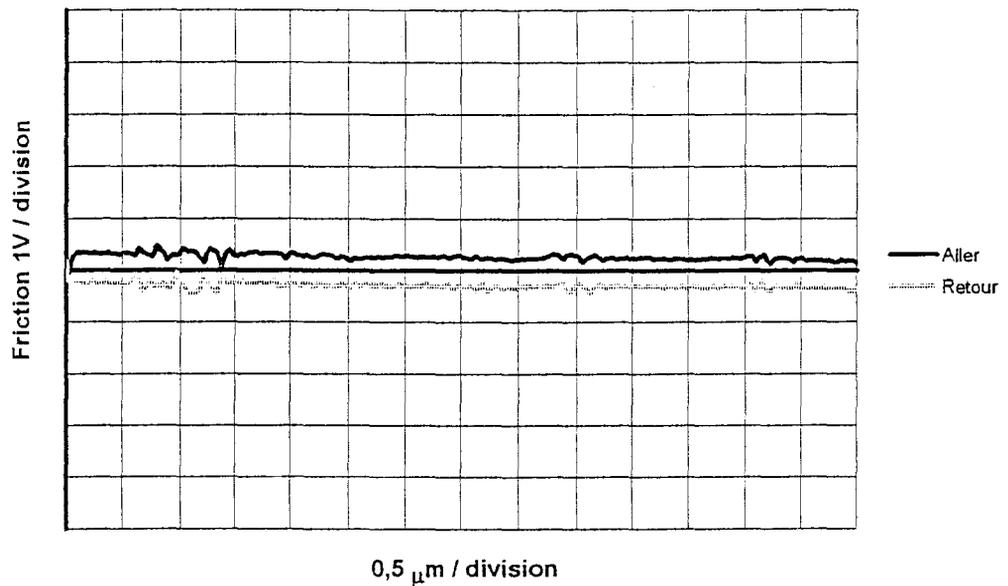


Figure IV. 25 : Section transversale des images en mode LFM du PET N à l'aller et au retour

Les signaux LFM de la fibre PET MF donnent un écart entre les deux signaux de 77 mV : le coefficient de friction est donc faible.

Les images topographiques et les signaux LFM obtenus pour les différentes fibres de PET analysées montrent une distribution homogène de l'ensimage. Les coefficients de friction entre la pointe et les fibres étudiées sont constants tout au long du balayage de la surface, montrant que la surface des fibres est chimiquement homogène.

#### b) Film de latex

Des images en microscopie à force latérale ont également été réalisées sur les films de latex P et A réticulés et sur ces mêmes films mis au contact de l'eau pendant 10 heures. Les signaux obtenus pour le film de latex P réticulé sont présentés à la *Figure IV. 26* et à la *Figure IV. 27* pour ce même film nettoyé à l'eau.

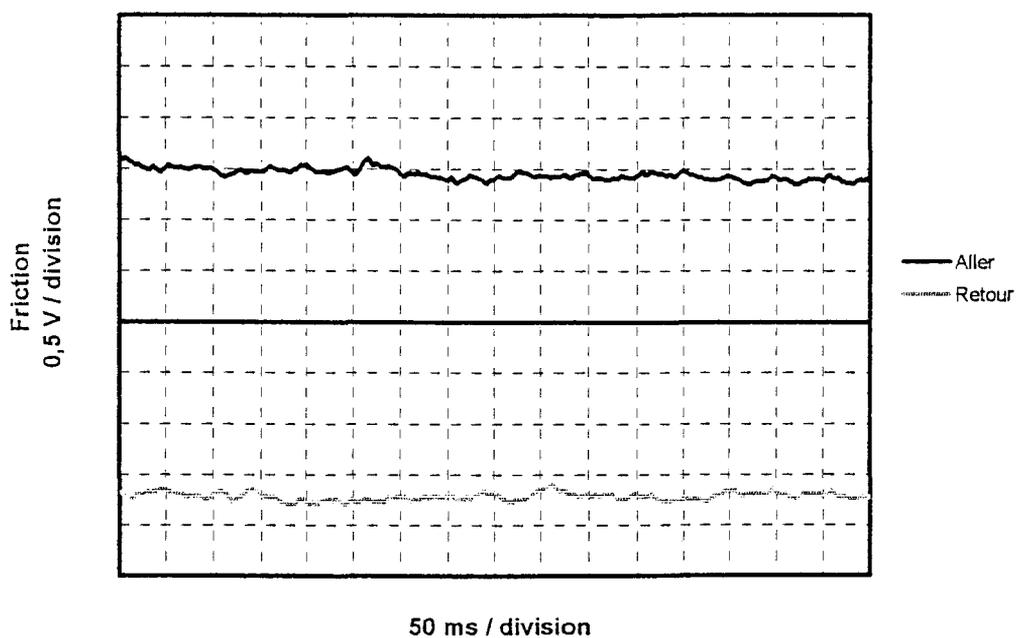


Figure IV. 26 : Signaux en mode LFM du film de latex P réticulé

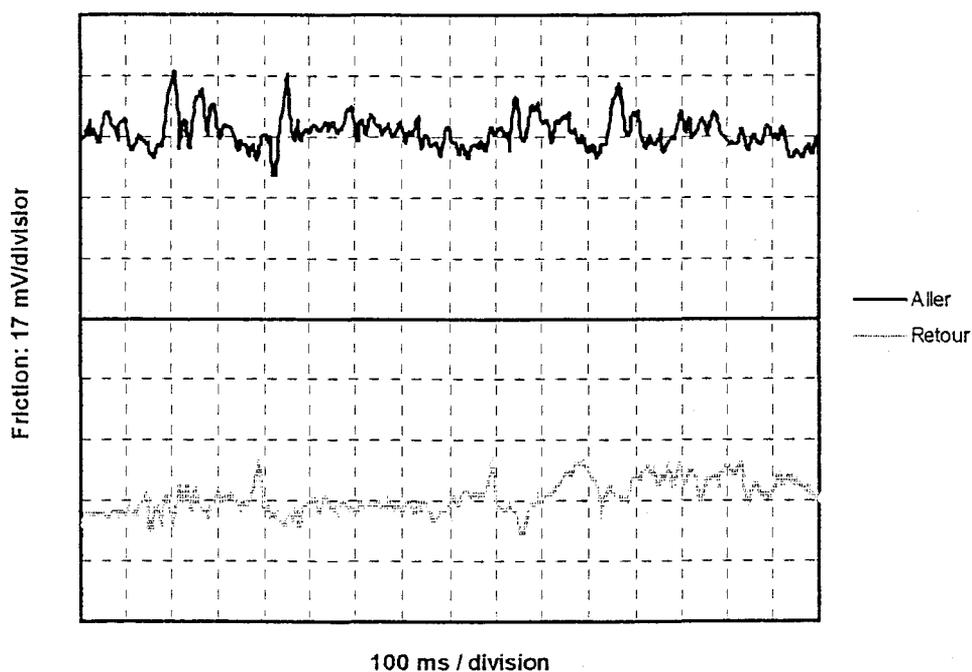


Figure IV. 27 : Signaux en mode LFM du film de latex P réticulé mis au contact de l'eau pendant 10 heures.

Le *Tableau IV. 17* présente l'écart de tension entre les signaux à l'aller et au retour obtenus en mode LFM pour les films de latex A et P.

	A	P
<i>Après réticulation</i>	0,32 V	3,25 V
<i>Après nettoyage à l'eau (10 h)</i>	0,33 V	0,10 V

*Tableau IV. 17 : Ecart de tension entre les signaux aller et retour obtenus en mode LFM.*

On remarque que les valeurs de l'écart pour le film de latex A sont identiques avant et après nettoyage à l'eau de la surface du film. A l'inverse une nette différence est observée pour le film de latex P sur l'écart de tension obtenu pour les signaux en mode LFM à l'aller et au retour. Une telle différence peut être expliquée par une diminution de la quantité de tensio-actifs à la surface du film de latex P après le nettoyage à l'eau pendant dix heures.

Ces résultats peuvent être corrélés à ceux obtenus par l'étude de mouillage. En effet, nous avons mis en évidence au *Tableau IV. 3* une évolution des angles de contact avec les liquides polaires sur les films de latex P en fonction du type de nettoyage de la surface. Nous avons attribué ce changement d'angle de contact à une diminution de la quantité de tensio-actifs à la surface du film, après une immersion de ce dernier dans l'eau. A l'inverse, un angle de contact identique a été obtenu pour le latex A avant et après nettoyage de la surface à l'eau. Les tensio-actifs présent dans la solution colloïdale du latex A ne migrent pas à la surface du film au cours de la formation des films.

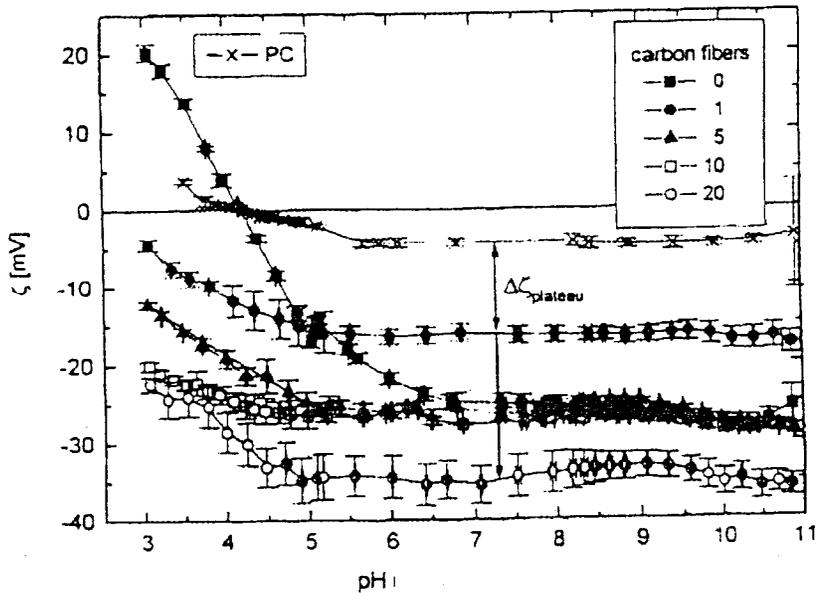
#### *IV-2.2 Approche électrocinétiques*

Nous avons étudié l'interaction entre les fibres de PET et la matrice de latex par des approches thermodynamiques (mesures de mouillage) et des approches mécaniques (tests micromécaniques). Dans cette partie nous présentons une autre approche permettant de caractériser l'adhésion grâce à des mesures électrocinétiques des solutions colloïdales de latex et des fibres de PET.

##### *IV-2.2.1 Rappel bibliographique*

Le dépôt de latex sur une fibre peut être considéré comme l'application de la théorie de l'hétérocoagulation [114]. En effet lors du dépôt de latex, une coagulation se produit entre la fibre et le latex qui est une dispersion colloïdale.

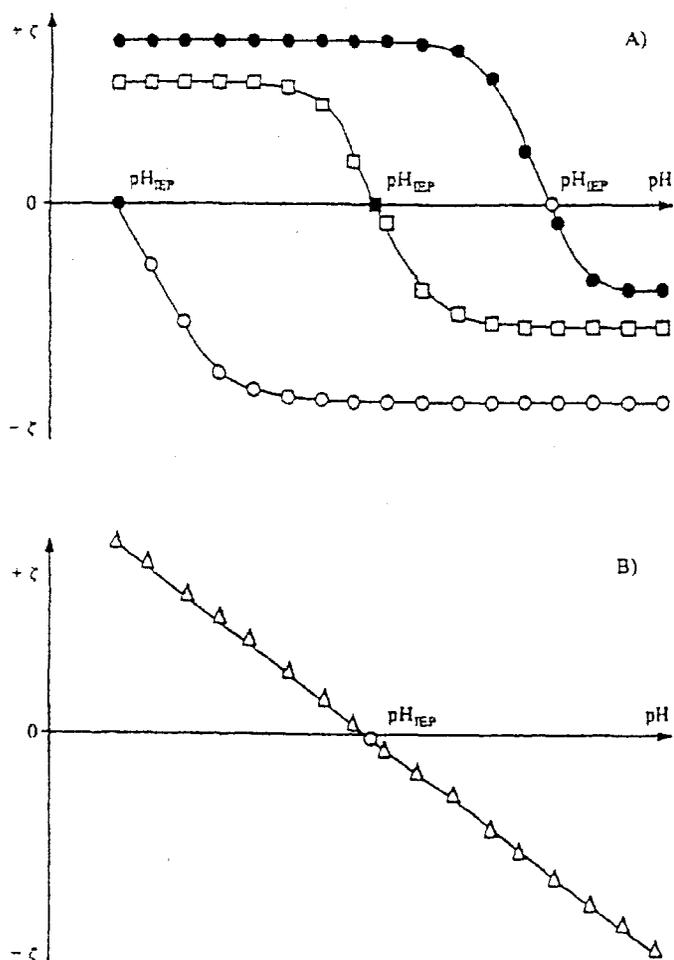
L'approche électrocinétique permettant d'étudier les interactions qui devraient contribuer à l'adhésion a été proposée par Häßler et Jacobasch [115]. Ces derniers affirment que les mesures de potentiel zéta ( $\xi$ ) peuvent être utilisées pour caractériser les interactions entre deux matériaux. A. Bismark [116] a étudié les interactions entre une fibre de carbone traitée avec des décharges plasma-oxygène et une matrice de polycarbonate. Des mesures de potentiel zéta ont été réalisées sur chacun des deux matériaux en fonction du pH. Les résultats sont présentés à la *Figure IV. 28*.



*Figure IV. 28* : Influence du temps d'exposition des fibres de carbone à un plasma-oxygène sur le potentiel zéta ( $\xi$ ) en fonction du pH avec une solution d'électrolyte de KCl ( $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ) – Potentiel zéta de la matrice polycarbonate (PC) en fonction du pH [116].

Quel que soit le type de fibres analysées, le potentiel zéta diminue en fonction du pH et ce potentiel reste constant à partir d'une certaine valeur du pH. Il existe un écart entre les plateaux des courbes de la matrice et de la fibre. Plus cet écart  $\Delta\xi_{\text{plateau}}$  est grand (par exemple entre la matrice PC et la fibre de carbone exposée 20 min à un plasma oxygène), meilleure sera l'interaction entre les deux matériaux.

Les mesures de potentiel zéta permettent également d'étudier les propriétés acido-basiques de la surface du polymère [117] [118]. Généralement la présence de groupements fonctionnels acides ou basiques entraîne une allure de courbes  $\xi = f(\text{pH})$  présentées à la *Figure IV. 29 A*) [117].



*Figure IV. 29 : Représentation du  $\xi$  de solide en fonction du pH – A) ● groupes fonctionnels dissociables basiques ; □ groupes fonctionnels dissociables acides et basiques ; ○ groupes fonctionnels dissociables acides. B) △ surface apolaire sans groupements fonctionnels dissociables.*

L'augmentation du potentiel zéta négatif avec des valeurs croissantes du pH est due à l'augmentation de la dissociation des groupements de surface acides. Dans le cas de groupements basiques en surface, la charge positive augmente avec la diminution du pH. Les polymères apolaires conduisent à une courbe  $\xi = f(\text{pH})$  (Figure IV. 29 B)) sans plateau dû au manque de groupements dissociables.

## IV-2.2.2 Mesure du potentiel zéta.

Des mesures du potentiel zéta ont été effectuées à la fois sur les solutions colloïdales de latex par méthode électrophorèse (II.4.3.1) et sur les fibres de polyéthylène téréphtalate par la méthode du potentiel d'écoulement (II.4.3.2).

## a) Solutions colloïdales de latex

Le principe de mesure utilisé pour la détermination du  $\xi$  des solutions colloïdales est la technique électrophorèse. La méthode de préparation des échantillons est également présentée au paragraphe II.4.3.1. Les mesures ont été réalisées sur les latex A, P et sur le mélange en proportion 75 % P/25 % A à un pH de 8.

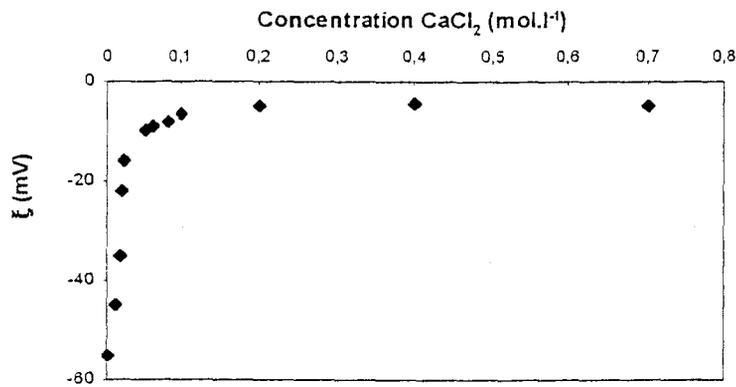
	$\xi$ (mV)
Latex A	$-55 \pm 1$
Latex P	$-50 \pm 0,5$
Latex 75% P / 25% A	$-45 \pm 1$

**Tableau IV. 18 :** Valeurs du potentiel zéta des solutions colloïdales de latex A, P et 75 % P/25 % A.

Le **Tableau IV. 18** présente les valeurs du potentiel zéta des différentes solutions colloïdales de latex. Ces valeurs sont une moyenne sur cinq essais réalisés sur des échantillons différents. Le latex A possède la plus grande valeur du potentiel zéta (- 55 mV).

La **Figure IV. 30** représente l'évolution du  $\xi$  de la solution de latex A en fonction de l'ajout de sel divalent ( $\text{CaCl}_2$ ) à différentes concentrations. Le potentiel zéta (en valeur absolue) diminue dès l'ajout de sel divalent. A partir d'une concentration  $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ , l'ajout de sel dans la solution colloïdale entraîne une valeur constante du potentiel zéta (-5 mV).

La solution colloïdale de latex A ne flocule jamais quelle que soit la concentration de sel : nous sommes en présence d'une suspension indifférente à l'effet d'électrolyte. Les ions n'interagissent pas avec la surface des particules de la solution de latex, ils sont uniquement

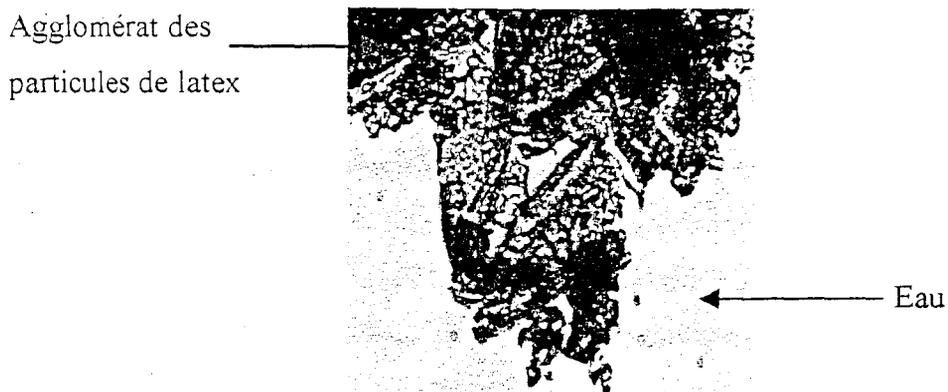


*Figure IV. 30 : Influence du potentiel zéta du latex A en fonction de l'ajout de CaCl<sub>2</sub> à différentes concentrations*

attirés vers la surface par effet électrostatique. Le potentiel décroît de manière exponentielle par effet d'écran.

Un ajout de 10 g/l de sel divalent CaCl<sub>2</sub> dans une solution colloïdale correspond à une concentration de  $9 \cdot 10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup>. A cette concentration de sel, le latex A affiche un potentiel zéta de l'ordre de  $-7$  mV et ne coagule pas.

Par contre le latex P floccule dès l'ajout de sel et quelle que soit la concentration de ce dernier (*Figure IV. 31*). Cette fois ci les ions réagissent chimiquement par effet d'adsorption ou de complexation avec les particules de la solution colloïdale. A l'effet d'écran s'ajoute le mécanisme chimique. La charge initiale est neutralisée : il y a alors floculation.



*Figure IV. 31 : Grossissement (x 10) de la solution de latex P qui floccule dès l'ajout de sel divalent.*

Les latex A et P présentent pour un même pH des valeurs de potentiel zéta presque identiques (-55 et -50 mV respectivement) mais ne se comportent pas de la même façon à l'ajout d'un sel divalent. Des mesures de potentiel zéta ont également été réalisées sur le mélange de latex A et P (en proportion 25 % et 75 %) en fonction de la concentration de sel divalent  $\text{CaCl}_2$  ajouté. Les valeurs sont présentées au **Tableau IV. 19** :

Concentration du sel divalent $\text{CaCl}_2$ ( $\text{mol.l}^{-1}$ )	$\xi$ (mV)
0	-45
0,01	-31
0,02	-19
0,05	-12
0,06	-8
0,08	<b>Floculation</b>
0,1	<b>Floculation</b>

**Tableau IV. 19** : Valeurs du potentiel zéta du mélange de latex 75 % P/25 % A en fonction de la concentration de sel divalent  $\text{CaCl}_2$  ajouté.

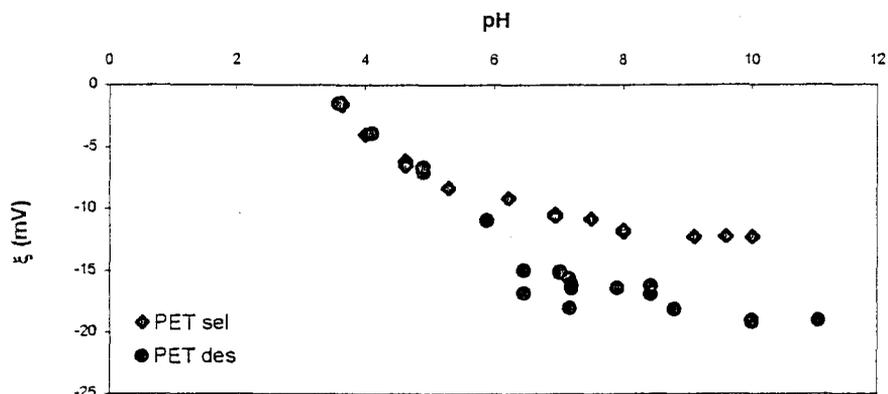
Le potentiel zéta diminue en fonction de la concentration de sel ajoutée. A partir d'une concentration en sel de  $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , la charge initiale des particules de latex est neutralisée.

#### b) Les fibres de PET

Dans cette étude des fibres PET<sub>des</sub> sont utilisées pour la détermination du potentiel zéta. Ces fibres sont également traitées avec une solution aqueuse de chlorure de calcium (10 g/l) et seront appelées « PET sel » par la suite.

La solution d'électrolyte utilisée pour les différentes mesures est du chlorure de sodium de concentration de  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Cette solution passe à travers un bouchon de fibres (0,75 g) situé dans un tube cylindrique en verre sous une pression comprise entre 20 et 100 mbar. Un potentiel électrique (potentiel d'écoulement) est mesuré entre des électrodes Ag/AgCl situées dans le tube contenant l'échantillon. L'étude du  $\xi$  des fibres de polyester en fonction du pH a été réalisée en faisant varier le pH de la solution de NaCl de 3 à 10 en ajoutant des gouttes de solutions de HCl ou KOH ( $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ).

Pour chaque pH, les fibres PET à analyser sont mises en équilibre dans leur solution d'électrolyte en faisant circuler sous pression constante cette solution d'une cuve à l'autre pendant 2 heures.



*Figure IV. 32 : Potentiel zéta en fonction du pH dans une solution d'électrolyte de NaCl ( $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>) sur les fibres PET<sub>des</sub> et PET sel.*

La *Figure IV. 32* représente le potentiel zéta ( $\xi$ ) en fonction du pH du PET<sub>des</sub> et de cette même fibre traitée avec du CaCl<sub>2</sub> (PET sel). L'allure de ces deux courbes laisse apparaître un plateau dans la région basique. La formation de la double couche électrique est donc principalement causée par la dissociation de groupements fonctionnels acides.

Une extrapolation de ces courbes en  $\xi = 0$  (point isoélectrique), permet également de distinguer l'acidité ou la basicité de la surface d'un solide si la dissociation des groupes de surface est le mécanisme principal de la formation de la double couche électrique. Une faible valeur du point isoélectrique indique un caractère acide de la surface. Comme le montre les courbes de la *Figure IV. 32*, les fibres de polyéthylène téréphtalate étudiées présentent en leur surface des groupements fonctionnels acides dissociables.

La courbe  $\xi = f(\text{pH})$  pour le PET<sub>des</sub>, présente un plateau dans la région basique correspondant à  $|\xi| = 19$  mV. Cette même fibre traitée avec un sel inorganique (CaCl<sub>2</sub>) présente également un plateau mais le potentiel zéta est diminué ( $|\xi| = 12$  mV).

Les cations Ca<sup>2+</sup> adsorbés à la surface de la fibre ont diminués le potentiel zéta de 5 mV. Nous remarquons que le signe du potentiel zéta des fibres est identique à celui des solutions colloïdales aqueuses.

Le latex 75 % P/25 % A à pH 8 présente un potentiel zéta de -45 mV. Le *Tableau IV. 20* présente l'écart entre les valeurs du potentiel zéta des fibres et du latex pour un même pH.

L'écart  $\Delta\xi$  est plus important pour le système PET sel/Latex 75 % P/25 % A. Bismarck [116] stipule que plus  $\Delta\xi$  est grand, meilleure sera l'interaction entre les deux matériaux étudiés. Le **Tableau IV. 21** rappelle les valeurs de  $\tau_{\max}$  déterminées grâce au test de déchaussement entre les fibres PET et la matrice 75 % P/25 % A.

	$\Delta\xi$
PET <sub>des</sub>	26 mV
PET sel	33 mV

**Tableau IV. 20 :** Ecart entre les valeurs du potentiel zéta de la solution colloïdale 75 % P/25 % A et de la fibre PET

	$\tau_{\max}$ (MPa)
PET <sub>des</sub>	18
PET sel	25

**Tableau IV. 21 :** Contrainte de cisaillement interfaciale maximale avec une matrice de latex 75 % P/25 % A.

Les résultats présentés au **Tableau IV. 21** indiquent que le traitement de la fibre PET<sub>des</sub> avec un sel inorganique favorise l'adhésion. Cette meilleure interaction peut être expliquée par une plus grande valeur de  $\Delta\xi$  pour ce système et donc une répulsion électrique moins importante que pour le système PET<sub>des</sub>/Latex 75 % P/25 % A. La barrière énergétique pour rapprocher les particules de latex à la fibre sera diminuée et donc l'interaction avec le latex sera meilleure. Les résultats présentés au **Tableau IV. 19** montre que la solution colloïdale 75 % P/25 % A coagule en présence de sel inorganique de concentration  $8.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . Or la concentration locale en sel sur la fibre après traitement au sel est supérieure à celle en solution. Il est donc très probable que le latex vienne s'adsorber et coaguler sur la fibre PET sel, d'où une meilleure adhésion.

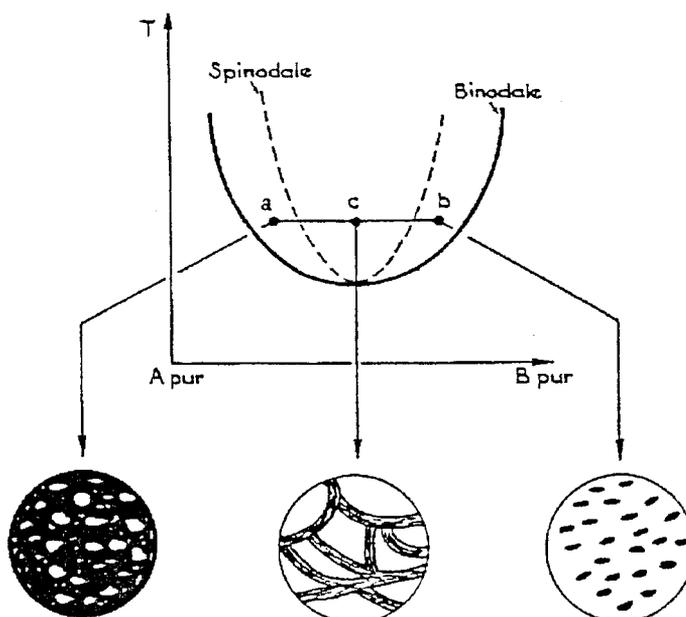
### IV-3 MORPHOLOGIE DES COMPOSITES FIBRE/MATRICE.

#### *IV-3.1 Rappel sur les mélanges de polymères*

Les mélanges de polymères offrent la possibilité attrayante d'obtenir des matériaux présentant des propriétés variées. Un mélange de deux polymères peut conduire aux situations suivantes :

- les polymères sont non miscibles, quelles que soient leurs proportions relatives et la température considérée,
- les polymères sont miscibles en toutes proportions sur toute la gamme de températures où ils sont stables,
- les polymères sont partiellement miscibles. Suivant les conditions (température, composition), la situation thermodynamiquement stable correspond soit à l'existence d'une phase unique, soit à l'existence de deux phases distinctes, dont chacune est enrichie en l'un des deux constituants. L'immiscibilité des polymères est due à la faible entropie de mélange des grandes molécules [119].

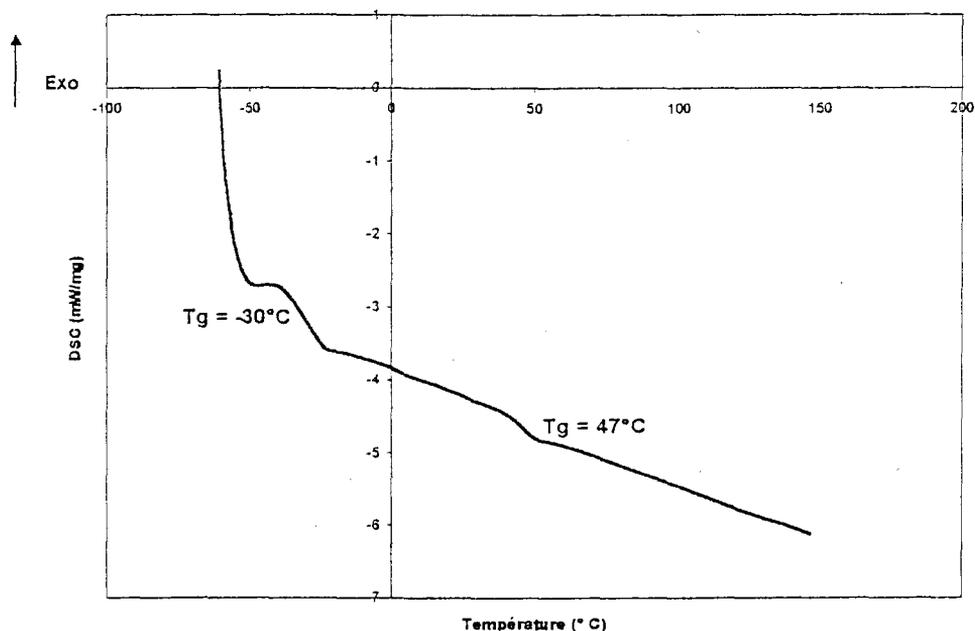
Dans le cas de deux polymères immiscibles, la forme prise par les deux phases et l'arrangement de ces deux phases peuvent varier. La façon la plus importante de modifier la morphologie d'un mélange non miscible de polymères A et B est de modifier la quantité relative de chacun des deux polymères. Si la démixtion intervient dans une région où le système reste stable vis-à-vis de fluctuations infinitésimales de concentration (région métastable), elle se manifeste sous formes de nodules, schématisés à la *Figure IV. 33* a) et b), résultant d'un processus de nucléation et croissance ; si elle se produit à partir d'un état instable, le processus mis en jeu est la décomposition spinodale qui se traduit par la présence de domaines interpénétrés *Figure IV. 33* c)).



*Figure IV. 33 : Schématisation des morphologies des phases démixées telles qu'elles apparaissent lors d'observations microscopiques [119].*

#### *IV-3.2 Etude des mélanges de latex par DSC*

Nous avons évalué la température de transition vitreuse du latex A et du latex P respectivement à 47°C et -30°C. Le thermogramme DSC du mélange de latex dans les proportions 75 % P et 25 % A présenté à la *Figure IV. 34* met en évidence l'existence de deux  $T_g$  correspondant à celles de chacun des deux latex pris séparément. Ces derniers sont donc incompatibles thermodynamiquement en mélange.



*Figure IV. 34 : Diagramme DSC du latex 75% P / 25% A.*

Des essais DSC ont également été réalisés sur d'autres mélanges de latex A et P, mais en proportions différentes. Les valeurs des  $T_g$  sont regroupées dans le *Tableau IV. 22*. Elles sont identiques à celles obtenues pour le mélange de latex 75 % P et 25 % A. Ainsi, le mélange des deux latex A et P va conduire à la formation d'un système comportant deux phases solides distinctes dont la morphologie (forme prise par les deux phases et l'arrangement de celles-ci) dépendra du pourcentage relatif des deux constituants.

Mélange de latex	$T_g$ (A) (°C)	$T_g$ (P) (°C)
10 % A – 90 % P	-30	47
25 % A – 75 % P	-30	47
30 % A – 70 % P	-30	47
50 % A – 50 % P	-30	47

*Tableau IV. 22 : Valeurs des  $T_g$  du mélange de latex en fonction des proportions relatives en latex A et P*

Dans le cas présent pour les taux de latex A de 10, 25 et 30 %, compte tenu de la faible quantité relative de celui-ci, nous sommes probablement en présence de nodules de latex A dispersés dans une matrice formée par le latex P. Lorsque le taux de latex A atteint 50 %, la morphologie du système fibre devient de type interpénétré.

### IV-3.3 Etude des mélanges de latex chargés en fibres

#### IV-3.3.1 Analyse par DSC

Des analyses DSC ont été effectuées sur des mélanges de latex P et A en proportion 75/25 avec un pourcentage massique de fibres de 12 % pour mettre en évidence une évolution éventuelle des températures de transition vitreuse. Les fibres utilisées pour cette analyse DSC sont les suivantes : PET<sub>ens</sub>, PET<sub>des</sub>, PET C et PET MF.

Ces fibres découpées en petit morceau, sont déposées dans une capsule en aluminium. Le mélange de latex est ensuite versé dans cette capsule laissée à température ambiante pendant 3 jours. Un traitement thermique à 150°C pendant 5 minutes est appliqué à cette capsule contenant l'ensemble de fibres liées par le latex. Les diagrammes donnant la capacité calorifique en fonction de la température ont été obtenus sur une DSC 2920 (TA Instrument). La vitesse de balayage en montée de température est de 20° C/min sous une atmosphère inerte d'azote. Le *Tableau IV. 23* regroupe les différents résultats.

	T <sub>g</sub> (A)	T <sub>g</sub> (P)
PET <sub>ens</sub>	47	-30
PET <sub>des</sub>	47	-30
PET C	50,5	-30
PET MF	52	-30

*Tableau IV. 23 : Valeur des T<sub>g</sub> du mélange de latex 75 % P/25 % A chargé de fibres.*

On peut remarquer que la valeur de la T<sub>g</sub> correspondant au latex P est identique à celle mesurée dans le cas du mélange non chargé. En ce qui concerne les valeurs obtenues pour la T<sub>g</sub> du latex A, on remarque que dans le cas du PET<sub>ens</sub> et du PET<sub>des</sub>, les valeurs sont identiques à celles mesurées pour le mélange non chargé. Dans le cas du PET C et du PET MF, la valeur de la T<sub>g</sub> relative au latex A augmente de façon sensible (+5°C au maximum). En règle générale, une augmentation de la valeur de la température de transition vitreuse correspond à une « rigidification » des chaînes polymères. Cette rigidification peut être expliquée par la formation d'une interphase préférentielle entre la fibre et le latex A. L'augmentation de la T<sub>g</sub> est généralement liée à l'épaisseur de cette interphase. Une augmentation de la proportion relative de latex A devrait dans cette hypothèse conduire à une diminution de la T<sub>g</sub> précédente et se rapprocher de la valeur de la T<sub>g</sub> du latex A

seul. Ainsi, dans le cas du PET MF et pour un mélange 50/50 de latex A et P, on obtient les valeurs suivantes :  $T_g(A) = 49,5^\circ\text{C}$  et  $T_g(P) = -30^\circ\text{C}$  au lieu de  $T_g(A) = 52^\circ\text{C}$  pour le mélange 75 % P/25 % A. Ces résultats confirment bien l'hypothèse émise.

En conclusion dans les cas du PET<sub>ens</sub> et du PET<sub>des</sub>, il n'existe aucune interaction importante entre les latex A ou P et les fibres. Par contre, dans le cas du PET C et du PET MF on observe la création d'une interphase entre les fibres et le latex A.

#### IV-3.3.2 Détermination des coefficients d'étalement

L'aptitude d'un liquide à mouiller un solide est donné par le coefficient d'étalement  $\lambda$  (les indices A et P seront utilisés pour le latex A et P respectivement, l'indice Fib pour la fibre de PET) :

$$\lambda_{A/Fib} = \gamma_{P/Fib} - \gamma_{A/Fib} - \gamma_{A/P} \quad (\text{IV.22})$$

$$\lambda_{P/Fib} = \gamma_{A/Fib} - \gamma_{P/Fib} - \gamma_{A/P} \quad (\text{IV.23})$$

Si  $\lambda_{A/Fib}$  et  $\lambda_{P/Fib} > 0$ , alors les deux polymères s'étaient sur la fibre. Si  $\lambda_{A/Fib} > 0$  et  $\lambda_{P/Fib} < 0$ , alors seul le latex A interagit préférentiellement avec la fibre PET. L'énergie interfaciale entre deux matériaux 1 et 2 peut être évaluée en utilisant l'équation (IV.24) [94] :

$$\gamma_{1/2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p} - 2\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} \quad (\text{IV.24})$$

Le calcul des coefficients d'étalement nécessite la détermination des énergies interfaciales  $\gamma_{A/P}$ ,  $\gamma_{A/Fib}$  et  $\gamma_{P/Fib}$ . Ces dernières sont calculées à partir de composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface de chacun des matériaux. Dans notre cas, nous avons constaté pour le film de latex P, que les valeurs des composantes de l'énergie de surface dépendent du lavage à l'eau de ce latex (*Tableau IV. 7*). Nous avons montré par ailleurs dans le cas des films de latex P et des mélanges latex A/latex P, l'existence d'une exsudation de tensio-actifs à la surface des films. En conséquence et au niveau des interfaces latex P, A et fibre, nous considérons que ces interfaces sont exemptes de tensio-actifs à la surface des films. Nous utiliserons dans le calcul des énergies

interfaciales, les valeurs obtenues après élimination des tensio-actifs en surface des films de latex par le lavage à l'eau au soxhlet.

	$\lambda_{A/Fib}$	$\lambda_{P/Fib}$	$\Delta\lambda$
PET <sub>des</sub>	-1,5	0,2	-1,7
PET <sub>ens</sub>	1,2	-2,6	3,8
PET C	2,4	-3,8	6,2
PET MF	2	-3,3	5,5
PET UV	1,8	-3	4,8

**Tableau IV. 24** : Détermination des coefficients d'étalement pour les systèmes latex A/Fibre et latex P/Fibre.

Le **Tableau IV. 24** regroupe les différentes valeurs des coefficients d'étalement  $\lambda_{A/Fib}$  et  $\lambda_{P/Fib}$  pour différentes fibres. On peut remarquer que le coefficient d'étalement  $\lambda_{A/Fib}$  est positif pour toutes les fibres à l'exception du PET<sub>des</sub>. Le latex A s'étale donc préférentiellement sur les fibres présentées au **Tableau IV. 24** à l'exception du PET<sub>des</sub> où c'est le latex P qui s'étale préférentiellement. Dans ce **Tableau IV. 24** sont présentées également les valeurs de la différence entre les coefficients d'étalement ( $\Delta\lambda = \lambda_{A/Fib} - \lambda_{P/Fib}$ ). Plus la valeur positive de  $\Delta\lambda$  est grande, plus le latex A s'étalera préférentiellement sur la fibre. Ainsi le latex A s'étalera moins préférentiellement sur la fibre PET<sub>ens</sub> que sur la fibre PET C ou PET MF.

#### IV-3.3.3 Corrélation des résultats avec les forces de déchaussement

Nous avons déterminé les forces nécessaires au déchaussement de fibres dans une matrice de latex en fonction d'une part de la proportion relative des latex A et P, et d'autre part de la nature de la fibre. La technique expérimentale a été décrite au paragraphe III-1.1.2 et nous travaillons avec des systèmes fibre/matrice présentant une longueur d'enchâssement aux alentours de 300  $\mu\text{m}$ .

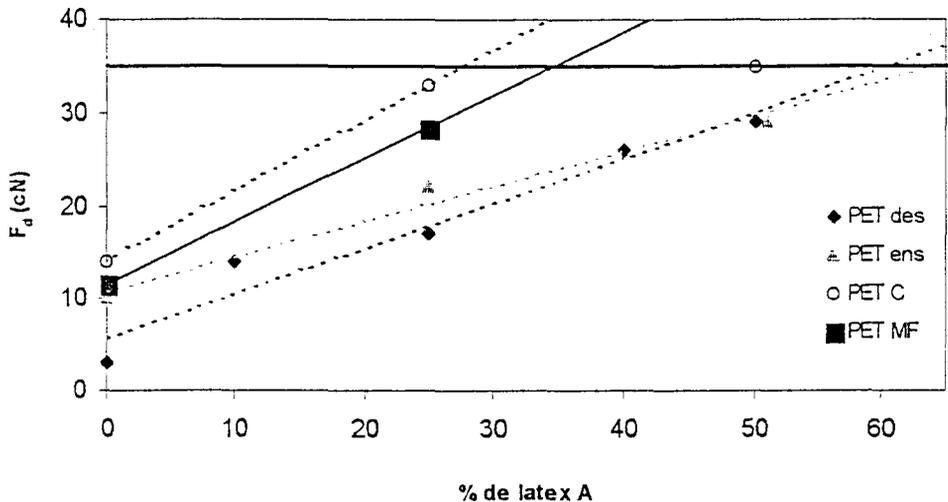


Figure IV. 35 : Force de déchaussement de fibres PET en fonction de la proportion relative de latex A et P.

La Figure IV. 35 nous montre l'évolution de la force de déchaussement de différentes fibres en fonction de la proportion relative de latex A dans le mélange de latex A et P. Une valeur maximale de  $F_d$  (35 cN) est obtenue pour laquelle la fibre casse avant le déchaussement (cas du PET C dans une matrice de mélange de latex A et P en proportion 50 %-50 %). Au-delà de 35 cN, il n'est donc plus possible de caractériser mécaniquement l'interface pour une longueur enchâssée de 300  $\mu\text{m}$ . En ce qui concerne le PET<sub>des</sub>, on observe une évolution linéaire de  $F_d$  en fonction du pourcentage de latex A dans le mélange. L'extrapolation de cette droite à la valeur de  $F_d$  (max) correspondant à la rupture de la fibre, conduit à un mélange A et P contenant environ 60 % de latex A. Ce même raisonnement appliqué au PET<sub>ens</sub> conduit à un mélange A et P contenant plus de 63,6 % de latex A pour obtenir une rupture de fibre. En ce qui concerne le PET C et le PET MF, la même extrapolation conduit à un mélange A/P contenant 27,7 % et 34,5 % respectivement de latex A.

Les valeurs de  $F_d$  (max) correspondent à des morphologies différentes du système mélange de latex/fibres. Cette morphologie dépendra de l'ensimage ou du traitement de la fibre PET<sub>des</sub>.

#### IV-3.4 Energie réversible d'adhésion

Les énergies de surfaces obtenues dans la partie IV-1.2.3, après utilisation de la théorie acido-basique, permettent de déterminer l'énergie réversible d'adhésion entre deux substrats 1 et 2 selon l'équation (IV.25) :

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} = 2\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} + 2\sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \quad (\text{IV.25})$$

Le *Tableau IV. 25* regroupe les valeurs calculées des énergies réversibles d'adhésion entre le film de latex A et les fibres PET<sub>des</sub> et ces mêmes fibres ensimées ou traitées avec MF.

	Wa (mJ/m <sup>2</sup> )
PET <sub>des</sub>	84
PET <sub>ens</sub>	83
PET C	91
PET MF	91,3

*Tableau IV. 25 : Energie réversible d'adhésion entre le latex A et les fibres PET<sub>des</sub> et ces mêmes fibres ensimées et traitées.*

Le *Tableau IV. 26* regroupe les valeurs calculées des énergies réversibles d'adhésion entre le film de latex P et les fibres PET<sub>des</sub>, PET<sub>ens</sub>, C et MF.

	Wa (mJ/m <sup>2</sup> )
PET <sub>des</sub>	75
PET <sub>ens</sub>	77
PET C	81
PET MF	80

*Tableau IV. 26 : Energie réversible d'adhésion entre le latex P et les fibres de PET<sub>des</sub> et ces mêmes fibres ensimées et traitées.*

Ces valeurs mettent en évidence une interaction supérieure entre le latex A et les fibres PET C et PET MF d'une part et une meilleure interaction avec le latex A par rapport au latex P d'autre part. Des interactions acido-basiques développées à l'interface de la fibre PET C/latex A et de la fibre

PET MF/Latex A permettent entre autre d'expliquer la création d'une interphase entre ces fibres et le latex A.

#### *IV-3.5 Conclusions*

Les morphologies classiques d'un mélange de polymères incompatibles A et B sont au nombre de trois suivant la proportion relative des deux composants. En règle générale, on observe :

- pour des pourcentages de A de l'ordre de 0 à 40 % des nodules de A dispersés dans une matrice formée par B.
- lorsque A est compris entre 40 et 60 %, on observe un réseau interpénétré .
- lorsque le pourcentage de latex devient supérieur à 60 %, on observe des nodules de B dispersés dans une matrice A.

Les valeurs des bornes sont indicatives et elles dépendent de la nature du système A/B.

Le système latex A/latex P est incompatible. En effet les valeurs de  $T_g$  des mélanges présentent les valeurs de  $T_g$  (A) et de  $T_g$  (B) quelles que soient les proportions relatives (*Tableau IV. 22*).

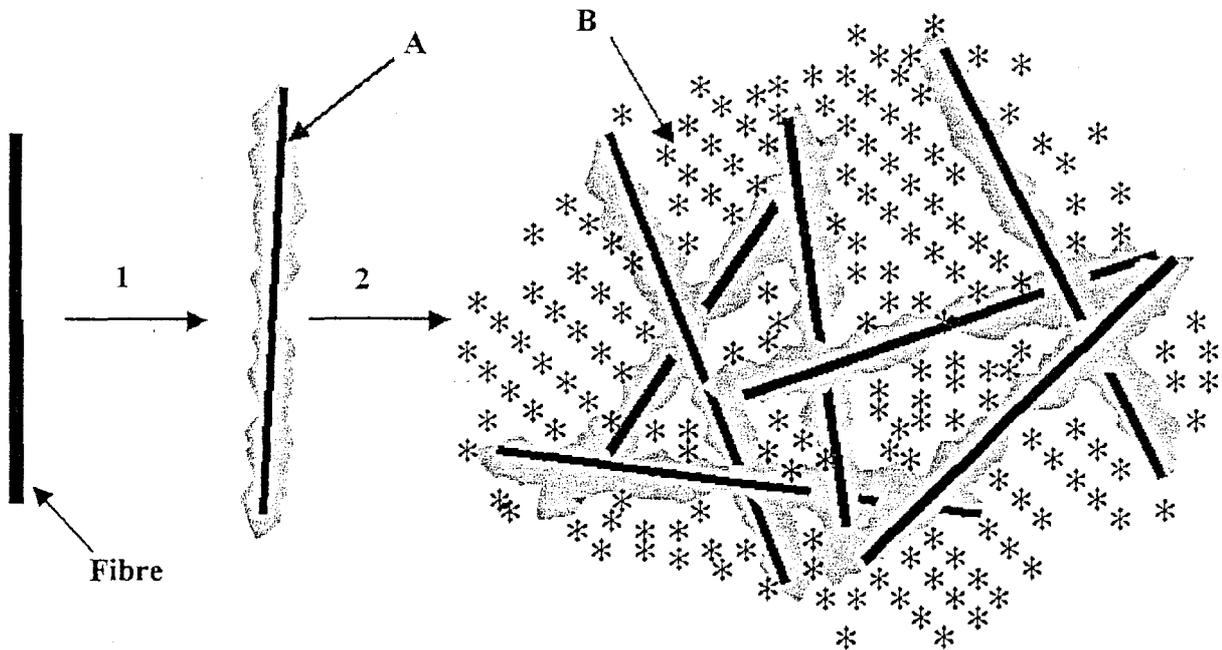
La morphologie de mélange de polymères chargés (en fibres ou en charges minérales) peut faire apparaître des structures dérivées des morphologies décrites précédemment : des charges dispersées dans un système formé soit de nodules dispersés dans une matrice, soit d'un réseau inter pénétré. La formation de ces morphologies sous-entend l'inexistence d'interactions privilégiées entre l'un des polymères formant le mélange et la charge.

Lorsque pour des raisons essentiellement thermodynamiques la charge est mouillée préférentiellement par l'un des polymères (A par exemple), on observe un gainage de la charge par A. La morphologie de ce système correspondra selon le pourcentage de A dans le mélange à :

- une charge gainée de A dispersée dans une matrice B,
- un réseau interpénétré avec la charge essentiellement dispersée dans A,
- une matrice A avec des nodules de B et des charges dispersées dans A.

Dans le cas de charges fibreuses, on remarque les mêmes types de phénomènes. Mais de part la forme de ces charges et dans le cas d'un mouillage préférentiel par l'un des constituants (A par exemple), on observe, en fonction du pourcentage de A, la formation d'une structure 3D de fibres

liées chimiquement entre elles par A le tout dispersé dans une matrice B. La formation d'une telle structure est schématisée à la *Figure IV. 36*. Lorsque la fibre est mise au contact d'un mélange de polymère A et B non miscibles, le polymère A gaine la fibre (1). Lorsque la quantité relative de A est suffisante, un réseau de fibres liées chimiquement par A et dispersé dans B se forme (2).



*Figure IV. 36 : Schématisation de la formation d'une structure 3D de fibres liées par le polymère A, le tout dispersé dans une matrice B.*

Lorsque la nature des polymères et de la charge le permet, ces morphologies peuvent être étudiées par microscopie (MEB) [120] [121]. Dans le cas où l'observation directe par MEB est difficile (tel est notre cas), la mise en évidence d'interactions entre l'un des polymères du mélange (ou les deux) et la charge peut être effectuée :

- à priori par la détermination des coefficients d'étalement relatifs ainsi que par les énergies réversibles d'adhésion,
- à posteriori par l'étude de l'évolution des  $T_g$  des polymères A et B.

Ainsi, pour notre système PET/latex A/latex P nous avons montré que pour les  $PET_{ens}$  et  $PET_{des}$  les coefficients d'étalement ne mettent pas en évidence de mouillage préférentiel contrairement au PET C et MF pour lesquels A s'étale préférentiellement sur ces fibres, les énergies réversibles d'adhésion présentées au *Tableau IV. 26* vont dans le même sens.

Au niveau de l'évolution des  $T_g$  des latex A et P (pour des mélanges 75% P / 25 % A) aucune interaction particulière vis à vis de A ou de B dans le cas des fibres PET<sub>des</sub> et PET<sub>ens</sub>. Par contre, pour les fibres PET C et PET MF des interactions importantes entre ces fibres et le latex A ont été mises en évidence.

La morphologie de ces mélanges de latex chargés va en conséquence être différente suivant la nature de l'ensimage ou du traitement des fibres de polyéthylène téréphtalate. En ce qui concerne les fibres PET<sub>des</sub> et PET<sub>ens</sub> et jusqu'à 50 % de A nous serions en présence de nodules de A et de fibres dispersées dans une matrice P. Par contre pour les PET C et MF nous serions en fonction du pourcentage de A en présence :

- de nodules de A et de fibres dispersées dans une matrice P,
- d'un réseau de fibres liées chimiquement par A et dispersé dans P.

Dans les cas des fibres PET<sub>des</sub> et PET<sub>ens</sub> l'évolution de la force de déchaussement (pour une même longueur d'enchâssement), en fonction de la proportion relative de A, montre une évolution linéaire. L'extrapolation de la droite obtenue à la valeur de la force nécessaire pour rompre la fibre conduit à une proportion relative de 60% de A. Ce pourcentage est compatible avec celui classiquement observé pour la formation d'un mélange formé par des nodules de P dispersés dans une matrice A. Nous émettons ainsi l'hypothèse que cette valeur de la force de déchaussement est caractéristique de cette morphologie.

Par contre dans le cas des fibres PET C et MF, cette même extrapolation conduit à une proportion relative de A de l'ordre de 30%. Ce faible pourcentage de latex A, conduit à une morphologie du mélange de latex chargé de fibres différente de celle annoncée précédemment. La morphologie réseau de fibres liées chimiquement par A et dispersé dans P serait donc atteinte pour des pourcentage de A de l'ordre de 30%.

## CONCLUSION

Une caractérisation thermodynamique fût apportée aux films de latex A, P et du mélange 75 % P/25 % A. Grâce à cette étude de mouillabilité nous avons pu mettre en évidence la présence de tensio-actifs à la surface des films de latex P et du mélange 75 % P/25 % A. En effet, les angles de contact avec l'eau de ces films augmentent après un nettoyage à l'eau. A l'inverse, l'énergie de surface du film de latex A reste identique avant et après nettoyage de la surface à l'eau.

Une étude de mouillage a également été réalisée sur les fibres PET<sub>des</sub> et sur ces mêmes fibres ensimées et traitées. L'ensimage ou le traitement (condensat de mélamine formaldéhyde ou traitement aux UV) augmentent la polarité et la composante acido-basique de surface de la fibre PET<sub>des</sub>.

La topographie de la fibre PET<sub>des</sub> et des fibres ensimées laisse apparaître une répartition homogène de l'ensimage et une distribution particulière en forme de « sillons » pour l'ensimage C. Des mesures en mode friction mettent en évidence des coefficients de friction entre la pointe et les fibres analysées constants. Les surfaces de ces fibre ensimée sont donc chimiquement homogène et la distribution des différents ensimages peut être considérée comme uniforme.

La fibre PET<sub>des</sub> est traitée avec un sel inorganique (CaCl<sub>2</sub>). Nous avons mis en évidence l'influence de ce traitement au niveau de la densité de charge à la surface de la fibre par des mesures de potentiel zéta. Des mesures de potentiel zéta des solutions colloïdales ont également été réalisées. Nous avons mis en évidence, grâce au test de déchaussement, une meilleure interaction entre le PET sel/Latex 75 % P-25 % A par rapport à la fibre PET<sub>des</sub>. Ce résultat peut être en partie expliqué par une plus grande différence de potentiel zéta entre la fibre PET sel et la matrice. Ainsi, la répulsion électrique sera moins importante pour le système PET sel/Latex 75% P-25 % A. La barrière énergétique pour approcher les particules de latex sera diminuée et donc l'interaction avec le latex sera meilleure.

La matrice est constituée d'un mélange de latex A et P incompatibles entre eux. Lorsque ce mélange est chargé avec des fibres PET, la morphologie du système dépendra du pourcentage relatif de chacun des deux latex. Des mesures DSC ont montré la création d'une interphase entre la fibre PET C et PET MF et le latex A. De plus les coefficients d'étalement montrent que le latex A s'étale préférentiellement sur les fibres PET ensimées et traitées. Les fibres sont enrobées par le latex A lorsque la matrice est constituée de 75 % P/25 %A. Lorsque le pourcentage de latex A

augmente, les fibres sont liées par le latex A et forment un ensemble continu dans lequel des nodules de latex P sont dispersés. L'immiscibilité du latex A et P apporte une amélioration de l'interaction avec la matrice P dès l'ajout de latex A grâce à la formation d'une gaine autour des fibres.

## CONCLUSION GENERALE

## CONCLUSION GENERALE

Le but de cette étude était d'étudier l'interaction entre une nappe de fibres polyéthylène téréphtalate et une matrice élastomère et d'améliorer l'adhésion entre les films de latex et ces fibres. La tenue mécanique globale d'un matériau composite multifilamentaire est fortement dépendante :

- des caractéristiques intrinsèques des matériaux constitutifs (matrice et fibre)
- mais également du comportement de l'interface fibre/matrice.

La multiplicité des problèmes engendrés par ces matériaux, fait qu'il est devenu nécessaire de considérer le comportement mécanique, spécifiquement à l'interface fibre/matrice, et non plus de manière globale. Nous avons donc pris l'initiative de simplifier le système et d'étudier les interactions entre une fibre et la matrice.

Dans un premier temps, nous avons défini des généralités concernant les latex (double échelle électrique, formation de film) les théories de l'adhésion et les tests micromécaniques permettant de caractériser l'adhésion entre un monofilament et une matrice.

Ensuite, nous avons pour ce travail, caractérisé les propriétés mécaniques de l'interface fibre/matrice par l'intermédiaire de tests micromécaniques. La mise en œuvre du test de déchaussement a été adaptée pour la matrice élastomère utilisée susceptible de se déformer au cours du test. Divers traitements de surface des fibres de polyéthylène téréphtalate ont été considérés : non traitées, désensimées, ensimées, UV, sel, condensat de mélamine formaldéhyde, groupes réactifs bloqués. Malgré une déformation plastique importante des fibres de PET, l'interprétation des résultats expérimentaux a été faite à partir d'un modèle basé sur un critère de contrainte (Greszczuk) et sur un critère énergétique (Chua  $\alpha$  Piggot). En effet, les matériaux comparés sont identiques et seul le traitement de la surface de la fibre varie. Nous avons constaté que le PA 6,6 présente une meilleure interaction avec la matrice de latex par rapport au PET<sub>des</sub>. Ce résultat n'est nullement surprenant du fait de la formation probable de liaisons hydrogène entre les groupements amides du PA 6,6 et les groupements hydroxyles par exemple des latex. Les fibres PET G et PET UV apporte une bonne adhésion grâce à la formation de liaison covalente entre la fibre et la matrice.

Le test de fragmentation a également été retenu pour caractériser les interactions fibre/latex. Ces dernières ont été caractérisées par le nombre de fragments obtenus. Une observation par

microscopie optique des fragments montre que les ruptures ne s'effectuent pas de la même manière pour tous les types de traitement en fonction de la plus ou moins grande affinité avec la matrice. Le test de fragmentation permet une meilleure différenciation des systèmes fibre/matrice que le test de déchaussement. Mais l'exploitation des résultats se fait à partir du nombre de fragments et non à partir des valeurs de contrainte de cisaillement interfaciale, étant donné la variation du rayon de la fibre au cours du test. La nature élastomère de la matrice et la déformation de la fibre nous a conduit à la mise en place d'un test micromécanique à l'aide du DMA. L'utilisation d'une haute fréquence de sollicitation a permis de rigidifier artificiellement l'élastomère et de se débarrasser du comportement mécanique de cette classe de matériau. La caractérisation de l'adhésion est réalisée à partir de la détermination de la distance progressive de la fissure.

Dans une dernière partie, nous avons caractérisé thermodynamiquement les surfaces des films de latex et des fibres ensimées par l'intermédiaire de deux techniques : la goutte posée et la tensiométrie. Ces techniques nous ont permis de mettre en évidence une augmentation de la polarité de surface des fibres de PET ensimées. Si nous prenons en compte les interactions acido-basiques, nous remarquons un caractère plutôt basique de la surface des films et une augmentation du caractère acide des fibres PET C, MF et UV par rapport à la fibre PET<sub>des</sub>. Ces résultats expliquent, en partie, l'amélioration de l'adhésion entre ces fibres et la matrice de latex.

La topographie a été étudiée par AFM où nous avons pu mettre en évidence une différence de morphologie de surface suivant l'ensimage appliqué à la surface de la fibre. Des mesures de friction ont également été entreprises sur ces filaments et ont permis de mettre en évidence des coefficients de frottement constants. La surface de ces fibres polyéthylène téréphtalate ensimées est donc chimiquement homogène.

La fibre PET sel améliore les interactions avec le mélange de latex 75 % P/25 % A par rapport à la fibre PET<sub>des</sub>. Nous avons déterminé la différence de potentiel zéta de ces deux surfaces et nous avons mis en évidence une répulsion électrique moins importante pour le système PET sel/Latex.

L'existence de deux températures de transition vitreuse pour le mélange de latex A et P indique une incompatibilité entre ces deux polymères. Cette matrice, chargée de fibres de polyéthylène téréphtalate présente une morphologie particulière lorsque le mélange de latex est constitué de 75 % P/25 % A. En effet, nous avons établi que le latex A vient gagner les fibres PET ens, MF et C. Nous avons vu qu'une interphase se crée entre le latex A et les

fibres PET MF et C. La présence de cette interphase permet d'apporter une meilleure interaction avec la matrice par rapport au latex P seul. Si la proportion relative de latex A augmente, alors les fibres gainées s'assemblent et forment un ensemble continu avec le latex A dans lequel des nodules de latex P sont présents.

De façon générale, il peut être intéressant de mélanger des polymères incompatibles afin d'améliorer certaines propriétés mécaniques pour un coût moins élevé. Dans notre cas, le phénomène de démixtion des polymères a permis d'améliorer l'adhésion fibre/matrice grâce à l'ajout de 25 % de latex A.

Nous pouvons dégager de cette étude plusieurs niveaux de perspectives :

- l'étude sur la détermination du potentiel zéta des fibres en fonction du type de traitement de la surface des fibres méritent d'être complétée. En particulier il aurait été intéressant de regarder l'influence d'un traitement cationique sur l'adhésion avec un latex anionique.
- il aurait été intéressant d'étudier l'influence de la nature et de la quantité des tensio-actifs sur les résultats de l'adhésion fibre/matrice.
- le test micromécanique développé à l'aide du DMA mériterait un approfondissement. En effet une détermination de la contrainte de cisaillement interfaciale permettrait de comparer différents systèmes.

## REFERENCES

**REFERENCES**

- [1] M. Joanicot, K. Wong, B. Cabane, Double Liaison – Physique et Chimie des Peintures et Adhésifs, N° 452–453, 17-25 (1993)
- [2] <http://www.mpip-mainz.mpg.de/documents/projects98/C5.htm>
- [3] <http://www.initium.demon.co.uk/filmform.htm>
- [4] Croll S.G., Journal of Coatings Technology, **58**, N° 734, 41-49 (1986)
- [5] Dillon R.E., Matheson L.A., Bradford E.B., Journal of Colloid and Interface Science, **6**, 108-117 (1951)
- [6] Frenkel, Journal of Physics (USSR), **9**, 385 (1943)
- [7] G.L. Brown, Journal of Applied Polymer Science, **22**, 423 – 434 (1956)
- [8] Sheetz D.P., Journal of Applied Polymer Science, **9**, 3759-3773 (1965)
- [9] Kendall, J. C. Padget, International Journal of Adhesion and Adhesives, **2**, N° 3, 149-161 (1982)
- [10] Cheng – Le Zhao, Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1987)  
*« Influences des émulsifiants sur les caractéristiques interfaciales des films de latex coalescés ».*
- [11] M. Okubo, T. Takeya, Y. Tsutsumi, T. Kadooka, T. Matsumoto, Journal of Polymer Science – Polymer Chemistry Edition, **19**, 1-35 (1981)
- [12] O. Stern, Z Elektrochemie, **30**, 508 (1924)
- [13] Victor Vassilievich Dmitriev, Elena Sergeevna Sashina, INDA Journal of Nonwovens Research, **4**, N° 1, 27-34 (1992)
- [14] Bettye W. Greene, Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, **21**, 592-598 (1982)
- [15] Derjaguin, B. V., Acta Physicochim. USSR, **10**, (1939)
- [16] R. Hogg, R. Healy and D. W. Fuerstenau, Transactions of the Faraday Society, **62**, 1638-1651 (1966)
- [17] H. Tamai, T. Hakozaiki and T. Suzawa, Colloid and Polymer Science, **258**, 870-876 (1980)
- [18] G. Fourche, Polymer Engineering & Science, June, **35**, N° 12, 957-967 (1995)
- [19] H. Tamai, T. Hakozaiki, and T. Suzawa, Colloid and Polymer Science, **258**, 870-876 (1980)
- [20] A.J. Kinloch, Journal of Materials Science, **15**, 2141-2166 (1980)

- [21] J. W. Mc Bain and D. G. Hopkins, *Journal of Physical Chemistry*, **29**, 88-93 (1925)
- [22] Yamada K., Haraguchi T., Kajiyama T., *Journal of Applied Polymer Science*, **75**, N°2, 284-290 (2000)
- [23] V. Wolff, Thèse de Doctorat à l'Université de Lille I (1996)  
*« Influence de l'ensimage sur les propriétés mécaniques de tissus de verre enduits de résine phénolique ou de latex ».*
- [24] Dan A. Hays, Plenum Press, New York, Ed. Lieng -Huang Lee, 249-278 (1991)  
*« Role of Electrostatics in adhesion ».*
- [25] A. F. Adadurov, *Journal of Adhesion Science & Technology*, **9**, N° 9, 1279-1289 (1995)
- [26] R. R. Rye, *Langmuir*, **6**, N° 2, 338-344 (1990)
- [27] K.S. Kim, Y.C. Jang, H. J. Kim, Y. - C., Y.-. Quan, J. Choi, D. Jung, N.-E. Lee, *Thin Solid Films*, **377-378**, 122-128 (2000)
- [28] Hsien-Tang Chiu and Jyh-Horng Wang, *Polymer Composites*, August, **19**, N°4, 347-351 (1998)
- [29] A. Zosel, *Double-Liaison – Physique et Chimie des Peintures et Adhésifs – N° 451*, Septembre (1993)
- [30] R. M. Vasenin, Ch. 4, Ministry of Technology (U.K.), Elsevier, New York (1970)
- [31] J. J. Bikerman, *The Science of Adhesive Joints*, Academic Press, New York (1961)
- [32] Friedrich J., Wigant L., Unger W., Lippitz A., Wittrich H., *Surface and Coatings Technology*, **98**, N° 1-3, 879-885 (1998)
- [33] Pastor-Blas M. M., Sanchez-Adsuar M. S., Martin-Martinez J. M., *The Journal of Adhesion*, **50**, N° 2-3, 191-210 (1995)
- [34] T. Young, *Transactions of the Royal Society of London*, **95**, 65 (1805)
- [35] J. Schultz et M. Nardin, *Controlled Interphases in Composite Materials*, H. Ishida Edition, Elsevier, New York, 561-567 (1990)
- [36] M. Nardin, E. M. Asloun and J. Schultz, *Polymers for Advanced Technologies*, **2**, 109-114 (1991)
- [37] R. J. Good, M. K. Chaudhury and C. J. van Oss, Plenum Press, New York, Ed. L. H. Lee, 153-172 (1991)  
*« Fundamentals of Adhesion »*
- [38] Matuana L. M., Woodhams R. T., Balatinecz J. J., Park C. B., *Polymer Composites*, **19**, N° 4, 446-455 (1998)

- 
- [39] H. D. Wagner, H. E. Gallis and E. Wiese, *Journal of Materials Science*, **28**, 2238-2244 (1993)
- [40] E. V. Pisanova, S. F. Zhandarov and V. A. Dovgyalo, *Mechanics of Composite Materials*, **29**, 175-182 (1993)
- [41] B. Miller, U. Gaur, D. E. Hirt, *Composites Science and Technology*, **42**, 207-219 (1991)
- [42] Gray R.J., *Journal of Materials Science*, **19**, 861-870 (1984)
- [43] Greszczuk L. B., *Interfaces in Composites*, ASTM STP 452, American Society for Testing and Materials, 42-58 (1969)
- [44] C. Y. Yue and W. L. Cheung, *Journal of Materials Science*, **7**, 3173-3180 (1992)
- [45] D. François, A. Pineau et A. Zaoui, Editions Hermès, 330-334 (1993)  
*« Comportement Mécanique des Matériaux »*
- [46] P. S. Chua, M. R. Piggot, *Composites Science and Technology*, **22**, 107-119 (1985)
- [47] S. Y. Zhang, *Composites Science and Technology*, **58**, 331-335 (1998)
- [48] Kim, J. K. and Mai Y. - W., *Interfacial debonding and fibre pull out stresses*, *Journal of Materials Science*, **27**, 3143-3154 (1992)
- [49] Kelly, W. R. Tyson, *Journal of the Mechanics and Physics of solids*, **13**, 329-350 (1965)
- [50] Kelly, W. R. Tyson, *Journal of the Mechanics and Physics of solids*, **14**, 177-186 (1965)
- [51] C. Baillie and A. Buxton, *Composites Part A*, **29A**, 1091-1097 (1998)
- [52] P. C. Varelidis, R. L. McCullough and C. D. Papaspyrides, *Composites Science and Technology*, **58**, 1487-1496 (1998)
- [53] D. Tripathit, N. Lopattananon and F. R. Jones, *Composites Part A*, **29A**, 1099-1109 (1998)
- [54] D. Tripathi and F. R. Jones, *Composites Science and Technology*, **57**, 925-935 (1997)
- [55] C. Ahlstrom, Thèse de Doctorat à l'INSA de Lyon (1991)  
*« Interface fibre de verre / matrice polyepoxy – Introduction d'une interphase à propriétés contrôlées »*
- [56] J. I. Kroschwitz, *Encyclopedia - Fibers and Textiles, a compendium*, A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons (1990)  
*« Polyesters, Fibers »*
- [57] Florence Dieval, Thèse de Doctorat à l'Université de Haute Alsace (1998).

- « Contribution à la détermination de la structure des fibres et microfibrilles de polyester ».
- [58] J. I. Kroschwitz, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Ed. Wiley, New York (1987)  
« Fibers »
- [59] C. Bonardi, Ph Christou, M. F. Llauro-Darricades, J. Guillot, A. Guyot and C. Pichot, New Polymeric Materials, **2**, N° 4, 295-314 (1991)
- [60] M. Casetta, Thèse de Doctorat à l'Université de Lille I (2000)  
« Procédé de teinture du polyester par les colorants dispersés : étude physico-chimique et modélisation ».
- [61] H. A. Hristov, J. W. S. Hearle, J. M. Schultz and A. D. Kennedy, Journal of Applied Polymer Science, part. B : Polymer Physic., **33**, N° 1, 125-133 (1995)
- [62] Zabran E.S., Serebryakova Z.G., Uzina R.V., Chemical Fiber, N° 2, 33-34 (1972)
- [63] Victor Vassilievich Dmitriev, Elena Sergeevna Sashina, INDA Journal of Nonwovens Rtesearch, **4**, N° 1 (1992)
- [64] Y. Kubo, Rubber Chemistry and Technology, **64**, 8 – 18 (1991)
- [65] Hisashi Tamai and Toshiro Suzawa, Journal of Colloid and Interface Science, **88**, N° 2, August (1982)
- [66] F. Garbassi, M. Morra and E. Occhiello, Ed. New York (1994)  
« Polymer Surfaces from Physics to Technology »
- [67] M. Day and D.M. Wiles, Journal of Applied Polymer Science, **16**, 191-202 (1972)
- [68] P. Blais, M. Day and D.M. Wiles, Journal of Applied Polymer Science, **17**, 1895-1907 (1973)
- [69] G. Legeay, P. Noireaux, Compte rendu d'étude, Département Matériaux – IRAP (1997)  
« Etat de l'art de la réticulation des polymères par plasma, Corona, rayons UV et faisceaux d'électrons ».
- [70] G. Binning, C. F. Quate and C. Gerber, Physical Review Letters, **56**, 930- (1986)
- [71] C. M. Mate, G. M. Clelland, Physical Review Letters, **57**, N° 20, 2089-2090 (1990)
- [72] Henry, D.C., Proc. Roy. Soc. (London), A **133**, 106 (1931)
- [73] V. Ribitsch, K. Stana-Kleinscheck, Textile Research Journal, **68** (10), 701-707 (1998)
- [74] M. Smoluchowski, Bull Intern acad Sci Cracovie (1903)

- [75] Greszczuk L. B., Interfaces in Composites, ASTM STP 452, American Society for Testing and Materials, 42 – 58 (1969)
- [76] C. Y. Yue and W. L. Cheung, Journal of Materials Science, **7**, 3173 - 3180 (1992)
- [77] D. François, A. Pineau et A. Zaoui, Editions Hermès, 330 – 334 (1993)  
« Comportement Mécanique des Matériaux »
- [78] P. S. Chua, M. R. Piggot, Composites Science and Technology, **22**, 107 – 119 (1985)
- [79] Piggott M. R., Composite Interfaces, **1**, N°3, 211 – 223 (1993)
- [80] Jean-François Feller, Thèse de Doctorat à l'Université Claude Bernarde de Lyon I (1995)  
*« Interphase modèle dans un composite polypropylène / fibre de verre à partir de la synthèse de nouveaux agents de couplage ».*
- [81] C. Delfolie, C. Depecker, J. M. Lefebvre, Journal of Materials Science, **34**, 481 – 495 (1999)
- [82] S. Y. Zhang, Composites Science and Technology, **58**, 331 – 335 (1998)
- [83] B.J. Carroll, Langmuir, **2**, 248 – 250 (1986)
- [84] E. Devaux, C. Caze, Composites Science and Technology, **59**, 879 – 882 (1999)
- [85] Kim, J. K. and Mai Y. – W., Journal of Materials Science, **27**, 3143 – 3154 (1992)
- [86] E. Devaux, C. Campagne, C. Caze, Polymer Testing, **20**, 671 – 676 (2001)
- [87] Dupré, Théorie Mécanique de la Chaleur, Gauthier-Villars, Paris, 369 (1869)
- [88] T. Young, Transactions of the Royal Society of London, **95**, 65 (1805)
- [89] J. Schultz, A. Carre et H. Simon, Double Liaison Chimie des Peintures, N° 322, Juillet et Août, 263-268, 1982.
- [90] H. W. Fox, W. A. Zisman, Journal of Colloid and Science, **7**, 109 (1952)
- [91] M. Fowkes, Industrial and Engineering Chemistry, **12**, 40-52 (1964)
- [92] S. Wu, Marcel Dekker, Inc., NY (1982)
- [93] C.C. Ho and M.C. Khew, Langmuir, **16**, 1407-1414 (2000)
- [94] C. V. Le and N.G. Ly, Textile Research Journal, **66**, N° 6, 389-397 (1996)
- [95] A Perwuelz, C. Campagne et T.M. Lam, Journal de Chimie Physique, **96**, 904-922 (1999)
- [96] D. K. Owens, R. C. Wendt, Journal of Applied Polymer Science, **13**, 1741 (1969)
- [97] C. J. Van Oss, L. Ju, M. K. Chaudhury, R. J. Good, Journal of Colloid and Interface Science, **128**, 313 (1989)

- [98] Y. Leterrier, P. Sutter, J. E. Manson, *The Journal of Adhesion*, **69**, N° 1-2, 13-30 (1999)
- [99] D. W. Dwight, F. M. Fowkes, D. A. Cole, M. J. Kulp, P.J. Sabat, L. Salvati, Jr. And T. Clare Huang, *Journal of Adhesion and Science and Technology*, **4**, N° 8, 619-632 (1990)
- [100] M. L. Tate, Y. K. Kamath, S. P. Wesson, and S. B. Ruetsch, *Journal of Colloid and Interface Science*, **177**, 579-588 (1996)
- [101] M. Espinosa-Jimenez, A. Ontiveros-Ortega, E. Gimenez-Martin, *Journal of Colloid Interface Science*, **185**, N° 2, 390-397 (1997)
- [102] Sheldon P. Wesson, James S. JEN and Gary M. Nishioka, *Journal of Adhesion and Technology*, **6**, N° 1, 151-169 (1992)
- [103] V. Ravichandran and S. K. Obendorf, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Ed. K.L. Mittal, 769-789 (1993)
- [104] C. L. Zhao, F. Dobler, Y. Holl, T. Pith, M. Lambla, *Journal of Colloid and Interface Science*, **128**, N°2, 437-449 (1988)
- [105] Jean Yves Charneau, Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1994)  
*« Adhésion de films de latex sur supports verre et polyethylene terephthalate ».*
- [106] P.A. Gerin, Y. Grohens, R. Schirrer and Y. Holl, *Journal of Adhesion and Science and Technology*, **13**, N° 2, 217-236 (1999)
- [107] E.B. Bradford, J.W. Vanderhoff, *Journal of Macromolecular and Chemistry*, **1**, 335 (1966)
- [108] D. Meidani, Thèse à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1984)  
*« Adhésion de films de latex acrylique en milieu air et eau »*
- [109] W. Kevin Evanson, A. Timothy Thorstenson and W. Marek Urban, *Journal of Applied Polymer Science*, **42**, 2297-2307 (1991)
- [110] A. Bismarck, M. Emin Kumru, J. Springer, *Journal of Colloid and Interface Science*, **217**, N° 2, 377 - 387 (1999)
- [111] R. L Good and C. L van Oss, *Modern Approaches to Wettability*, Plenum Press, New York (1992).
- [112] C. Della Volpe, S. Siboni, *Journal of Colloid and Interface Science*, **195**, N° 1, 121-136 (1997)

- [113] N. Behary Massika, Thèse à l'Université de Lille I (1999)  
« Tribologie des fibres de verre et de polypropylène étudiée par la microscopie à force atomique/force latérale et/ou par la microbalance de Cahn ».
- [114] R. Hogg, T. W. Healy, D. W. Fuerstenau, Trans. Faraday Soc., 62, 1638 (1966)
- [115] R. Häßler, H. - J. Jacobasch, kleben und dichten, Adhäsion, 38, 36 (1994)
- [116] Bismarck, D. Richter, C. Wuertz, M. E. Kumru, B. Song and J. Springer, J. Adhesion, 73, 19 - 42 (2000)
- [117] K. Grundke, H. - J. Jacobasch, F. Simon and ST. Schneider, J. Adhesion Sci. Technol., 9, 327 - 350 (1995)
- [118] Bismarck, M. Emin Kumru, J. Springer, Journal of Colloid and Interface Science, 217, N° 2, 377 - 387 (1999)
- [119] L. Leibler, Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires, 6, édité par le Groupe français d'études et d'applications des polymères  
« Mélanges de polymères »
- [120] M. Ulrich, C. Caze, P. Laroche, Journal of Applied Polymer Science, 67, 201-208 (1998)
- [121] J. Kolarik and J. Jancar, Polymer, 33, N° 23, 4961- 4967 (1992)

