

N° d'ordre
Année 2004

Thèse

***OPTIMISATION DU PROCÉDE DE FABRICATION DES NON-
TISSES LIÉS PAR VOIE CHIMIQUE : CARACTÉRISATION DE
LA RÉTICULATION DU LIANT ET ÉTUDE DES MÉCANISMES
D'ADHÉSION FIBRE / LIANT***

Présentée devant
L'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL)

Pour obtenir
LE GRADE DE DOCTEUR

Formation doctorale
Chimie organique et macromoléculaire

Ecole doctorale
Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Par
Sylvie FOURDRIN

Soutenance prévue le 21 avril 2004 devant la commission d'examen

Jury : MM. E. DEVAUX, président du jury
 M. NARDIN, rapporteur
 E. PAPON, rapporteur
 S. BOURBIGOT, directeur de thèse
 M. ROCHERY, codirectrice de thèse
 A. BLANC, examinateur
 P. RUMEAU, examinateur

AVANT PROPOS

Les travaux qui ont fait l'objet de ce mémoire s'inscrivent dans le cadre du Programme Régional Textile Habillement (PRTH), soutenu par le Conseil Régional Nord - Pas de Calais. Ils ont été réalisés à l'École Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT), au sein du Laboratoire Génie et Matériaux Textiles (GeMTex) dirigé successivement par les Professeurs Serge Bourbigot et Eric Devaux.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur M. NARDIN, directeur de Recherche à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces de Mulhouse, et à Monsieur E. PAPON, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux. Qu'ils sachent que je suis très sensible à l'honneur qu'ils me font d'avoir accepté de juger ce mémoire en tant que rapporteurs.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur A. Blanc, responsable du service Polymères Textiles chez Clariant S.A. pour m'avoir fourni les latex et pour m'avoir apporté ses conseils et ses connaissances en polymérisation en émulsion en de nombreuses occasions.

Les travaux présentés dans ce mémoire sont le résultat d'une collaboration avec l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH), délégation régionale de Lille. Je ne saurais oublier les nombreuses séances de travail dont j'ai pu bénéficier avec les différents responsables et les moyens importants qu'ils ont mis à ma disposition. Dans ce cadre, je remercie vivement Thierry Leblan, responsable du service Filature et Non-Tissés, et Pascal Rumeau, responsable de l'unité Management Enduction-Ultrasons.

La direction de cette thèse a été assurée par Serge Bourbigot, professeur à l'école Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Je voudrais lui exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail. Ses qualités scientifiques et humaines ainsi que son regard critique m'ont été d'un grand secours lors de l'écriture de ce mémoire.

Un grand merci à Maryline Rochery, Maître de conférences à l'université de Lille 1, pour m'avoir encadrée et soutenue durant ces trois années de thèse. Ses précieux conseils ont permis de mener à bien ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Pour leur contribution à cette étude et leur disponibilité, j'associe à mes remerciements Christine Campagne, Manuela Ferreira et Maryline Lewandowski, Maîtres de conférences à l'université de Lille 1.

Je remercie également très chaleureusement Edmond Payen, professeur et directeur du laboratoire de catalyse de Lille, pour avoir guidé mes premiers pas d'expérimentatrice lors de mon stage DEA et pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire pendant le déroulement de cette thèse. Merci à son équipe pour sa collaboration, son accueil et sa gentillesse et en particulier à Léon Gengembre, ingénieur de Recherche CNRS. Ses compétences et les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble ont été très enrichissantes lors de la réalisation d'analyses XPS.

Enfin, merci à Sabine Chlebicki (ingénieur d'étude à L'ENSAIT) ainsi qu'à Béatrice Castel et Christian Ré, tous deux techniciens supérieurs à l'IFTH, pour leur disponibilité et leur aide.

Sans oublier Florence Schryve et Amel Fathallah pour leur participation à l'avancement scientifique de ce travail dans le cadre de leurs stages Ingénieur – DEA.

À mon père

Sommaire

	Pages
GLOSSAIRE	1
<hr/>	
INTRODUCTION GENERALE	4
<hr/>	
CHAPITRE I : Etat de l'art	8
Introduction	8
I- 1	La fibre de polyéthylène téréphtalate (PET) 10
I- 1.1	Présentation et propriétés de la fibre PET 10
I- 1.2	Composition chimique du PET 11
I- 1.3	Mise en forme des fibres PET 13
I- 1.3.1	Filage 13
I- 1.3.2	Structuration des filaments 14
I- 1.3.3	Frisage, séchage et coupe 15
I- 1.4	L'ensimage textile 15
I- 1.4.1	Nature de l'ensimage 16
I- 1.4.2	Importance de l'ensimage dans le composite fibre / matrice 16
I- 2	Les latex acryliques 17
I- 2.1	Définition d'un latex et classification des émulsions 17
I- 2.1.1	Définition d'un latex 17
I- 2.1.2	Classification des émulsions 18
I- 2.2	Synthèse d'un latex : la polymérisation en émulsion 19
I- 2.2.1	Généralités 19
I- 2.2.2	Les différents mécanismes de nucléation des particules 20
I- 2.2.3	Croissance des particules polymères et fin de la polymérisation 21
I- 2.2.4	Contrôle de la taille des particules 22
I- 2.2.5	Les principaux procédés de polymérisation en émulsion 22
I- 2.2.6	Synthèse d'un latex acrylique selon le degré de souplesse recherché 24
I- 2.3	Stabilité des latex 25
I- 2.3.1	Généralités 25
I- 2.3.2	Notion de potentiel zêta et stabilité électrostatique des dispersions aqueuses 27

Sommaire

I- 2.4	Formation d'un film de latex	29
	I- 2.4.1 Mécanisme	29
	I- 2.4.2 Devenir du surfactant lors de la filmification des latex	33
I- 3	L'adhésion	36
I- 3.1	Les différents aspects théoriques de l'adhésion	37
	I- 3.1.1 Adhésion mécanique	37
	I- 3.1.2 Adhésion thermodynamique - Théorie du mouillage	38
	I- 3.1.3 Adhésion rhéologique - Théorie du facteur multiplicatif	42
	I- 3.1.4 Adhésion chimique	44
	I- 3.1.5 Adhésion par diffusion	44
	I- 3.1.6 Adhésion électrique	45
	I- 3.1.7 Modèle de WBL (Weak Boundary layers) ou théorie des couches interfaciales de faible cohésion	46
I- 3.2	Techniques expérimentales de mesure des contraintes interfaciales pour les composites monofilamentaires	48
	I- 3.2.1 Fibre en sollicitation de compression	49
	I- 3.2.2 Fibre en sollicitation de tension	52
I- 3.3	Test de déchaussement : les modèles mathématiques	59
	I- 3.3.1 Les modèles basés sur un critère de contrainte	59
	I- 3.3.2 Les modèles basés sur un critère énergétique	64
	I- 3.3.3 Conclusion	68
I- 4	Traitement par plasma appliqué aux fibres pour améliorer l'adhésion fibre / matrice	69
I- 4.1	Position du problème	69
I- 4.2	Définition et présentation générale du milieu plasma	70
	I- 4.2.1 Description générale du milieu plasma	70
	I- 4.2.2 Le système de traitement par plasma	71
I- 4.3	Les différents effets d'un plasma froid sur la surface d'un polymère	72
I- 4.4	Influence d'un traitement par plasma froid sur la mouillabilité et les propriétés adhésives du PET	76
	I- 4.4.1 Influence sur la mouillabilité des films ou fibres PET	76
	I- 4.4.2 Influence sur l'adhésion entre films ou fibres PET et un adhésif	78
I- 4.5	Conclusion	80
	Conclusion	80

CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation des latex / Optimisation du process de réticulation des latex	82
Introduction	82
II- 1 Synthèse de latex modèles	84
II- 1.1 Choix des réactifs	84
II- 1.1.1 Les monomères	84
II- 1.1.2 Le surfactant et l'amorceur	86
II- 1.2 Techniques expérimentales	87
II- 1.2.1 Appareillage	87
II- 1.2.2 Les procédés de synthèse	87
II- 2 Caractérisation des dispersions colloïdales et des films de latex	89
II- 2.1 Présentation des latex commerciaux	89
II- 2.2 Caractérisation des dispersions colloïdales	90
II- 2.2.1 Détermination de l'extrait sec par gravimétrie	90
II- 2.2.2 Mesure du potentiel zêta	91
II- 2.2.3 Détermination de la taille des particules	91
II- 2.2.4 Détermination de la tension de surface	93
II- 2.3 Préparation et caractérisation des films de latex	94
II- 2.3.1 Préparation d'un film de latex	94
II- 2.3.2 Analyse par spectrométrie Raman	95
II- 2.3.3 Analyse enthalpique différentielle (DSC)	98
II- 3 Optimisation du process de réticulation des latex	100
II- 3.1 Considérations générales	100
II- 3.1.1 Processus de réticulation des latex	100
II- 3.1.2 Grandeurs rhéologiques	102
II- 3.2 Présentation des matériaux et des techniques de caractérisation	104
II- 3.2.1 Présentation des matériaux étudiés	104
II- 3.2.2 Techniques expérimentales	107
II- 3.3 Résultats et discussion	110
II- 3.3.1 Comportement en traction des films de latex	110
II- 3.3.2 Rhéologie des films de latex	117
II- 3.3.3 Analyse thermogravimétrique des films de latex	129
Conclusion	139

CHAPITRE III : Caractérisation de l'interface fibre / matrice	141	
Introduction	141	
III- 1	Présentation et caractéristiques générales des liants et de la fibre	143
III- 1.1	Les liants	143
III- 1.2	La fibre PET	143
III-1.2.1	Détermination du titre moyen	144
III-1.2.2	La résistance mécanique	145
III-1.2.3	Analyse enthalpique différentielle (DSC)	147
III- 2	Techniques expérimentales	149
III- 2.1	Les process de modification de surface de la fibre PET	149
III- 2.1.1	Désensimage des fibres PET	149
III- 2.1.2	Traitement par plasma des fibres PET	149
III- 2.2	Caractérisation de la surface des fibres PET	151
III- 2.2.1	Mesure des angles de contact entre un liquide et une fibre par tensiométrie	151
III- 2.2.2	Etude de la topographie de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse chimique par analyse élémentaire de surface (EDX)	154
III- 2.2.3	Etude de la topographie par microscopie à force atomique (AFM)	154
III- 2.2.4	Analyse par Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS)	155
III- 2.3	Le test de déchaussement	156
III- 2.3.1	Préparation des échantillons	156
III- 2.3.2	Dispositif expérimental	157
III- 2.3.3	Interprétation des résultats à l'aide des différents modèles mathématiques	158
III- 3	Influence de l'ensimage sur l'adhésion fibre / matrice	162
III- 3.1	Etat de surface des fibres ensimées / désensimées	162
III- 3.1.1	Validation de la procédure de désensimage	162
III- 3.1.2	Détermination du taux d'ensimage et analyse du résidu d'extraction	165
III- 3.1.3	Etude topographique des fibres PET par AFM	169
III- 3.1.4	Analyse XPS des fibres PET	170

Sommaire

III- 3.2	Caractérisation de l'interface fibre PET/ matrice	174
III- 3.2.1	Etude de mouillage de la fibre au moment de l'imprégnation	174
III- 3.2.2	Caractérisation mécanique de l'interface par le test de pull-out et exploitation des résultats à l'aide des différents modèles	175
III- 3.3	Conclusion	181
III- 4	Traitement de surface du PET par plasma froid R. F. et conséquences sur l'adhérence PET / latex - Choix d'un gaz de traitement	183
III- 4.1	Caractérisation des fibres traitées par plasma	183
III- 4.1.1	Etat de surface des fibres traitées	183
III- 4.1.2	Etude des propriétés mécaniques des fibres traitées	194
III- 4.2	Caractérisation de l'interface fibre PET / matrice	195
III- 4.2.1	Etude de mouillage de la fibre au moment de l'imprégnation	195
III- 4.2.2	Caractérisation mécanique de l'interface par le test de pull-out et exploitation des résultats à l'aide des différents modèles	198
III- 4.2.3	Caractérisation des faciès de rupture après déchaussement par microscopie électronique à balayage (MEB)	215
III- 4.3	Conclusion	218
III- 5	Traitement de surface du PET par plasma froid R. F. et conséquences sur l'adhérence PET / latex - Optimisation des paramètres du traitement plasma	220
III- 5.1	Méthodologie de la recherche expérimentale : élaboration du plan d'expériences	220
III- 5.2	Etat de surface des fibres traitées par plasma	222
III- 5.2.1	Evaluation de l'effet de la puissance et de la durée d'un plasma O ₂ /Ar sur l'hydrophilie des fibres traitées	222
III- 5.2.2	Evolution du taux d'oxygène à la surface des fibres traitées en fonction de la puissance et de la durée d'un plasma O ₂ /Ar	223
III- 5.3	Caractérisation de l'interface fibre PET/ matrice	224
III- 5.3.1	Etude de mouillage de la fibre au moment de l'imprégnation	224
III- 5.3.2	Caractérisation mécanique de l'interface par le test de pull-out et exploitation des résultats à l'aide des différents modèles	226

Sommaire

III- 5.4	Analyse statistique du plan d'expériences - Etude de l'effet des différents facteurs et interactions	232	
III- 5.4.1	Analyse de la variance - Test de SNEDECOR	232	
III- 5.4.2	Tableau d'analyse de la variance	233	
III- 5.4.3	Choix des réponses	234	
III- 5.4.4	Résultats	235	
III- 5.5	Conclusion	237	
	Conclusion	238	
<hr/>			
CHAPITRE IV : Travaux prospectifs : Elaboration et caractérisation des non-tissés liés par voie chimique - Relations entre les échelles micro et macro			240
	Introduction	240	
IV- 1	Mise en œuvre des non-tissés (NT)	241	
IV- 1.1	Choix du mode d'obtention des NT	241	
IV- 1.2	Elaboration des NT à l'échelle laboratoire : cardage avec liage par imprégnation	244	
IV- 2	Caractérisation des NT	245	
IV- 2.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	245	
IV- 2.2	Détermination de l'épaisseur des NT	246	
IV- 2.3	Traction uniaxiale sur les NT	246	
IV- 2.4	Résistance à la pression des NT	248	
	Conclusion	249	
<hr/>			
CONCLUSION GENERALE		251	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		254	

Glossaire

Dans la liste suivante, nous récapitulons l'ensemble des symboles utilisés dans les chapitres II, III et IV pour désigner sous leur forme abrégée le nom des réactifs, des appareils de mesure et des caractéristiques se rapportant aux propriétés des produits ou matériaux synthétisés (symboles romains et grecs).

Réactifs et produits chimiques

ABu	:	acrylate de butyle
AT	:	acide téréphtalique
Batch 3,5 % NMA	:	latex synthétisé par le procédé batch fonctionnalisé par 3,5 % de NMA
KBr	:	bromure de potassium
MMA	:	méthacrylate de méthyle
NMA	:	(N-hydroxyméthyl) acrylamide ou N-méthylol acrylamide
NMMA	:	(N-hydroxyméthyl) méthacrylamide ou N-méthylol méthacrylamide
NT	:	non-tissé
PABu	:	polyacrylate de butyle
PET	:	polyéthylène téréphtalate
PMMA	:	polyméthacrylate de méthyle
SC 3,5 % NMA	:	latex synthétisé par le procédé semi-continu fonctionnalisé par 3,5 % de NMA
SDS	:	dodécylsulfate de sodium

Techniques d'analyse

ATG	:	analyse thermogravimétrique
ATR	:	infrarouge en réflexion totale atténuée
DDL	:	diffusion dynamique de la lumière
DSC	:	analyse enthalpique différentielle
EDX	:	analyse élémentaire à dispersion d'énergie
FTIR	:	infrarouge à transformée de Fourier
MEB	:	microscopie électronique à balayage
XPS (ou ESCA)	:	spectrométrie de photoélectrons X (ou electron spectroscopy for chemical analysis)

Notations propres à l'analyse des spectres obtenus en spectrométrie Raman :

a	:	asymétrique
s	:	symétrique
δ	:	vibration de déformation
v	:	vibration de valence

Glossaire

Symboles romains

A	: aire de la section du bloc de matrice, dans lequel est réellement emmagasinée l'énergie de déformation (avec le modèle de Gent et Liu)
b_i	: épaisseur effective de l'interphase (avec le modèle de Greszczuk)
CD	: sens transversal ou « cross direction »
CMC	: concentration micellaire critique
d	: valeur du déplacement lorsque $F = F_d$
\overline{D}	: diamètre moyen des particules
E_f	: module d'Young ou module d'élasticité tangent de la fibre
E_m	: module d'Young ou module d'élasticité tangent de la matrice
e	: épaisseur
ES	: extrait sec
F_0	: force de décohésion pour $x = 0$
F_d	: force de décohésion
F_{df}	: force totale de déchaussement incluant la friction (avec le modèle de Gent et Liu)
G'	: module de conservation caractérisant la réponse élastique du matériau aux sollicitations
G''	: module de perte caractérisant l'énergie dissipée sous forme de chaleur par frottements dans le matériau
G_i	: énergie de fracture interfaciale
HLB	: hydrophilic, Lipophilic, Balance
I	: indice de polydispersité en taille
L_0	: longueur initiale
L_e	: longueur d'enchâssement
l	: largeur
m	: masse
MD	: sens machine ou « machine direction »
p	: périmètre de la fibre
P	: poids de liquide soulevé (lors du mouillage d'une fibre par un liquide)
S	: section
r	: rayon de la fibre
R	: le rayon du trou effectué dans la capsule (lors du test de déchaussement)
R^2	: coefficient de régression linéaire
RF	: radio-fréquence
T	: titre de la fibre
$\tan\delta$: tangente de l'angle de perte δ
$T_{f,c}$: température de fusion (f), de cristallisation (c)
T_g	: température de transition vitreuse
u. a.	: unité arbitraire
VEL	: zone de viscoélasticité linéaire d'un matériau
W	: fraction en poids
x	: longueur de décohésion (avec le modèle de Gent et Liu)

Glossaire

Symboles grecs

δ	: déformation
ΔH_f (ΔH_c)	: enthalpie de fusion (ou cristallisation)
ε (ε_R)	: allongement (Allongement à la rupture)
γ_L , ($\gamma^{d,p}$)	: tension superficielle du liquide (composante dispersive (d) et polaire (p))
θ	: angle de contact
μ	: coefficient de friction (avec le modèle de Gent et Liu)
π_a	: poussée d'Archimède
ρ	: masse volumique
σ , $\sigma_{R,S}$: contrainte de traction, contrainte à la rupture (R), au seuil d'écoulement (S)
τ_{max}	: contrainte de cisaillement interfaciale maximale
τ_{moy}	: contrainte de cisaillement moyenne à l'interface
ω	: fréquence de pulsation
ζ	: potentiel zêta

Notations propres à l'analyse du plan d'expériences :

ddl	: degré de liberté
E_A , E_B	: effet du facteur A, du facteur B
F	: nature de la fibre
FL	: interaction fibre - liant
I_{AB}	: effet de l'interaction AB
L	: nature du liant
n_a , n_b	: nombre de niveaux du facteur A, du facteur B
N	: nombre d'essais
$\nu_{1,2}$: premier (1), second (2) degré de liberté pour la table de Snédécour
ν_r	: nombre de degré de liberté des résidus
P	: puissance du traitement par plasma
Q	: somme des carrés
r	: résidus
T	: temps du traitement par plasma
TP	: Interaction temps - puissance
V_A	: variance entre échantillons
V_R	: variance à l'intérieur des échantillons ou variance résiduelle
V_T	: variance globale
Y	: réponse

Introduction générale

- 1 Contexte général et scientifique de l'étude
 - 2 Axe de recherche principal et objectifs de l'étude
 - 3 Plan de l'étude
-

1- Contexte général et scientifique de l'étude

L'industrie textile européenne enregistre depuis plusieurs années un déclin inéluctable de ses activités traditionnelles face à une concurrence accrue venant des pays d'Asie et d'Afrique du Nord. Elle a donc diversifié ses activités et connaît depuis quelques années un véritable essor dans le domaine des textiles à usages techniques. Parmi eux, le produit non-tissé (NT) enregistre la plus forte croissance et apparaît 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 et les vêtements de protection.

Les non-tissés liés par voie chimique sont obtenus par l'assemblage intime d'un liant chimique (qui est le plus souvent un latex) et de fibres. Ce mode de consolidation a l'avantage d'être peu coûteux, de mise en œuvre facile et offre une importante versatilité aux niveaux de la souplesse et des propriétés du produit final. Bien que soumises à critique du point de vue environnemental, les formulations de latex sont par ailleurs sans cesse améliorées pour répondre aux exigences de plus en plus strictes en matière d'hygiène et de sécurité. Les latex acryliques demeurent les plus utilisés car ils offrent une très bonne résistance aux produits chimiques et confèrent aux NT de bonnes tenues au lavage et au nettoyage à sec. Les quantités de liants sur les NT liés par voie chimique varient de 15 à 50 % mais sont plus proches de 20 à 30 % pour conserver une souplesse et une tenue au lavage acceptables.

2- Axe de recherche principal et objectifs de l'étude

Nous avons choisi une fibre polyester (le polyéthylène téréphtalate ou PET) pour son moindre coût et sa large utilisation dans l'industrie des NT. En revanche, elle présente intrinsèquement une faible affinité pour les liants et des caractéristiques différentes selon son origine ou le type

d'ensimage appliqué. Ainsi suscite-t-elle l'intérêt de nombreux travaux [K. De Clerck et al. 2003], [M. O. H. Cioffi et al. 2002], [M. A. Lopez-Manchado et al. 2001], [C. Campagne 2001], [F. Manenq et al. 1999], [D. Ferrante et al. 1999], [S. Carlotti et al. 1998].

L'objectif est de comprendre et d'étudier l'adhésion fibre / liant en vue de définir les différents paramètres physico-chimiques qui peuvent l'améliorer sans altérer les caractéristiques du NT. Si on parvient à augmenter cette adhésion, on limitera la teneur en liant pour une même résistance et un produit plus souple. L'intérêt de cette étude est donc double : économique (diminution de la quantité de liant utilisée) et environnemental (limitation des rejets).

3- Plan de l'étude

Les propriétés et les performances d'un composite dépendent fortement des caractéristiques physico-chimiques de ces constituants primaires : renfort et matrice. En ce qui nous concerne, il s'agit de la fibre PET et du latex. Néanmoins le comportement du composite ne peut pas être représenté comme une combinaison simple des propriétés de chacun des constituants. D'autres facteurs aussi importants que le procédé de fabrication de ce composite et les propriétés de l'interface entre la fibre et la matrice sont liés directement aux performances du composite (figure 1).

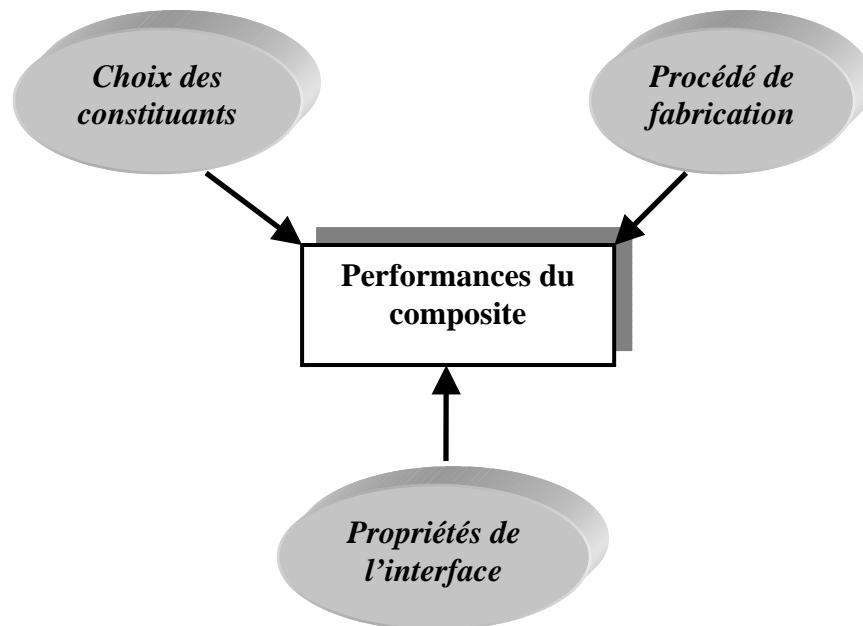


Figure 1 : Paramètres conditionnant les performances d'un composite

La première partie de notre travail sera consacrée à un état de l'art sur la fibre de polyéthylène téréphtalate (PET) et les latex acryliques. Une étude bibliographique sur les différents aspects théoriques de l'adhésion sera également introduite ainsi que les différentes techniques expérimentales permettant de l'évaluer sur les composites monofilamentaires (ou microcomposites). Enfin le dernier axe bibliographique traitera des technologies plasmas et surtout de leurs effets au niveau de la surface du PET en vue d'améliorer les interactions entre la fibre PET et le latex.

Dans le chapitre II, nous nous intéresserons à la caractérisation du phénomène de réticulation des latex. Celui-ci a lieu suite à l'application du liant sur le voile de NT. L'objectif de cette étude est d'optimiser les conditions de mise en oeuvre des liants.

Pour mener à bien cette caractérisation, une méthode basée sur l'étude de la chimiorhéologie des différents systèmes a été développée [M. Lewandowski et al. 2002]. Pour une meilleure maîtrise et interprétation des résultats, nous avons décidé de développer nos propres formulations de latex (« latex modèles »). Le but est de pouvoir les comparer aux latex commerciaux dont la composition chimique n'est jamais précisément indiquée pour des raisons de confidentialité. Nous examinerons également l'influence de la nature de l'agent réticulant et de sa concentration sur les propriétés viscoélastiques des films de latex et plus particulièrement sur la plage de température sur laquelle se produit la réticulation. Des analyses thermogravimétriques (ATG) et des tests de traction compléteront cette étude.

Le chapitre III concernera la caractérisation de l'interface fibre PET / matrice sur éprouvette monofilamentaire afin d'étudier l'influence de l'état de surface de la fibre sur l'adhésion fibre / matrice. Nous évaluerons les propriétés mécaniques de l'interface en utilisant un test micromécanique classique : le test de déchaussement ou de pull out. L'analyse des résultats sera ensuite effectuée à partir de différents modèles qui sont basés soit sur un critère de contrainte, soit sur un critère énergétique.

Pour favoriser la compatibilité chimique entre la fibre et le liant, nous effectuerons différents traitements de surface par plasma sur fibres ensimées et désensimées. Nous étudierons les modifications (physiques et/ou chimiques) apportées aux fibres suivant la nature du gaz plasmagène. Des essais avec différents gaz (N_2 , O_2 , Ar et O_2/Ar) devraient nous permettre de sélectionner le mélange gazeux le plus approprié en terme d'adhésion [M. Rochery et al. 2002]. Un plan d'expériences sera ensuite construit afin d'optimiser les paramètres de traitement par plasma en fonction des propriétés adhésives de la surface de la fibre PET.

L'aboutissement de ce travail devrait nous permettre d'établir les différents paramètres physico-chimiques permettant d'améliorer l'adhésion entre une fibre PET et un latex et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu à travers les différentes interactions susceptibles de se développer à l'interface fibre PET / matrice.

I- Etat de l'art

Introduction

I- 1 La fibre de polyéthylène téréphtalate (PET)

I- 1.1 Présentation et propriétés de la fibre PET

I- 1.2 Composition chimique du PET

I- 1.3 Mise en forme des fibres PET

I- 1.4 L'ensimage textile

I- 2 Les latex acryliques

I- 2.1 Définition d'un latex et classification des émulsions

I- 2.2 Synthèse d'un latex : la polymérisation en émulsion

I- 2.3 Stabilité des latex

I- 2.4 Formation d'un film de latex

I- 3 L'adhésion

I- 3.1 Les différents aspects théoriques de l'adhésion

I- 3.2 Techniques expérimentales de mesure des contraintes interfaciales pour les composites monofilamentaires

I- 3.3 Test de déchaussement : les modèles mathématiques

I- 4 Traitement par plasma appliqué aux fibres pour améliorer l'adhésion fibre / matrice

I- 4.1 Position du problème

I- 4.2 Définition et présentation générale du milieu plasma

I- 4.3 Les différents effets d'un plasma sur la surface d'un polymère

I- 4.4 Influence d'un traitement par plasma froid sur la mouillabilité et les propriétés adhésives du PET

I- 4.5 Conclusion

Conclusion

INTRODUCTION

Les nontissés (NT) liés chimiquement sont des produits constitués d'un voile, d'une nappe ou d'un matelas de fibres, dont la cohésion interne est assurée par un liant, le plus souvent un latex. Les propriétés et les performances d'un NT, comme tous les matériaux composites, dépendent donc fortement des caractéristiques physico-chimiques de ses constituants primaires à savoir la fibre et le liant chimique.

C'est pourquoi, les 2 premiers axes bibliographiques seront consacrés à la présentation générale de la fibre de polyéthylène téréphtalate (PET) et des latex acryliques.

Les performances des matériaux composites sont également déterminées par les propriétés de l'interface fibre / matrice. La complexité des interactions à l'interface nécessite une approche

globale prenant en compte la physico-chimie des surfaces et interfaces, la chimie et la physique des polymères, la résistance des matériaux, la rhéologie et la mécanique de la rupture. De fait, il n'existe pas de théorie unique de l'adhésion mais un ensemble de modèles. Le troisième axe bibliographique sera donc consacré à la présentation des diverses théories existantes de l'adhésion ainsi qu'aux différents tests micromécaniques permettant d'évaluer l'adhérence entre une fibre et sa matrice ainsi que les modèles mathématiques qui leur sont associés.

Dans le cas des NT, l'adhésion d'une fibre polymère à une matrice est un problème crucial dans la mesure où généralement celle-ci ne présente intrinsèquement qu'une faible affinité pour les liants. Pour augmenter cette affinité, il est possible de modifier la surface des fibres PET par traitement plasma. C'est pourquoi le dernier axe bibliographique traitera des technologies plasmas et surtout de leurs effets au niveau de la surface du PET.

I- 1 LA FIBRE DE POLYETHYLENE TEREPHTALATE (PET)

I-1.1 Présentation et propriétés de la fibre PET [J. I. Kroschwitz 1990], [J. I. Kroschwitz 1987]

Le PET (polyéthylène téréphtalate), plus communément appelé polyester dans le secteur textile, est une des fibres chimiques les plus répandues dans l'industrie des NT. Il est utilisé seul ou en mélange avec d'autres fibres en raison de ses propriétés dont les principales sont la ténacité, la résistance à l'abrasion, au froissement, la résilience et la résistance à la plupart des produits chimiques. Il absorbe très peu d'humidité ce qui permet un séchage rapide et il a une température de fusion élevée (260°C). Pour les produits ouatés, la résilience et le séchage rapide du polyester en font une fibre idéale pour des produits épais et gonflants. Ainsi est-il souvent utilisé dans les tissus matelassés, couettes, en filtration et ameublement.

Concrètement, un mélange de fibres conventionnelles et de fibres liantes copolyesters permet l'assemblage par calandrage ou par air chaud, suivant que l'on veut obtenir des produits plats ou volumineux. Les polyesters amorphes (sans orientation cristalline des chaînes moléculaires) sont plus utilisés pour des applications de type moulage. L'ensemble de ces produits donne une gamme étendue de températures de liage.

Propriétés chimiques du PET :

Les polyesters ont une très bonne résistance aux acides minéraux faibles, même à leurs températures d'ébullition, et à la plupart des acides forts à température ambiante, mais l'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés à chaud dissolvent ou détruisent les fibres PET.

Sous l'action d'une solution alcaline concentrée à chaud, la fibre de polyester subit une hydrolyse partielle.

L'ammoniaque et d'autres bases organiques, telle que la méthyle amine, pénètrent dans la structure, initialement dans les zones amorphes provoquant une dégradation des liaisons ester et une perte de propriétés physiques.

Les polyesters ont une résistance excellente aux agents oxydants tels que les agents blanchissants conventionnels pour le textile et résistent aux solvants nettoyeurs et aux tensioactifs.

Le PET est insoluble dans la plupart des solvants organiques. Seuls les dérivés aromatiques chlorés et nitrés à point d'ébullition élevé, les phénols et la N-méthylpyrrolidone ont le pouvoir de dissoudre les fibres de polyester sous l'effet de la chaleur.

Etant donnée sa structure chimique, le PET est à la fois hydrophobe et oléophile. Le caractère hydrophobe lui confère une capacité de séchage rapide. En revanche, du fait de son oléophilie, les tâches d'huile et de graisse restent difficiles à enlever.

Dans les conditions normales (65 % d'humidité relative et 21° C), les fibres de polyester ont une faible hygroscopicité (taux de reprise de 0,4 %).

I-1.2 Composition chimique du PET

Les polyesters (PET) ont des chaînes principales d'hydrocarbures qui contiennent des liaisons ester, d'où leur nom (figure I.1).

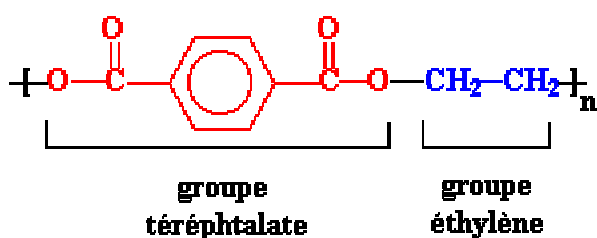


Figure I.1 : Motif du polyéthylène téréphtalate

Par le passé, la plupart des fibres de PET étaient fabriquées par transestérification entre le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol. Le résultat est le bis-(2-hydroxyéthyle) téréphtalate et le méthanol. Puis on chauffe à environ 210° C pour faire évaporer le méthanol (figure I.2).

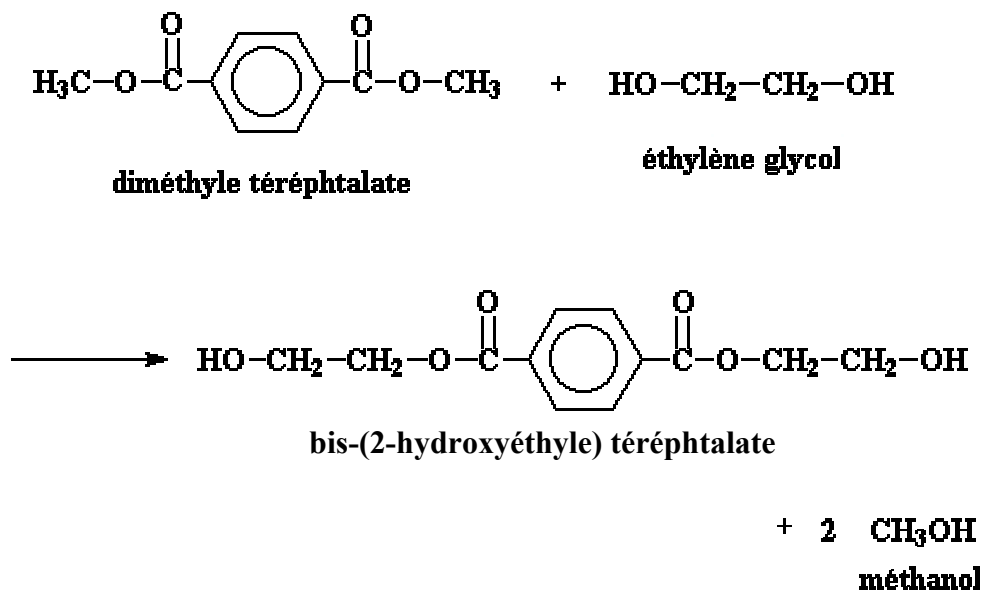


Figure I.2 : Mécanisme de transestérification entre le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol*

Ensuite le bis-(2-hydroxyéthyle) téréphtalate est chauffé jusqu'à 270 °C, et réagit pour donner le polyéthylène téréphtalate et de l'éthylène glycol par polycondensation (figure I.3).

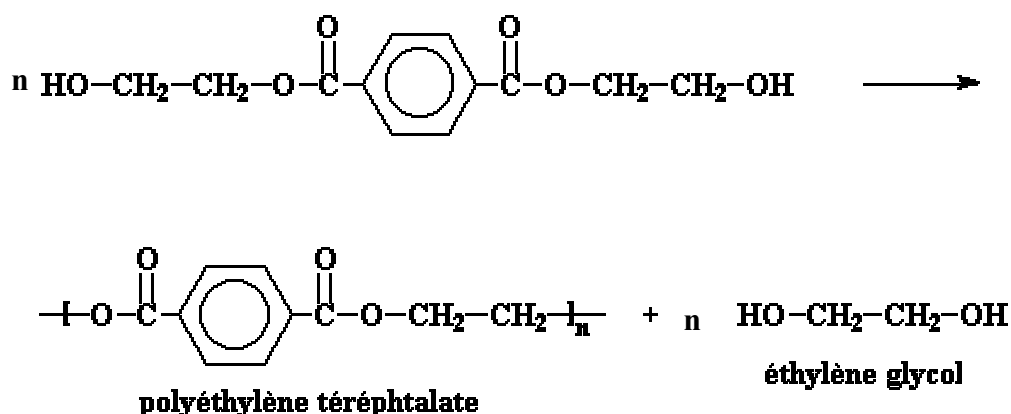


Figure I.3 : Réaction de polycondensation du bis-(2-hydroxyéthyle) téréphtalate*

Aujourd'hui, l'estérification directe à partir de l'**acide téréphtalique** (figure I.4) pur est prédominante pour l'obtention du PET parce qu'elle facilite la mise en œuvre et permet une diminution des coûts de production (le retraitement du méthanol n'est pas nécessaire) ainsi qu'une augmentation de la vitesse de polycondensation.

* <http://www.psrc.usm.edu/french/pet.htm>

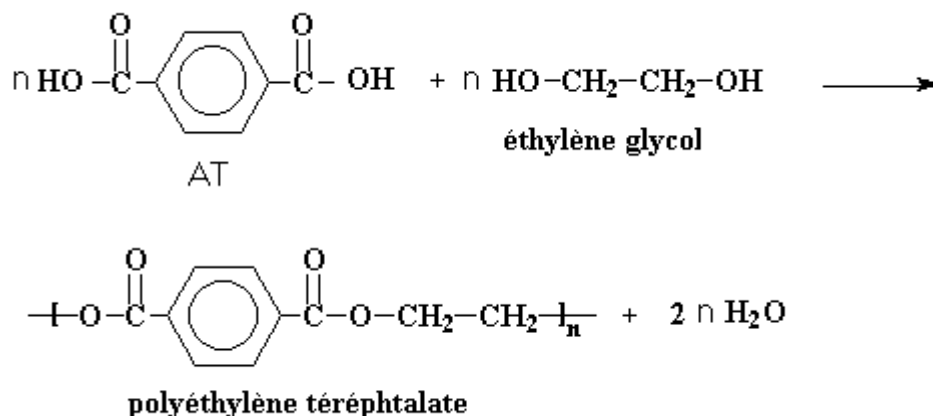


Figure I.4 : Réaction de polycondensation du PET à partir de l'acide téréphtalique (AT)

Les oligomères :

Lors de la préparation des polymères destinés à la fabrication des fibres synthétiques, des substances de faible masse molaire appelées oligomères peuvent se former simultanément.

Ces oligomères restent englobés dans le polymère et se retrouvent après le filage dans la fibre synthétique. Certaines de leurs propriétés chimiques ou physiques sont très différentes de celles du polymère.

Ainsi, les fibres de PET renferment en moyenne de 1,5 à 3,5 % d'oligomères, ce sont principalement des oligomères cycliques (trimères) du téréphtalate d'éthylène glycol qui sont très peu solubles dans l'eau.

I-1.3 Mise en forme des fibres PET [J. I. Kroschwitz 1990]

I-1.3.1 Filage

Dans le cas du PET, le filage se fait par fusion. Le polymère fondu va préalablement passer au travers de différents filtres (tissus, grilles, poudres ...) qui ont pour but d'éliminer toutes les impuretés du polymère.

Il est ensuite envoyé sous pression sur une plaque filière en inox qui comporte de 500 à plusieurs milliers d'orifices calibrés (figure I.5). Chacun d'entre eux est distant de ses voisins

de quelques millimètres pour éviter les collages brins à brins lorsque le polymère n'est pas encore refroidi en surface.

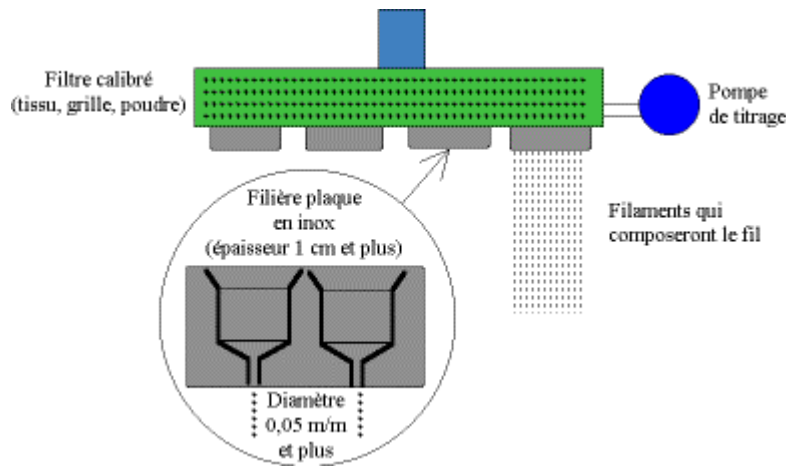


Figure I.5 : Schématisation d'une plaque filière

En sortie de filière, les filaments doivent être solidifiés le plus rapidement possible sans être déformés et en évitant qu'ils se collent entre eux. Dans le cas du PET, le refroidissement se fait par air soufflé car il permet un refroidissement identique à l'intérieur et à l'extérieur des filaments. La solidification se fait rapidement, ce qui permet d'atteindre des vitesses de filage très élevées (de l'ordre de 900 à 1800 m/min).

I-1.3.2 Structuration des filaments

La structuration des filaments est primordiale et conditionne la qualité du fil. Cette opération s'effectue par étirage des fibres, qui consiste à appliquer une déformation longitudinale. Le taux d'étirage est en général compris entre 100 % et 300 % et réalisé en une ou plusieurs fois.

L'orientation macromoléculaire et la cristallisation qui se produisent pendant cette étape permettent d'augmenter les propriétés mécaniques des fibres issues du processus de filage par réorganisation des chaînes macromoléculaires. Cependant pour satisfaire aux caractéristiques recherchées pour des fibres textiles (stabilité dimensionnelle, tenue à la température, résistance à la rupture...), cette opération n'est pas suffisante. La valeur du taux de cristallinité reste faible. Le supplément de cristallisation nécessaire est réalisé par un traitement thermique complémentaire : la thermofixation. Celle-ci est accompagnée ou non

d'une relaxation, réalisée sur la machine d'étirage même. La température de thermofixation est généralement comprise entre 130 et 200 °C pour le PET.

I-1.3.3 Frisage, séchage et coupe

Pour pouvoir imiter l'aspect des fibres naturelles (coton, laine), une augmentation de « voluminosité » est nécessaire. L'opération s'appelle le frisage ou la texturation.

Celle-ci consiste à comprimer à chaud le câble pour fibres* dans une « boîte friseuse ». Pour occuper tout le volume disponible, les brins se replient sur eux-mêmes. Cette ondulation est fixée thermiquement.

Le câble continu « frisé » est ensuite séché et coupé pour produire la fibre constituée de brins de quelques centimètres de long.

La longueur des brins est ajustée selon l'utilisation finale de la fibre : 40 mm environ si elle doit être mélangée à du coton, 60 à 120 mm pour les mélanges avec de la laine.

I-1.4 L'ensimage textile

L'ensimage textile est une opération qui permet de protéger les fils et fibres textiles, qui sont soumis durant toute leur élaboration et leur transformation à de multiples contraintes thermiques et / ou mécaniques.

Il consiste à déposer à la surface des fibres un produit complexe dont la fonction est triple :

- Antistaticité,
- Lubrification,
- Cohésion inter-brins.

A ces fonctions, il faut ajouter 3 exigences supplémentaires :

- Répartition parfaite, c'est-à-dire formation d'un film continu et uniforme sur chaque brin,
- Eliminabilité totale par lavage à l'eau additionnée de détergent,
- Biodégradabilité,

* Câble pour fibres : Assemblage, sans torsion ni entrecroisement notable, d'un grand nombre de filaments en vue de leur transformation en fibres, par sectionnement ou craquage.

I-1.4.1 Nature de l'ensimage

Les formulations d'ensimage sont habituellement constituées d'un mélange de produits ayant chacun plus ou moins une fonction spécifique en liaison avec les exigences définies précédemment.

Ces produits sont :

- Des lubrifiants,
- Des tensioactifs,
- Des antistatiques.

A ces produits, il faut ajouter :

- Des anti-mousses destinés à diminuer la formation de mousses dues à l'agitation perpétuelle des bains,
- Des antimicrobiens pour empêcher les proliférations d'origines biologiques.

En dehors des caractéristiques physico-chimiques des formulations, il faut souligner le rôle des propriétés rhéologiques des ensimages sur la répartition et la cohésion interbrins, ces propriétés étant essentiellement dépendantes du pourcentage d'eau dans l'émulsion, de la température et de la concentration dans la matière active de certains produits tels que les huiles minérales, le polyoxyéthylène ou le polyéthylène glycol.

En général, les huiles d'ensimage sont mises en émulsion dans l'eau. La concentration pondérale des émulsions en matière active, c'est-à-dire en huile pure, varie suivant le type d'utilisation entre 0,5 et 20 %. Dans le cas de la fibre polyester, cette concentration est comprise entre 0,5 et 2 %.

I-1.4.2 Importance de l'ensimage dans le composite fibre / matrice

L'ensimage joue un grand rôle dans les matériaux composites dans la mesure où il joue le rôle d'interface entre la fibre et la matrice. Les différents constituants de l'ensimage sont donc susceptibles de réagir avec la matrice. Dans un premier temps l'ensimage doit permettre un bon mouillage de la fibre par la matrice. C'est une condition nécessaire pour obtenir un bon

composite. En effet, un mauvais mouillage provoque des vides à l'interface qui se révèlent être des amorces de rupture lors de sollicitations mécaniques.

Une récente étude du laboratoire [C. Campagne 2001] a mis en évidence l'importance de la nature du tensioactif contenu dans l'ensimage. En effet parmi différents ensimages appliqués à la surface d'une fibre de PET, seul un ensimage contenant un alcool alkoxyolé améliorerait de manière significative l'adhésion fibre PET / latex acrylique.

I-2 LES LATEX ACRYLIQUES

I-2.1 Définition d'un latex et classification des émulsions

I-2.1.1 Définition d'un latex

Les latex acryliques, à l'instar des latex naturels (produits de base pour la fabrication du caoutchouc naturel), sont des dispersions colloïdales de particules, généralement sphériques, de polymères stabilisées dans une phase continue (ou dispersante). Ils sont obtenus par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse (voir § I- 2.3), qui consiste à émulsionner un ou plusieurs monomères quasiment insolubles dans l'eau. La réaction est initiée par un amorceur radicalaire soluble dans l'eau et le tout est stabilisé généralement par un ou plusieurs tensioactifs.

Les principaux avantages offerts par ce procédé de polymérisation sont la faible viscosité de la phase continue, la réduction des problèmes de transfert de chaleur pendant la réaction puisque la phase continue est l'eau, et, enfin, l'obtention de masses molaires très élevées (en moyenne de 10^5 à 10^6 g/mol), tout en conservant une faible viscosité.

Les tailles des particules de polymère sont très variables et dépendent du type d'utilisation que l'on prévoit. Typiquement, le diamètre des particules est compris entre 0,1 et 1 μm et les taux de solide peuvent atteindre 60 %.

La viscosité des latex synthétiques est tributaire de la nature chimique et du taux de tensioactif(s) présent(s) dans le milieu, de la température* et de la taille des particules. En ce qui concerne ce dernier facteur, un latex de haut poids moléculaire est d'autant plus fluide que

* La viscosité des latex diminue lorsque la température augmente. En principe le phénomène est réversible s'il n'y a pas évaporation de l'eau.

ses particules sont grosses et que la distribution des tailles est large. C'est ainsi que, à concentration égale, un latex synthétique dont la taille moyenne des particules est voisine de 0,05 μm présente une viscosité 20 fois supérieure à celle d'un latex de caoutchouc naturel dont la taille de particules est pourtant 4 à 5 fois plus élevée.

Parmi les ingrédients spécifiques que l'on peut trouver dans les formulations industrielles, on peut citer :

- les agents dispersants, utilisés pour empêcher l'agglomération des autres ingrédients lors de leur mise en oeuvre en dispersion,
- les stabilisants (sels d'acide sulfonique, condensats à base d'oxyde d'éthylène...) pour éviter la coagulation prématurée du latex,
- les agents mouillants (alcools gras sulfonés) dont le rôle est d'abaisser la tension superficielle du latex pour faciliter sa pénétration lors de l'imprégnation des textiles,
- les épaississants (carboxyméthylcellulose, sels d'ammonium quaternaire...) qui permettent d'augmenter la viscosité,
- les antimousses, qui évitent la formation de mousse en fabrication,
- les réticulants, qui favorisent la réticulation avec le polymère,
- les azurants optiques pour accroître la blancheur du latex,
- les acides ou les bases pour contrôler le pH du latex.

I-2.1.2 Classification des émulsions

L'émulsion, par définition, est une dispersion liquide / liquide dont la taille des particules peut varier de 10 nm à 500 μm . Lorsque la taille des gouttelettes dispersées se situe autour de 50 μm , par l'emploi de tensioactifs appropriés, on arrive à la dispersion colloïdale ; si leur diamètre est voisin de 50 nm, on parle alors de micro-émulsion*.

L'aspect des émulsions dépend de l'importance de la réflexion des rayons lumineux qui les traversent. Si les rayons lumineux ne sont pas réfléchis en rencontrant des particules suffisamment grosses, l'aspect est transparent. Si la taille des particules augmente, les rayons sont totalement réfléchis, l'opalescence apparaît. Si les rayons sont totalement réfléchis par l'augmentation des dimensions des gouttelettes, l'aspect obtenu est laiteux (tableau I.1).

* Le terme micro-émulsion est un abus de langage, en effet par définition si la taille des particules est inférieure à 100 nm on devrait employer le terme de nano-émulsion.

Tableau I.1 : Aspect des dispersions en fonction de la taille des particules [J. Poré 1992]

Aspect de la dispersion	Exemple de la dispersion	Diamètre moyen des particules
Visible à l'œil	Suspension argileuse	500 000 nm (500 μm)
Limite du visible	Empois d'amidon	100 000 nm (100 μm)
Opaque laiteux	Lait	10 000 nm (10 μm)
Laiteux très blancs	Lait homogène	1 000 nm (1 μm)
Laiteux bleuté	Limite de l'émulsion	100 nm (0,1 μm)
Transparent bleuté	Micro-émulsion	50 nm
Opalescent	Micro-émulsion	10 nm
Transparent	Solution micellaire	2-6 nm

I- 2.2 Synthèse d'un latex : la polymérisation en émulsion

I- 2.2.1 Généralités

Avant que la polymérisation ne soit amorcée, le(s) monomère(s) est (sont) présent(s) principalement sous forme de gouttelettes. Leur taille est de l'ordre du micron. Leur distribution dans la phase aqueuse dépend essentiellement de leur solubilité dans l'eau. Enfin, une certaine quantité de monomère est dissoute dans le cœur des micelles des tensioactifs.

Ces tensioactifs, au-dessus de la CMC*, forment des micelles. Une faible proportion stabilise les gouttelettes de monomère et une autre est dissoute dans l'eau.

L'amorceur ou le système générateur de radicaux est totalement soluble dans l'eau ; la décomposition de celui-ci est thermique.

Les mécanismes de formation et de croissance des particules dans une polymérisation en émulsion jouent un rôle prépondérant vis-à-vis des caractéristiques colloïdales du latex final (nombre, diamètre, distribution des tailles, morphologie interne et superficielle des particules...). La polymérisation en émulsion nécessite la nucléation des particules, suivie de leur croissance jusqu'à la consommation totale des monomères. Ces deux étapes sont

* La CMC ou concentration micellaire critique est la concentration à partir de laquelle les molécules tensioactives en solution dans l'eau s'organisent sous forme d'agrégats ou micelles.

généralement séparées dans le temps, de sorte que durant l'étape de croissance des particules leur nombre est constant.

I- 2.2.2 Les différents mécanismes de nucléation des particules

La nucléation correspond à la formation de sites réactionnels dont le mécanisme dépend de la nature des monomères et de la concentration en tensioactif.

Les 3 principales théories décrivant les mécanismes de nucléation des particules sont la théorie de la nucléation micellaire, la théorie de la nucléation homogène et la théorie de la nucléation coagulative.

La nucléation micellaire, appelée également **nucléation hétérogène**, a été décrite par Harkins [W. D. Harkins 1947], [W. D. Harkins 1945] en 1945 et approfondie par Smith et Ewart [W.V. Smith et al. 1948] en 1948. Elle suppose une concentration en émulsifiant supérieure à la CMC pour qu'il y ait formation de micelles.

L'addition sous agitation d'un ou plusieurs monomères, insolubles dans l'eau, conduit ces derniers à se retrouver dispersés sous forme de fines gouttelettes stabilisées par l'émulsifiant (d'environ 0,1 à 1 µm de diamètre). Pour un système idéal, à la température de décomposition de l'amorceur, il est supposé que les radicaux libres sont générés dans la phase aqueuse. Leur nombre est tel que rapidement un radical rencontre une micelle gonflée de monomères, déclenche la polymérisation et donne naissance à une particule encore gonflée de monomères. Dès lors, la micelle « activée » devient une particule de polymère (particule primaire). Celle-ci est le siège de la réaction de propagation : la particule augmente de volume, sa stabilité étant maintenue par l'adsorption de tensioactif provenant des micelles et/ou des gouttelettes de monomère. Par diffusion à travers la phase aqueuse, le monomère provenant des gouttelettes « réservoirs » vient réalimenter la particule. L'entrée d'un second radical dans la particule provoque l'arrêt de la réaction de polymérisation : la particule est « désactivée ». La formation de nouvelles particules primaires s'arrête lorsque toutes les particules de micelles ont été consommées, soit pour devenir des particules, soit pour stabiliser les particules en croissance.

Pour des concentrations en tensioactif inférieures à la CMC, ou en présence de monomère de solubilité dans l'eau supérieure à 10^{-2} mol/l, Fitch [R.M. Fitch 1973], [R.M. Fitch et al. 1978] et Roe [C. P. Roe 1968] décrivent une **nucléation homogène**. Les radicaux libres issus

de la décomposition de l'amorceur peuvent réagir avec les monomères dissous dans la phase aqueuse pour former des radicaux oligomères (ou oligoradicaux) de z unités. Ces derniers peuvent alors être stabilisés par des molécules tensioactives et induire une nucléation de type micellaire. Ils peuvent également continuer à se propager en phase aqueuse jusqu'à atteindre une taille limite j , pour laquelle ils sont totalement insolubles dans la phase aqueuse. Dès lors ces oligoradicaux précipitent et forment alors des « particules primaires instables », gonflées de monomère et adsorbent les molécules de tensioactifs libres afin d'acquérir une stabilité suffisante. Le degré de polymérisation pour lequel les oligoradicaux précipitent est d'autant plus important que le monomère est polaire. Ensuite ces particules poursuivent leur croissance selon le processus classique de diffusion du monomère des gouttelettes vers les particules en croissance, via la phase aqueuse.

La théorie de la *nucléation coagulative* est une extension directe de celle de la nucléation homogène [P. J. Feeney et al. 1984], [L. A. Maxwell et al. 1991]. On constate que les particules formées par nucléation homogène, de petite taille (oligoradicaux de taille comprise entre z et j) sont instables. Ces particules ont alors tendance à se coaguler jusqu'à former des particules stables. Ce processus cesse lorsque la quantité de ces particules permet une croissance « classique » par propagation (entrée d'oligoradicaux dans les particules).

I- 2.2.3 Croissance des particules polymères et fin de la polymérisation

La disparition des micelles disponibles caractérise le début de la croissance des particules, également appelée « état stationnaire », la vitesse de polymérisation et le nombre de particules restant constants. La taille des particules augmente jusqu'à ce que les gouttelettes de monomère soient totalement consommées.

La vitesse de polymérisation ainsi que le nombre de particules vont dépendre de nombreux facteurs, telles que la concentration initiale en surfactant, la concentration initiale en amorceur, la vitesse de formation des radicaux, la force ionique du milieu réactionnel, la température.

La fin de la polymérisation se caractérise par une diminution de la concentration en monomère ainsi que de la vitesse de polymérisation jusqu'à consommation totale des monomères.

I- 2.2.4 Contrôle de la taille des particules

La taille des particules et la distribution de celle-ci sont parmi les paramètres les plus importants qui déterminent les propriétés physiques d'un latex (stabilité, rhéologie). Les travaux de recherche effectués dans ce domaine [M. S. El-Aasser et al. 1983] montrent que le processus de nucléation a une influence déterminante sur ces paramètres. D'une manière générale, quand la durée de nucléation est relativement courte, toutes les particules croissent à la même vitesse moyenne et cela conduit à une population monodisperse. Par contre pour une durée élevée de nucléation, les particules formées au début ont une taille plus grande que celles formées ultérieurement.

Pour la nucléation micellaire, la période de nucléation est relativement courte, ce qui contribue à l'obtention d'une population monodisperse. Pour la nucléation homogène, un latex monodisperse ne peut être obtenu que si les particules primaires formées au début de la réaction servent de germes pour capturer tous les oligomères radicalaires formés et croissent sans floculation jusqu'à la fin de la polymérisation.

I- 2.2.5 Les principaux procédés de polymérisation en émulsion

Les diverses techniques de polymérisation en émulsion décrites dans la littérature peuvent être classées en trois grandes catégories :

- le procédé « batch »
- les procédés « semi-continus »
- le procédé « batch corrigé »

Le procédé « batch » :

Le batch est un procédé en une seule étape, où les divers réactifs (eau, monomère, surfactant et amorceur) sont présents dès le début de la polymérisation.

L'amorçage est supposé se faire selon le modèle de Harkins, c'est-à-dire par nucléation micellaire [M. S. El-Aasser et al. 1983]. La formation des particules se produit pendant une courte période, dès le début de la phase d'amorçage de la polymérisation. La croissance des

particules se fait essentiellement par diffusion du monomère et polymérisation dans les particules gonflées par le monomère.

Deux inconvénients majeurs limitent l'utilisation de ce procédé :

- l'exothermie est très importante lors d'une polymérisation batch. Dans de telles conditions, si les capacités d'élimination de la chaleur sont insuffisantes, la température augmente et la réaction devient alors incontrôlable.
- La teneur instantanée du monomère le plus réactif dans les macromolécules diminue avec l'augmentation du degré global de conversion. Ainsi dans le cas de copolymères nous avons une dérive de la composition des chaînes.

L'avantage essentiel de ce procédé est sa simplicité de mise en œuvre. C'est pourquoi ce procédé sera principalement utilisé en laboratoire et très peu dans le milieu industriel.

Les procédés « semi-continus » :

Ce sont des procédés en deux ou plusieurs étapes. Une faible proportion des monomères est mise dans le réacteur et polymérisée en « batch » et la majorité est additionnée avec une vitesse d'introduction contrôlée.

La polymérisation se déroule en défaut de monomère. En effet, la vitesse d'introduction des monomères est généralement inférieure à la vitesse de polymérisation de ceux-ci. La nucléation est supposée avoir lieu de façon prédominante selon un processus de Fitch (nucléation homogène) [M. S. El-Aasser et al. 1983]. Les particules peuvent être formées tout au long de la polymérisation. Leur croissance se produit essentiellement par coalescence de particules de petites tailles ou d'oligomères de faibles masses avec des particules plus grosses ainsi que, mais dans une moindre mesure, par diffusion de monomères et polymérisation dans la particule.

La conversion instantanée est de l'ordre de 90%. Cette caractéristique confère à ce procédé une propriété importante en copolymérisation : compte-tenu de la déficience en monomères, la composition instantanée du polymère synthétisé est pratiquement identique à celle des monomères introduits en continu. Ainsi, pour l'addition d'un mélange de composition constante, on obtient un copolymère plus homogène.

C'est pourquoi ces procédés demeurent les plus utilisés dans l'industrie.

Il existe plusieurs variantes de ce procédé qui introduisent les monomères indépendamment des autres composés du latex. Il est possible aussi d'émulsionner les monomères dans la solution de surfactant et d'ajouter cette émulsion au réacteur de polymérisation.

Le procédé « batch corrigé » :

C'est une variante des procédés semi-continus qui a été développée pour la synthèse de macromolécules de microstructure constante. La totalité du monomère le moins réactif et une fraction du plus réactif sont introduites dans le pied de cuve.

La fraction restante du monomère le plus réactif est introduite en semi-continu, de manière à maintenir constant le rapport molaire des deux monomères dans le réacteur.

I- 2.2.6 Synthèse d'un latex acrylique selon le degré de souplesse recherché

La formulation d'un latex est très complexe. Un des paramètres importants sera la température de transition vitreuse (T_g) des monomères de base qui détermine le degré de souplesse du polymère.

On distingue :

- * Les polymères durs et à l'état vitreux à température ambiante : T_g supérieure à 50 °C
- * Les polymères assez durs, mais encore thermoplastiques à température ambiante : T_g entre 15 °C et 30 °C
- * Les polymères souples : T_g située entre - 15 °C et -25 °C

Dans le tableau I.2 sont répertoriés les monomères de base les plus couramment utilisés dans la formulation des latex.

Tableau I.2 : Classement des monomères de base les plus couramment utilisés dans la formulation des latex en fonction de leur température de transition vitreuse T_g .

Monomère	T_g (°C)
Ethylène	-125
Butadiène	-78
Acrylate de Butyle	-55
Acrylate d'Ethyle	-22
Acétate de vinyle	30
Styrène	100
Méthacrylate de méthyle	105
Acrylonitrile	130

Les possibilités de copolymérisation sont nombreuses et permettent d'obtenir une grande variété de latex aux propriétés spécifiques modifiables en fonction de la nature et des proportions des monomères de base.

I-2.3 Stabilité des latex

I-2.3.1 Généralités

Une suspension est dite stable si toutes les particules sont indépendantes et uniformément réparties dans la phase continue. Or les colloïdes dispersés sont perpétuellement soumis à diverses sollicitations telles que l'agitation thermique, la gravitation, les forces interparticulaires de type London - Van der Waals, les attractions ou répulsions de nature électrostatique ou encore des effets stériques qui conduisent généralement à une déstabilisation des particules ou floculation. Aussi introduit-on entre les particules des barrières d'origine soit stérique, soit électrostatique ou toute combinaison des deux, par l'intermédiaire de tensioactifs adsorbés ou liés chimiquement à la surface des particules.

Ces tensioactifs, encore appelés agents de surface, émulsifiants ou surfactants, sont des composés amphiphiles, ayant une extrémité hydrophile et une autre hydrophobe.

Ils se classent en 4 groupes :

- les anioniques, dont la tête est chargée négativement,
- les cationiques, dont la tête est chargée positivement,
- les non-ioniques, dont la tête n'est pas chargée mais qui peuvent se doter d'une charge légèrement positive selon la composition du milieu en sels ionisés et selon leur nature,
- les amphotères, qui se chargent positivement ou négativement selon le pH du milieu.

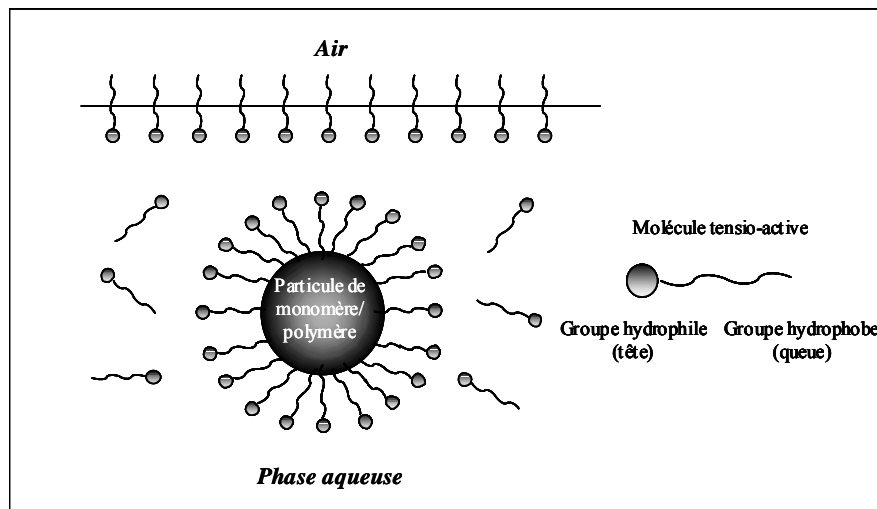


Figure I.6 : Emulsion huile dans eau ou aqueuse

En solution dans l'eau et à partir de la CMC, les molécules tensioactives se rassemblent en micelles (figure I.6). Les propriétés liées à la formation de ces micelles sont les facteurs essentiels des propriétés applicatives des agents de surface : détergence, mouillage, moussage, dispersion, émulsion...

Ces propriétés correspondent à des valeurs données du HLB (Hydrophilic, Lipophilic, Balance) [J. Briant 1989]. Le HLB, imaginé par Griffin [W. C. Griffin 1954], [W. C. Griffin 1949], consiste à attribuer à chaque agent de surface, une valeur illustrant sa balance hydrophile- lipophile. On considère que si le HLB tend vers 20, on a un composé à tendance hydrophile, et s'il tend vers 1, on se trouve en présence d'un composé à tendance hydrophobe.

I-2.3.2 Notion de potentiel zêta et stabilité électrostatique des dispersions aqueuses

a) La double couche électrique

A l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une double couche électrique, possédant des propriétés différentes de celle de la solution. Le modèle le plus utilisé pour décrire cette double couche électrique est le modèle de Stern. Ce modèle a été introduit en 1924 [O. Stern 1924].

L'interface particule solide - solution se décompose alors en 2 parties (figure I.7). La première partie est une couche dite compacte (couche de Stern) d'épaisseur d , matérialisant la distance minimum d'approche des ions. Cette couche est donc exempte d'ions et peut être identifiée comme un condensateur de capacité C_s . La deuxième partie de l'interface est constituée par une couche dite diffuse, possédant des propriétés différentes de celle de la solution électrolytique. Dans cette couche diffuse, la distribution des contre-ions et des co-ions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface de la particule et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique, qui tendent à rétablir l'équilibre avec la solution. Le plan séparant la couche de Stern et la couche diffuse est noté plan de Stern et l'épaisseur de cette double couche dépend essentiellement du type et de la concentration des ions présents en solution.

La double couche électrique crée un potentiel électrocinétique entre la surface de la particule et chaque point dans la masse du liquide en suspension. Ce potentiel diminue lorsqu'on s'éloigne de la surface de la particule de façon linéaire dans la couche de Stern, puis exponentiellement dans la couche diffuse (figure I.7).

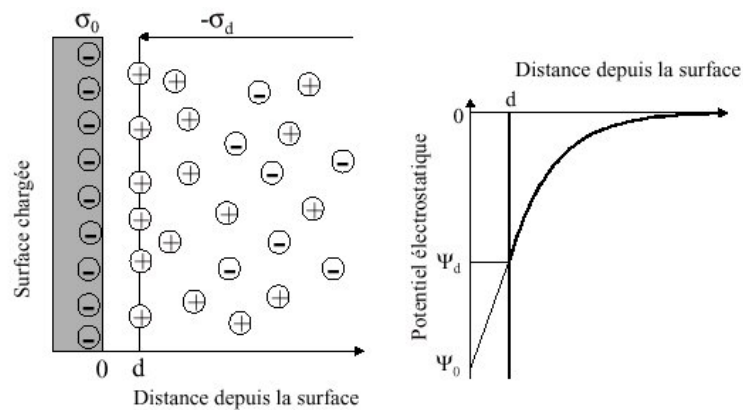


Figure I.7 : Représentation de la double couche électrique selon le modèle de Stern et évolution du potentiel électrocinétique

L'épaisseur de la couche diffuse apparaît comme un paramètre essentiel, permettant de caractériser la décroissance du potentiel. Cette épaisseur, appelée longueur de Debye, dépend de la force ionique de la solution et diminue lorsque la force ionique augmente.

b) Le potentiel zêta

Lorsqu'on applique un champ électrique dans une suspension contenant des particules chargées, les particules acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche électrique un plan délimitant 2 comportements d'ions différents. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan est appelé plan de cisaillement et est généralement très proche du plan délimitant la couche de Stern de la couche diffuse.

Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté **potentiel zêta ou ζ** . Il dépend principalement de 2 paramètres : le potentiel au plan de Stern et la force ionique de la solution, comprimant plus ou moins la double couche électrique.

Les phénomènes de répulsion ou d'attraction dépendent de la force du champ (exprimé en volt) liée aux charges entourant la particule. Donc plus le champ est fort plus les particules se repoussent, ce qui est synonyme de stabilité. Par contre, plus le champ est faible (voire nul) plus les particules subissent les forces d'attraction (synonyme de floculation). La mesure du potentiel zêta permet donc d'étudier la stabilité ou le degré de floculation de toute suspension colloïdale ou émulsion.

Typiquement en milieu aqueux les distributions de potentiel zêta se situent entre -100 mV et $+100$ mV. Une suspension présentant un potentiel zêta inférieur (en valeur absolue) à 10 mV est souvent instable, alors qu'une valeur (en valeur absolue) supérieure à 30 mV confère une bonne stabilité.

c) Mesure du potentiel Zêta

Plusieurs phénomènes peuvent être exploités pour mesurer le potentiel zêta. Ils sont groupés sous le terme général d'effet électrocinétique. Lorsqu'une dispersion de particules colloïdales est placée dans un champ électrique, on assiste à un déplacement vers l'anode des particules

solidaires de leur double couche, qui constituent un ensemble électronégatif. Les ions de charge positive présents dans le liquide se déplacent vers la cathode. Ce phénomène est connu sous le nom d'électrophorèse.

La force de frottement subie par les particules tend à s'opposer à ce mouvement. Quand l'équilibre est atteint, les particules se déplacent à une vitesse constante, dépendant de la force du champ électrique, de la constante diélectrique du milieu, de la viscosité du milieu et du potentiel zêta.

Ainsi, le potentiel zêta (ζ) est accessible expérimentalement par des mesures électrocinétiques en mesurant la mobilité de la particule (dite mobilité électrophorétique) dans un champ électrique par la relation de Henry:

$$U_E = \frac{2 \varepsilon \zeta}{3 \eta} f(\kappa a) \quad (I.1)$$

Où :

η est la viscosité de la phase continue,

ε la constante diélectrique du liquide.

U_E est la mobilité électrophorique,

κ^{-1} est la longueur de Debye,

a est le rayon de la particule,

Le facteur $f(\kappa a)$ dépend de la forme de la particule. Dans le cas d'une particule sphérique, et si (κa) est très supérieur à 1 (double couche mince devant la taille des particules), la relation se simplifie selon l'équation de Smoluchowski [M. Smoluchowski 1903] où $f(\kappa a) = 3/2$:

$$\zeta = U_E \cdot \frac{\eta}{\varepsilon} \quad (I.2)$$

Cette relation simple permet, à partir des mobilités électrophorétiques, d'accéder au potentiel zêta lorsque le champ électrique appliqué est connu.

I-2.4 Formation d'un film de latex

I-2.4.1 Mécanisme

Par évaporation de l'eau d'un latex, il est possible de former des films. Le mécanisme par lequel une dispersion colloïdale de polymère se transforme en un film continu est schématisé

sur la figure I.8. La subdivision du processus en trois étapes de formation à partir de l'état initial est la plus généralement acceptée.

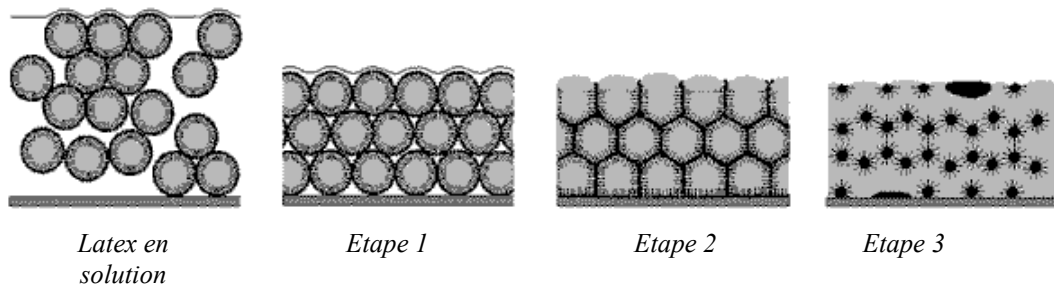


Figure I.8 : Représentation schématique du processus de filmification des latex *

Etape 1 : Le latex se concentre par évaporation de l'eau ; ce processus provoque le rapprochement des particules de latex, au départ quasiment sphériques jusqu'à ce qu'elles entrent en contact. Les particules s'organisent alors pour former un réseau tandis que l'eau interstitielle continue de s'évaporer. La vitesse d'évaporation de l'eau est constante et correspond au passage d'un état de particules libres de se déplacer à un état quasi – figé pour lequel il y a formation d'un amas dense de particules. Ce phénomène est appelé percolation [S. T. Eckersley et al. 1994 b], il correspond au déplacement de la phase hydrophile à travers les agglomérats hydrophobes de l'émulsion [J. Poré 1992].

Etape 2 : Elle commence lorsque les particules entrent en contact de façon irréversible, la vitesse d'évaporation de l'eau diminue. Les particules apparaissent à la surface du latex, c'est la coalescence [P. A. Steward et al. 2000], [S. T. Eckersley et al. 1994 a], [F. Dobler et al. 1992 a, b]. Des forces entrent en jeu et déforment les particules de telle sorte qu'elles finissent par occuper tout l'espace disponible. Le film déjà cohésif, possède alors une structure en nid d'abeille dont les parois comportent les structures hydrophiles (en particulier le tensioactif) et l'eau liée résiduelle [A. Guyot 1992].

A ce stade, les frontières interparticulaires existent toujours. La poursuite de la coalescence tend à faire disparaître ces frontières, les matériaux hydrophiles se rassemblant dans des îlots ou étant chassés vers l'extérieur du film.

* <http://www.mpip-mainz.mpg.de/documents/forschungsprojekte/B9.htm>

Etape 3 : Cette étape correspond à l'évolution des frontières entre les particules, se terminant éventuellement par leur disparition et la formation d'un film continu. Il y a interdiffusion des macromolécules entre les particules déformées, ce qui tend à former des liaisons entre elles. Ce phénomène a été décrit pour la première fois par Voyutskii, qui l'appelle autohésion [S. S. Voyutskii et al. 1963], [S. S. Voyutskii 1963]. Ce processus est également connu sous le nom de maturation et se traduit par une modification profonde des propriétés mécaniques du film (perméabilité, résistance mécanique). Cette étape est essentielle pour ce qui est des structures définitives des films. D'un point de vue thermodynamique, dans le cas de chaînes macromoléculaires de nature identique, l'autohésion est d'origine purement entropique. En raison de ce caractère, l'autohésion est un phénomène cinétique directement lié aux caractéristiques de diffusion. Elle devient donc d'autant plus rapide et étendue avec une élévation de température ou une plastification du polymère. Elle dépend de la taille moyenne et des distributions des masses molaires du polymère et du taux de réticulation.

Les différentes théories communément admises décrivent de façon similaire les étapes 1 et 3 mais sont en désaccord essentiellement sur les forces responsables de la déformation des particules dans l'étape 2, c'est-à-dire la coalescence. Le point clé concerne la présence ou non d'eau autour des particules au début de ce stade. Globalement, les paramètres influençant le mécanisme de la coalescence sont le caractère hydrophile ou hydrophobe du polymère, sa T_g , la température et le taux d'humidité.

Plusieurs techniques sont à notre disposition pour étudier le processus de coalescence et de maturation des films de latex :

* La microscopie électronique est la méthode la plus directe pour obtenir une visualisation des particules par fixation d'un réactif chimique qui délimite les contours des particules. On observe alors l'évolution de ces contours. C'est ainsi que Bradford et Vanderhoff [E. B. Bradford et al. 1972], [E. B. Bradford et al. 1962] mettent en évidence un comportement allant dans le sens du processus d'autohésion décrit par Voyutskii [S. S. Voyutskii et al. 1963], [S. S. Voyutskii 1963] au cours de 2 études sur la morphologie des films de latex.

* La perméation au gaz permet d'évaluer un degré d'homogénéisation par diffusion des films après vieillissement. En effet des modifications de perméabilité sont révélatrices d'un changement de morphologie dans les films de latex [M. Chainey et al. 1985].

* Les spectroscopies de vibration (FTIR, Raman) et de photoélectrons X (XPS) concernent essentiellement le comportement des surfactants après coalescence des films aux interfaces film – air et film – substrat (voir § b). Récemment on peut citer les travaux de Dreher et al. [**W. R. Dreher et al. 2003**], qui étudient par spectroscopie FTIR l'effet de l'introduction d'entités covalentes ou ioniques sur la mobilité d'un surfactant anionique dans des films de latex lors de la coalescence. Les travaux de Zhao et al. [**Y. Zhao et al. 2000 a, b**] mettent en évidence, par spectroscopie FTIR et Raman, le rôle important de la structure des particules de latex ainsi que des réactions de réticulation au cours de la coalescence.

* La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) permet de mettre en évidence la diffusion de chaînes via l'évolution du rayon de gyration des chaînes des particules deutérées dans une matrice de particules protonées et donne ainsi une mesure directe de l'extension de l'interdiffusion [**M. Joanicot et al. 1993**].

* La spectroscopie de fluorescence [**C. Saugrain - Frambourg 1995**], [**M. Canpolat et al. 1997**], [**M. Canpolat et al. 1996**], [**Ö. Pekcan et al. 2002**], [**Ö. Pekcan et al. 1997**] semble être la mieux adaptée pour étudier la coalescence des latex. Son application consiste à mettre en présence un latex marqué par un chromophore donneur (généralement le naphthalène) avec un latex contenant un chromophore accepteur (généralement l'anthracène) et à suivre l'évolution du transfert d'énergie non radiatif au cours du temps. En effet, lorsque les donneurs et accepteurs se trouvent à une distance inférieure à une trentaine d'angströms, l'énergie absorbée par le donneur peut être transférée à l'accepteur qui la réémet sous forme d'une intensité de fluorescence. Ces techniques dénombrent en fait les paires donneur - accepteur en contact et mesure donc l'interpénétration des particules pour former un film de latex lors de la coalescence.

* La spectroscopie UV-visible permet également de suivre l'évolution de la structure des films de latex au cours de la coalescence par photon transmission. Cette technique est basée sur la propriété de la matière d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV - visible et détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie. On peut ainsi surveiller l'évolution de l'opacité d'un film de latex au cours de la coalescence en mesurant l'intensité des photons transmis. Pekcan et al. [**Ö. Pekcan et al. 2001**] ont notamment étudié par cette technique l'effet du vieillissement, dû au temps de stockage sur la formation des films de latex et ont observé une

diminution relative de la transparence et un retard dans la formation du film sur des films âgés comparativement aux films non âgés. Ils ont également étudié la cinétique de coalescence [Ö. Pekcan et al. 1999] ainsi que l'effet du poids moléculaire du latex sur la formation des films de poly (méthyle méthacrylate) [Ö. Pekcan et al. 1998].

I-2.4.2 Devenir du surfactant lors de la filmification des latex

La présence, même en faible quantité, dans le latex de surfactants (utilisés lors de la synthèse, mais généralement incompatibles avec la matrice polymère) peut modifier de façon notable les propriétés physico-chimiques (perméabilité à l'eau, propriétés mécaniques et rhéologiques...) et interfaciales des films obtenus après coalescence.

Voyutskii [S. S. Voyutskii 1958], [S. S. Voyutskii et al. 1964] fut le premier à discuter du devenir et du rôle du surfactant pendant et après le processus de coalescence en envisageant deux cas extrêmes :

- le surfactant peut rester à l'intérieur du film polymère en tant que réseau indépendant, contribuant ainsi à l'hétérogénéité du film final.
- le surfactant peut se dissoudre dans le film et, en conséquence, améliorer la formation du film.

Dans le même esprit, Bradford et Vanderhoff [E. B. Bradford et al. 1972] observent l'apparition d'exsudats à la surface de films de latex et établissent une corrélation cinétique entre les vitesses d'apparition des exsudats et du processus de maturation des films : plus la vitesse de coalescence est rapide, plus les exsudats apparaissent tôt. Ils attribuent ce phénomène d'exsudation à la présence des surfactants, incompatibles avec la matrice de polymère. Ils mettent en évidence :

- Un effet de la longueur de l'émulsifiant : les émulsifiants de faibles longueurs, compatibles avec le copolymère, diffusent dans la matrice sans laisser de trace d'exsudation. A l'inverse, ceux de fortes masses restent incompatibles avec le copolymère et sont exsudés vers la surface avec une cinétique d'exsudation d'autant plus lente que la masse est élevée. En revanche, au bout d'un certain temps, ils observent une disparition de ces exsudats liée à une oxydation des fonctions esters des émulsifiants, coupant

les chaînes, qui peuvent alors diffuser dans le film parce que devenues plus compatibles avec le polymère.

- Une influence de l'environnement : l'homogénéisation est freinée sous balayage d'azote, alors qu'elle est accélérée sous atmosphère d'oxygène (par effet d'oxydation mentionné plus haut).

Dans la réalité, les situations intermédiaires sont les plus fréquentes.

Zhao et al. [**C.L. Zhao et al. 1989**], [**C.L. Zhao et al. 1987**], [**C.L. Zhao 1987**] ont mis en œuvre des techniques spectroscopiques infra rouge en réflexion totale atténuée (ATR) et photoélectroniques des rayons X (XPS) pour évaluer la distribution des surfactants dans les films de latex coalescés et étudier les cinétiques d'exsudation des surfactants dans le cas de film de latex poly (méthyle méthacrylate-co-acrylate de butyle) contenant des surfactants anioniques de compatibilité variable avec la matrice. Sur les 2 interfaces film-air et film-substrat, un enrichissement en surfactant a été observé, dépendant de la compatibilité du surfactant, de l'interface impliquée, de la concentration totale en surfactant et du temps de coalescence.

Il en ressort tout de même que les interfaces sont saturées en surfactant après trois jours. Des temps de séchage supérieurs permettent un enrichissement plus important côté air.

Les auteurs [**C.L. Zhao et al. 1989**] proposent un modèle d'orientation des molécules de surfactants à l'interface film-air, présentant leur corps hydrophobe vers l'air de façon à minimiser la tension interfaciale. Pour les surfactants plus compatibles, l'enrichissement à la surface est moins prononcé et dépend de la concentration en surfactant mais pas du vieillissement.

Dans le même esprit, Belaroui et al. [**F. Belaroui et al. 2000**] ont déterminé par spectroscopie Raman confocale la distribution d'un tensioactif anionique (le dodécylsulfate de sodium ou SDS) ainsi que de l'ion sulfate (SO_4^{2-}) à l'intérieur de films de latex au cours du séchage. Les auteurs mettent en évidence un enrichissement à l'interface film-substrat ainsi qu'un appauvrissement à l'interface film-air en ions sulfates tandis qu'un enrichissement aux deux interfaces en SDS est trouvé.

Evanson et al. [**K. W. Evanson et al. 1991 a, b, c**] ajoutent à l'étude de surfactants anioniques, l'étude d'un surfactant non ionique dans des films de latex. Ils mettent en évidence que dans le cas d'une neutralisation des fonctions carboxyliques contenues dans des

copolymères d'acrylate d'éthyle/acide méthacrylique, l'exsudation de surfactants anioniques n'est plus observée. Ces derniers restent piégés dans la matrice polymère du fait d'interactions hydrophobes entre le polymère et le surfactant conduisant à une adsorption de ce dernier.

Kientz et al. [E. Kientz 1992], [E. Kientz et al. 1993 a, b], [E. Kientz et al. 1994] ont proposé un mécanisme permettant de rendre compte de la distribution des surfactants. La coalescence progressant vers l'intérieur du latex, le front d'eau diminuant tend à entraîner le surfactant libre dans le sérum du latex vers le support. Dans les cas où la concentration en surfactant est élevée, l'excès de surfactant libre dans la phase aqueuse peut être entraîné vers l'interface film/air par le flux d'eau qui s'évapore. Dans le cas de concentrations faibles, l'action du flux d'eau est négligeable et seule l'interface film/support est enrichie.

Deux études effectuées par microscopie à force atomique ont permis de mettre en évidence l'effet d'un tensioactif anionique [D. Juhué et al. 1993] et non-ionique [D. Juhué et al. 1994] post-additionnés à une dispersion de poly (butyle méthacrylate) sur la morphologie des films de latex obtenus après évaporation de l'eau. Elles montrent que le surfactant post-additionné à la dispersion ne permet pas uniquement de la stabiliser mais qu'il existe une concentration optimale de tensioactif pour laquelle il y a un recouvrement total des particules de latex par le tensioactif, ce qui permet d'obtenir une structure plus ordonnée au niveau du film. Une autre étude [D. Juhué et al. 1995] suggère également que la présence d'une aide à la coalescence augmente de manière significative l'exsudation des tensioactifs à l'interface air-polymère dans les films de latex.

Des études [C. Campagne 2001], [D. Meidani 1984] ont également mis en évidence la migration des tensioactifs à la surface de films de latex grâce à une étude de mouillage en mesurant les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface des films de latex.

Pour conclure, nous pouvons résumer ces différentes études de la manière suivante :

- *Soit la solubilité du surfactant dans le polymère est importante* ou soit sa concentration est très faible : dans ce cas, le surfactant peut se dissoudre dans le film et en conséquence, améliorer la formation du film. Il agit alors comme un plastifiant et facilite la coalescence, ce qui tend vers une homogénéisation du film.

- *Soit la solubilité du surfactant dans le polymère est très faible* ou soit sa concentration est très importante. Dans ce cas, le surfactant peut rester à l'intérieur du film polymère en tant que réseau indépendant, contribuant ainsi à l'hétérogénéité du film final. Il peut également former des exsudats (regroupant tous les matériaux hydrophiles) : ces derniers restent alors dans le latex et sont à l'origine de l'hétérogénéité des films ou sont expulsés vers les interfaces film/air, film/substrat (ce qui contribue ainsi à rendre le cœur des films homogène).

I- 3 L'ADHESION

Compte tenu de la pluridisciplinarité que sous-entend la notion d'adhésion, il n'est pas étonnant de constater dans la littérature scientifique la coexistence de plusieurs modèles ou théories. Cela signifie en tout premier lieu qu'une théorie globale de l'adhésion n'a pas encore été proposée et que chacun emploie le modèle le plus représentatif des phénomènes observés dont le domaine de validité est souhaité le plus large possible. A défaut d'une théorie générale, on constate que les mécanismes régissant l'adhésion entre deux matériaux sont très complexes et dépendent avant tout de la nature des deux surfaces en contact.

Les facteurs importants qui régissent la cohésion entre deux surfaces sont le nombre de liaisons susceptibles de se développer ainsi que leurs forces respectives.

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

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

Les deux types de liaison sont présents dans la « masse » du matériau. Si nous regardons maintenant ce qui se passe à la surface du matériau, en l'absence de réaction chimique, ce sont les interactions de Van der Waals et les liaisons hydrogène qui peuvent s'établir avec la surface d'un autre matériau.

Cependant, il reste bien difficile de connaître la nature exacte des forces en présence à l'interface substrat / revêtement d'où la diversité des théories existantes sur l'adhésion.

I- 3.1 Les différents aspects théoriques de l'adhésion

I- 3.1.1 Adhésion mécanique

Ce modèle, qui est le plus ancien, fut le premier envisagé par McBain en 1925 [J. W. McBain et al. 1925]. Il fait intervenir la rugosité et la porosité du substrat. Le polymère pénètre par capillarité dans les microcavités et les pores de taille suffisante ; l'adhésion résulte alors de l'accrochage ou de l'ancrage mécanique.

Ce phénomène se rencontre avec des systèmes poreux tels que le bois, le papier ou les métaux ayant subi un traitement de surface (chimique ou mécanique) [H. M. Clearfield et al. 1991]. L'amélioration de l'adhésion apportée par la structure rugueuse ou poreuse des surfaces est liée à une augmentation de la surface spécifique du support, qui améliore la cinétique de mouillage et augmente la déformation plastique de l'adhésif [J. R. Evans et al. 1979], [C. W. Jennings 1972].

Un autre mécanisme, qui amplifie cet effet, a été mis en évidence par Gay et Leibler [C. Gay et al. 1999]. Il consiste en un « effet ventouse » créé par de minuscules bulles d'air à l'interface adhésif / substrat (figure I.9). En effet si l'adhésif est suffisamment mou et la surface du substrat relativement rugueuse, la mise en contact des 2 matériaux peut piéger de minuscules bulles d'air interfaciales, qui lors de la séparation, peuvent jouer le rôle de ventouses microscopiques et ainsi renforcer l'adhésion de manière importante en retardant la propagation d'une fracture interfaciale.

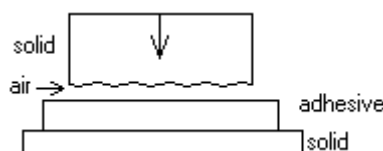


Figure I.9 : Représentation de « l'effet ventouse » par Gay et Leibler*

* <http://www.crpp.u-bordeaux.fr/~cgay/adh.php>

Toutefois, la rugosité ainsi que la porosité ne sont pas des critères universels d'adhésion :

- D'une part, une mauvaise adhérence peut provenir d'un défaut de mouillabilité du substrat dû à une rugosité trop importante, ce qui induit des amorces de rupture à l'interface substrat/revêtement.
- D'autre part, une bonne adhérence peut être obtenue sur une surface parfaitement lisse (certains verres).

Il est évident que la rugosité est un facteur important, cependant la théorie purement mécanique ne suffit pas à elle seule à expliquer l'adhésion. D'autres facteurs plus spécifiques tels que la nature des interactions (physiques, chimiques ou électriques) sont à prendre en compte.

I- 3.1.2 Adhésion thermodynamique – Théorie du mouillage

Le modèle thermodynamique reste le plus développé et le plus utilisé par les théoriciens. Cette théorie explique qu'à partir du moment où un contact intermoléculaire suffisamment intime existe à l'interface entre deux matériaux, ceux-ci vont adhérer l'un avec l'autre grâce à des forces de liaison à courtes distances (intermoléculaires) entre les atomes des deux surfaces.

Ceci implique dans le cas d'un matériau composite que le renfort soit bien mouillé par la matrice. *Quelle que soit la nature des liaisons finales, une condition nécessaire pour une bonne adhésion est un bon mouillage qui assure un contact intime entre les deux surfaces.*

En 1805, T. Young [**T. Young 1805**] propose une relation permettant de prendre en compte le comportement d'une goutte de liquide déposée sur une surface parfaitement plane (figure I.10).

Cette relation traduit l'équilibre des composantes horizontales des forces nécessaires pour que la ligne triple liquide – solide – vapeur reste au repos (équation I.3).

$$\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} = 0 \quad (I.3)$$

γ_{SV} étant l'énergie libre de surface du solide en présence de vapeur de liquide, γ_{LV} l'énergie libre de surface du liquide en présence de sa vapeur et γ_{SL} étant l'énergie interfaciale liquide-solide.

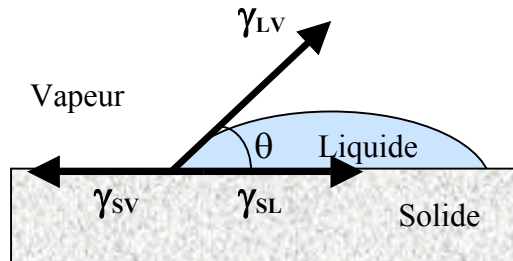


Figure I.10 : Schéma d'une goutte de liquide en mouillage partiel sur une surface et équilibre mécanique des trois tensions interfaciales agissant sur la ligne triple de contact solide – liquide – vapeur.

Par projection sur le plan de la surface solide on obtient :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (I.4)$$

Où θ est l'angle de contact entre le liquide et le solide ou l'angle de mouillage.

La notion de travail d'adhésion W_a est introduite par Dupré [A. Dupré 1869] et constitue la base de la théorie thermodynamique. La relation de Dupré (équation I.5) exprime l'énergie réversible d'adhésion du liquide sur le solide W_a :

$$W_a = \gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (I.5)$$

Avec

γ_S : l'énergie libre de surface du support dans le vide

W_a : la variation d'énergie libre lorsqu'on sépare le liquide du solide.

A l'aide des relations (I.4) et (I.5), on obtient alors l'équation de Young-Dupré (I.6) :

$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) + \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (I.6)$$

La différence $\gamma_s - \gamma_{sv}$, qui représente la diminution de l'énergie de surface du solide consécutive à l'adsorption de vapeur est définie comme la pression d'étalement π_e du liquide sur le solide, l'équation (I.6) devient alors :

$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) + \pi_e \quad (\text{I.7})$$

π_e est proche de 0 pour des solides de faible énergie de surface ($< 100 \text{ mJ/m}^2$). Ainsi, la mesure de l'angle de contact d'un liquide sur un solide permet la détermination de l'énergie réversible d'adhésion W_a .

Afin de calculer W_a , d'autres relations plus ou moins empiriques ont été développées à partir de l'équation Young-Dupré.

Ainsi, Girifalco et Good [**L. A. Girifalco et al. 1957**] ont montré que le travail réversible d'adhésion est proportionnel à la moyenne géométrique des énergies libres de surface des 2 phases :

$$W_a = 2 \Phi \sqrt{\gamma_L \gamma_S} \quad (\text{I.8})$$

Où Φ est une constante traduisant les effets des paramètres moléculaires des 2 phases (moment dipolaire, volume molaire...) et γ_L et γ_S sont respectivement la tension de surface de la phase liquide et l'énergie de surface de la phase solide.

Lorsque les seules interactions échangées sont dispersives $\Phi = 1$.

Par la suite, Fowkes [**F. M. Fowkes 1964**] propose de différencier les interactions entre les molécules de l'interface. Cette méthode consiste à considérer le travail d'adhésion entre un liquide et un solide comme la somme des travaux des forces dispersives de London (non polaires) et des forces polaires (interactions acide / base, liaisons hydrogène, interactions dipolaires...) :

$$W_a = W_a^P + W_a^D \quad (\text{I.9})$$

Avec W_a^P le travail des forces polaires et W_a^D le travail des forces dispersives.

Le même principe est appliqué aux énergies de surface γ (équation I.10) :

$$\gamma = \gamma^P + \gamma^D \quad (\text{I.10})$$

Où γ^P est la composante polaire de l'énergie de surface et γ^D la composante dispersive.

Ainsi dans le cas de solides apolaires, seules les forces de dispersion sont prises en compte et on peut remplacer γ_L et γ_S de l'équation I.6 par leurs composantes dispersives, on obtient alors la relation suivante :

$$W_a = W_a^D = 2 \sqrt{\gamma_L^D \gamma_S^D} \quad (\text{I.11})$$

Où γ_L^D est la composante dispersive l'énergie de surface de la phase liquide et γ_S^D la composante dispersive de l'énergie de surface de la phase solide.

Plus tard, Owens et Wendt [**D. K. Owens et al. 1969**] combinent les interactions polaires et dispersives pour le calcul de l'énergie d'adhésion. Ces interactions sont approximées par une moyenne géométrique de chacune des composantes dispersives et polaires de chaque phase. Cette méthode offre l'avantage de n'utiliser que 2 liquides i et j (généralement l'eau et l' α -bromonaphtalène) pour déterminer les composantes polaire γ_S^P et dispersive γ_S^D de l'énergie de surface d'un solide. On obtient alors le système de 2 équations à 2 inconnues (γ_S^P et γ_S^D) suivant :

$$(W_a)_i = \gamma_{L_i} (1 + \cos \theta_i) = 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_{L_i}^D} + 2 \sqrt{\gamma_S^P \gamma_{L_i}^P} \quad (\text{I.12})$$

$$(W_a)_j = \gamma_{L_j} (1 + \cos \theta_j) = 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_{L_j}^D} + 2 \sqrt{\gamma_S^P \gamma_{L_j}^P} \quad (\text{I.13})$$

Cependant du fait des interactions spécifiques entre la surface à caractériser et le liquide test, les valeurs calculées dépendent des liquides utilisés : une paire de liquides polaires aura tendance à accentuer la composante polaire tandis qu'une paire de liquides apolaires accentuera la composante dispersive. C'est pourquoi Kaelble [**D. H. Kaelble 1970**] préconise l'utilisation de plusieurs paires de liquides tests et propose un critère de sélection D correspondant au déterminant du système d'équations (I.10) et (I.11). Pour choisir les couples de liquide test, il faut que : $|D| > 10$.

S. Wu [**S. Wu 1982**] montre qu'une moyenne harmonique rend mieux compte de la réalité, surtout dans le cas où les interactions polaires sont relativement importantes.

On a ainsi :

$$W_a = \frac{4\gamma_L^D \gamma_S^D}{\gamma_L^D + \gamma_S^D} + \frac{4\gamma_L^P \gamma_S^P}{\gamma_L^P + \gamma_S^P} \quad (\text{I.14})$$

Ces différentes équations tentent de relier l'énergie d'adhésion W_a à l'énergie de surface γ_s du solide. Cependant la mesure de l'angle de contact n'est pas intrinsèque au solide et dépend à priori du liquide utilisé. C'est là une des difficultés majeures de l'utilisation des mesures d'angle de contact pour caractériser une surface solide. De plus la théorie thermodynamique ne peut rendre compte de la dépendance de la force d'adhésion avec la vitesse de séparation et la température. C'est à partir de ces constatations que Gent et Schultz [**A.N. Gent et al. 1972**] ont développé la notion d'adhésion rhéologique.

I- 3.1.3 Adhésion rhéologique – Théorie du facteur multiplicatif

Pour établir ce modèle, Gent et Schultz [**A.N. Gent et al. 1972**] sont partis de deux constatations expérimentales :

- L'énergie de rupture d'un assemblage mesurée par pelage est toujours nettement plus élevée que l'énergie réversible d'adhésion définie dans le modèle thermodynamique.
- L'énergie de rupture W varie aussi avec la vitesse de séparation et la température.

Ils ont donc montré que l'énergie d'adhésion mesurée dans un test de pelage est composée de deux termes : l'énergie thermodynamique (réversible) d'adhésion W_0 liée à l'interface et la dissipation viscoélastique volumique ϕ , qui dépend de la température T et de la vitesse de séparation V :

$$W = W_0 \cdot \phi (T, V) \quad (\text{I.15})$$

A la suite de ces travaux, le résultat initial proposé par Gent et Schultz [**A.N. Gent et al. 1972**] a été généralisé par Maugis et al. [**D. Maugis et al. 1978**] à l'expression suivante couramment utilisée pour analyser des tests d'adhésion élastomère / solide :

$$W = W_0 (1 + \phi (T,V)) \quad (I.16)$$

W_0 ayant ici le sens d'un taux de restitution d'énergie à vitesse de décollement extrapolée à zéro et non plus uniquement de travail thermodynamique d'adhésion, et ϕ étant un facteur multiplicatif qui dépend de la température T et de la vitesse de décollement V .

Un peu plus tard, Carré et Schultz [**A. Carré et al. 1984**], [**J. Schultz et al. 1984**] ont complété le modèle en montrant que les propriétés massiques de l'adhésif sont à considérer au même titre que les propriétés superficielles ; d'où l'introduction d'un facteur de dissipation moléculaire g variant avec la longueur entre les points de réticulation, donc la masse M_c des chaînes macromoléculaires :

$$W = W_0 \cdot g (M_c) \cdot \phi(T,V) \quad (I.17)$$

Bien que l'interprétation moléculaire de ϕ soit restée évasive, un certain nombre d'études se sont focalisées sur l'évaluation de W_0 en fonction de la structure moléculaire de l'interface et de son environnement. Notons le travail de Créton et Brown [**C. Créton et al. 1994**], qui concerne l'influence de l'extraction de chaînes sur l'adhésion entre un élastomère (le polyisoprène) et un substrat rigide (le silicium). Ils mettent en évidence que la présence de chaînes greffées sur une surface peut augmenter l'énergie d'adhésion d'un réseau élastomère sur cette surface, même en l'absence de dissipation viscoélastique significative et que cette augmentation se manifeste également à vitesse de propagation de fissure nulle. Ils interprètent cette énergie d'adhésion à vitesse nulle comme due à la tension de surface des chaînes exposées à l'air. Les chaînes greffées pénètrent de façon significative dans le réseau mais ces résultats expérimentaux sur la dépendance en masse moléculaire suggèrent soit l'existence d'une longueur maximum de pénétration ou alors que la totalité des chaînes greffées n'est pas active dans le renforcement de l'interface.

Ces résultats étaient les premiers publiés sur l'extraction des chaînes greffées et ont stimulé une série d'études théoriques et expérimentales sur ce problème encore très ouvert.

I- 3.1.4 Adhésion chimique

On parle de modèle chimique si l'interface est le siège de réactions chimiques créant des liaisons solides de type covalent ou ionique conférant à l'assemblage une grande résistance à la rupture. Du fait de la forte énergie de ces liaisons (60 à 1100 kJ/mol), on peut espérer une forte cohésion de l'ensemble. Cependant, pour que ces liaisons covalentes puissent se créer, il faut qu'il y ait réaction chimique entre les surfaces en contact donc présence à l'interface de fonctions chimiques antagonistes.

L'exemple classique est celui de l'adhésion des caoutchoucs sur le laiton. Après sulfuration de l'alliage, il se forme des ponts sulfures par réaction entre le sulfure cuivreux et les chaînes polyisoprènes. Un autre exemple est celui de l'adhésion de résines organiques sur le verre à l'aide d'agents de liaison ou de couplage [P. Nygard et al. 2002], [E. Pisanova et al. 2000], [D. R. Lefebvre et al. 2000], [V. Wolff 1996].

Cet aspect chimique est pris en compte dans de très nombreux travaux concernant des systèmes polymère / métal [E.-Y. Kim et al. 2000], les surfaces en présence pouvant être modifiées par traitement chimique de type acide, plasma, par greffage de groupements oxygénés sur le polymère ou par oxydation superficielle du métal [H. -Y. Lee et al. 2002].

I- 3.1.5 Adhésion par diffusion

On parle d'adhésion par diffusion dans le cas d'assemblage polymère-polymère de mêmes ou de différentes natures chimiques, pour lesquels les chaînes macromoléculaires des deux matériaux en contact diffusent à travers l'interface et réalisent la cohésion de l'ensemble.

Cette théorie, proposée par Voyutskii [S. S. Voyutskii 1963], permet d'expliquer le phénomène d'autohésion entre 2 matériaux et les phénomènes de cicatrisation observés avec les polymères fracturés ou fissurés.

Les mécanismes fondamentaux de ce phénomène ont été décrits et analysés par Pierre-Gilles De Gennes [P.-G. De Gennes 1971]. Selon son modèle dit de *reptation*, une chaîne polymère peut se déplacer lentement à travers d'autres chaînes polymères voisines. L'étude des solutions semi-diluées ou des polymères à l'état liquide fondu lui permit d'établir une relation entre le coefficient de diffusion des chaînes (D) et le nombre de leurs monomères (N) :

$$D \propto N^{-2} \quad (\text{I.18})$$

Et de prédire le temps de reptation (T_{rept}) mis par une chaîne pour renouveler son environnement :

$$T_{\text{rept}} \propto N^3 \quad (\text{I.19})$$

Une question reste actuellement en suspens : l'interdiffusion crée-t-elle l'adhésion ou se produit-elle à la suite d'une adhésion préalable ?

Toutefois, notons que l'adhésion par interdiffusion ou l'autohésion repose sur deux critères :

- Thermodynamique : les matériaux en contact doivent être compatibles c'est-à-dire posséder des paramètres de solubilité proches
- Cinétique : les macromolécules doivent avoir une mobilité suffisante à la température de mise en œuvre

La température, la masse molaire, la cristallinité ainsi que la température de transition vitreuse du polymère sont donc des paramètres prédominants pour définir la durée des phénomènes de diffusion et d'adhésion. Ces phénomènes apparaissent surtout comme étant un facteur de « meilleure » adhésion.

I- 3.1.6 Adhésion électrique

Pour des matériaux de natures différentes, il convient d'évoquer le modèle électrostatique qui fut développé sur l'initiative de Derjaguin [**B. V. Derjaguin 1948**] à partir de 1948, suite à l'observation d'émissions d'électrons rapides lorsqu'un contact est rompu sous vide ou lors de la fracture d'un cristal. Cette théorie est basée sur le transfert de charges électriques lors du contact et le réajustement des niveaux de Fermi, processus qui conduit en général à la formation d'une double couche électrique à l'interface, laquelle peut être assimilée aux deux plaques d'un condensateur plan (figure I.11).

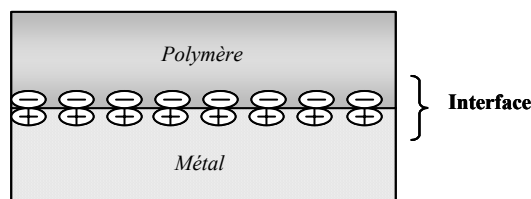


Figure I.11 : Schéma de la double couche électrique à l'interface polymère / métal

Bien que ce modèle, basé sur les attractions électrostatiques, rende parfaitement compte de la cohésion d'assemblages verre-polymère [**B. V. Derjaguin 1948**] ou polymère – métal [**A. F. Adadurov 1995**], il ne s'applique pas à d'autres interfaces, plus usuelles, telles que verre-dépôts métalliques divers, de sorte que l'on a tendance aujourd'hui à considérer que les phénomènes électriques, lorsqu'ils sont observés, sont plutôt l'effet que la cause de l'adhésion constatée.

De plus, ces effets électrostatiques deviennent négligeables face à d'autres mécanismes d'adhésion lorsque deux matériaux de même nature se retrouvent en contact intime.

I- 3.1.7 Modèle de WBL (Weak Boundary layers) ou théorie des couches interfaciales de faible cohésion

Dans les années 1960, l'Américain Bikerman [**J. J. Bikerman 1961**] émet l'hypothèse de la formation au voisinage de l'interface d'une zone, l'interphase, caractérisée par une cohésion différente de celles des deux matériaux en présence : « Dans un joint adhésif, la rupture interfaciale ne se produit quasiment jamais. La rupture est toujours cohésive soit dans une couche interfaciale de faible cohésion soit dans l'un des 2 constituants du joint ».

L'interphase englobe la zone bidimensionnelle de contact entre le substrat et l'adhésif (interface), mais également une région d'épaisseur finie s'étendant de part et d'autre de l'interface au sein des deux matériaux. Dans le cas d'une forte adhésion, une rupture ne peut se produire qu'à l'intérieur de l'un des solides ; au contraire, une rupture dans la zone de transition interfaciale traduit une faible adhésion. Plusieurs types de couches interfaciales de faible cohésion sont envisageables.

Elles sont constituées (figure I.12) :

- soit par l'air lorsque l'adhésif mouille insuffisamment le substrat
- soit par des substances étrangères (additifs, polluants) ou des composés de faible masse molaire
- soit par des produits de réaction entre l'air et les adhésifs ou entre les adhésifs eux-mêmes

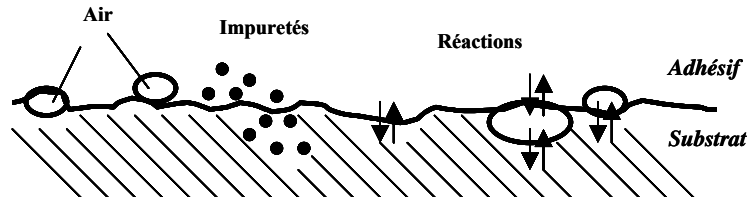


Figure I.12 : Les différents types de couches interfaciales de faible cohésion

Dans les matériaux composites fibres / matrice polymère, la présence d'un ensimage ou d'un agent de couplage à la surface des fibres accentue la complexité de l'interphase. Cette zone est alors constituée des surfaces de contact fibre / ensimage et ensimage / matrice et des zones de très faibles épaisseurs qui se situent de part et d'autre des surfaces. La transition entre chaque constituant étant un continuum (figure I.13).

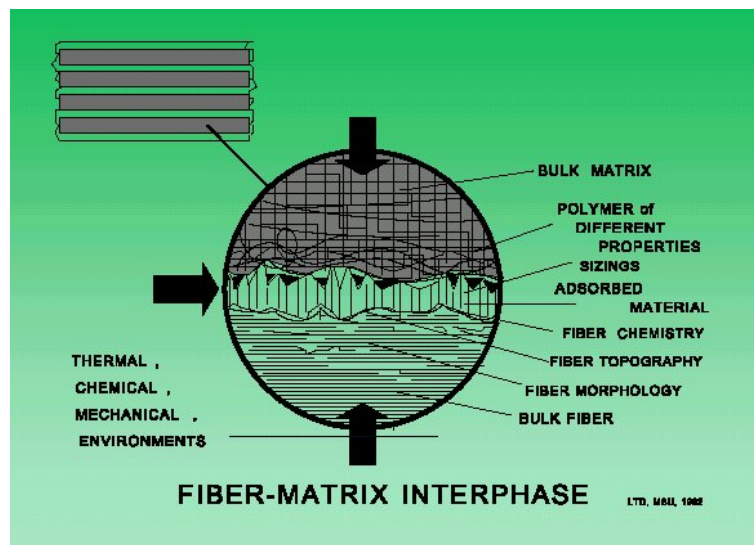


Figure I.13 : Représentation schématique de l'interphase fibre / matrice [L. T. Drzal 1983]

Le caractère tridimensionnel de la zone interfaciale a conduit certains chercheurs à tenter de la visualiser. Néanmoins, compte-tenu de l'échelle d'observation, les méthodes classiques de microscopie optique ne fournissent en général que peu d'information dans la mesure où l'interphase n'est visible que si elle est très développée. Le développement de techniques plus puissantes, telles que la microscopie à force atomique et la nanoindentation ont facilité la recherche sur l'interphase et notamment sur la détermination de l'épaisseur de celle-ci [J.-K. Kim et al. 2003], [T. D. Downing et al. 2000], [M. A. F. Robertson et al. 1999].

Ainsi, une étude [M. A. F. Robertson et al. 1999] révèle l'existence au niveau de l'interphase d'un gradient dans la composition chimique et la morphologie, qui expliquerait l'amélioration de la résistance à la fatigue de certains matériaux composites fibre de carbone / matrice vinyle

ester. De la même manière, Kim et al. [**J.-K. Kim et al. 2003**] ont déterminé les propriétés de l'interphase dans les composites fibre de verre / matrice polymère et ont montré que l'épaisseur de celle-ci pouvait varier de quelques centaines de nanomètres à une dizaine de micromètres en fonction des matériaux, de l'agent de couplage et du vieillissement.

Ce modèle d'interphase à faible cohésion n'a pas la prétention d'expliquer les mécanismes de l'adhésion ; par contre, il propose d'attirer une attention tout à fait particulière sur la nature de l'interface lorsqu'on affine l'échelle d'observation, du micromètre au nanomètre, c'est-à-dire à la dimension de la molécule.

Il est également certain que l'ensemble des pré-traitements visant à améliorer l'adhésion peuvent être perçus comme une modification ou une élimination des couches interfaciales de faible cohésion [**C. M. Cepeda-Jimenez et al. 2001**], [**M. M. Pastor-Blas et al. 1995**].

I- 3.2 Techniques expérimentales de mesure des contraintes interfaciales pour les composites monofilamentaires

L'exploitation pratique des théories précédentes ne peut se faire qu'avec la détermination expérimentale d'une grandeur caractéristique de l'adhésion. De manière générale, les performances mécaniques des matériaux composites sont fortement dépendantes de la capacité de l'interface renfort - matrice à transférer les contraintes de la matrice vers la fibre. Cette capacité de transfert est donc largement conditionnée par la réponse mécanique de la zone de contact entre la fibre et la matrice, autrement dit de l'interface ou de l'interphase.

Il est possible de décrire ces processus de transfert de contrainte par des modèles micromécaniques simplifiés. Le test mécanique idéal doit répondre à un certain nombre de critères : il doit être reproductible, quantitatif, facile à mettre en œuvre et applicable à des échantillons de forme géométrique variée, le tout indépendamment du manipulateur.

Cependant, les tests existants sont bien loin de réunir l'ensemble de ces critères. Il appartient donc au manipulateur de choisir le test le mieux adapté en fonction du système étudié et des théories qu'il désire appliquer.

Dans le domaine des matériaux composites, plusieurs techniques ont été développées pour la mesure directe du déplacement de la fibre en fonction de l'effort appliqué. La plupart de ces techniques utilisent des éprouvettes monofilamentaires modèles, qui consistent à solliciter une fibre unitaire dans son environnement composite ou dans un système supposé reproduire ses

caractéristiques. Parmi celles-ci on distingue généralement les essais dans lesquels la fibre est sollicitée en :

- Compression : les tests d'indentation *push-down* et *push-out* (enfouissement d'une fibre afin de la faire glisser dans la matrice) et le test *slice* (compression d'un composite modèle entre 2 plaques : inférieure rigide et supérieure ductile) [C.-H. Hsueh 1995], [C.-H. Hsueh 1993].
- Tension : le test de fragmentation sur un composite monofilamentaire, le test d'extraction *pull-out* (traction sur une seule fibre afin de l'extraire de sa gaine matricielle) et un test original développé au laboratoire utilisant le DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyser), qui permet de solliciter la fibre en traction de manière sinusoïdale à haute fréquence [E. Devaux et al. 2001], [C. Campagne 2001].

I- 3.2.1 Fibre en sollicitation de compression

Il existe plusieurs types d'essais dans lesquels la fibre est sollicitée en compression. On distingue : l'essai d'impression *push-down test*, l'essai d'expression *push-out test* et l'essai de compression *slice compression test*.

L'essai d'impression ou *push-down test* représente le premier test qui a été utilisé pour solliciter une seule fibre, dans le cas des systèmes à matrice céramique [D. B. Marshall 1984]. Cette technique, couramment appliquée pour induire des fissures dans des massifs, consiste à appuyer avec un indenteur, de forme déterminée (plane, sphérique, conique ou pyramidale), sur une fibre dont la direction est perpendiculaire à une section polie d'un composite généralement unidirectionnel (figure I.14). A partir de la charge appliquée (F) ainsi que du déplacement (U) de la fibre et en considérant que la charge appliquée est supportée totalement par les contraintes de friction à l'interface, tandis que l'effet de dilatation radiale de la fibre (effet de Poisson) pendant l'essai est négligé, on peut déterminer la contrainte τ par l'équation [D. B. Marshall et al. 1985] :

$$\tau = \frac{F^2}{4\pi^2 U r^3 E_f} \quad (I.20)$$

Où r est le rayon de la fibre et E_f le module de Young de la fibre.

Cette technique est surtout utilisée pour solliciter des filaments céramiques de faibles diamètres ($< 20 \mu\text{m}$) [R. J. Kerans et al. 1997], [F. Folio et al. 2000].

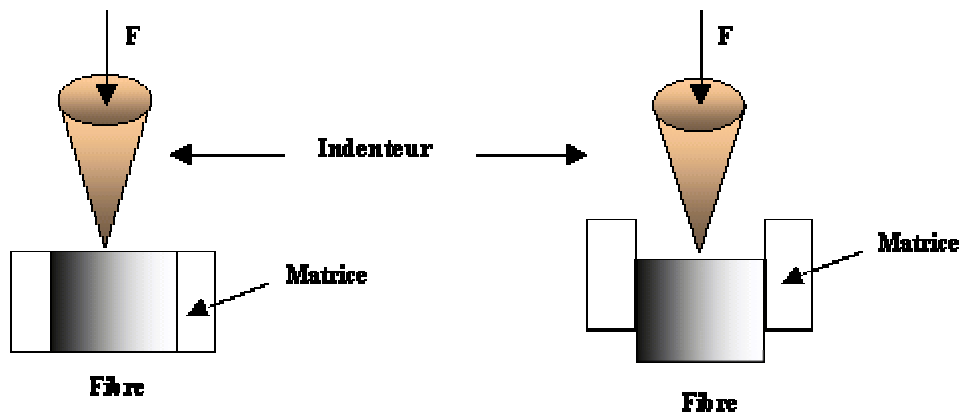


Figure I.14 : Représentation schématique du test d'indentation

Le terme d'impression ou *push-down* est réservé au cas où l'éprouvette est suffisamment épaisse et où la décohésion de la fibre n'est pas totale le long de l'interface fibre / matrice. Cette définition peut être omise dans le cas où l'indenteur est de forme pyramidale, car le déplacement de celui-ci reste faible pour éviter d'entrer en contact avec la matrice.

Quand l'éprouvette est d'épaisseur réduite et que la décohésion est totale, de telle sorte que la fibre puisse glisser globalement, l'essai est dit d'expression ou *push-out*. Ce sont en général des fibres de grands diamètres ($> 50 \mu\text{m}$) qui sont utilisées pour ces essais. A la différence d'un indenteur pyramidal, un poussoir peut être conçu de différentes formes et dimensions, permettant ainsi d'effectuer des essais d'impression ou d'expression sur des fibres de faibles diamètres [E. J. H. Chen et al. 1991], ou de gros diamètres [G. Raush et al. 1992].

Lors d'un essai *push-out*, les contraintes interfaciales de décohésion et de frottement sont déterminées à partir de la courbe Force / Déplacement. On peut distinguer dans cette courbe (figure I.15) : un sommet de charge F_d , après une partie linéaire A, qui correspond à la décohésion, puis une chute de la force suivie d'un glissement (partie B) mettant en jeu un frottement entre la fibre et la matrice.

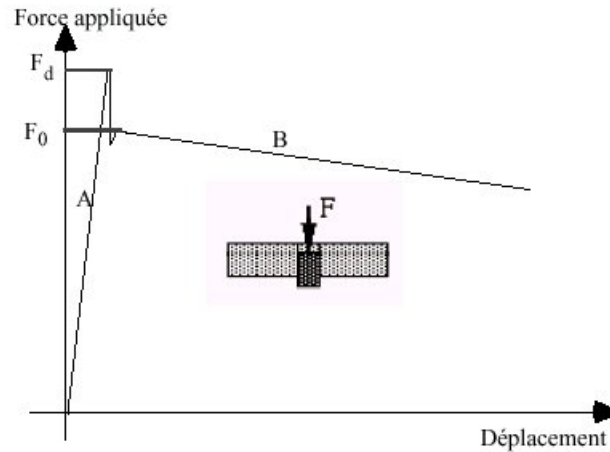


Figure I.15 : Courbe typique d'essai de push-out

L'essai de compression ou *slice compression test* est un test qui sollicite à la fois les fibres et la matrice. Il consiste à interposer entre la surface du composite et les éléments de la machine de compression, une plaque métallique généralement en aluminium [D. G. Brandon et al. 1989], [Y. Kagawa et al. 1991]. Grâce à la différence de rigidité entre les fibres et la matrice, la décohésion aux interfaces s'amorce pendant le chargement. Si les fibres sont plus rigides que la matrice, la déformation de cette dernière est plus grande pendant le déplacement imposé de la traverse. Les fibres débordent de la matrice et laissent des empreintes sur la plaque métallique supposée parfaitement plastique. La profondeur de ces empreintes correspond au déplacement maximal des fibres pendant le chargement du composite, leur déplacement résiduel est mesuré directement sur le composite.

Cette technique est utile notamment pour la caractérisation des composites de structure, du fait qu'elle ne nécessite pas d'éprouvettes de grandes dimensions pour les tests. Cependant la mesure indirecte du déplacement des fibres rend ces essais difficiles à interpréter.

L'inconvénient de tous ces tests provient du fait qu'ils ont été conçus, à l'origine, pour des systèmes polymère / métal. Ils ne prennent pas en compte les comportements visqueux et les effets de relaxation de contraintes, que les matériaux plus mous, comme par exemple les latex, peuvent avoir. L'application de ces tests aux composites fibre / latex reste donc relativement difficile. De plus le polissage du composite peut conduire à la formation de microfissures, sources d'artefacts.

I- 3.2.2 Fibre en sollicitation de tension

Il existe 3 types d'essai où la fibre est sollicitée en tension. Les 2 plus connus sont les tests de fragmentation et les tests d'extraction (pull-out test et test de la microgoutte). Le troisième type d'essai est une nouvelle approche micromécanique par DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyser) développée au laboratoire [E. Devaux et al. 2001], [C. Campagne 2001].

- *Approche micromécanique par DMTA*

Cette technique n'en est encore qu'au stade de développement au laboratoire et consiste à solliciter à une température donnée et en traction uniaxiale en mode de déformation sinusoïdale un échantillon, du type schématisé sur la figure I.16.

Des travaux [C. Campagne 2001], [E. Devaux et al. 2001] ont été effectués sur un système fibre PET / matrice élastomère sur DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyser) à température ambiante. La sollicitation de l'interface à haute fréquence permet de rigidifier artificiellement l'interface et donc de limiter la déformation de la matrice élastomère.

Au cours du test, une fissure se propage le long de l'interface jusqu'à décohésion totale du système fibre / matrice et on suit l'évolution du module de conservation E' du système en fonction du temps de sollicitation (figure I.17). Le déplacement du bras mobile par rapport à sa position initiale est également enregistré.

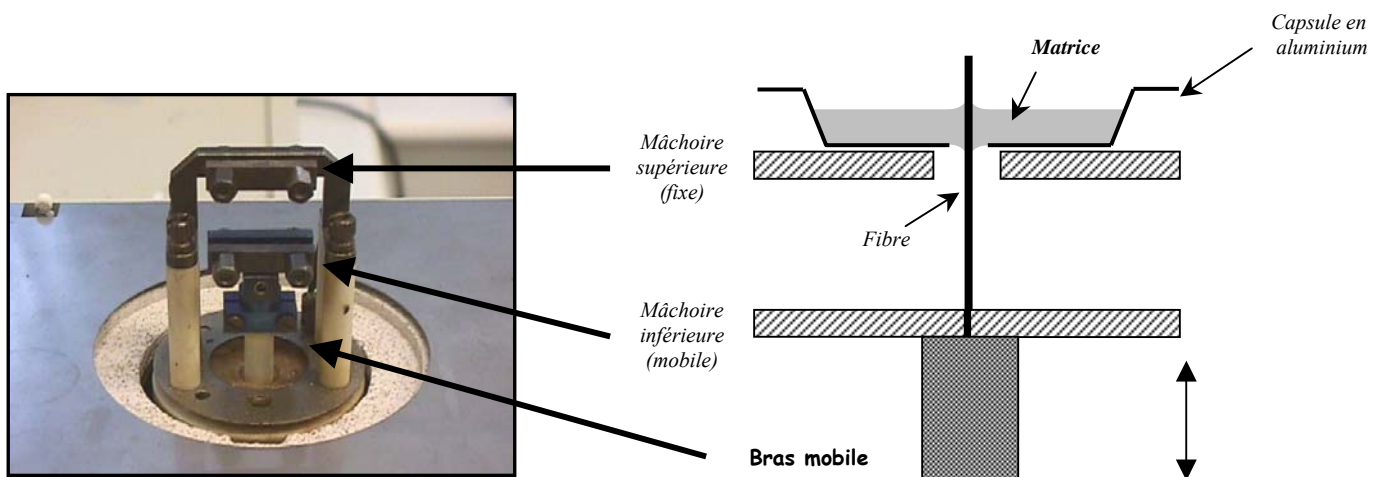


Figure I.16 : Représentation de l'échantillon au cours du test de déchaussement par DMTA.

L'évolution de $\log E'$ en fonction du temps (figure I.17) de sollicitation présente 3 zones distinctes.

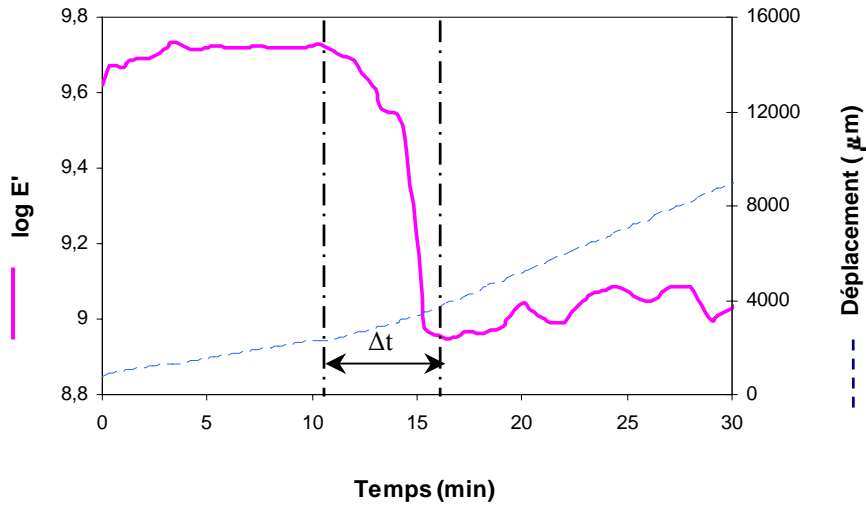


Figure I. 17 : Evolution de $\log E'$ en fonction du temps au cours d'un test de déchaussement par DMTA [C. Campagne 2001].

Au cours de la première partie du test correspondant à la zone 1, 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 et celle du latex seul. 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.

Ensuite une forte diminution du module E' est observée. Ce phénomène est dû à la décohésion de l'interface et à 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 Δt au cours duquel le module chute est défini entre le module élastique minimal et maximal. La contrainte mécanique sinusoïdale appliquée est de fréquence f , le nombre de cycles appliqué à l'échantillon, est donc $f.\Delta t$. 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 :

$$D = \frac{L_e}{f.\Delta t} \quad (I.21)$$

En fin d'expérience correspondant à la zone 3, la fibre est déchaussée et nous enregistrons le frottement fibre / matrice.

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 distance de propagation de fissure est faible par unité de temps. 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 test de fragmentation*

Le test de fragmentation, ou encore appelé test de Fraser-DiBenedetto [A. A. Fraser et al. 1975], est une technique très utilisée dans l'évaluation de transfert de charge entre une fibre et sa matrice. Une charge en traction, dans la direction de l'axe de la fibre, appliquée à un système composé d'une fibre unique, est transmise de la matrice à la fibre de telle sorte que la fibre casse en fragments de plus en plus petits jusqu'à une longueur minimale, définissant une longueur critique l_c , pour laquelle la contrainte dans le fragment est insuffisante pour qu'il se rompe de nouveau (figure I.18). Le moment où l'interface ne peut plus transférer la charge est appelé *point de saturation*.

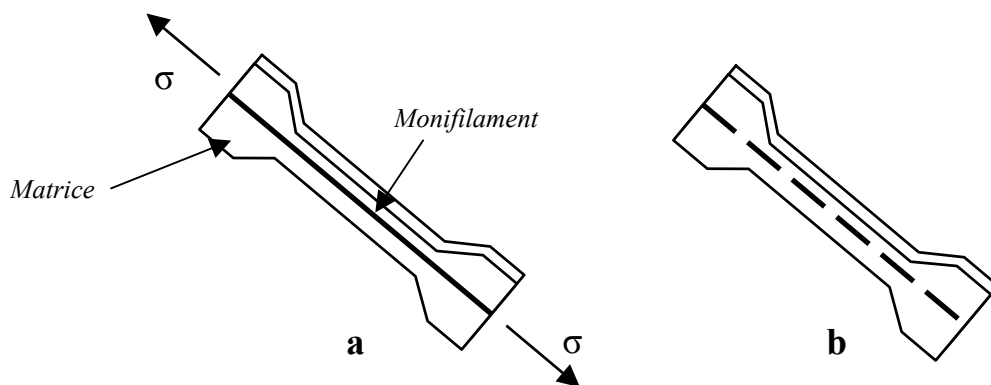


Figure I.18 : Processus de fragmentation : a) pendant l'essai, b) après l'essai

L'analyse la plus simple des résultats est celle proposée par Kelly et Tyson pour une fibre purement élastique [A. Kelly et al. 1965], où la grandeur l_c permet d'accéder directement à la contrainte moyenne de cisaillement (τ) à l'interface fibre / matrice par la relation:

$$\tau = \frac{r}{l_c} \sigma_{l_c} \quad (I.22)$$

Avec r : le rayon de la fibre,

σ_{l_c} : la contrainte de tension appliquée sur une fibre de longueur critique l_c .

Kelly et Tyson définissent également \bar{l} , la longueur moyenne des fragments par la relation :

$$l_c = \frac{4}{3} \cdot \bar{l} \quad (I.23)$$

Cette grandeur est caractéristique de la qualité de l'adhésion : ainsi des fragments courts témoignent d'une bonne adhésion, alors que des fragments longs correspondent à une adhésion faible.

Divers systèmes ont déjà été étudiés par cette technique, soit couplée à la microscopie électronique par transmission [H. D. Wagner et al. 1999], soit couplée à la microspectrométrie Raman, qui permet de cartographier in situ la répartition des contraintes le long d'une interface [Ben W. Kim et al. 2002], [A. Paipetis et al. 1999], [J. A. Nairn et al. 1996], [Y. Huang et al. 1994].

Pour les matrices transparentes, il est possible d'observer les ruptures par microscopie optique [D. Tripathi et al. 1998], [S. Deng et al. 1997].

Pour les matrices opaques, le déroulement de ce test peut être suivi par émission acoustique [J.-M. Park et al. 2003], [J.-M. Park et al. 1998], [R. B. Clough et al. 1996]. L'émission acoustique est un phénomène de génération d'ondes acoustiques à l'intérieur du matériau, due à l'apparition brutale de microdéplacements locaux ou de modifications abruptes. Au cours du test de fragmentation, chaque rupture de fibre peut donc être associée à un événement acoustique pouvant s'apparenter à une sinusoïde amortie.

Cette méthode permet également d'observer le nombre cumulé de fragments au cours du temps, ce qui donne une information sur la cinétique du processus. On a ainsi accès au domaine dans lequel s'effectue la fragmentation (matrice dans le domaine élastique ou viscoplastique) et la contrainte associée avec le niveau de fragmentation.

Cette approche conduit donc à des relations simples permettant de prédire rapidement les propriétés interfaciales en connaissant les caractéristiques de la fibre.

Cependant, ce test nécessite un certain nombre de conditions qui peuvent limiter ses possibilités [P. Feillard et al. 1994], [P. Feillard et al. 1993] :

- L'allongement à la rupture de la matrice doit être plus élevé que celui de la fibre pour lui permettre de fragmenter en totalité.
- La ténacité de la matrice doit être suffisante pour que l'amorce de rupture en son sein provoquée par la rupture de la fibre ne se propage pas.
- Le taux volumique de la matrice doit être important pour qu'elle supporte l'excès de charge dû à la rupture de la fibre.

Par ailleurs, l'importante dispersion des résultats (problème de comptage du nombre de fragments) conduit à n'attribuer à ce test qu'une valeur comparative entre différents couples fibre / matrice.

- *les tests d'extraction*

Ces essais sont appelés communément *pull-out test*. Ils ont été développés au préalable pour les composites à matrice polymère [L. J. Broutman 1969], avant d'être utilisés dans les systèmes à matrice céramique.

Le principe de cet essai consiste à soumettre une fibre, dont une partie est enchâssée dans une gaine de matrice, à une contrainte de traction uniaxiale (figure I.19), jusqu'à provoquer la décohésion à l'interface, puis l'extraction complète de la fibre.

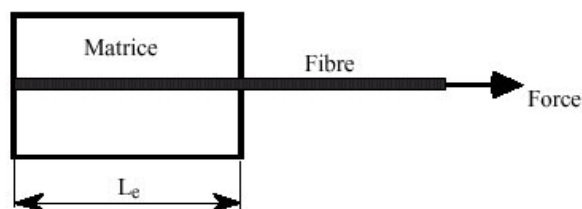


Figure I.19 : Schéma d'une éprouvette d'extraction

Une des difficultés de ce test provient du centrage de la fibre et de la mesure de la longueur enchâssée. En effet, cette longueur doit être faible (< au mm) pour ne pas provoquer la rupture de la fibre avant l'extraction de celle-ci.

Une variante de ce test est le test de la microgoutte, qui consiste à déposer une microgoutte de la matrice sur la fibre. Ensuite une des extrémités de la fibre est introduite entre les mors d'un micro étau (figure I.20), qui font obstacle à l'entraînement de la goutte par la fibre. Une force est ensuite exercée à l'extrémité de la fibre jusqu'à ce que la fibre se déchausse de la goutte.

Ce test, développé par Miller [B. Miller et al. 1991], permet de s'affranchir de plusieurs contraintes rencontrées avec le test d'origine : la fibre traversant la matrice, le centrage de la microgoutte sur la fibre est plus aisé à visualiser au microscope optique. Sur le plan pratique, on peut réaliser plusieurs échantillons sur la même fibre, ce qui représente un gain de temps non négligeable pour ce type de test, qui nécessite de nombreux points de mesure.

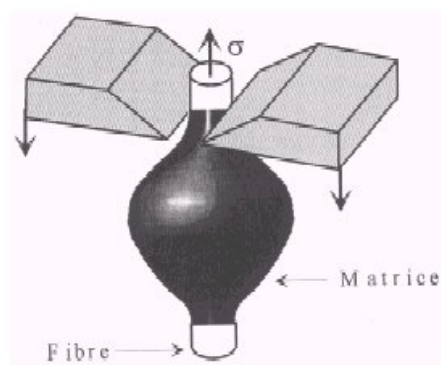


Figure I.20 : Configuration du test de la microgoutte

De la même façon que pour la méthode *push-out*, on enregistre pour les 2 types de configuration (*pull-out* et microgoutte) la courbe Force appliquée / Déplacement (figure I.21). Pour les 2 tests, on constate peu de différences. La courbe obtenue généralement peut se décomposer en 2 domaines : un premier domaine (A) qui correspond à la déformation élastique de la partie libre de la fibre qui provoque la décohésion ; la charge maximale (F_d) correspond à la décohésion complète. La décohésion est suivie par une chute de la force et ensuite l'extraction de la fibre va commencer à partir de la force (F_0), mettant en jeu un frottement entre la fibre et la matrice (partie B). Dans le cas du *pull-out* (courbe 1), la sortie de la fibre de la matrice est accompagnée par une décroissance continue de la force appliquée car l'aire des surfaces frottantes diminue. Tandis que pour le test de la microgoutte (courbe 2), une fois la rupture de l'interface survenue, la courbe est maintenue à une valeur constante qui représente la friction de la microgoutte sur la fibre.

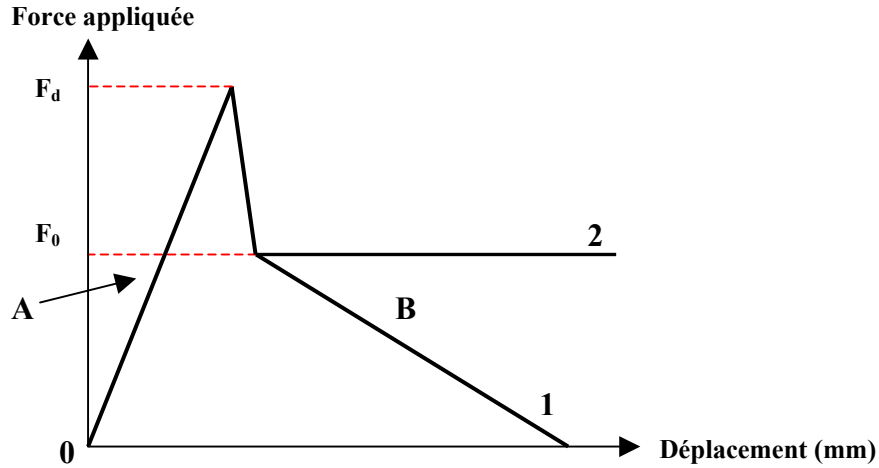


Figure I.21 : Courbe typique d'essai d'extraction pull-out (1) et microgoutte (2)

A partir de la courbe, la force de décohésion (F_d) est alors déterminée puis la longueur d'enchâssement L_e de la fibre dans la matrice est mesurée (généralement au microscope optique). La contrainte moyenne de cisaillement à l'interface (τ_{moy}) peut alors être déterminée par l'équation :

$$\tau_{moy} = \frac{F_d}{2 \pi r L_e} \quad (I.24)$$

Où r est le rayon de la fibre.

L'équation I.24 exprime τ_{moy} en fonction de la longueur d'enchâssement L_e . Or, en pratique, il est difficile de réaliser des composites monofilamentaires présentant la même longueur d'enchâssement. C'est pourquoi plusieurs modèles mathématiques ont été établis pour interpréter les résultats obtenus lors de ces tests. Ils seront développés ultérieurement dans le § I- 3.3.

Il faut rappeler que cette technique est délicate à réaliser surtout avec des fibres ayant des petits diamètres et à cause de la forme de la goutte. Les résultats présentent une dispersion importante, mais ils permettent néanmoins d'avoir accès à divers paramètres caractéristiques de l'interface comme les contraintes de décohésion et de frottement mais aussi l'évolution de la résistance de l'interface.

I- 3.3 Test de déchaussement : les modèles mathématiques

Le problème de décohésion à l'interface fibre / matrice a reçu une attention particulière et a fait l'objet de plusieurs travaux, qui ont débuté vers la fin des années 60. Dans ces travaux, 2 approches ont été utilisées : l'une basée sur le critère de contrainte de cisaillement maximale, qui prévoit la décohésion lorsque cette contrainte atteint la résistance au cisaillement de l'interface ; l'autre approche est basée sur un critère énergétique et traite la décohésion comme un cas particulier du problème de propagation de fissures. En raison de la constante évolution de ces 2 approches, les théoriciens ont parfois eu des difficultés à faire correspondre leurs modèles avec la réalité dans la mesure où le plus souvent ils ne tiennent pas compte de la viscoélasticité des polymères, seules sont prises en considération les caractéristiques mécaniques des matériaux (module, coefficient de Poisson, coefficient de friction...) et les paramètres géométriques (longueur d'enchâssement, diamètre de la fibre et du cylindre de matrice). Cependant nous verrons que même si la majorité de ces modèles ont intégré au début des hypothèses simplificatrices, cela suffit déjà amplement à rendre la résolution des modèles complexes.

Dans le cas de la première approche (en terme de contrainte), ces évolutions ont principalement débuté par les travaux de Greszczuk [**L. B. Greszczuk 1969**], Lawrence [**P. Lawrence 1972**], de Chua et Piggott [**P. S. Chua et al. 1985 a, b, c**] et plus récemment Hsueh [**C.-H. Hsueh 1990**]. Dans le cas de la seconde approche (basée sur un critère énergétique), on cite les travaux de Penn et Lee [**L. S. Penn et al. 1989**], de Yue et Cheung [**C. Y. Yue et al. 1991**], de Gent et Liu [**A. N. Gent et al. 1991 b**] et de Piggott [**M. R. Piggott 1993**].

I- 3.3.1 Les modèles basés sur un critère de contrainte

a) Cas d'une rupture ductile de l'interface :

C'est l'exploitation la plus simple pour calculer la contrainte de décohésion τ_d . Ce modèle suppose une déformation plastique de la matrice, ainsi la force appliquée est supportée par une contrainte interfaciale constante le long de l'interface fibre / matrice et la rupture intervient simultanément en tout point de l'interface [**R. J. Gray 1984**].

L'adhésion fibre / matrice est alors estimée à partir de la mesure de la force de décohésion F_d (voir courbe force / déplacement figure I.21) par l'expression de τ_d selon la relation :

$$\tau_d = \frac{F_d}{2\pi r L_e} = \tau_{moy} \quad (I.25)$$

Avec L_e la longueur d'enchâssement et r le rayon de la fibre.

Ce calcul simple présente l'avantage de ne faire intervenir que la force F_d et la surface de décohesion mais il ne fournit qu'une valeur moyenne apparente de τ_d , qui dépend de L_e .

b) Cas d'une rupture fragile de l'interface :

En 1969, Greszczuk [L. B. Greszczuk 1969] a développé un modèle basé sur *the shear-lag analysis*, développé par Cox [H. L. Cox 1952].

Dans ce modèle, la fibre est enchâssée d'une longueur L_e dans une matrice et une charge axiale F est appliquée à la fibre. La fibre et la matrice sont supposées parfaitement élastiques et la liaison fibre / matrice parfaite. Ce modèle montre que le transfert de charge conduit au développement de contraintes interfaciales de cisaillement dont l'amplitude est maximale au point d'émergence de la fibre et nulle à l'autre extrémité (figure I.22).

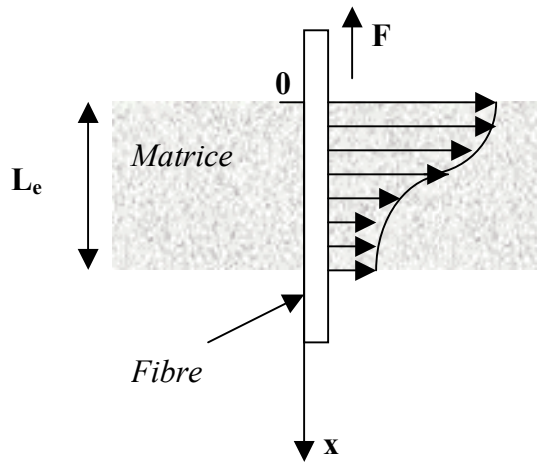


Figure I.22 : Représentation de la contrainte de cisaillement à l'interface fibre / matrice par le modèle de Greszczuk

En écrivant l'équilibre élastique d'une portion dx de la fibre (figure I.23), on aboutit à une équation différentielle du second ordre dont la solution est de la forme (équation I.26) :

$$F(x) = C_1 \sinh(\alpha x) + C_2 \cosh(\alpha x) \quad (I.26)$$

Où :

$$\alpha = \sqrt{\frac{2G_i}{b_i r E_f}} \quad (I.27)$$

Avec r : le rayon de la fibre

G_i : le module de cisaillement de l'interphase

b_i : l'épaisseur effective de l'interphase

E_f : le module de Young de la fibre

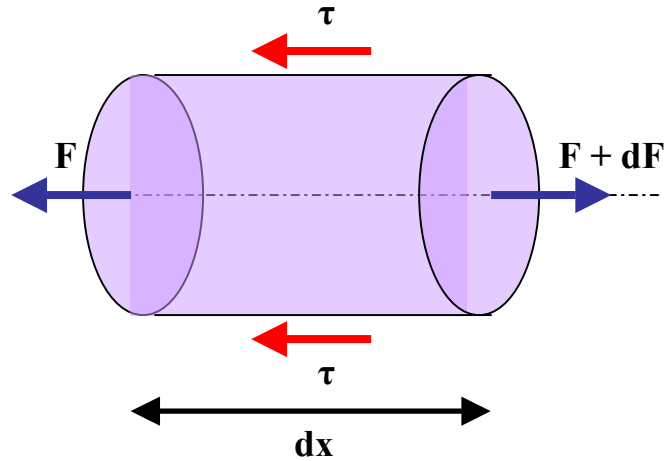


Figure I.23 : Equilibre élastique d'une portion de fibre

Les conditions aux limites nous permettent de calculer les constantes C_1 et C_2 :

- $F(0) = -F_d$
- $F(L_e) = 0$

L'équation I.26 s'écrit alors :

$$F(x) = F_d [\cotanh(\alpha L_e) \sinh(\alpha x) - \cosh(\alpha x)] \quad (I.28)$$

Or

$$\tau = \left(\frac{dF}{dx}\right) \frac{1}{2\pi r} \quad (I.29)$$

A partir de l'équation (I.28), on peut alors déterminer la contrainte de cisaillement τ :

$$\tau(x) = \frac{F_d}{2\pi r} \alpha [\cotanh(\alpha L_e) \cosh(\alpha x) - \sinh(\alpha x)] \quad (I.30)$$

La contrainte de cisaillement provoquant la décohésion, τ_{\max} s'exprime donc en $x = 0$ où la force appliquée est maximale :

$$\tau_{\max} = \frac{F_d}{2\pi r} \alpha \cotanh(\alpha L_e) \quad (I.31)$$

La décohésion se produit quand la force appliquée atteint la force de décohésion F_d , soit à une contrainte de cisaillement moyenne à l'interface :

$$\tau_{\text{moy}} = \frac{F_d}{2\pi r L_e} \quad (I.32)$$

D'où à partir de l'équation I.31, on a :

$$\tau_{\text{moy}} = \tau_{\max} \frac{\tanh(\alpha L_e)}{\alpha L_e} \quad (I.33)$$

Quand L_e tend vers 0, $\tau_{\text{moy}} = \tau_{\max}$. La représentation graphique de τ en fonction de L_e , à partir des valeurs expérimentales, permet d'estimer la valeur de τ_{\max} par extrapolation à $L_e = 0$.

Partant de ce modèle, plusieurs évolutions ont été proposées. En 1972, Lawrence [**P. Lawrence 1972**] suppose à la différence de Greszczuk que la décohésion est progressive et induit un terme supplémentaire de friction μ . Ses calculs conduisent à une expression de la contrainte de cisaillement similaire à celle de Greszczuk (équation I.30), seule la constante α change et est donnée par la relation :

$$\alpha = \alpha' = \sqrt{\frac{2\mu}{r^2 E_f \ln\left(\frac{R}{2r}\right)}} \quad (I.34)$$

Avec R , le rayon de la matrice soumis au cisaillement et μ , le coefficient de friction.

Chua et Pigott [**P. S. Chua et al. 1985 a, b, c**], se référant aux travaux de Greszczuk et Lawrence et se plaçant dans les mêmes conditions (le transfert de contrainte à l'interface a lieu sans glissement et sans plasticité), montrent que:

$$F_d = \left[\frac{2\pi r^2 \tau_d}{n} \right] \tanh\left(\frac{nL_e}{r}\right) \quad (I.35)$$

$$n = \frac{E_m}{\sqrt{E_f (1 + \nu_m) \ln\left(\frac{b_i}{r}\right)}} \quad (I.36)$$

Avec :

F_d : la force de décohésion

r : le rayon de la fibre

L_e : la longueur enchâssée

τ_d : la contrainte de cisaillement provoquant la décohésion

E_m : le module de Young de la matrice

E_f : le module de Young de la fibre

ν_m : le coefficient de Poisson de la matrice

b_i : le rayon de la matrice soumis au cisaillement

Hsueh [C.-H. Hsueh 1990] propose une analyse un peu différente et un modèle de formulation plus complexe. L'avantage de ce modèle est qu'il ne fait pas intervenir de paramètres caractéristiques de l'interface, ce qui permet un calcul plus direct. Par contre, ce modèle utilise la grandeur R correspondant au diamètre extérieur de l'élément de matrice, qui est difficile à estimer pour le test de la microgoutte. Il suppose également que la contrainte est maximale à l'endroit où la fibre plonge dans la matrice et nulle à l'autre extrémité de la fibre. La valeur de la contrainte de cisaillement (τ_d) provoquant la décohésion est alors donnée par la relation suivante (équation I.37) :

$$\tau_d = -\sigma_0 \left(\frac{\left(\frac{R^2}{r^2} - 1\right) \cdot \left(\frac{E_m}{E_f}\right) \cdot \cot \alpha n (\alpha L_e) + \frac{2}{\exp(\alpha L_e) - \exp(-\alpha L_e)}}{\frac{2}{r} \cdot \sqrt{(1 + \nu_m) \left\{1 + \left(\frac{R^2}{r^2} - 1\right) \cdot \frac{E_m}{E_f}\right\}} \cdot \left\{R^2 \ln\left(\frac{R}{r}\right) - \frac{R^2 - r^2}{2}\right\}} \right) \quad (I.37)$$

$$\alpha = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{r^2 E_f + (R^2 - r^2) E_m}{E_f (1 + \nu_m) \left\{R^2 \ln\left(\frac{R}{r}\right) - \frac{R^2 - r^2}{2}\right\}}} \quad (I.38)$$

Avec

σ_0 : la contrainte appliquée à la surface de la fibre

r : le rayon de la fibre

R : le rayon du cylindre de matrice

L_e : la longueur enchâssée

E_m : le module de Young de la matrice

E_f : le module de Young de la fibre

ν_m : le coefficient de Poisson de la matrice

I- 3.3.2 Les modèles basés sur un critère énergétique

Une autre manière d'appréhender le problème de transfert de charge de la fibre vers la matrice dans un matériau composite est l'approche énergétique. Cette approche est basée sur la mécanique de la rupture et confronte des rapports de taux de restitution d'énergie élastique. L'extraction de la fibre de la matrice est alors traitée comme une micro-rupture. Cette micro-rupture se produit sous l'effet d'une concentration de contrainte à l'extrémité émergente de la fibre, initiant une décohésion locale à partir de laquelle une fissure va se propager le long de l'interface (figure I.24). La décohésion interfaciale se produit quand la somme de l'énergie emmagasinée par chaque constituant atteint l'énergie de fracture de l'interface.

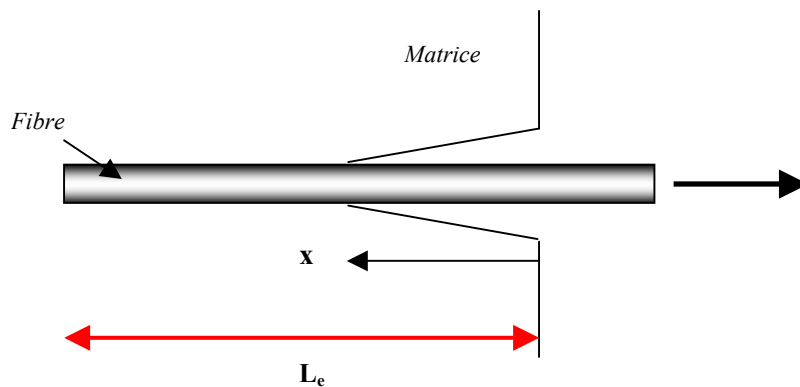


Figure I.24 : Propagation d'une micro-rupture le long d'une interface fibre / matrice

Une analyse simple de mécanique linéaire de la rupture (énergie dépensée dans la propagation de la rupture interfaciale = énergie élastique de déformation stockée dans la matrice élastomère) conduit Gent et Liu [A. N. Gent et al. 1991 b] à la relation suivante pour un système fibre d'acier / matrice caoutchoutique:

$$F_d^2 = 4\pi A r E_m G_i \quad (I.39)$$

Avec

- F_d : la force de décohésion
- A : l'aire de la section du bloc de matrice, dans lequel est réellement emmagasinée l'énergie de déformation (cylindre de rayon R ; voir figure I.25)
- r : le rayon de la fibre
- E_m le module de Young de la matrice
- G_i l'énergie de fracture de l'interface

Cette relation (équation I.39) ne traduit pas conceptuellement la dépendance de F_d en fonction de la longueur d'enchâssement L_e . Elle ne peut être appliquée que pour une longueur nulle d'enchâssement.

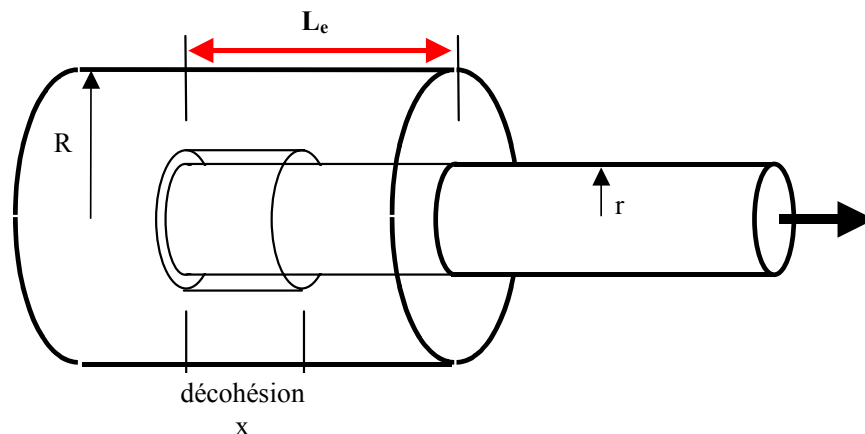


Figure I.25 : Représentation du test de déchaussement pour le calcul de G_i

Selon Gent et Liu [A. N. Gent et al. 1991 b] cependant, lors du déchaussement, le travail dépensé par friction le long de la zone de fracture interfaciale devient important et doit être pris en compte, dans la mesure où la longueur d'enchâssement est supérieure à R . L'incrément de force de déchaussement dû à la friction est alors :

$$dF = 2 \pi r \mu p dx \quad (I.40)$$

Où μ est le coefficient de friction à l'interface fibre / matrice, p est la contrainte en compression et x est la longueur où la décohésion a eu lieu (figure I.25).

Si p provient d'une contraction frustrée de Poisson d'un matériau élastique incompressible, sous la forme d'un tube fin de rayon R enrobant la fibre, alors p est donné par :

$$p = \frac{F_{df}}{3\pi R^2} \quad (I.41)$$

Avec F_{df} la force totale de déchaussement incluant la friction. Après intégration on obtient :

$$F_{df} = F_0 \exp\left(\frac{2\mu r x}{3R^2}\right) = 2(\pi A r E_m G_i)^{1/2} \exp\left(\frac{2\mu r x}{3R^2}\right) \quad (I.42)$$

Avec F_0 , la force de déchaussement extrapolée pour $x = 0$.

Dès lors, au déchaussement total, il suffit de remplacer x par la longueur L_e de déchaussement pour obtenir une relation prenant en compte conceptuellement une dépendance de la force F_d en fonction de L_e . Cette force croît exponentiellement en fonction de L_e .

Piggott [**M. R. Piggott 1993**] propose également d'utiliser un critère énergétique lorsque le critère de contrainte (équation I.35) est inopérant. Ce critère est calqué sur son homologue en contrainte, τ_d étant relié à G_i par la relation :

$$G_i = \frac{\tau_d^2 r}{E_f n^2} \quad (I.43)$$

D'où

$$F_d = 2\pi r^2 \sqrt{E_f G_i r \left(\frac{n L_e}{r}\right) \tanh\left(\frac{n L_e}{r}\right)} \quad (I.44)$$

$$n = \sqrt{\frac{E_m}{E_f (1+\nu_m) \ln\left(\frac{b_i}{r}\right)}} \quad (I.36)$$

Avec :

F_d : la force de décohésion

r : le rayon de la fibre

L_e : la longueur enchâssée

τ_d : la contrainte de cisaillement provoquant la décohésion

- E_m : le module de Young de la matrice
- E_f : le module de Young de la fibre
- ν_m : le coefficient de Poisson de la matrice
- b_i : le rayon de la matrice soumis au cisaillement

Yue et Cheung [C. Y. Yue et al. 1991] proposent une approche graphique originale du problème à partir des courbes Force / Déplacement (figure I.26) en faisant intervenir la force résiduelle après déchaussement ainsi que l'allongement de la fibre. L'énergie libérée G_i pour fracturer l'interface serait tout simplement exprimée à partir de l'aire du triangle OAB de la figure I.26, soit :

$$G_i = \frac{0,5 (F_d - F_b) d}{2\pi r L_e} \quad (I.45)$$

Avec

d : la valeur du déplacement lorsque $F = F_d$

F_d : la force de décohesion

F_b : la valeur de la force déterminée graphiquement comme indiquée sur la figure I.26

L_e : la longueur enchâssée

r : le rayon de la fibre

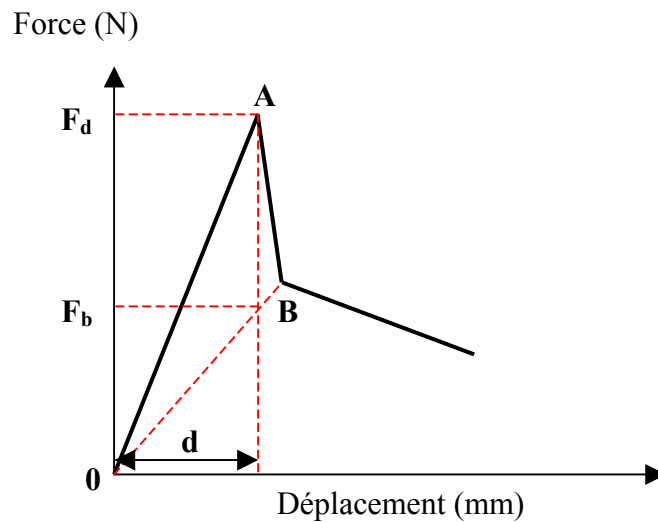


Figure I.26 : Courbe Force / Déplacement typique lors du test de pull-out

On peut également citer l'analyse de Penn et Lee [L. S. Penn et al. 1989], qui fait intervenir une fissure de longueur l préexistante à l'interface fibre / matrice.

La force de décohésion (F_d) est alors donnée par l'expression :

$$F_d = \frac{2 \pi r \sqrt{r G_i E_f}}{\sqrt{1 + \csc^2 h^2 \left(\frac{n (L_e - l)}{r} \right)}} \quad (I.46)$$

Avec

r : le rayon de la fibre

L_e : la longueur enchâssée

E_f : le module de Young de la fibre

G_i : l'énergie pour fracturer l'interface

I- 3.3.3 Conclusion

Nous venons de décrire quelques-uns des modèles qui ont été développés pour prédire le comportement de l'interface fibre / matrice lors d'un test de déchaussement.

Le plus simple d'entre eux suppose un comportement ductile de la matrice, ce qui implique que la contrainte de cisaillement est uniforme à l'interface.

Les autres modèles supposent un comportement élastique de la matrice pour pouvoir appliquer les principes de continuité des contraintes et des déplacements entre les différents éléments du système. Cette fois, les liaisons à l'interface ne peuvent pas toutes rompre en même temps. La fracture doit se propager progressivement à partir de l'endroit où la contrainte est maximale, la plupart du temps à l'extrémité émergente de la fibre.

Cependant la vitesse de propagation de cette fracture à l'interface est fonction des caractéristiques mécaniques des couples fibre / matrice et de la force de l'interface. La microfissure se propagera d'autant plus rapidement à l'interface que le module de la matrice est important, la longueur enchâssée faible et l'interface forte.

Deux interprétations sont alors possibles en fonction du critère de rupture retenu :

- L'interface rompt en tout point où la contrainte de rupture en cisaillement de l'interface est atteinte.
- L'interface rompt partout où l'énergie accumulée dans le système dépasse celle nécessaire à la rupture de l'interface par cisaillement.

Dans le cas où la rupture n'aurait pas lieu de manière catastrophique, se superpose à la propagation de la fissure, un phénomène de friction qui augmente la force à appliquer pour provoquer la rupture.

Quel que soit le modèle utilisé, les auteurs sont obligés d'utiliser des paramètres d'ajustement du modèle à l'expérience, comme par exemple l'épaisseur de la matrice soumise au cisaillement, ce qui empêche d'être prédictif.

I- 4 TRAITEMENT PAR PLASMA APPLIQUE AUX FIBRES POUR AMELIORER L'ADHESION FIBRE / MATRICE

I- 4.1 Position du problème

Afin d'optimiser l'adhésion d'une fibre polymère à une matrice, la modification des propriétés superficielles de la fibre est indispensable.

De nombreux traitements superficiels ont été proposés industriellement dans le but de fonctionnaliser l'état de surface des polymères, d'augmenter leur polarité et de favoriser l'adhésion polymère / matériaux. Il convient de les classer en deux familles :

- Les méthodes par voie chimique qui regroupent les immersions dans un bain oxydant et les halogénations.
- Les méthodes physico-chimiques qui englobent les traitements par plasma photochimique ou thermique et par décharge Couronne* (ou Corona).

* La décharge Couronne permet d'augmenter l'énergie de surface d'un polymère par action de l'énergie développée lors d'une décharge électrique haute tension à atmosphère ambiante. Le choix du gaz est limité à l'air ambiant et l'efficacité du traitement est sensible aux variations climatiques puisqu'il se fait à l'air libre.

On peut penser que les traitements par plasma devraient connaître un essor important dans les années à venir [J. Palmers 1999]. Ils pourraient en effet être amenés à supplanter les traitements aqueux, dans la mesure où ils sont avant tout très simples à mettre en œuvre et consomment peu d'énergie. De plus, ils permettent d'importantes économies d'eau (élimination des opérations de rinçage et de séchage inhérentes aux méthodes chimiques) et évitent le rejet d'effluents toxiques. Ces avantages peuvent se révéler capitaux compte tenu des normes de plus en plus strictes en matière de protection de l'environnement.

En outre, contrairement aux procédés chimiques qui affectent les matériaux en profondeur, les plasmas induisent préférentiellement des modifications superficielles et les fonctionnalités qu'ils apportent sont limitées à une couche superficielle comprise entre 50 et 500 angströms [S. Wu 1982]. Aussi l'intérêt majeur de cette technologie réside également dans la possibilité de conférer une fonctionnalité sans pour autant modifier les propriétés intrinsèques du matériau telles que l'aspect, le toucher ou les propriétés mécaniques.

Les fibres de PET sont de plus en plus utilisées pour leur résistance à l'effort et pour la possible amélioration de leurs propriétés adhésives. L'étude bibliographique qui suit repose donc sur une meilleure connaissance des plasmas et surtout sur leurs effets au niveau de la surface de films ou fibres de PET dans le but d'améliorer l'adhésion PET / matrice.

I- 4.2 Définition et présentation générale du milieu plasma

I- 4.2.1 Description générale du milieu plasma

Le terme de plasma, employé pour la première fois par Langmuir en 1929 [I. Langmuir et al. 1929], décrit la région interne d'une décharge électrique. Les plasmas constituent un « quatrième état » de la matière, après les solides, les liquides et les gaz [P. W. Rose et al. 1985].

Dans leur état normal, les gaz sont des isolants électriques. Cela est dû au fait qu'ils ne contiennent pas de particules chargées libres, mais seulement des molécules neutres. Un gaz est dit ionisé s'il contient une proportion d'électrons et d'ions positifs. S'il est complètement ionisé, c'est un plasma. Néanmoins par abus de langage, on appelle plasma tous les gaz ionisés, quel que soit leur degré d'ionisation, s'ils remplissent la condition d'être macroscopiquement neutres. Les propriétés électromagnétiques de ces plasmas diffèrent de celles des gaz neutres du fait de la présence d'électrons et de charges en mouvement.

Il est possible d'obtenir différents types de plasma en modifiant les sources d'excitation du gaz. Si ces sources d'excitation sont des flammes chimiques, des arcs ou des étincelles, on parle de plasma thermique. Néanmoins les décharges électriques* sont les plus couramment utilisées. La décharge couronne par exemple, est une décharge à tension continue obtenue à pression atmosphérique. Les décharges hautes fréquences (radiofréquences R. F., micro-ondes) permettent de générer un plasma grâce à l'excitation de molécules gazeuses par un courant alternatif sous vide partiel (0,01-10 torrs) [S. Wu 1982]. Dans ce type de décharge, les particules lourdes (ions, molécules, ...) sont essentiellement à température ambiante, tandis que les électrons ont suffisamment d'énergie cinétique (quelques eV) pour rompre les liaisons covalentes des molécules gazeuses, et provoquer d'autres ionisations successives qui entretiennent la décharge. Ainsi parle-t-on couramment de plasmas basse pression ou plasmas froids (cold plasmas), dans la mesure où les réacteurs de traitement utilisant cette technique se trouvent à température ambiante.

Un gaz ionisé contient des espèces chargées (ions, électrons) et non chargées (molécules dissociées, particules excitées très réactives, radicaux). Ces espèces chimiquement réactives peuvent participer à des réactions homogènes (dans la phase gazeuse) ou hétérogènes avec la surface d'un solide au contact du plasma. La réactivité chimique des espèces présentes dans les plasmas est très grande car les teneurs en radicaux sont élevées (10 à 50 % du flux gazeux) et la cinétique des réactions qui s'y produisent est extrêmement rapide.

Enfin, un plasma est également une source de rayonnement. Cette émission peut se situer dans n'importe quelle gamme du spectre des ondes électromagnétiques. La répartition spectrale de ce rayonnement dépend de la densité, du degré d'ionisation et de la température du gaz. Le rayonnement est dû aux désexcitations des espèces qui émettent des photons d'énergie UV, IR, visible...

I- 4.2.2 Le système de traitement par plasma

Globalement, un appareil de production de plasma est composé de 3 parties principales (figure I.27) :

- La source d'excitation (ondes électromagnétiques, décharges électriques).

* Le terme de décharge électrique s'applique à tout mécanisme de passage de courant dans un gaz.

- Un groupe de pompage permettant d'obtenir les différents niveaux de vide.
- Un module de réaction constitué par les systèmes d'introduction de gaz et de contrôle ainsi que l'enceinte de traitement.

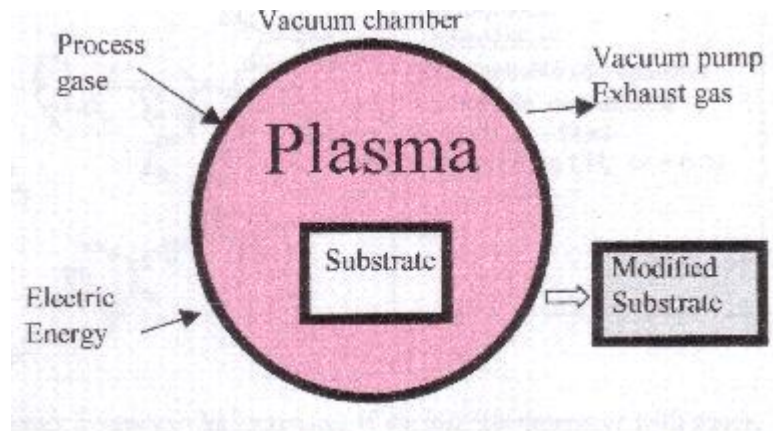


Figure I.27 : Principe du traitement plasma *

On distingue :

- Les décharges basses fréquences (de 10 à quelques 100 HZ)
- Les décharges radiofréquences (RF) (quelques MHz)
- Les décharges micro-ondes (MO) (quelques GHz)

Il existe 2 procédés d'activation de surface utilisant le plasma : le traitement par plasma en décharge et en post-décharge ou différé. Le premier consiste à traiter les pièces directement dans le plasma ou au voisinage de celui-ci. Le second traite les pièces en aval de la décharge dans un gaz excité. Les gaz plasmagènes sont des gaz oxydants, les plus usuels sont l'oxygène et l'azote ou un mélange des 2.

I- 4.3 Les différents effets d'un plasma froid sur la surface d'un polymère

Comme nous l'avons expliqué dans le § I- 4.1, le traitement par plasma est une technique propre et sèche [O. Demuth 1987] de modification de la surface des polymères qui conduit à des nouvelles propriétés superficielles sans affecter les propriétés mécaniques ou structurales de l'ensemble du matériau. Il peut, selon les conditions opératoires (fréquence, nature et puissance de la décharge, nature et pression du gaz, durée du traitement...), modifier de façon

* Dr. R. Greger. *Plasmapolymérisation. Pretreatment and finishing of polymer surfaces in the field of medical plastics*. Europlasma technical paper, Europlasma, Oudenaarde (Belgium).

différente la surface d'un polymère. En ce qui concerne les plasmas qui ne donnent pas lieu à un dépôt ou greffage de nouveaux polymères, 4 effets majeurs sont normalement observés :

- Le nettoyage ou le décapage de la surface, c'est-à-dire l'élimination des contaminants de surface.
- L'ablation ou l'érosion de matière de la surface qui peut entraîner l'élimination d'une couche de faible cohésion et augmenter l'aire de la surface.
- Le branchement ou la réticulation des molécules de l'extrême surface qui peut renforcer la cohésion de la couche superficielle.
- La modification de la structure chimique superficielle qui peut se produire lors du traitement lui-même ou après une exposition des matériaux traités à l'air ambiant durant laquelle les radicaux libres résiduels peuvent réagir avec l'oxygène ou la vapeur d'eau de l'atmosphère.

Chacun de ces effets est toujours présent à un degré plus ou moins important en fonction de la chimie du gaz et du substrat, de la configuration du réacteur et des paramètres de traitement et nous allons brièvement les illustrer.

- *Le nettoyage et l'érosion de la surface : scission et ablation de chaînes de faible masse molaire :*

Lors d'un traitement par plasma, il y a création de radicaux libres sur les chaînes polymères, qui conduisent généralement à des scissions de chaînes macromoléculaires au niveau des liaisons les moins énergétiques (comme C-H par exemple) et à l'ablation de chaînes de faible masse molaire. Ce qui conduit à un décapage de la surface par découpage du polymère et par vaporisation des fragments et / ou dans certains cas à l'élimination de contaminants de surface.

L'érosion se distingue du décapage seulement par la quantité de matériau éliminé : elle est plus importante pour le nettoyage de surfaces sévèrement contaminées ou l'élimination d'une couche de faible cohésion et peut modifier la topographie d'une surface [M. O. H. Cioffi et al. 2002], [B. Gupta et al. 2000].

Poletti et al. [**G. Poletti et al. 2003**] ont mis en évidence lors d'une récente étude par microscopie à force atomique (AFM) que la rugosité de surface d'un PET traité par un plasma R. F. air était fonction de la durée de traitement et de la pression du gaz. Pour des temps d'exposition inférieurs à 3 min, ils constatent que la rugosité des surfaces traitées augmente avec la durée du traitement alors que pour des temps plus longs (10 min) elle revient à son état initial. En ce qui concerne la pression du gaz plasmagène (0,1 - 0,2 - 0,3 mbar), ils remarquent que la rugosité varie dans le même sens que celle-ci.

- *Réticulation de surface :*

Des réticulations de surface ont lieu en même temps que les scissions de chaînes et le mécanisme mis en jeu est d'origine radicalaire [**R. H. Hansen et al. 1966**]. Si les chaînes macromoléculaires sont suffisamment mobiles ou si les radicaux formés lors du traitement peuvent migrer le long de la chaîne, cela peut donner lieu à des recombinaisons des insaturations, des branchements ou des réticulations [**J. Hyun et al. 2000**].

Ce phénomène de réticulation à la surface du polymère, contrairement aux scissions de chaînes macromoléculaires, correspond à un nombre élevé de molécules de haute masse molaire [**F. B. Vurzel 1990**] et peut permettre dans certains cas le renforcement des couches superficielles en jouant le rôle d'une barrière contre la diffusion de fragments de faible masse molaire.

- *Fonctionnalisation de la surface :*

Conjointement à la réticulation, on peut également observer une fonctionnalisation de la surface traitée par plasma. Néanmoins si certains auteurs ont pu la mettre en évidence [**B. Gupta et al. 2000**], [**G. Placinta et al. 1997**], c'est parce qu'il est admis que les radicaux formés lors du traitement ont une durée de vie assez longue pour pouvoir réagir avec les composants de l'atmosphère lors de leur remise à l'air. La surface du polymère comporte alors des groupements oxygénés ou azotés [**A. R. Blythe et al. 1978**], [**H. Yasuda 1976**] bien que le processus dominant soit la réticulation [**H. Schonhorn et al. 1967**].

Un plasma argon, oxygène ou air provoque généralement la formation de groupements oxygénés à la surface d'un polymère (carbonyles, carboxyles, hydroxyles) [**B. Gupta et al. 2000**], [**S. Sapietha et al. 1993**], [**J. Fridrich et al. 1991**] alors qu'un plasma azote ou

ammoniac introduira des groupements oxygénés et des groupements nitrés (amides, imides et nitriles) suivant la nature du substrat [C. Jama et al. 1996], [E. M. Liston et al. 1993], [B. Muttel et al. 1993].

Førch et al. [R. Førch et al. 1990] ont proposé, à la suite de leurs travaux en post-décharge sur des polyoléfines, l'existence de groupes CNHR, -C=N, -C≡N, CONR et ont conclu à l'addition sélective d'azote suivant la structure du polymère. Ils ont remarqué que les durées courtes de traitement conduisaient à la formation de liaisons simples C-O et C-N et que pour des temps plus longs, la création de doubles liaisons C=O, C=N prédominait.

De manière générale la spectroscopie infrarouge par ATR n'est pas assez sensible pour mettre en évidence les modifications superficielles engendrées par des plasmas froids dans la mesure où ceux-ci n'affectent que quelques centaines, voire quelques dizaines d'angströms. C'est pourquoi cette technique est rarement mentionnée dans la littérature. Néanmoins Gupta et al. [B. Gupta et al. 2000] ont pu montrer par cette technique la présence de fonctions hydroxyles à la surface d'un film de PET traité par un plasma R. F. argon puis exposé à l'oxygène atmosphérique.

La technique la plus couramment utilisée pour caractériser les nouvelles fonctionnalités susceptibles d'être formées lors d'un traitement par plasma est la spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

Gerenser [L. J. Gerenser 1993], dans son étude XPS concernant l'effet des plasmas R.F., argon, oxygène et azote sur le polystyrène et le PET, a constaté que, parmi les liaisons C-O, C=O et O-C=O, les premières citées étaient majoritaires. Il évoque également la formation de groupements carbonates sur la surface du PET traité par un plasma oxygène, qui disparaissent par vieillissement à l'air ambiant durant une heure par désorption de mono et dioxyde d'azote et par le réarrangement de la surface dû à une possible migration de fragments de faible masse molaire vers le cœur du matériau, entraînant ainsi une diminution globale du taux d'oxydation de la surface.

Nous pouvons également citer les travaux de Pawson et al. [D. J. Pawson et al. 1992] et de Jama et al. [C. Jama et al. 1992] concernant l'étude XPS des propriétés structurales de la surface du poly (éther- éther- cétone) (PEEK). La première étude [D. J. Pawson et al. 1992] met en évidence la création de fonctions acide, ester ou carbonate, ainsi que des groupes phénoliques à la surface d'un film de PEEK exposé 3 minutes à une décharge R. F.

d'oxygène. En outre, les auteurs suggèrent la destruction ou l'ouverture des noyaux benzéniques dans la mesure où le pic satellite (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) propre aux structures aromatiques est de plus faible intensité que celui observé sur le matériau non traité.

La deuxième étude [C. Jama et al. 1992] concerne le vieillissement sur une heure de la surface d'un film de PEEK ayant subi des post-décharges d'azote et d'oxygène - azote. Les auteurs démontrent l'existence d'une très forte oxydation de la surface traitée à l'oxygène / azote et la présence du même type de liaisons carbone - oxygène observé par Pawson et al. [D. J. Pawson et al. 1992]. Ils évoquent aussi l'ouverture des cycles aromatiques étant donnée la disparition complète du pic satellite caractéristique de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

La destruction partielle de la structure aromatique du PEEK a également été mise en évidence par spectrométrie de masse T.o.F. - PDMS (Time of Flight - Particule induced Desorption Mass Spectrometry) lors de travaux concernant l'étude des mécanismes d'oxydation de surface consécutifs à un traitement par plasma micro-onde d'oxygène / azote du PEEK [P. Rumeau 1995]. Parallèlement, l'auteur constate la formation de groupes hydroxyles et acides et la création de fragments de faible masse molaire.

I- 4.4 Influence d'un traitement par plasma froid sur la mouillabilité et les propriétés adhésives du PET

Par ces différents effets (scission et ablation de chaînes, réticulation de surface, incorporation de groupements polaires), les plasmas froids offrent la possibilité d'accentuer les capacités de mouillage et d'augmenter la fonctionnalité de la surface traitée, permettant ainsi une optimisation des relations entre le matériau traité et le milieu dans lequel il doit être intégré. L'activation de la surface, qui augmente la mouillabilité vis-à-vis de l'eau et les propriétés adhésives, est issue de traitements avec des gaz comme O₂, N₂, Ar, CO₂...chaque gaz permettant une modification différente des propriétés de surface du matériau traité.

I- 4.4.1 Influence sur la mouillabilité des films ou fibres PET

D'une manière générale, l'efficacité d'un traitement par plasma peut être suivie par de simples mesures d'angles de contact de liquides sur les surfaces traitées. L'effet du plasma sur la mouillabilité dépend de nombreux facteurs comme la nature et la pression du gaz, la durée du traitement, la puissance et la fréquence de la décharge, la température et la nature de l'échantillon, etc.....

De nombreux exemples d'amélioration de la mouillabilité du PET traités par un plasma ont été largement décrits dans la littérature.

Gupta et al. [**B. Gupta et al. 2000**] ont constaté une réduction de l'angle de contact entre l'eau et un film PET traité plasma argon de 72,9 ° à 33,8 ° après 40 secondes de traitement (les mesures ayant été effectuées 20 minutes après le traitement). Les auteurs associent cet accroissement de l'hydrophilie à une concentration plus forte en groupements polaires superficiels contenant de l'oxygène (C=O, -OH, -OOH) et dont le nombre augmente avec le temps d'exposition au plasma.

Carlotti et al. [**S. Carlotti et al. 1998**] ont également étudié l'effet d'un plasma sur les propriétés surfaciques d'une fibre PET. Pour ce faire, ils ont testé plusieurs gaz (argon, oxygène, oxygène/argon) et ont mis en évidence une amélioration de la mouillabilité ainsi qu'une augmentation de l'énergie de surface de la fibre traitée par rapport à la fibre non traitée. En outre, ils ont remarqué une diminution de la mouillabilité et de la composante polaire de l'énergie de surface de la fibre avec le temps de stockage après le traitement.

Nous pouvons également citer les travaux de Placinta et al. [**G. Placinta et al. 1997**], qui concernent l'étude des propriétés de surface et de la stabilité de films PET traités par un plasma composé d'un mélange d'hélium et d'oxygène. Ils mettent en évidence, par des mesures d'angles de contact avec l'eau et par XPS, la compétition entre 2 effets inhérents au traitement, à savoir la réticulation et la fonctionnalisation.

Des études ont montré également que l'amélioration de la mouillabilité d'une surface PET induite par un traitement plasma à base d'oxygène, d'argon ou d'un mélange des 2 n'était pas permanente et qu'elle diminuait avec le temps jusqu'à une certaine stabilité au bout de quelques jours [**F. Manenq et al. 1999**], [**S. Carlotti et al. 1998**], [**Y.-L. Hsieh et al. 1991**]. En effet un plasma provoque un greffage fonctionnel ainsi que des scissions de chaînes. Juste après traitement, la mouillabilité de la surface vis-à-vis de l'eau est donc élevée ; après vieillissement, cette mouillabilité diminue à cause de la mobilité permanente des groupes polaires et non polaires, présents à la surface des polymères [**B. Gupta et al. 2000**], [**J. Hyun et al. 2000**], [**Y.-L. Hsieh et al. 1989**], [**S. Wu 1982**].

Une étude [**B. Gupta et al. 2000**] a révélé d'ailleurs que le stockage à - 20 °C d'un film PET traité par un plasma argon limitait la mobilité moléculaire à la surface du polymère et

permettait ainsi une meilleure stabilité dans le temps en terme de mouillage comparativement à un film PET traité et stocké à 22 °C.

Ces observations impliquent donc l'existence d'une certaine instabilité des surfaces traitées par un plasma. Le retour à la stabilité peut alors se manifester, soit par un réarrangement moléculaire à la surface du matériau, soit mettre en jeu des réactions secondaires. Dans ce cas, cette réactivité peut être utilisée pour greffer des substances juste après la décharge.

Dans cet esprit, Hsieh et al. [**Y.-L. Hsieh et al. 1991**] ont greffé à la surface de films PET traités plasma argon de l'acide acrylique en phase liquide et en phase vapeur*. Sans greffage des surfaces traitées, ils montrent que les angles de contact avec l'eau augmentent au cours du temps de 4,3 à 7,6 ° et que les surfaces traitées se stabilisent au bout de 1 à 7 jours suivant la durée du traitement. Par greffage d'acide acrylique en phase liquide, ils observent une augmentation des angles de contact de 0 à 1,9 ° et par greffage en phase vapeur aucune baisse de la mouillabilité n'est constatée. Ces résultats sur des surfaces greffées suggèrent donc que la réactivité résiduelle est dissipée grâce à l'action de l'acide acrylique.

Cette technique de fixation de groupes polaires par réaction chimique est généralement utilisée dans le but de stabiliser une surface de polymère à un certain degré de mouillabilité.

I- 4.4.2 Influence sur l'adhésion entre films ou fibres PET et un adhésif

En fonction du gaz plasmagène, l'adhérence PET / substrat peut être améliorée par rapport à un PET non traité. Plusieurs phénomènes, faisant appel aux différents aspects théoriques de l'adhésion (§ I- 3.1), expliquent ce résultat :

- l'augmentation de l'énergie libre de surface, induite par l'oxydation de la surface traitée,
- l'amélioration de la mouillabilité, résultant de la création de groupements chimiques superficiels favorisant l'établissement d'interactions fortes à l'interface,
- l'élimination d'une contamination superficielle ou de couches de faible cohésion par des mécanismes d'érosion ou d'ablation,
- l'amélioration de l'interdiffusion ou de l'autohésion entre les deux adhésifs,
- l'augmentation de la rugosité des surfaces traitées, favorisant ainsi l'ancrage mécanique de l'adhésif sur celles-ci.

* Le greffage en phase liquide consiste à tremper le polymère traité dans un bain d'acide acrylique, en phase vapeur de l'acide sous forme gazeuse est introduit immédiatement après la fin de la décharge électrique.

Sapieha et al. [**S. Sapieha et al. 1993**] ont étudié l'effet sur l'adhésion polyéthylène (PE) / PET d'un plasma air basse pression et d'une décharge corona. Ils ont montré par des tests de pelage que l'adhésion PE / PET était maximale pour des concentrations atomiques en oxygène comprises entre 10 et 15 %, quel que soit le traitement choisi. En outre, la force de pelage la plus élevée était obtenue lorsque la concentration en groupes C - O (hydroxyle, éther, époxy) était maximale et lorsque les couches interfaciales de faible cohésion étaient minimales (c'est-à-dire une concentration en groupes O = C - O minimale).

De nombreux travaux ont étudié l'influence d'un plasma sur l'adhésion PET / alumine [**R. Cueff et al. 1997**], [**F. Bodino et al. 1994**], [**R. Cueff et al. 1993**].

Cueff et al. [**R. Cueff et al. 1997**], [**R. Cueff et al. 1993**] ont employé différents plasmas froids (air, Ar, CO₂, O₂ et un mélange O₂/Ar) pour traiter la surface d'un PET afin d'améliorer son adhésion avec l'alumine. Les auteurs ont mis en évidence par une étude de mouillage une augmentation de l'énergie libre de surface du PET traité par rapport au PET non traité. En outre, il ont montré que l'adhérence PET / alumine augmentait d'un facteur 1,7 lorsque le PET était traité par un plasma légèrement oxydant comme le dioxyde de carbone (CO₂). Des analyses XPS ont complété cette étude et ont mis en évidence la formation de liaison Al-O-C. Bodino et al. [**F. Bodino et al. 1994**] ont suggéré que la présence de fonctions carbonyles à la surface d'un PET traité par plasma favorise l'augmentation de l'énergie de surface et donc la formation de liaisons Al-C-O ou Al-C.

On peut également citer les travaux de Carlotti et al. [**S. Carlotti et al. 1998**] et de Manenq et al. [**F. Manenq et al. 1999**] concernant l'amélioration de l'adhésion fibres PET / latex par traitement plasma des fibres PET. La première étude [**S. Carlotti et al. 1998**] a démontré que le traitement par plasma argon, oxygène ou oxygène / argon était une technique efficace pour modifier la surface et plus précisément greffer des fonctions polaires susceptibles de réagir avec une matrice élastomère et améliorer l'adhésion. Ces résultats ont ensuite été complétés par la deuxième étude [**F. Manenq et al. 1999**], qui a testé de nouveaux plasmas : peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), eau (H₂O), sulfure d'hydrogène (H₂S), mélanges argon/H₂O et argon/H₂O₂ avec des temps d'exposition variant de 5 à 90 minutes. Les résultats ont montré que les forces de déchaussement ne dépendent pas uniquement de la nature du gaz plasmagène mais aussi de la nature des fibres elles-mêmes, les meilleurs résultats étant obtenus sur les fibres dont le titre moyen est le plus faible.

Plus récemment, Creatore et al. [M. Creatore et al. 2000] ont montré qu'un plasma ammoniac (NH_3) améliorait sensiblement l'adhésion PET/Aluminium pour des temps de traitement très courts (0,1 seconde, 100 W) alors que des temps plus longs avaient un effet néfaste sur l'adhésion.

I- 4.5 Conclusion

Les phénomènes qui se déroulent à la surface d'un polymère traité par un plasma sont très nombreux et très complexes et sont un compromis entre les différents effets (création de radicaux libres, oxydation de surface, réticulation, décapage, fonctionnalisation). La plupart des modifications observées dépendent essentiellement du gaz utilisé. Les nombreux gaz testés ont révélé leurs particularités au niveau de la modification des surfaces traitées. Les travaux cités les ont mises en évidence par des mesures d'angles de contact (mouillabilité), d'adhérence (test de pelage ou pull-out) et par la détermination des modifications chimiques de surface (XPS). Ils ont également montré que la mouillabilité acquise n'est pas permanente mais diminue avec le temps jusqu'à une certaine stabilité au bout de quelques jours.

Les différents travaux cités tendent à montrer que la nature du substrat, la chimie de la surface, les interactions plasma - matériau ainsi que la nature des gaz de traitement sont des paramètres pouvant jouer un rôle majeur dans la possible amélioration des propriétés adhésives d'un matériau. Néanmoins, les effets d'un plasma ne sont pas maîtrisés et la caractérisation des modifications induites à la surface du matériau traité par un plasma est très délicate dans la mesure où elles peuvent se situer à l'échelle du nanomètre.

CONCLUSION

Nous avons montré que les fibres PET présentaient différentes caractéristiques selon leur origine ou le type d'ensimage appliqué à leur surface et que la formulation d'un liant acrylique était très complexe (chaque liant faisant appel à une chimie particulière). Pour la suite de notre étude, une caractérisation approfondie de la fibre PET étudiée est donc nécessaire et une étude physico-chimique approfondie de chaque latex acrylique s'impose afin de faciliter les conditions de mise en œuvre et mieux appréhender les caractéristiques finales du liant.

D'un point de vue théorique, nous avons également vu qu'il n'existait pas de modèle universel d'adhésion, mais une succession de théories rendant compte des différents phénomènes. L'adhésion ne doit pas être considérée comme la superposition de phénomènes indépendants mais plutôt comme la résultante de processus en plusieurs étapes dont la première serait l'établissement du contact intime entre les matériaux (bon mouillage du substrat par l'adhésif); les mécanismes d'interdiffusion et d'ancrage mécanique intervenant pour accroître la résistance de l'interface ou de l'interphase.

Bien que délicat à réaliser, nous avons choisi dans la suite de notre étude pour prédire le comportement mécanique de l'interface fibre / matrice le test de déchaussement. Même si les résultats issus de ce test présentent une dispersion importante, ils permettent néanmoins d'avoir accès directement à une force de décohésion associée à une longueur enchâssée.

Enfin, les différents travaux menés sur des fibres PET et cités dans le § I- 4 ont démontré que le traitement par plasma pouvait être une technique efficace pour modifier la surface du polymère par création de fonctions polaires et / ou de sites réactifs favorisant ainsi les interactions entre la fibre et la matrice et susceptibles d'améliorer l'adhérence entre ces 2 matériaux. Nous avons donc envisagé d'effectuer divers traitements par plasma sur des fibres PET ensimées et désensimées afin d'étudier l'effet de tels traitements sur l'adhésion fibre / matrice.

II- Synthèse et caractérisation des liants /
Optimisation du process de réticulation des
latex

	Introduction
II- 1	Synthèse de latex modèles
	II- 1.1 Choix des réactifs
	II- 1.2 Techniques expérimentales
II- 2	Caractérisation des dispersions colloïdales et des films de latex
	II- 2.1 Présentation des latex commerciaux
	II- 2.2 Caractérisation des dispersions colloïdales
	II- 2.3 Préparation et caractérisation des films de latex
II- 3	Optimisation du process de réticulation des latex
	II- 3.1 Considérations générales
	II- 3.2 Présentation des matériaux et des techniques de caractérisation
	II- 3.3 Résultats et discussion
	Conclusion

INTRODUCTION

Au premier stade, la fabrication des non-tissés comporte la formation d'un voile ou d'un matelas de fibres. Cependant le voile ainsi formé n'est pas doté d'une résistance suffisante : il doit subir une consolidation liant les fibres entre elles.

La consolidation par voie chimique consiste à appliquer un agent liant à l'état liquide, le plus souvent un latex. Cette étape est ensuite suivie d'un traitement thermique, qui permet de consolider le non-tissé.

Les latex acryliques tiennent une place importante parmi les latex industriels. La nature des monomères de base, ainsi que leurs proportions respectives dans le polymère sont à l'origine des propriétés fondamentales du latex : filmabilité, adhésion, résistance chimique et mécanique du film. Ces latex sont en général constitués de 3 ou 4 monomères. On adjoint en effet très souvent aux monomères de base un ou plusieurs monomères dits « fonctionnels », en quantité relativement faible et dont le rôle est essentiellement de fonctionnaliser le copolymère de base dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques du film de latex. Chaque latex fait donc appel à une chimie particulière.

De fait, une étude physico-chimique approfondie de chaque latex acrylique s'impose afin de faciliter les conditions de mise en œuvre et mieux appréhender les caractéristiques finales du liant. Nous travaillerons sur des latex commerciaux, mais nous avons décidé de développer nos propres formulations pour une meilleure interprétation des phénomènes et maîtrise des caractéristiques du liant. En effet, la composition chimique des latex commerciaux, très complexe, n'est jamais précisément indiquée pour des raisons de confidentialité.

Les différents latex synthétisés au laboratoire ainsi que les latex commerciaux seront ensuite caractérisés de manière approfondie afin de pouvoir comparer les latex commerciaux avec les latex synthétisés.

Lors du traitement thermique du NT consolidé chimiquement, 2 phénomènes se produisent : l'évaporation de l'eau et la réticulation du latex. Une meilleure compréhension du procédé de réticulation des latex nous est donc apparue nécessaire afin de pouvoir ensuite optimiser les conditions de mise en œuvre des liants.

L'existence de nœuds de réticulation modifie les propriétés viscoélastiques du polymère. Ce phénomène peut donc être suivi par une approche rhéologique. Nous étudierons les latex commerciaux mais également nos propres formulations en examinant l'influence de la nature de l'agent réticulant ainsi que sa concentration sur les propriétés viscoélastiques des différents systèmes. Les propriétés rhéologiques des différents films de latex seront comparées à différentes températures afin d'étudier le comportement des latex au cours de la réticulation [M. Lewandowski et al. 2002]. Parallèlement, nous avons développé une méthode basée sur la thermogravimétrie (ATG) afin de quantifier la réticulation et d'évaluer la plage de températures sur laquelle elle se produit.

Des tests en traction complèteront cette étude et devraient nous permettre d'établir des corrélations entre les propriétés mécaniques des films et leur structure suivant leur composition.

II-1 SYNTHÈSE DE LATEX MODELES

II- 1.1 Choix des réactifs

Tous les produits sont utilisés tels quels sans purification préalable.

II- 1.1.1 Les monomères

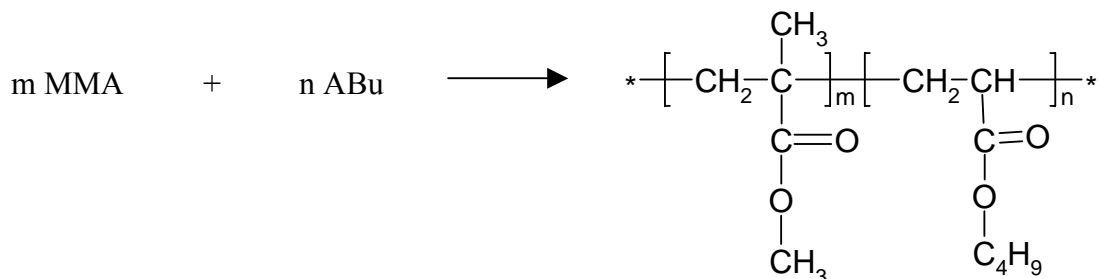
Les monomères utilisés sont le méthacrylate de méthyle (MMA) et l'acrylate de butyle (ABu). Ces monomères sont fréquemment utilisés, tant au niveau de l'industrie qu'au niveau de la recherche fondamentale. Ils permettent en modifiant les proportions relatives de chacun d'entre eux de couvrir une très large gamme de températures de transition vitreuse (voir § I-2.2.5).

Ce sont des produits commerciaux Aldrich, de pureté 99% minimum et stabilisés avec 10 à 100 ppm d'éther monoéthylique de l'hydroquinone. Les caractéristiques chimiques des deux monomères sont rassemblées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques chimiques du méthacrylate de méthyle (MMA) et de l'acrylate de butyle (ABu)

	MMA	ABu
Masse molaire (g/mol)	100	128
Densité à 25°C	0,936	0,894
Point d'ébullition à 760 mmHg (° C)	99	145
Solubilité dans l'eau à 25°C (mmol/l)	150	11

La réaction de copolymérisation est la suivante :



Dans la suite de notre étude, nous allons travailler avec des latex commerciaux dont la température de transition vitreuse (T_g) est proche de $-20\text{ }^\circ\text{C}$. c'est pourquoi la T_g de nos latex modèles a été fixée à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ afin de se rapprocher au mieux des formulations commerciales.

La T_g d'un copolymère est une fonction des T_g des homopolymères seuls. En supposant que la composition dans la répartition des monomères est homogène, la loi de Fox [T.G. Fox 1956] s'applique :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (\text{II.1})$$

Où T_g est la température de transition vitreuse du copolymère exprimée en Kelvin ; T_{g1} et T_{g2} les températures de transition vitreuse des homopolymères 1 et 2 exprimées en Kelvin (tableau II.2) ; W_1 et W_2 sont les fractions en poids de chaque monomère.

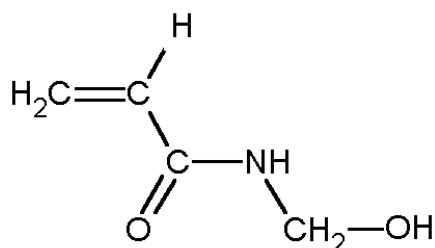
Tableau II.2 : Température de transition vitreuse (T_g) du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et du polyacrylate de butyle (PABu)

	PMMA	PABu
T_g ($^\circ\text{C}$)	105	-55

Après calcul on introduira donc **33% de MMA** et **67% d'ABu**. Ces pourcentages seront gardés constants lors de toutes nos synthèses de latex « modèles ». On vérifiera dans la suite du travail que la T_g du copolymère ainsi synthétisé est proche de la T_g calculée.

Comme nous l'avons expliqué dans le § I- 2.2.6, le processus de réticulation des latex acryliques est généralement assuré par l'adjonction d'un monomère fonctionnel aux monomères de base.

Nous avons choisi le monomère fonctionnel de façon à nous rapprocher des conditions utilisées industriellement. Il s'agit du (N-hydroxyméthyl) acrylamide ou N-methylol acrylamide (NMA) de formule :



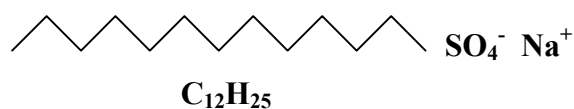
C'est un produit commercial Aldrich qui se présente sous la forme de solution aqueuse à 48 % en poids de monomère et est stabilisé avec 30 ppm d'éther monoéthylique de l'hydroquinone. Le NMA est fortement hydrosoluble et possède deux fonctions chimiques intéressantes pouvant réagir indépendamment l'une de l'autre : une double liaison vinylique polymérisable et un groupe méthylol condensable, qui confère au NMA son caractère de monomère fonctionnel réticulant. Ses propriétés seront développées dans le § II- 3.1.

Ce monomère fonctionnel est introduit à raison de **3,5%** (% en poids par rapport à la totalité des monomères de base). Cette faible valeur évite la prise en masse du latex au cours de la synthèse.

II- 1.1.2 Le surfactant et l'amorceur

Nous avons choisi un surfactant anionique, le dodécylsulfate de sodium (SDS), dont le HLB est de 40. Ce surfactant compte parmi les plus couramment utilisés dans le domaine industriel. C'est un produit commercial provenant de chez Aldrich, de pureté minimum 99 % et se présente sous forme de poudre.

Le SDS est composé d'une chaîne hydrocarbonée hydrophobe et d'une tête polaire hydrophile associée à un contre-ion :

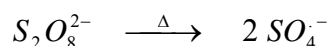


Le SDS possède une CMC élevée de l'ordre de 2 g / l à 20 °C et de 3 g / l à 70 °C [P. Christou 1987]. Comme tous les surfactants ioniques, il est sensible à l'acidité et à la force ionique du milieu. C'est pourquoi nous ajoutons du bicarbonate de sodium (NaHCO₃) à raison de **0,45 %** par rapport au poids de monomères afin de garder une force ionique et un pH constants durant toute la synthèse.

Le SDS est introduit au cours de la polymérisation à raison de **3 %** par rapport à la masse totale des monomères.

L'amorceur utilisé est le persulfate de sodium (Na₂S₂O₈). La quantité utilisée est de **0,2 %** par rapport au poids de monomères.

Cet amorceur est totalement soluble dans l'eau et sa décomposition est exothermique selon la réaction :



II- 1.2 Techniques expérimentales

II- 1.2.1 Appareillage

Les synthèses sont effectuées dans un réacteur en verre « Sovirel » d'une capacité de 500 ml, situé dans un bain thermostaté.

Le réacteur est équipé d'un réfrigérant, d'une arrivée de fluide et d'une ouverture permettant l'introduction des réactifs au cours de la synthèse.

L'agitateur est formé d'une ancre en téflon fixée à l'extrémité d'un axe de verre, la vitesse de rotation de l'agitateur est de 250 tours/min, maintenue constante pendant la synthèse.

Afin d'éviter l'effet inhibiteur de l'oxygène [T. F. McKenna et al. 1995], on maintient dans le réacteur une circulation modérée d'azote durant les synthèses. La sortie d'azote se fait par le réfrigérant pour éviter les pertes de monomères par entraînement gazeux.

II- 1.2.2 Les procédés de synthèse

Nous avons décidé d'utiliser 2 procédés de synthèse : le procédé batch et le procédé semi-continu. Cette étude devrait nous permettre de déterminer l'influence du procédé de synthèse d'une part sur les propriétés colloïdales des dispersions, et d'autre part sur les propriétés physico-chimiques des films de latex issus de ces dispersions.

a) Le procédé batch

Le procédé batch est un procédé en une seule étape et discontinu, où les divers réactifs sont ajoutés directement dans le réacteur. Si le procédé « semi-continu » permet d'obtenir des latex à haut taux de solide (40 à 60 %), l'utilisation du procédé batch limite ce taux à environ 35 % du fait de l'exothermie élevée de la réaction de polymérisation.

La température de départ de réaction est de 70 °C, mais n'a pu être maintenue constante durant les 5 heures de polymérisation dans la mesure où ne nous maîtrisons pas le phénomène exothermique.

Avant l'ajout de l'amorceur, l'ensemble du système est dégazé pendant 30 minutes. La couverture d'azote est maintenue durant toute la synthèse. Le latex ainsi obtenu sera nommé par la suite latex **batch 3,5 % NMA**.

Le tableau II.3 récapitule les différentes proportions des différents réactifs utilisés lors de cette synthèse.

Tableau II.3 : Proportions des différents réactifs pour la synthèse en batch du latex

Réactifs	Quantité en g	% en masse*
MMA	19,8	
ABu	40,2	
NMA	4,2	3,5
SDS	1,8	3
NaHCO ₃	0,27	0,45
H ₂ O	100	
Na ₂ S ₂ O ₈	0,12	0,2

* par rapport à la masse totale des monomères

b) Le procédé semi - continu

Comme nous l'avons vu dans le § I-2.3.1, ce procédé se déroule en deux étapes. Une partie des monomères, tensioactifs et l'eau sont pré-émulsionnés avant d'être additionnés de manière contrôlée au cours de la polymérisation dans le réacteur. Pour cette synthèse l'extrait sec en monomères est fixé à 40 %.

Le détail de cette synthèse est le suivant :

1- Pied de cuve

MMA	} 10 g	
ABu		
Na ₂ S ₂ O ₈ (0,2%)		0,2 g
SDS		0,15 g
NaHCO ₃ (0,45%)		0,45 g
H ₂ O		90 g
Température		70 °C
Temps		30 min

2-Ajout de la pré-émulsion

MMA	}	90 g	}	Pré-émulsion
ABu				
NMA (3,5 %)	7 g			
SDS	2,85 g			
H ₂ O	45 g			
Température	70 °C			
Temps	6 h			

L'introduction de la pré-émulsion se fait goutte à goutte et est régulière durant toute la synthèse (environ 16 g de monomère / heure).

Le refroidissement de la dispersion s'effectue sous agitation (250 tours/min) et sous couverture d'azote. Le latex ainsi obtenu est appelé latex **SC 3,5 % NMA**.

Les valeurs des pH des latex synthétisés par les procédés batch et semi-continu sont regroupées dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Détermination du pH des latex batch 3,5 % NMA et SC 3,5 % NMA

Latex	Batch 3,5 % NMA	SC 3,5 % NMA
pH	8,2	8,4

II- 2 CARACTERISATION DES DISPERSIONS COLLOÏDALES ET DES FILMS DE LATEX

I-2.1 Présentation des latex commerciaux

Nous avons sélectionné pour notre étude des liants acryliques. Ces liants sont les plus couramment utilisés dans le liage chimique. Notre choix s'est porté sur 3 latex de la gamme Appretan de chez Clariant S. A. : le N 9210, N 9410 et N 9610. Ces 3 latex sont auto - réticulables et ont un taux d'extrait sec d'environ 45 %. Leurs formes liquides ont un aspect laiteux et donnent des films souples et transparents. Ces 3 latex ont été sélectionnés en raison

de leur température de transition vitreuse (T_g) voisine (# -20 °C). Leurs principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Caractéristiques des latex commerciaux (informations techniques de Clariant S. A.)

Noms	Composition	Extrait sec (% massique)	pH	T_g (°C)	Température de réticulation (°C)
9210	Copolymère ester acrylique	45	6	-23	150
9410	Copolymère ester Acrylique/acétate de vinyle	45	5,5	- 16	150
9610	Copolymère ester Acrylique/styrène	50	2,5	- 20	150

II- 2.2 Caractérisation des dispersions colloïdales

II- 2.2.1 Détermination de l'extrait sec par gravimétrie

Environ deux grammes de latex sont pesés exactement dans une barquette en aluminium et mis à sécher dans une étuve à 65 °C. Le poids final est relevé après 24 heures, sachant qu'il n'évolue plus après ce temps de séchage.

Le taux de solide ou extrait sec ES (exprimé en %) des latex est calculé par la relation (II.2) :

$$ES(\%) = \frac{m_T - m_B}{m_{L0}} \cdot 100 \quad (\text{II.2})$$

Avec :

- m_T : la masse totale après séchage (latex + barquette)
- m_B : la masse de la barquette
- m_{L0} : la masse de latex initiale.

Ce contrôle est réalisé directement après la synthèse de nos latex modèles (SC 3,5 % NMA et batch 3,5 % NMA) et a été également effectué sur les 3 latex commerciaux (tableau II.6).

Tableau II.6 : Extraits secs (ES) des différents latex déterminés par gravimétrie

Latex	SC 3,5 % NMA	Batch 3,5 % NMA	9210	9410	9610
ES (%)	41	37	45	45	49

Pour les latex synthétisés, nous obtenons les taux d'extrait sec que nous nous étions fixés. En ce qui concerne les latex commerciaux, notre procédure nous permet d'obtenir des extraits secs conformes à ceux annoncés par le fabricant.

II- 2.2.2 Mesure du potentiel zêta

La mesure du potentiel zêta s'effectue sur un Zetasizer 2000, fabriqué par Malvern Instruments.

Les dispersions analysées ont été fortement diluées dans l'eau pour la mesure du potentiel zêta (0,3 g de latex dans 400 cm³ d'eau distillée). Les valeurs obtenues correspondent ainsi à des dispersions de pH compris entre 5,5 et 6 et sont une moyenne sur cinq essais réalisés sur des échantillons différents. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Potentiels Zêta (ζ) des différents latex

Latex	Batch 3,5 % NMA	SC 3,5 % NMA	9210	9410	9610
ζ (mV)	$-32,4 \pm 1,1$	$-34,0 \pm 1,0$	$-30,9 \pm 0,7$	$-21,8 \pm 0,3$	$-34,9 \pm 1,2$

Les mesures des potentiels ζ indiquent que les dispersions synthétisées au laboratoire sont très stables car ces valeurs sont supérieures à 30 mV en valeur absolue (voir § I- 2.3.2). On vérifie également la bonne stabilité des dispersions commerciales.

II- 2.2.3 Détermination de la taille des particules

La granulométrie ainsi que l'indice de polydispersité en taille I des latex synthétisés (SC 3,5 % NMA et batch 3,5 % NMA) et des latex commerciaux (9210, 9410, 9610) ont été déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DDL) par la société Clariant à l'aide d'un Autosizer 2C associé à l'autocorrélateur multi-8 Séries 7032, commercialisé par la société Malvern.

Cette méthode de diffusion de la lumière permet de déterminer un diamètre moyen (\bar{D}) en intensité des particules de latex ainsi que la largeur de la distribution en taille des particules, caractérisée par l'indice de polydispersité (I). Cet indice est calculé par l'appareil avec $I = 0$ pour un système parfaitement monodisperse ; plus I augmente, plus le système est polydisperse. Les mesures de \bar{D} et de I sont réunis dans le tableau II.8.

Tableau II.8 : Analyse des tailles des particules des latex modèles et commerciaux

Latex	\bar{D} (nm)	I
Batch 3,5 %	111	0,12
SC 3,5 % NMA	209	0,2
9210	200	$0,02 < I < 0,05$
9410	200	$0,02 < I < 0,05$
9610	300	$0,02 < I < 0,05$

Ces résultats mettent en évidence l'influence du procédé de synthèse (semi-continu ou batch) sur la taille des particules et sur l'indice de polydispersité. On obtient des tailles de particules et indices de polydispersité plus importants dans le cas du latex synthétisé par le procédé semi-continu. Ce dernier est donc moins monodisperse que le latex synthétisé par le procédé batch.

Selon les travaux de El-Aasser et al. [**M. S. El-Aasser et al. 1983**], on peut avancer les hypothèses suivantes :

- Lors du procédé batch, l'amorçage se fait selon le modèle de Harkins (nucléation micellaire, voir § I- 2.2.2) : la durée de nucléation est relativement courte et donc toutes les particules croissent à la même vitesse, d'où une population plus monodisperse ($I = 0,12$).
- Lors du procédé semi-continu, l'amorçage doit se faire selon un processus de Fitch (nucléation homogène, voir § I- 2.2.2) : la durée de nucléation est plus longue et les temps de séjour des particules ne sont pas les mêmes. Les particules ne croissent pas à la même vitesse : celles formées au début de la polymérisation ont une taille plus grande que celles formées en fin de polymérisation. Ce processus conduit donc à une population plus polydisperse ($I = 0,2$).

II- 2.2.4 Détermination de la tension de surface

La tension superficielle, γ , d'un latex dépend fortement de la quantité et de la nature des tensioactifs en solution dans la phase aqueuse, donc non adsorbée à la surface des particules, mais varie très peu avec l'extrait sec.

Sur le plan pratique, cette grandeur présente un intérêt certain car elle conditionne la mouillabilité des divers substrats utilisés industriellement. A priori, on aurait donc intérêt à travailler avec des latex de faible tension superficielle, mais cela présente en contrepartie des inconvénients. En effet plus la tension superficielle est basse, plus le latex a tendance à mousser, d'où la formation de trous lors du séchage. La valeur à adopter doit donc être un compromis entre l'obtention d'une bonne stabilité et d'une mise en œuvre correcte.

Pour ces mesures, nous avons fait appel à la méthode de la lame de Wilhelmy [**L. Wilhelmy 1863**].

a) Protocole expérimental

Pour mesurer la tension de surface des latex par la méthode de Wilhelmy, nous avons utilisé un tensiomètre TD 2000 (PROLABO) et une lame de platine, permettant un mouillage total avec le liquide ($\theta = 0^\circ$).

La dispersion à étudier est contenue dans un cristalliseur en verre préalablement nettoyé et abondamment rincé à l'eau déminéralisée. Pour effectuer la mesure, on élève le cristalliseur jusqu'à ce que la surface liquide entre en contact avec la lame maintenue verticale. La tension de surface est alors directement lue sur l'appareil.

b) Résultats

Les valeurs des tensions superficielles sont regroupées dans le tableau II.9 et représentent une moyenne sur 10 essais.

Tableau II.9 : Détermination des tensions superficielles (γ) des différents latex et contrôle du pH

Latex	Batch 3,5 % NMA	SC 3,5 % NMA	9210	9410	9610
γ (mN/m)	$34,4 \pm 0,6$	$36,7 \pm 0,5$	$30,3 \pm 0,7$	$31,1 \pm 0,7$	$30,7 \pm 0,6$

On constate que les tensions superficielles des latex synthétisés sont légèrement supérieures à celles des latex commerciaux. Cette différence aura une influence sur l'affinité thermodynamique entre la fibre et le latex (chapitre III) : les latex commerciaux devraient avoir une meilleure mouillabilité vis à vis des fibres PET que les latex synthétisés. Ce point fera l'objet d'une étude plus approfondie dans le chapitre III.

Ces valeurs restent cependant dans la gamme habituelle des latex, qui se situe entre 30 et 40 mN/m.

II- 2.3 Préparation et caractérisation des films de latex

II- 2.3.1 Préparation d'un film de latex

La dispersion colloïdale est versée dans un moule en téflon usiné ayant une profondeur de 0,5 mm environ. On laisse coalescer cette préparation à 30 °C en étuve pendant 2 à 3 jours. A ce stade, nous obtenons un film simplement séché (figure II.1).



Figure II.1 : Préparation d'un film de latex séché et réticulé

(* cas des latex commerciaux, ** cas des latex modèles)

Pour obtenir le film réticulé, un traitement thermique à 160 °C est effectué ; la durée de ce traitement est de 20 minutes pour les latex commerciaux (temps préconisé par le fabricant) et de 45 minutes pour les latex synthétisés (temps à partir duquel les propriétés mécaniques du film, mesurées en traction, n'évoluent plus).

II- 2.3.2 Analyse par spectrométrie Raman

Les analyses ont été effectuées au **Laboratoire de Catalyse de Lille** (UPRESA CNRS 8010). Le spectromètre utilisé est un spectromètre LABRAM Infinity de Dilor muni d'un détecteur photoélectrique multicanal (Charged Coupled Device). Le laser utilisé a une longueur d'onde de 532.06 nm.

a) Les latex synthétisés au laboratoire

La figure II.2 représente les spectres obtenus pour les films réticulés des latex synthétisés (batch 3,5 % NMA, SC 3,5 % NMA).

Cette analyse nous permet de localiser les bandes caractéristiques des latex synthétisés au laboratoire. Les principales bandes de vibration Raman ainsi que leur position sont données dans le tableau II.10.

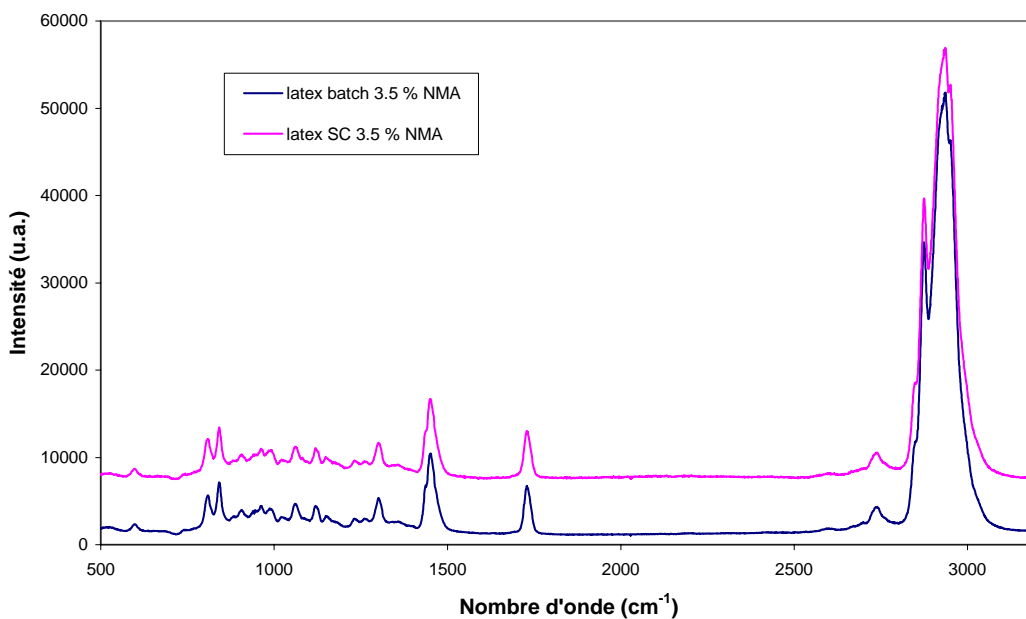


Figure II.2 : Spectres Raman des films réticulés des latex synthétisés

Tableau II.10 : Positions des principales bandes de vibration Raman des latex synthétisés [H. Baranska et al. 1987]

Position (cm ⁻¹)	Vibration	Position (cm ⁻¹)	Vibration
2937	v _a CH (aliphatique)	1300	δ CH (aliphatique)
2876	v _s CH (aliphatique)	1124	v C – C (aliphatique)
1735	v C = O (ester)	1064	v C - CH ₃
1453	δ CH ₃ , δ CH ₂ (aliphatique)	842	v _a C-O-C

v : vibration de valence, δ : vibration de déformation, a : asymétrique, s : symétrique.

Nous remarquons que les signatures spectrales du latex SC 3,5 % NMA et du latex batch 3,5 % NMA sont identiques. La spectroscopie Raman ne nous permet donc pas de mettre en évidence une différence de composition chimique entre les 2 latex issus des procédés batch et semi-continu.

b) Les latex commerciaux

La figure II.3 représente les spectres obtenus pour les films réticulés des latex commerciaux (9210, 9410, 9610).

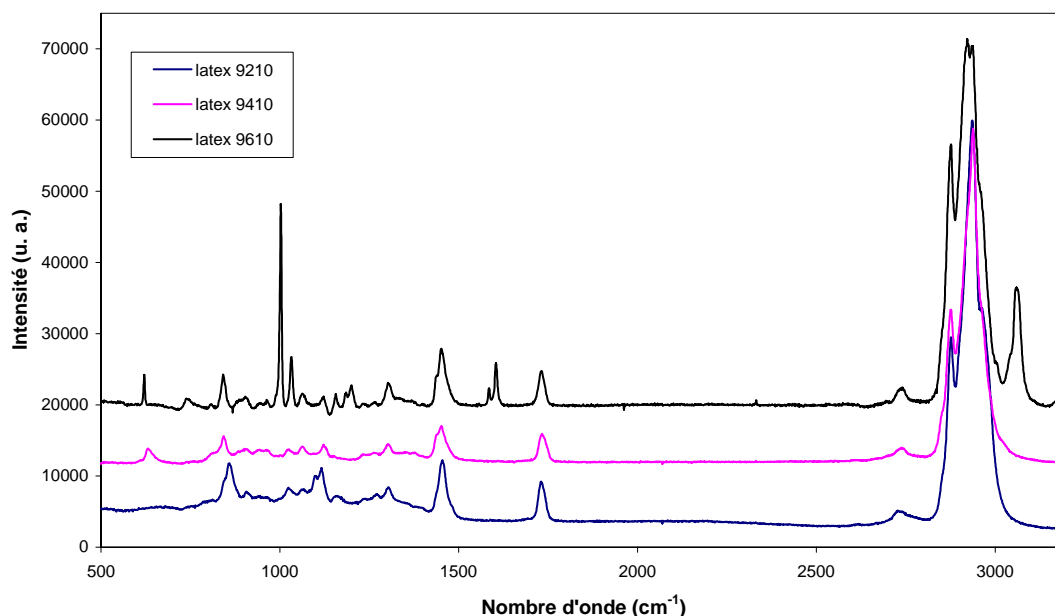


Figure II.3 : Spectres Raman des films réticulés des latex commerciaux

Les principales bandes de vibration Raman ainsi que leur position sont données dans les tableaux II.11, II.12, II.13 respectivement pour les latex 9210, 9410, 9610.

Tableau II.11 : Positions des principales bandes de vibration Raman du latex 9210 [H. Baranska et al. 1987]

Position (cm ⁻¹)	Vibration	Position (cm ⁻¹)	Vibration
2935	v _a CH (aliphatique)	1307	δ CH (aliphatique)
2876	v _s CH (aliphatique)	1119	v C-C (aliphatique)
1732	v C = O (ester)	1028	v C - CH ₃
1455	δ CH ₃ , δ CH ₂ (aliphatique)	864	v _a C-O-C

v : vibration de valence, δ : vibration de déformation, a : asymétrique, s : symétrique.

Tableau II.12 : Positions des principales bandes de vibration Raman du latex 9410 [H. Baranska et al. 1987]

Position (cm ⁻¹)	Vibration	Position (cm ⁻¹)	Vibration
2945	v _a CH (aliphatique)	1307	δ CH (aliphatique)
2877	v _s CH (aliphatique)	1120	v C-C (aliphatique)
1739	v C = O (ester)	846	v _a C-O-C
1455	δ CH ₃ , δ CH ₂ (aliphatique)		

v : vibration de valence, δ : vibration de déformation, a : asymétrique, s : symétrique.

Tableau II.13 : Positions des principales bandes de vibration Raman du latex 9610 [H. Baranska et al. 1987]

Position (cm ⁻¹)	Vibration	Position (cm ⁻¹)	Vibration
3064	v CH aromatique	1156	v C – C (aliphatique)
2940	v _a CH (aliphatique)	1125	v C – C (aliphatique)
2877	v _s CH (aliphatique)	1067	v cycle
1735	v C = O (ester)	1032	δ CH (benzène)
1605	v C = C (benzène)	1002	Respiration du cycle
1307	δ CH (aliphatique)	844	v _a C-O-C
1202	v Ar-C		

v : vibration de valence, δ : vibration de déformation, a : asymétrique, s : symétrique.

Les signatures spectrales des latex commerciaux laissent apparaître les fonctions chimiques caractéristiques de leurs compositions. Nous remarquons aussi que la signature spectrale du

latex 9210 est très proche de celles des latex modèles, confirmant ainsi la nature chimique du latex 9210, à savoir un copolymère d'ester acrylique.

II- 2.3.3 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

a) Mode opératoire

L'appareil utilisé est désigné sous l'appellation **DSC 2920** et est fabriqué par **TA Instruments**. Il est piloté par ordinateur avec le logiciel TA Thermal advantage. Les analyses sont menées sur les films de latex réticulés (voir § II. 2.3.1).

Les essais se font sous une atmosphère inerte d'hélium avec un débit de 50 ml / min et la vitesse de chauffe de l'échantillon est de 20 °C / min de -70 °C à 200 °C.

Ce mode opératoire permet de déterminer la température de transition vitreuse des films polymères, correspondant au point d'inflexion de la courbe flux de chaleur en fonction de la température (figure II.4).

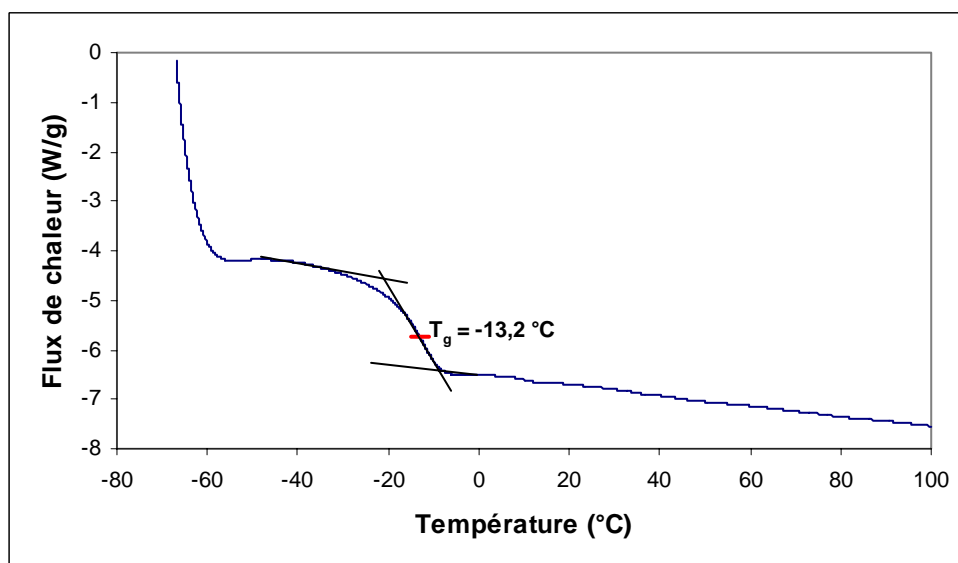


Figure II.4 : Thermogramme du latex 9410

b) Résultats

Les températures de transition vitreuse (moyenne sur 5 essais) des différents latex étudiés sont données dans le tableau II.14.

Tableau II.14 : Résultats de l'analyse DSC effectuée sur les différents latex réticulés thermiquement

Latex	T _g (°C)
Batch 3,5 % NMA	-19,1 ± 0,4
SC 3,5 % NMA	-12,6 ± 0,2
9210	-23,8 ± 0,3
9410	-13,2 ± 0,4
9610	-18,3 ± 0,3

Pour notre calcul de la T_g à partir de la loi de Fox, nous n'avons pas fait intervenir le monomère fonctionnel, c'est-à-dire le NMA. Il est donc aisé de concevoir qu'une incorporation dans les chaînes macromoléculaires des motifs NMA se traduira par une augmentation de la T_g, qui sera d'autant plus forte que l'incorporation des motifs NMA sera homogène (T_g du PNMA # 165 ± 20 °C [C. Bonardi 1987]).

On note pour le latex SC 3,5 % NMA une augmentation de T_g de 7,4 °C par rapport à la valeur qu'on s'était fixée (-20 °C) alors que pour le latex batch 3,5 % NMA l'augmentation n'est que de 0,9 °C. On peut donc supposer que par le procédé semi-continu la répartition des motifs NMA au sein des chaînes macromoléculaires est plus homogène que celle obtenue par le procédé batch et en conséquence permet d'abaisser la T_g du terpolymère final.

II- 3 OPTIMISATION DU PROCESS DE RETICULATION DES LATEX

II- 3.1 Considérations générales

II- 3.1.1 Processus de réticulation des latex

La réticulation d'un polymère est une opération qui a pour but de renforcer la résistance de celui-ci grâce à la création, généralement irréversible, d'un réseau tridimensionnel, liant les chaînes macromoléculaires les unes aux autres. L'existence de nœuds apporte des propriétés nouvelles. Ainsi les propriétés chimiques et mécaniques d'un polymère réticulé ne sont donc pas les mêmes que celles d'un polymère non réticulé [B.-S. Chiou et al. 2002], [S. Wu et al. 2000], [M. Krumova et al. 2000], [K. Dusek et al. 2000].

D'un point de vue chimique, la réticulation amène une amélioration de la résistance aux solvants et aux températures élevées [F. Bückmann et al. 2001], [C. Bonardi et al. 1990].

D'un point de vue mécanique, la réticulation apporte une augmentation de la résistance à la rupture, du module de Young et une diminution de l'allongement à la rupture [A. Zosel et al. 1993], [B. Ramaraj et al. 1991].

L'autoréticulation de la plupart des latex est obtenue grâce à la présence de groupements N-méthylols, généralement présents dans le N-méthylol acrylamide (NMA) [C. Bonardi et al. 1990].

L'utilisation de ce monomère est destinée à être copolymérisé avec les monomères de base pour former un latex post-réticulable. En effet les fonctions méthylol du polyNMA peuvent se condenser par simple traitement thermique [K. Hubner et al. 1970] ou par effets conjugués d'un traitement thermique et d'une catalyse acide [C. Bonardi 1987], [P. Christou 1987].

Le mécanisme de la condensation des groupes méthylol, proposé en 2 étapes par de nombreux auteurs [E. N. Rostovskii et al. 1968], [I. K. Mosevich et al. 1968], [R. Dobwenko et al. 1963] est représenté sur la figure II.5. La première étape conduit à la formation d'un composé à pont éther par élimination d'une molécule d'eau (composé I) et la deuxième étape à celle d'un composé à pont méthylène par élimination d'une molécule de formaldéhyde (composé II).

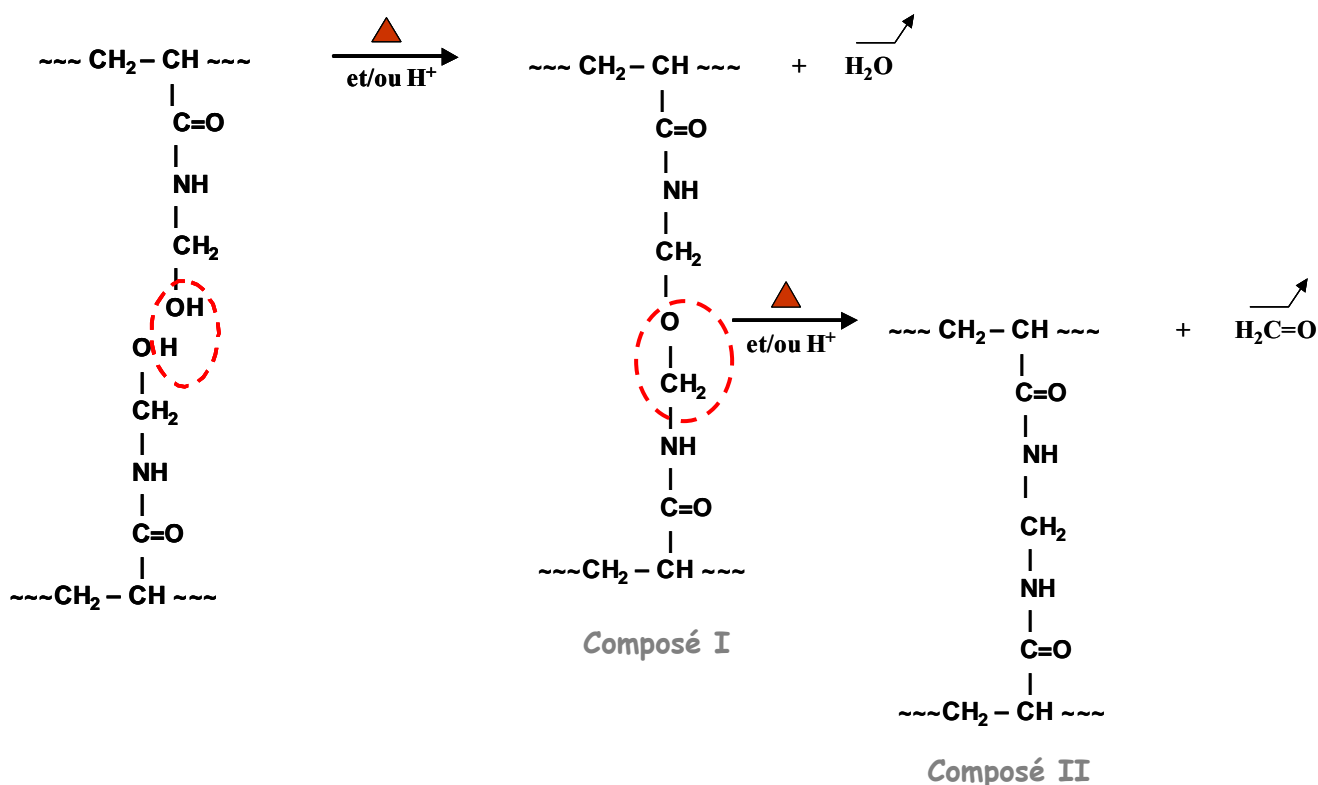


Figure II.5 : Mécanisme d'autocondensation des groupements N-méthylols du polyNMA

Le caractère fortement hydrophile du NMA pose le problème de sa localisation. Il peut être soit dans le sérum, soit en surface des particules (adsorbé ou copolymérisé), soit encore à l'intérieur des particules comme l'ont suggéré Sakota et al. [K. Sakota et al. 1976] [K. Sakota et al. 1977], Vijayendran [B. R. Vijayendran 1979] et Emelie [B. Emelie 1984]. Ainsi il apparaît que plus le monomère fonctionnel est hydrophobe, plus il est incorporé dans la particule.

Une étude [P. Christou 1987] concernant la fonctionnalisation de latex méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle par le NMA a montré que le NMA présentait une affinité plus marquée avec le monomère le moins hydrophobe même si son partage restait très en faveur de la phase aqueuse.

Néanmoins, les propriétés mécaniques des films issus des latex fonctionnalisés sont d'autant plus renforcées que les fonctions réticulables sont incorporées en plus grand nombre dans les particules et plus précisément à leurs surfaces conférant ainsi au matériau une structure « nid d'abeille » [C. Bonardi 1987].

II- 3.1.2 Grandeurs rhéologiques

Les latex sont des matériaux viscoélastiques, c'est-à-dire qu'ils répondent à une force appliquée ou à un déplacement en manifestant un comportement de type solide (élastique) ou de type liquide (visqueux) ou une combinaison de ceux-ci. L'importance relative de ces 2 comportements dépend essentiellement du temps, de la température et de la structure chimique du produit. Ainsi, le comportement d'un polymère est une combinaison entre les lois de *Hooke* (pour les solides élastiques) et de *Newton* (pour les fluides visqueux idéaux).

Les tests dynamiques permettent d'appliquer des sollicitations de faible amplitude, et des vitesses de déformation relativement modérées. Cela justifie le fait que l'on reste dans une zone d'application linéaire de la viscoélasticité c'est-à-dire que le rapport contrainte / déformation n'est fonction que de la fréquence (ou du temps) et de la température.

Dans un essai dynamique, une déformation oscillatoire est appliquée à l'échantillon et on mesure la contrainte résultante. Les essais peuvent être effectués avec des oscillations libres à la fréquence de résonance du matériau d'essai (par exemple pendule de torsion), ou avec une oscillation sinusoïdale à une fréquence forcée choisie dans une large plage. Les deux types mesurent l'amortissement et le module d'élasticité du matériau.

Si on impose à l'échantillon une déformation ε de type sinusoïdal de la forme :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (\text{II.3})$$

ω étant la fréquence angulaire de la déformation.

Dans la mesure où l'on se trouve dans le domaine de viscoélasticité linéaire du matériau, la réponse de celui-ci sera également sinusoïdale et présentera un déphasage δ par rapport à la déformation. La contrainte résultant d'une telle déformation pourra alors s'écrire sous la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{II.4})$$

Pour les solides élastiques de Hooke, la contrainte résultante est proportionnelle à l'amplitude de l'effort et les signaux de contrainte et de déformation sont en phase ($\delta=0$).

Si l'échantillon est un fluide Newtonien, la contrainte est proportionnelle à la vitesse de déformation. Dans ce cas, le signal de contrainte est déphasé par rapport au signal de déformation de $\frac{\pi}{2}$.

Le signal de contrainte généré par un matériau viscoélastique peut être décomposé en 2 composantes : une composante élastique qui est en phase avec la déformation et une composante visqueuse qui est en phase avec la vitesse de déformation.

En notation complexe (II.3) et (II.4) deviennent :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad (\text{II.5})$$

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (\text{II.6})$$

Le module complexe dynamique G^* s'écrit alors :

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = G' + iG'' \quad (\text{II.7})$$

Avec $G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$ et $G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$

G' est appelé le module de conservation et caractérise la réponse élastique du matériau aux sollicitations. G'' représente le module de perte et caractérise l'énergie dissipée sous forme de chaleur par frottements dans le matériau.

L'angle de perte δ est donné par la relation :

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta \quad (\text{II.8})$$

Cette grandeur mesure la capacité d'amortissement du matériau et quantifie l'importance relative de la composante visqueuse du matériau par rapport à sa composante élastique.

II- 3.2 Présentation des matériaux et des techniques de caractérisation

II- 3.2.1 Présentation des matériaux étudiés

Nous avons travaillé avec les latex commerciaux présentés dans le § II- 2.1 (9210, 9410 et 9610) mais également avec de nouvelles formulations de liants synthétisés au laboratoire en plus des latex modèles présentés dans le § II- 1.2. La nature des monomères bien qu'importante ne nous est pas apparue comme un facteur prédominant. Nous avons plutôt examiné l'influence de la nature de l'agent réticulant ainsi que sa concentration.

Le choix des agents réticulants s'est porté sur le NMA (N-méthylol acrylamide) et le NMMA (N-méthylol méthacrylamide), un monomère fonctionnel possédant la même fonction réticulable que le NMA ; cependant son hydrophilie un peu plus faible, du fait de la présence du groupe méthyle sur la double liaison, lui confère une incorporation plus homogène dans les particules lors des polymérisations en émulsion [P. Christou 1987].

Trois concentrations en agent réticulant ont été retenues (3 %, 3,5 % et 4 %) et pour cette étude c'est le procédé semi-continu qui a été retenu.

Pour les latex commerciaux, nous avons travaillé avec les films séchés et les films réticulés, obtenus selon le protocole énoncé dans le § II- 2.3.1.

Comme nous l'avons expliqué dans le § II- 3.1, la réticulation des films de latex est catalysée en milieu acide. Or le pH des latex synthétisés au laboratoire est très légèrement basique, c'est pourquoi pour obtenir une meilleure réticulation nous avons également décidé de travailler avec des films issus de ces dispersions dont le pH avait été ajusté à 4 par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique 1M.

Pour les latex synthétisés, on distingue donc 4 types de film dont les différentes étapes de fabrication sont représentées sur la figure II.6.

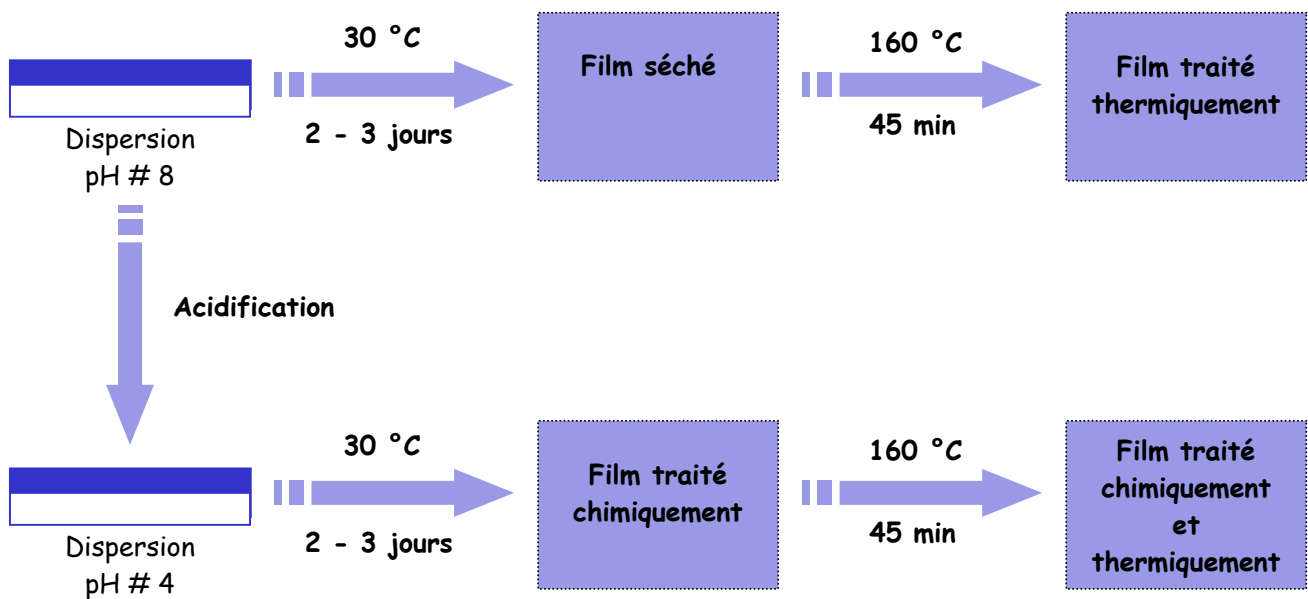


Figure II.6 : Schématisation de fabrication des différents films à partir des latex synthétisés

- Pour les films séchés : la dispersion synthétisée est versée dans un moule en téflon (profondeur 0,5 mm environ), puis on laisse coalescer cette préparation à 30 °C en étuve pendant 2 à 3 jours.
- Pour les films traités thermiquement : les films séchés subissent un traitement thermique à 160 °C pendant 45 min.
- Pour les films traités chimiquement : on ajuste le pH de la dispersion synthétisée à 4 par ajout d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M, puis on verse cette solution dans le moule en téflon et on laisse coalescer cette préparation à 30 °C en étuve pendant 2 à 3 jours.
- Pour les films traités chimiquement et thermiquement : les films traités chimiquement subissent un traitement thermique à 160 °C pendant 45 min.

Les principales caractéristiques de ces latex synthétisés sont reprises dans le tableau II.15.

Tableau II.15 : Caractéristiques des latex synthétisés par le procédé semi-continu

<i>Latex</i>	<i>Extrait sec</i> (%)	<i>pH</i>	T_g^* (°C)	T_g^* (°C)	T_g^* (°C)	T_g^* (°C)
			<i>Film séché</i>	<i>Film traité thermiquement</i>	<i>Film traité chimiquement</i>	<i>Film traité chimiquement et thermiquement</i>
SC 3 % NMA	41	8,1	-20,0 ± 0,4	-16,0 ± 0,1	-16,2 ± 0,2	-15,0 ± 0,3
SC 3,5 % NMA	41	8,3	-14,6 ± 0,2	-12,6 ± 0,2	-14,9 ± 0,2	-11,6 ± 0,2
SC 4 % NMA	41	8,3	-17,0 ± 0,2	-16,8 ± 0,3	-16,6 ± 0,1	-16,0 ± 0,3
SC 3 % NMMA	41	8,2	-20,8 ± 0,1	-20,0 ± 0,3	-20,1 ± 0,1	-19,1 ± 0,1
SC 3,5 % NMMA	41	8,1	-22,5 ± 0,2	-19,3 ± 0,5	-19,3 ± 0,2	-19,5 ± 0,4
SC 4 % NMMA	41	8,3	-19,2 ± 0,3	-18,0 ± 0,4	-17,5 ± 0,2	-14,8 ± 0,4

* moyenne sur 5 essais

Plusieurs tendances se dégagent des valeurs de T_g présentées dans le tableau II.15. Nous remarquons que les T_g des films traités (chimiquement et / ou thermiquement) sont supérieures à celles des films séchés et que la combinaison traitement chimique / traitement thermique permet d'obtenir les plus fortes valeurs de T_g . Ce phénomène est observé quelle que soit la nature de l'agent réticulant et quelle que soit sa concentration. Ces premiers résultats tendent à montrer que la mobilité des chaînes macromoléculaires au sein du matériau est plus réduite lorsque ce dernier est traité (chimiquement et / ou thermiquement). Une densité plus importante de nœuds de réticulation et / ou d'enchevêtrement peut expliquer ces résultats.

Néanmoins, l'ensemble des résultats ne nous permet pas d'évaluer l'influence de la concentration en agent réticulant et de sa nature sur la température de transition vitreuse des films dans la mesure où plusieurs phénomènes peuvent intervenir. En effet lors des différentes synthèses, nous ne maîtrisons pas l'organisation des motifs NMA ou NMMA au sein des chaînes du polymère. En outre, lors de la filmification de l'eau peut rester prisonnière dans le matériau en quantité variable et en conséquence avoir un effet plastifiant plus ou moins important sur le film de latex.

II- 3.2.2 Techniques expérimentales

a) Tests mécaniques statiques

Les tests sont réalisés sur un banc de traction MTS 2/M, fabriqué par la société Adamel LHOMARGY. Ces tests permettent d'étudier le comportement à la traction des films de latex en mesurant la force sur le matériau qui résulte d'un allongement appliqué à vitesse constante. Le mode de déformation adopté correspond à une traction uniaxiale.

Les essais sont effectués sur les films de latex. Les éprouvettes sont découpées à l'emporte pièce ; elles se présentent sous forme d'haltères normalisés, les dimensions des échantillons sont indiquées sur la figure II.7. Le dynamomètre est équipé d'un capteur de force supportant une charge maximale de 100 N.

L'écart entre les mâchoires est fixé à 20 mm, la vitesse de déplacement de la traverse est de 100 mm/min et est constante durant l'élongation du film. Avant chaque essai, on applique une pré-charge de 0,1 N.

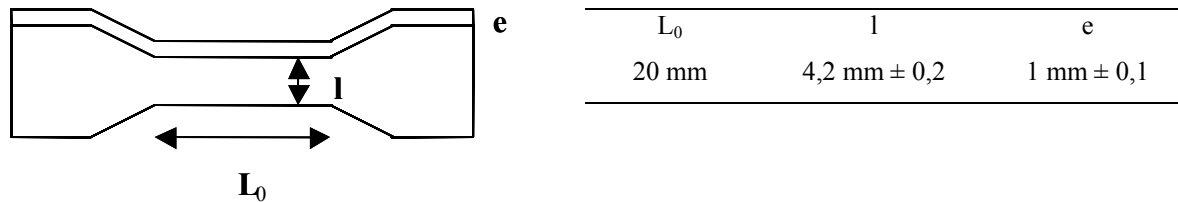


Figure II.7 : Epreuve de latex utilisée pour les essais en traction uniaxiale

Pour chaque type de latex, on effectue les mesures de la contrainte σ (MPa) en fonction de l'allongement $\varepsilon = \Delta L/L_0$ (%).

L'allure des courbes obtenues lors des essais est semblable pour tous les films de latex et est représentée sur la figure II.8.

A partir de ces courbes nous avons déterminé pour chaque type de latex les grandeurs suivantes :

- ε_R : allongement à la rupture
- σ_R : la contrainte à la rupture
- E_0 : module d'Young ou module d'élasticité tangent

Le module d'Young est obtenu en appliquant la loi de Hooke (équation II.9):

$$\sigma = \frac{F}{S} = E \varepsilon \quad (\text{II.9})$$

Où σ est la contrainte de traction et ε , l'allongement relatif de la fibre ($\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$).

En pratique, E_0 est déterminé à partir de la tangente à l'origine de la courbe contrainte – déformation.

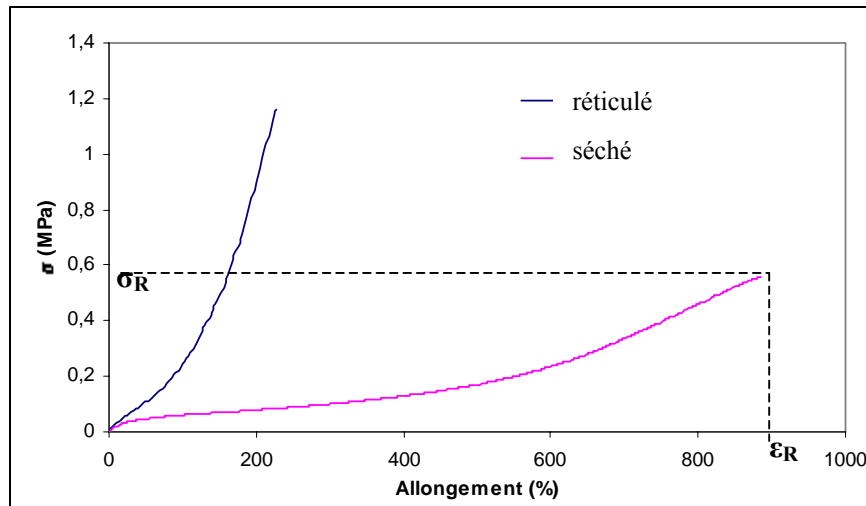


Figure II.8 : Courbe de traction uniaxiale type $\sigma = f(\varepsilon)$ obtenue pour le latex 9210 réticulé et séché

b) Etude rhéologique

Pour notre étude, les mesures rhéologiques ont été réalisées sur un rhéomètre à déformation contrôlée : l'ARES, fabriqué par la société **Rheometric Scientific** grâce auquel nous avons étudié la réponse en régime dynamique des différents films de latex.

L'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale et un capteur de force séparé mesure la contrainte induite dans l'échantillon. Les différentes mesures permettent d'accéder, entre autres, au module élastique G' , au module de perte G'' ainsi qu'au facteur de perte $\tan \delta$. Le logiciel d'exploitation de ces grandeurs est RSI Orchestrator.

L'appareil est muni d'un four permettant de conditionner l'échantillon à une température donnée. La température est obtenue par régulation d'un flux d'air comprimé arrivant directement au niveau de l'échantillon. Pour les températures supérieures à l'ambiante, l'air soufflé est simplement chauffé par un système de résistances électriques. La mesure de la température effective à l'intérieur du four est assurée par une sonde thermocouple placée dans l'enceinte du four.

L'utilisation de divers types de géométries (plateaux parallèles, cône et plan) permet d'adapter au mieux la mesure au fluide étudié (figure II.9). Pour les solides, c'est le cas de notre étude, les mesures sont effectuées en torsion rectangulaire sur des films de latex.

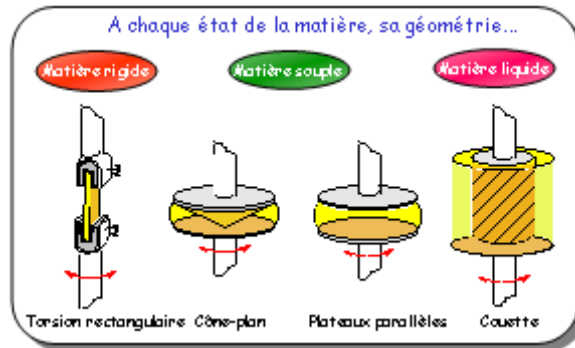


Figure II.9 : Les différentes géométries utilisées* en rhéologie selon le matériau étudié

La largeur et l'épaisseur des échantillons sont respectivement d'environ 4 mm x 1 mm, leur longueur variant de 18 à 20 mm. Le système d'attache des échantillons est représenté sur la figure II.10.

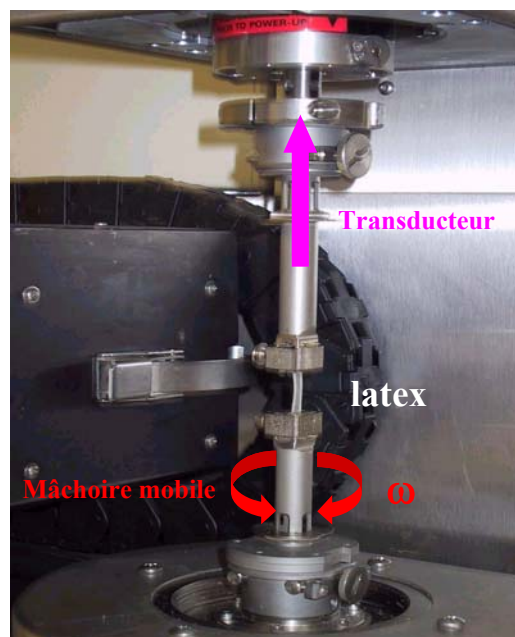


Figure II.10 : Système d'attache des échantillons pour les tests rhéologiques en torsion rectangulaire

* www.univ-pau.fr/LPCP/rheologie.htm

Une pré-charge de 0,01 N est appliquée systématiquement à l'échantillon avant chaque essai. Les corrections correspondantes ont donc été apportées aux dimensions du film dans les calculs ultérieurs.

c) Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG permet de mesurer les changements de poids (gain ou perte) d'un matériau en fonction de la température. Nos essais ont été effectués sur un analyseur thermogravimétrique désigné sous l'appellation **TGA 2950** et fabriqué par la société **TA Instruments**. Il est piloté sur ordinateur avec le logiciel TA Thermal Advantage. Cet appareil est construit à partir d'un concept de balance verticale, dont le mouvement est couplé à un capteur extrêmement sensible permettant de détecter la moindre variation de poids. Le gaz de balayage traverse l'échantillon horizontalement afin d'améliorer l'interaction entre l'échantillon et le gaz.

La sensibilité de l'appareil permet de détecter et de mesurer de très faibles pertes ou gains de poids (inférieurs à 1 µg), la précision de la balance est de $\pm 0,1\%$.

Les films à analyser sont placés dans une nacelle échantillon ouverte en platine, ces nacelles sont généralement utilisées car elles sont faciles à nettoyer et sont inertes par rapport à des composés chimiques.

La masse des échantillons analysés est comprise entre 9 et 11 mg, les essais se font sous atmosphère thermo-oxydante (air : 40 ml/min) et la vitesse de chauffe de l'échantillon est de 10 °C/min de la température ambiante à 250 °C. Pour chaque essai, on retire la poussée d'Archimède par soustraction d'un blanc. On effectue 3 à 4 essais différents pour chaque type de film analysé afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

II- 3.3 Résultats et discussion

II-3.3.1 Comportement en traction des films de latex

a) Les latex commerciaux

Nous avons étudié le comportement en traction des films de latex commerciaux (9210, 9410, 9610) séchés et réticulés. Le tableau II.16 résume l'ensemble des résultats obtenus.

Tableau II.16 : Caractéristiques mécaniques obtenues en traction uniaxiale sur les films de latex commerciaux séchés et réticulés (moyenne sur 5 essais)

Latex	Contrainte à la rupture (MPa)		Allongement à la rupture (%)		Module élastique (MPa)	
	Séché	Réticulé	Séché	Réticulé	Séché	Réticulé
9210	0,7 ± 0,0	1,1 ± 0,0	875 ± 45	216 ± 21	0,19 ± 0,02	0,30 ± 0,03
9410	1,1 ± 0,1	1,9 ± 0,1	921 ± 53	337 ± 25	0,63 ± 0,04	0,76 ± 0,04
9610	3,1 ± 0,2	4,5 ± 0,3	150 ± 19	100 ± 16	1,66 ± 0,15	2,08 ± 0,16

Pour les films séchés, le comportement est typique d'un élastomère, en effet on observe une contrainte à la rupture faible et un taux d'allongement élevé pour les 3 latex commerciaux.

Pour les films réticulés, on enregistre une contrainte à la rupture beaucoup plus importante pour un allongement plus faible. Or la réticulation, qui se traduit par un pontage entre les chaînes polymères, apporte un durcissement structural du système plus important. On peut donc supposer que le degré de réticulation est plus faible dans les films séchés que dans les films traités thermiquement. Ce phénomène se traduit également par des valeurs de module élastique plus élevées pour les films réticulés par rapport aux films séchés.

Les valeurs du module élastique mettent en évidence un haut module pour le latex 9610 (copolymère d'ester acrylique / styrène) mais aussi un allongement à la rupture plus faible comparativement aux 2 autres latex. Cela se traduit par une meilleure résistance mécanique que l'on peut justifier par la présence du styrène à l'intérieur des chaînes du polymère.

b) Les latex synthétisés

- Influence du procédé de synthèse

Pour étudier l'influence du procédé de synthèse des latex sur les propriétés mécaniques des films, nous nous sommes limités au traitement thermique des films de latex. Pour ce faire, nous avons déterminé les caractéristiques mécaniques des films de latex SC 3,5 % NMA et batch 3,5 % NMA séchés et traités thermiquement (tableau II.17).

Tableau II.17 : Caractéristiques mécaniques (moyenne sur 5 essais) obtenues en traction uniaxiale sur les films de latex synthétisés suivant les procédés batch et semi-continu séchés et traités thermiquement

Latex	Contrainte à la rupture (MPa)		Allongement à la rupture (%)		Module élastique (MPa)	
	<i>Séché</i>	<i>Traitement thermique</i>	<i>Séché</i>	<i>Traitement thermique</i>	<i>Séché</i>	<i>Traitement thermique</i>
Batch 3,5 % NMA	1,4 ± 0,2	3,3 ± 0,3	918 ± 45	461 ± 32	0,87 ± 0,05	1,10 ± 0,05
SC 3,5 % NMA	2,5 ± 0,3	3,0 ± 0,4	661 ± 59	578 ± 55	0,98 ± 0,08	1,19 ± 0,12

Dans un premier temps, nous remarquons que les valeurs du module élastique des latex synthétisés par le procédé batch et semi-continu sont proches de celles obtenues avec le latex 9410. On peut également supposer que la composition chimique du latex 9210 est différente des latex synthétisés dans la mesure où celui-ci possède un module élastique environ 4 fois plus faible.

Comme pour les latex commerciaux, on observe une différence entre les films séchés et les films traités thermiquement, quel que soit le procédé de synthèse. Pour les films séchés, on enregistre une contrainte à la rupture et un module élastique moins importants pour un allongement plus élevé comparativement aux films traités thermiquement. On peut donc supposer que le traitement thermique des films de latex a permis d'augmenter le degré de réticulation de ceux-ci.

Cependant, la différence entre film séché et film traité thermiquement est plus grande avec le latex synthétisé par le procédé batch qu'avec le latex synthétisé par le procédé semi-continu en termes de contrainte et d'allongement à la rupture.

Les propriétés mécaniques du film de latex SC 3,5 % NMA séché sont nettement supérieures à celles du film séché de latex batch 3,5 % NMA alors que celles des films traités thermiquement sont pratiquement équivalentes. Nous pouvons émettre 2 hypothèses pour expliquer ces résultats :

- On peut supposer que l'état d'avancement des réactions de condensation des groupes méthylol est relativement important dans le film séché de latex SC 3,5 % NMA rendant le traitement thermique moins efficace. En effet une étude RMN ¹³C de la réaction de condensation des groupes méthylol [P. Christou 1987] a montré qu'il pouvait y avoir lors de la synthèse en émulsion condensation d'une partie des groupes méthylol appartenant à des monomères ou à des motifs d'une chaîne de polymère.

- On peut également supposer qu'il y a en surface des particules du latex synthétisé par le procédé semi-continu une plus forte concentration des fonctions méthylol, créant entre elles, lors de la filmification, des liaisons hydrogène (H) très fortes et très nombreuses qui bloquent le processus de coalescence, conférant ainsi au film une structure de type alvéolaire ou en nids d'abeilles et donc des propriétés mécaniques meilleures [N. Sutterlin 1985]. Or les résultats obtenus lors de l'étude DSC (§ II- 2.3.3) suggère une répartition des motifs NMA au sein des chaînes macromoléculaires du latex synthétisé par le procédé semi-continu plus homogène que celle obtenue par le procédé batch. On peut donc supposer que les propriétés mécaniques du film séché de latex 3,5 % NMA sont améliorées du fait de la présence d'un plus grand nombre de liaisons H au sein des chaînes de ce dernier par rapport au film séché batch 3,5 % NMA, conférant ainsi au film séché 3,5 % NMA une structure de type alvéolaire.

Un traitement thermique n'améliorerait donc pas la résistance mécanique de ce dernier dans la mesure où le nombre de nœuds de réticulation créés ne serait pas suffisant pour compenser la perte des très nombreuses liaisons H détruites par le traitement thermique [N. Sutterlin 1985].

- Comparaison effet thermique / effet pH

L'évolution des caractéristiques mécaniques des différents films de latex synthétisés par le procédé semi-continu en fonction de la nature et de la concentration en agent réticulant ainsi que du traitement est reportée dans le tableau II.18.

L'examen des résultats révèle l'influence importante du pH de filmification sur les propriétés mécaniques des films.

Pour les films traités chimiquement, les valeurs des modules élastiques sont supérieures à celles obtenues sur les films séchés. L'augmentation observée dépend de la nature de l'agent réticulant et de sa concentration, elle varie de :

- 40 à 135 % pour le latex fonctionnalisé par le NMA,
- 130 à 150 % pour le latex fonctionnalisé par le NMMA.

Ce phénomène se traduit également par une diminution de l'allongement à la rupture et d'une augmentation des contraintes à la rupture.

En outre, les résultats suggèrent une densité de réticulation plus importante sur les films traités chimiquement que sur les films traités thermiquement se traduisant par des modules élastiques et des contraintes à la rupture plus élevés.

On peut supposer que l'acidification du milieu permet un début de réaction de condensation entre les groupes méthylol $\text{CH}_2\text{-OH}$ suffisamment proches. En effet lors de la filmification, les groupes fonctionnels localisés en surface des particules sont en contact intime les uns avec les autres et la présence d'espèces chimiques de nature acide est susceptible de catalyser une réaction de réticulation [C. Bonardi 1987].

Néanmoins, c'est la combinaison du traitement chimique et du traitement thermique qui permet d'obtenir le maximum de réticulation des films. En effet on observe des valeurs de module élastique les plus élevées et des valeurs d'allongement à la rupture les plus faibles.

- Pour le latex fonctionnalisé par le NMA, l'augmentation du module varie de 210 à 240 % et la diminution de l'allongement est de l'ordre de 60 % (par rapport aux films séchés).
- Pour le latex fonctionnalisé par le NMMA, l'augmentation du module varie de 275 à 440 % et la diminution de l'allongement est de l'ordre de 65 % (par rapport aux films séchés).

Une étude [C. Bonardi et al. 1990] concernant la cinétique de terpolymérisation radicalaire en émulsion du NMA, de l'acrylate de butyle avec soit le styrène ou le méthacrylate de butyle met également en évidence une augmentation des densités de réticulation pour des valeurs de pH de filmification des latex diminuant, qui se traduit par un accroissement des valeurs de module d'élasticité et de contraintes.

- Influence de la polarité du monomère fonctionnel

Pour une même quantité d'agent réticulant, les modules élastiques des films fonctionnalisés par le NMMA sont supérieurs à ceux des films fonctionnalisés par le NMA. Parallèlement les contraintes à la rupture des films à base de NMMA sont supérieures à celles des films à base de NMA et les allongements correspondants sont moindres. Ces résultats, observés sur les films séchés et sur les films traités (chimiquement et / ou thermiquement) mettent en évidence une amélioration des propriétés mécaniques en faveur du film de latex fonctionnalisé par le NMMA, monomère moins hydrophile que le NMA.

On peut donc supposer que la polarité du monomère fonctionnel est un facteur déterminant sur la structure des films, jouant un rôle important lors de la filmification et des différents traitements des films (chimique et / ou thermique).

Sutterlin [**N. Sutterlin 1985**] a mis en évidence l'influence de la polarité du comonomère du NMMA sur la localisation de ce dernier dans le latex : l'étude de différents acrylates copolymérisés avec le NMMA montre que plus le monomère est hydrophile, plus la répartition des fonctions méthylol dans les particules se rapproche d'une distribution homogène.

Bonardi [**C. Bonardi 1987**] propose pour augmenter l'incorporation des groupements méthylol dans les particules pour un latex styrène / acrylate de butyle de diminuer le caractère hydrophile du monomère fonctionnel. Ainsi le film issu du latex possède une structuration de type alvéolaire et donc des propriétés mécaniques meilleures [**A. Guyot et al. 1992**].

Hidalgo et al. [**M. Hidalgo et al. 1995**] ont étudié l'influence de l'hydrophilie du monomère fonctionnel sur la cinétique de la polymérisation en émulsion du polystyrène et du poly (acrylate de n-butyle). Ils ont constaté que l'augmentation de l'hydrophobie du monomère fonctionnel mène à une meilleure homogénéité dans le copolymère et que le monomère le plus hydrophile homopolymérise dans une phase séparée.

Toutes ces études tendent à montrer que si le monomère fonctionnel est plus lipophile, ce dernier s'incorpore plus facilement et de façon plus homogène dans les particules. Elles nous permettent donc d'expliquer pourquoi les propriétés mécaniques des films de latex fonctionnalisés par le NMMA sont meilleures que celles des films de latex fonctionnalisés par le NMA, avant et après traitement (chimique et / ou thermique).

- Influence de la concentration en agent réticulant

Les résultats révèlent des valeurs de module élastique et de contrainte à la rupture sur les films séchés et les films traités qui augmentent avec le pourcentage d'agent réticulant. Ce phénomène est observé quelle que soit la nature du monomère fonctionnel (NMA ou NMMA) et quel que soit le traitement effectué sur les films de latex. Les propriétés mécaniques des films augmentent donc avec la quantité d'agent réticulant introduit lors de la synthèse. En conséquence, il apparaît que la teneur en monomère fonctionnel varie dans le même sens que la densité de réticulation du polymère.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Yeliseyeva et al. [**V. I. Yeliseyeva et al. 1973**], qui ont montré que la résistance mécanique des films obtenus à partir de latex

d'acrylate d'éthyle et de NMMA est directement proportionnelle aux taux de monomères réticulables introduits.

Néanmoins, rappelons que la concentration en monomères fonctionnels demeure limitée par les conditions de synthèse (risque de prise en masse du latex lors de la polymérisation en émulsion) et qu'elle dépend également du type d'application pour lequel est destinée l'utilisation des latex. Le pourcentage en agent réticulant est donc généralement un compromis entre des propriétés mécaniques acceptables et un niveau de souplesse souhaitée pour le produit final.

II-3.3.2 Rhéologie des films de latex

a) Détermination de la zone de viscoélasticité linéaire (VEL) des films de latex

En général, les propriétés rhéologiques d'un matériau viscoélastique sont indépendantes de la déformation jusqu'à un niveau de déformation critique. Au-delà de ce niveau de déformation critique, le comportement du matériau est non-linéaire et les modules diminuent. C'est pourquoi avant toute mesure, il est nécessaire de trouver le domaine de viscoélasticité linéaire (VEL) du polymère, à fréquence et à température fixées. Dans le domaine VEL, la contrainte appliquée au matériau est proportionnelle à la déformation et le module G^* est indépendant de la contrainte imposée. On s'assure ainsi que la mesure de G^* est représentative de la réponse du matériau aux sollicitations, avec une bonne sensibilité et sans déstructurer le matériau.

Dans un premier temps, on commence par mesurer la dépendance à l'amplitude de la déformation des modules de conservation et de perte (G' et G''). Un balayage en déformation à 30 °C, à une fréquence donnée, va donc nous permettre d'établir le degré de linéarité du matériau et de fixer ainsi le pourcentage de déformation adéquat qui sera appliqué à l'échantillon lors de tous nos tests.

Ces tests préliminaires ont été effectués à différentes fréquences sur chaque type de film de latex afin de déterminer une fréquence et une déformation communes à tous les latex étudiés.

Il apparaît qu'à 30 °C pour l'ensemble des films de latex séchés qu'à une fréquence de 10 rad/s le module G' ne varie pratiquement pas en fonction de la déformation.

Les conditions opératoires choisies pour toute notre étude sont donc une fréquence d'oscillation de **10 rad/s** avec une déformation de **1,5 %**.

b) Balayage en temps par palier isotherme

Le but de cette étude est de mieux connaître le phénomène de réticulation des latex en suivant l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température. Pour ce faire, dans un premier temps nous avons soumis les différents échantillons à une rampe de température (5 °C/min) de 30 °C à 200 °C. Cependant, cette première approche s'est avérée infructueuse dans la mesure où l'élévation de température provoquait un relâchement des films, masquant ainsi la réticulation.

C'est pourquoi nous avons été obligés de procéder par paliers successifs de température en imposant une pré-tension de 10^{-2} N avant chaque test. Des essais de balayage en temps en appliquant une succession d'isothermes de 5 minutes à des températures croissantes allant de 30 à 200 °C sont effectués sur les différents types de film de latex (figure II.11).

La température finale (200 °C) est supérieure à la température de réticulation préconisée par le fabricant. Entre chaque palier, nous attendons que l'équilibre thermique de l'échantillon soit atteint avant d'effectuer les mesures rhéologiques en fonction du temps.

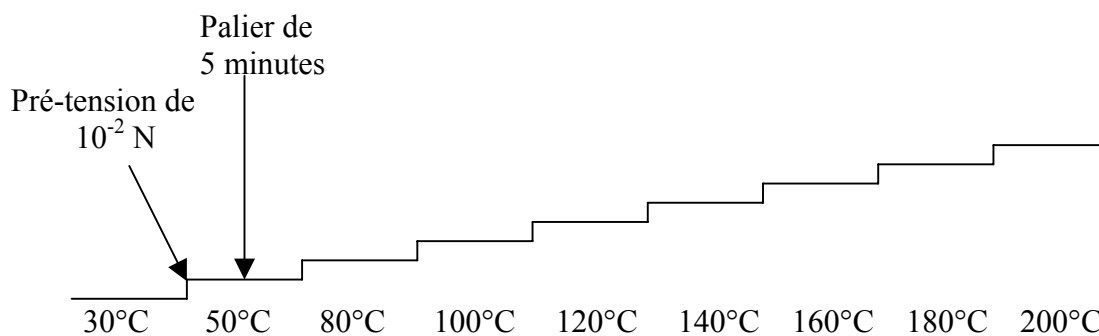


Figure II.11 : Exemple de séquence d'essai lors d'un test au rhéomètre

Les résultats obtenus pour un film séché de latex 9210 sont représentés sur la figure II.12, où l'on peut suivre les variations du module élastique G' en fonction du temps à différentes températures.

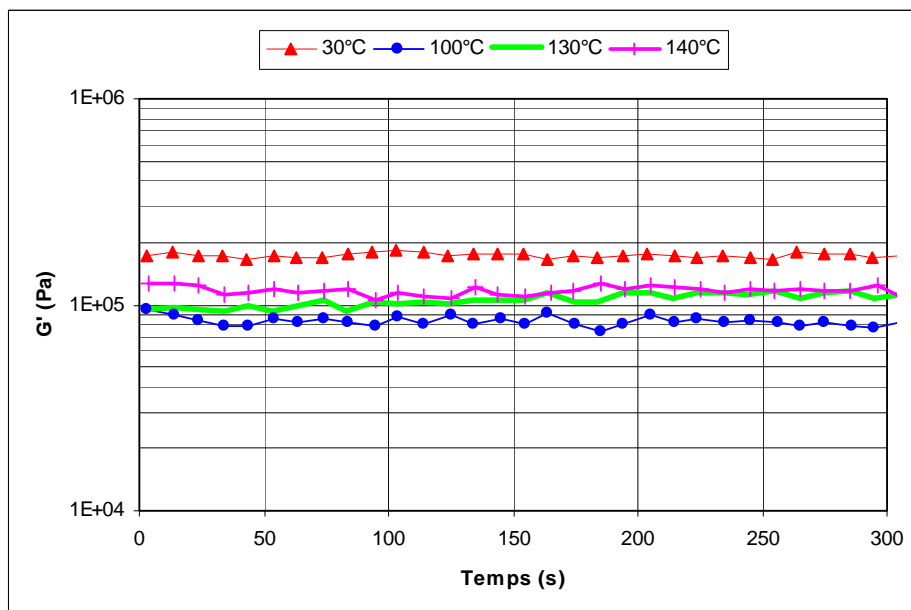


Figure II.12 : Variation de G' en fonction du temps pour le latex 9210 séché à différentes températures

Ces essais en fonction du temps t nous permettent de calculer une valeur moyenne de $G'(t)$ à chaque température T et de tracer G' en fonction de T pour chaque type de latex. Toutes les courbes $G'=f(T)$ seront obtenues suivant cette méthode.

- Cas des latex commerciaux

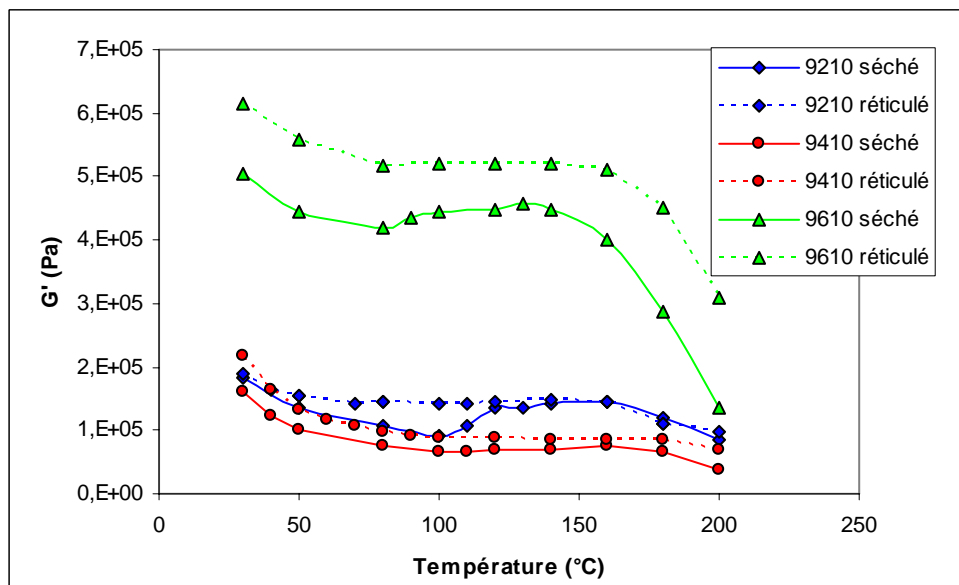
Les résultats obtenus avec les latex commerciaux sont présentés sur la figure II.13, où nous avons tracé G' en fonction de la température pour chaque type de latex (séché et réticulé).

L'examen des courbes de variation de G' en fonction de la température révèle des comportements analogues pour les 3 latex commerciaux réticulés et séchés. La principale différence se situe entre les films séchés et les films réticulés.

Pour les films séchés, nous remarquons que le module élastique G' diminue lorsque la température augmente. A une certaine température, on observe un comportement transitoire, où G' augmente jusqu'à une certaine valeur limite : 160 °C environ. Après cette température, une chute rapide de G' est observée.

Ce comportement transitoire se produit sur une plage de températures variable suivant le latex utilisé. Pour le latex 9210, il se situe entre 100 et 160 °C. Pour les 2 autres latex, ce phénomène est moins marqué : pour le latex 9410, il est observé sur la même plage de températures (100 - 160 °C) alors que pour le latex 9610, il est déplacé vers les plus basses

températures, c'est-à-dire entre 80 et 130 °C. Ces résultats sont repris dans le tableau II.19, nous y ajoutons les augmentations de G' correspondant à la différence entre la valeur la plus élevée et la valeur la plus faible. Les résultats obtenus sont reproductibles pour l'ensemble des films (au moins 3 échantillons différents ont été testés pour chaque type de film).



Figures II.13 : Variation de G' en fonction de la température pour les films séchés / réticulés des latex commerciaux

Tableau II.19 : Plages de températures correspondant à l'observation du phénomène transitoire sur les films séchés et valeurs des augmentations de G' en fonction du latex

Latex	Plage de températures correspondant à l'observation du phénomène transitoire	Augmentation de G' (Pa) observée lors du phénomène transitoire
9210	100 °C - 160 °C	$5,42 \cdot 10^4$
9410	100 °C - 160 °C	$0,99 \cdot 10^4$
9610	80 °C - 130 °C	$3,83 \cdot 10^4$

Pour les films réticulés, G' diminue progressivement en fonction de la température jusqu'à un plateau caoutchoutique, puis de façon plus brutale aux températures élevées (> 160 °C). Nous pouvons supposer qu'à ce stade nous avons atteint un niveau de déformation critique, au-delà duquel le comportement du matériau n'est plus linéaire d'où la chute de G' .

C'est le type de comportement habituellement observé avec les films de latex dans la littérature [C. Bonardi et al 1990], [L. W. Hill et al 1999], [P. Christou 1987].

L'augmentation de G' observée entre 100 et 160 °C pour les films séchés 9210 et 9410 et entre 80 et 130 °C pour le film séché 9610 peut donc être attribuée à la réticulation des latex. Celle-ci en effet permet d'augmenter la résistance mécanique du polymère en créant un réseau tridimensionnel qui empêche les chaînes de polymère de glisser les unes par rapport aux autres.

Nous pouvons émettre 2 hypothèses pour expliquer le déplacement vers les plus basses températures du phénomène de réticulation pour le latex 9610 :

- Le pH du latex 9610 (2,5) est inférieur à ceux des latex 9210 et 9410 (respectivement 6 et 5,5). Or nous avons vu que la réticulation des latex était généralement catalysée en milieu acide. On peut donc supposer que la réticulation du latex 9610 se produit à plus basse température que celle des latex 9210 et 9410 du fait de son pH plus acide.
- Nous pouvons également supposer que le latex 9610 est fonctionnalisé par un monomère différent de celui utilisé pour les latex 9210 et 9410 et avec une cinétique de réticulation plus rapide.

- Cas des latex modèles

L'étude sur les latex modèles va nous permettre successivement d'étudier l'influence du procédé de synthèse, de la nature de l'agent réticulant ainsi que de sa concentration sur les propriétés rhéologiques des films.

Influence du procédé de synthèse

L'évolution de G' en fonction de la température des films de latex SC 3,5 % NMA et batch 3,5 % NMA est représentée sur la figure II.14.

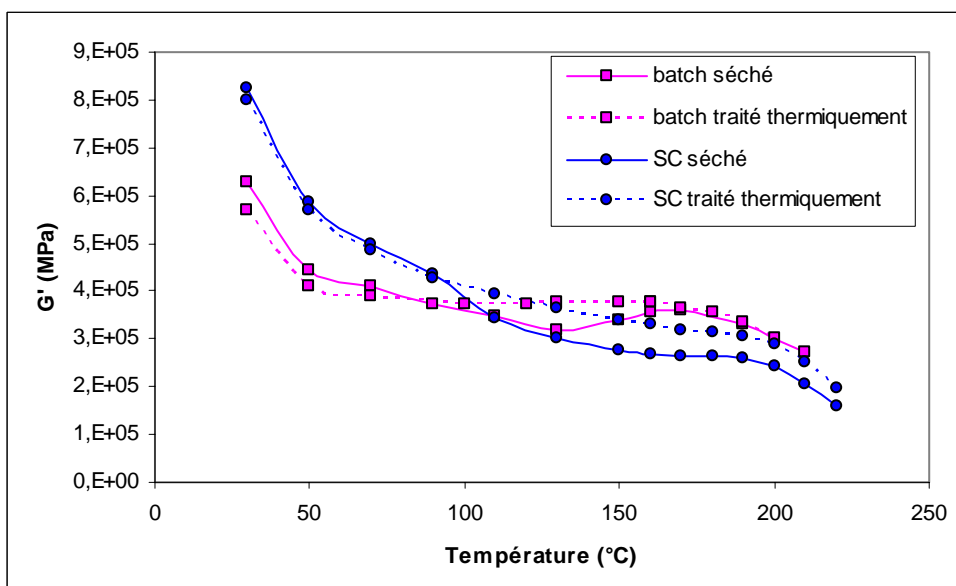


Figure II.14 : Variation de G' en fonction de la température suivant le procédé de synthèse (batch et SC) pour les films séchés et traités thermiquement

Les résultats mettent en évidence une différence de comportement entre les films issus du procédé semi-continu et les films issus du procédé batch. Cette différence se situe au niveau des films séchés : pour les films de latex batch 3,5 % NMA nous observons une augmentation de G' entre 130 et 170 °C alors que pour les films de latex SC 3,5 % NMA, ce phénomène transitoire n'est pas observé. Pour ce dernier, on observe plutôt une stabilisation de G' entre 150 et 190 °C. Tous ces résultats sont repris dans le tableau II.20.

Tableau II.20 : Plages de températures correspondant à l'observation du phénomène transitoire sur les films séchés et valeurs des augmentations de G' en fonction du latex

Latex	Plage de températures correspondant à l'observation du phénomène transitoire	Augmentation de G' (Pa) observée lors du phénomène transitoire
Batch 3,5 % NMA	130 °C - 170 °C	$3,80 \cdot 10^4$
SC 3,5 % NMA	/	/

Ces résultats confirment ceux obtenus lors de l'étude du comportement des films de latex en traction dans le § II- 3.3.1, où nous avons constaté qu'il y avait peu de différences au niveau des propriétés mécaniques entre le film de latex SC 3,5 % NMA séché et le film traité thermiquement. On peut donc supposer que le rhéomètre n'est pas assez sensible pour

détecter le phénomène de réticulation, partiellement masqué par la présence des liaisons hydrogène.

Influence de la nature de l'agent réticulant

La figure II.15 représente l'évolution de G' en fonction de la température des films de latex SC 3,5 % NMA suivant les différents traitements (séché, traité chimiquement et / ou thermiquement).

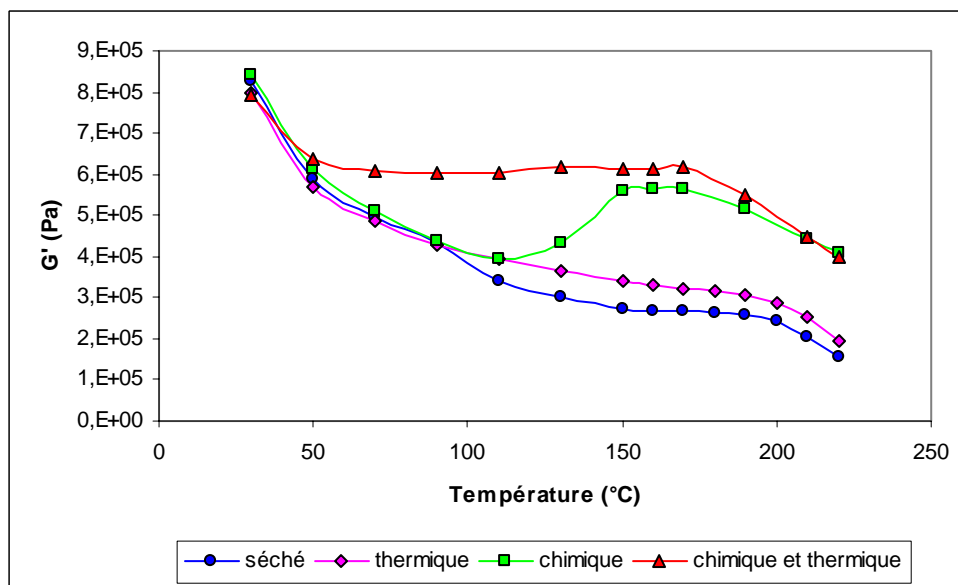


Figure II.15 : Evolution de G' en fonction de la température des films de latex SC 3,5 % NMA suivant les différents traitements

L'analyse des différentes courbes obtenues nous permet de constater que l'évolution de G' en fonction de la température n'est pas la même suivant le traitement du film de latex.

Avec le NMA, nous constatons que le phénomène transitoire est observé uniquement pour le latex traité chimiquement entre 110 et 170 °C. Cette plage de températures étant équivalente à celle observée pour les latex 9210 et 9410 mais décalée de 10 °C.

Pour les films séchés et traités thermiquement G' est stable sur des plages de températures différentes selon le traitement. Le tableau II.21 reprend ces résultats.

Tableau II.21 : Détermination des différentes plages de températures et variation de G' sur ces plages de températures pour les films de latex SC 3,5 % NMA

Traitement	Plage de températures	Variation de G' (Pa) observée sur la plage de températures
Séché	150 °C - 190 °C	Stabilisation # $2,7 \cdot 10^5$
Thermique	150 °C - 190 °C	Stabilisation # $3,2 \cdot 10^5$
Chimique	110 °C - 170 °C	Augmentation de $1,67 \cdot 10^5$
Chimique et thermique	70 °C - 170 °C	Stabilisation # $6,5 \cdot 10^5$

Nous avons également tracé sur la figure II.16 l'évolution de G' en fonction de la température des films de latex SC 3,5 % NMMA suivant les différents traitements.

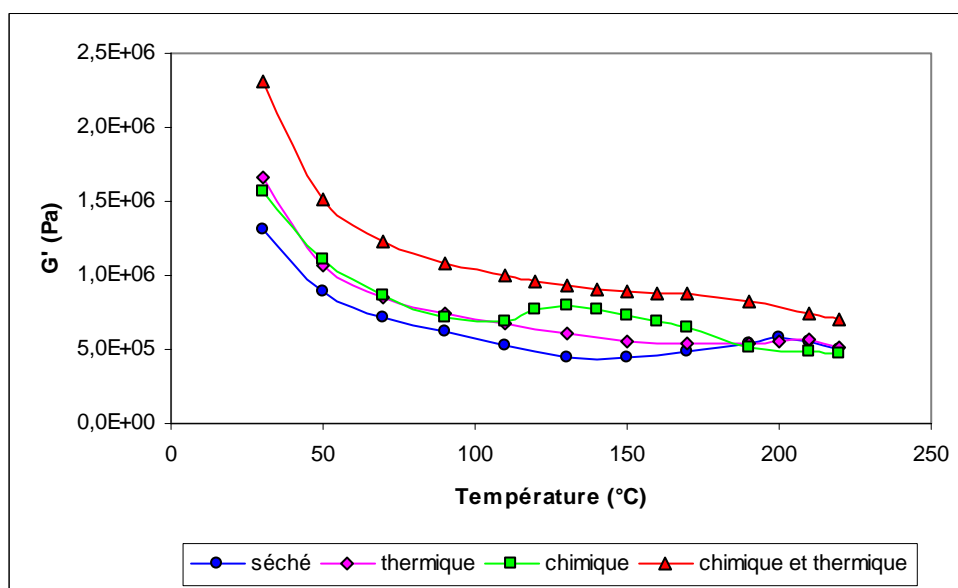


Figure II.16 : Evolution de G' en fonction de la température des films de latex SC 3,5 % NMMA suivant les différents traitements

Avec le NMMA, le phénomène transitoire est observé pour le film séché entre 150 et 200 °C et pour le film traité chimiquement entre 110 et 130 °C. Pour les films traités thermiquement, ce phénomène n'est pas observé. Le tableau II.22 reprend ces résultats.

Tableau II.22 : Détermination des différentes plages de températures et variation de G' sur ces plages de températures pour les films de latex SC 3,5 % NMMA

Traitement	Plage de températures	Variation de G' (Pa) observée sur la plage de températures
Séché	150 °C - 200 °C	Augmentation de $1,36 \cdot 10^5$
Thermique	150 °C - 220 °C	Stabilisation # $5,5 \cdot 10^5$
Chimique	110 °C - 130 °C	Augmentation de $1,07 \cdot 10^5$
Chimique et thermique	120 °C - 170 °C	Stabilisation # $9,0 \cdot 10^5$

Nous voyons que la nature du monomère fonctionnel est donc un facteur déterminant sur les propriétés rhéologiques des films de latex.

Les résultats mettent en évidence des valeurs de G' pour les latex fonctionnalisés par le NMMA supérieures à celles obtenues pour les latex fonctionnalisés par le NMA, quel que soit le traitement. Ces premiers résultats sont également conformes à ceux déjà obtenus lors de l'étude de l'influence de la polarité du monomère fonctionnel sur le comportement en traction des films (§ II- 3.1.1).

Dans le cas du latex fonctionnalisé par le NMA, l'augmentation de G', assimilée à la réticulation, n'est observable que sur le latex traité chimiquement et dans le cas du latex fonctionnalisé par le NMMA, le traitement chimique permet d'abaisser la température de réticulation (110 °C pour le film traité chimiquement contre 150 °C pour le film séché). Ces résultats confirment donc que la réticulation des 2 latex est catalysée en milieu acide.

En outre, nous remarquons également que l'étendue de la zone de réticulation pour le latex fonctionnalisé par le NMMA et traité chimiquement est plus petite que celle du latex fonctionnalisé par le NMA et traité chimiquement (20 °C contre 60 °C). Il semblerait donc que la cinétique de réticulation soit plus rapide lorsque le NMMA est utilisé comme agent réticulant.

On peut supposer que les fonctions méthylol introduites par le NMMA au sein des chaînes macromoléculaires du latex sont plus accessibles que celles introduites par le NMA, facilitant ainsi les réactions d'autocondensation des fonctions méthylol lors du traitement thermique et réagissant à des températures plus élevées en milieu basique. Cette hypothèse est confirmée par de nombreuses études [N. Sutterlin 1985], [C. Bonardi 1987], [M. Hidalgo et al. 1995].

Elles mettent en évidence une incorporation du monomère fonctionnel dans les particules d'autant plus facilitée et homogène que celui-ci est hydrophobe.

Influence de la concentration en agent réticulant

La figure II.17 regroupe les courbes rhéologiques pour les latex synthétisés suivant le procédé semi-continu avec le NMA à différentes concentrations (3 %, 3,5 % et 4 %). Les mêmes courbes sont représentées dans le cas où le NMMA est utilisé comme agent réticulant sur la figure II.18.

Seuls les films simplement séchés et traités chimiquement sont représentés pour ne pas surcharger les courbes dans la mesure où le comportement des films traités thermiquement et traités chimiquement et thermiquement est similaire à ce que nous avons décrit précédemment.

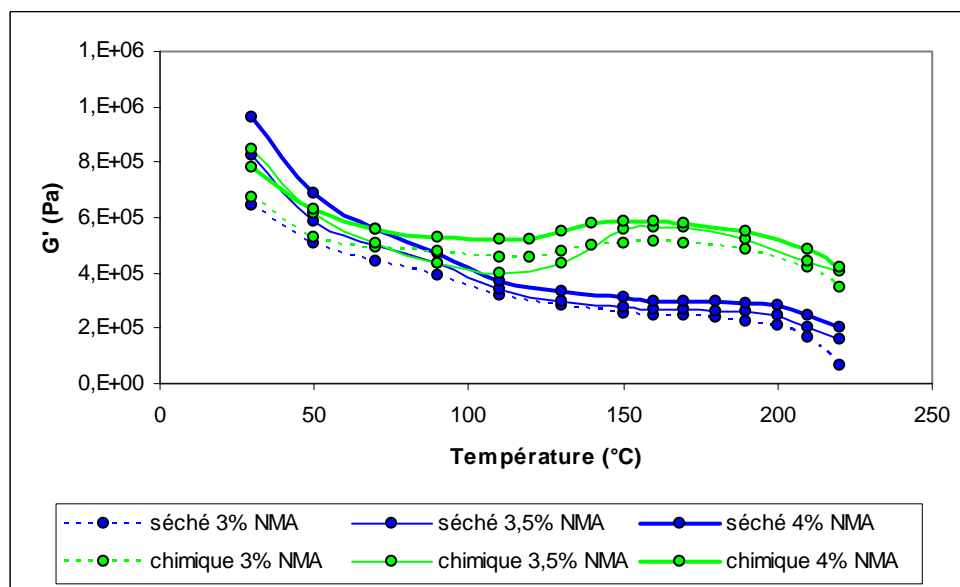


Figure II.17 : Evolution de G' en fonction de la température des films de latex obtenus suivant le procédé de synthèse semi-continu séchés et traités thermiquement à différentes concentrations de NMA

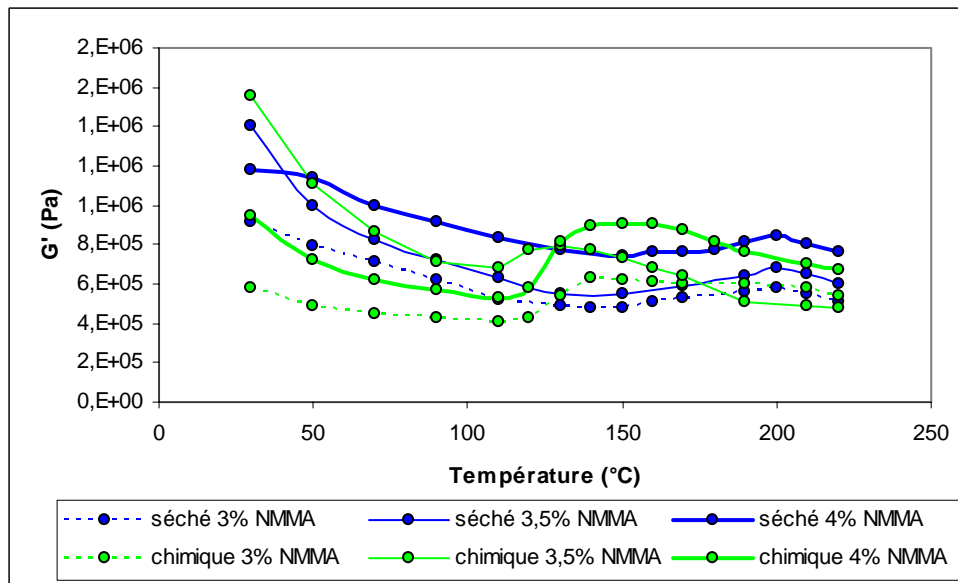


Figure II.18 : Evolution de G' en fonction de la température des films de latex obtenus suivant le procédé de synthèse semi-continu séchés et traités thermiquement à différentes concentrations de **NMMA**

A partir des courbes représentées sur les figures II.17 et II.18, nous avons déterminé les plages de températures où se produit la réticulation et nous avons calculé l'augmentation de G' correspondant. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans les tableaux II.23 et II.24, respectivement pour les latex fonctionnalisés par le NMA et pour ceux fonctionnalisés par le NMMA.

Tableau II.23 : Détermination des différentes plages de températures où se produit la réticulation et de l'augmentation de G' correspondant pour les films de latex séchés à différentes concentrations de **NMA**

Latex	Plage de températures correspondant à la réticulation	Augmentation de G' lors de la réticulation (Pa)
Chimique 3 % NMA	110 °C - 160 °C	$0,57 \cdot 10^5$
Chimique 3,5 % NMA	110 °C - 170 °C	$1,67 \cdot 10^5$
Chimique 4 % NMA	110 °C - 160 °C	$0,73 \cdot 10^5$

Tableau II.24 : Détermination des différentes plages de températures où se produit la réticulation et de l'augmentation de G' correspondant pour les films de latex séchés et traités chimiquement à différentes concentrations de NMMA

Latex	Plage de températures correspondant à la réticulation	Augmentation de G' lors de la réticulation (Pa)
Séché 3 % NMMA	150 °C - 200 °C	1,05.10 ⁵
Séché 3,5 % NMMA	150 °C - 200 °C	1,36.10⁵
Séché 4 % NMMA	150 °C - 200 °C	0,99.10 ⁵
Chimique 3 % NMMA	110 °C - 140 °C	2,22.10 ⁵
Chimique 3,5 % NMMA	110 °C - 130 °C	1,07.10 ⁵
Chimique 4 % NMMA	110 °C - 150 °C	3,74.10⁵

Dans un premier temps nous constatons que la quantité d'agent réticulant a peu d'incidence sur la plage de température où commence la réticulation, quel que soit le type de latex considéré. En effet pour les latex fonctionnalisés par le NMA, la réticulation des films traités chimiquement se produit à partir de 110 °C quelle que soit la concentration en NMA. Pour les films fonctionnalisés par le NMMA, elle a lieu à 150 °C pour les films séchés et à 110 °C pour les films traités chimiquement quelle que soit la concentration en NMMA.

Nous remarquons également qu'il n'y a pas de lien entre la teneur en monomère fonctionnel et l'amplitude du phénomène de réticulation. En effet les valeurs des augmentations de G' au cours de la réticulation évoluent de façon aléatoire en fonction de la concentration en monomères fonctionnels.

Pour les latex fonctionnalisés par le NMA et traités chimiquement, la plus forte augmentation de G' est observée pour une teneur en NMA de 3,5 % (1,67.10⁵ Pa) et on remarque que cette teneur correspond à la plus forte augmentation de la température de transition vitreuse entre le film traité chimiquement et le film traité chimiquement et thermiquement (**22 %**) contre 7 et 4 % respectivement pour des taux en agent réticulant de 3 % et 4 % (voir les mesures de T_g dans le § II- 3.2.1). On peut supposer que la répartition des fonctions méthylol est optimale lorsque la teneur en NMA est de 3,5 % et facilite la réaction de réticulation, d'où une augmentation de G' et de T_g plus importante.

Pour les latex fonctionnalisés par le NMMA, la plus forte amplitude du phénomène est observée pour les films séchés à une concentration de 3,5 % (1,36.10⁵ Pa) et correspond à la

plus forte augmentation de T_g entre le film séché et le film traité thermiquement (**15 %**) contre 4 et 6 % respectivement pour des taux en agent réticulant de 3 % et 4 % (voir § II-3.2.1). Pour les films traités chimiquement la plus forte augmentation de G' est observée pour une concentration de 4 % ($3,74 \cdot 10^5$ Pa), et entre le film traité chimiquement et le film traité chimiquement et thermiquement la T_g augmente de **16 %** contre 5 et 1 % respectivement pour des taux de 3 % et 3,5 %.

Il semble donc que l'amplitude du phénomène liée à la réticulation du matériau soit liée aux plus fortes augmentations des températures de transition vitreuse mesurées dans le § II- 3.2.1 entre les films non traités thermiquement et ceux traités thermiquement.

Avec le NMMA, une répartition plus homogène des groupes permet de réticuler à des concentrations plus élevées, alors qu'avec le NMA il ne semble pas souhaitable de dépasser 3,5 % en milieu acide.

Néanmoins, il ne nous est pas possible d'établir un lien entre la concentration en monomère fonctionnel et la capacité du matériau à réticuler. On peut supposer que l'incorporation des motifs NMA ou NMMA au sein des chaînes macromoléculaires du terpolymère au cours de chaque synthèse ne s'effectue pas exactement dans les mêmes conditions en fonction de la concentration en monomères fonctionnels. En effet la maîtrise de ce paramètre [**C. Bonardi 1987**], [**P. Christou 1987**] nécessiterait une étude beaucoup plus approfondie qui dépasse le cadre de notre étude.

II-3.3.3 Analyse thermogravimétrique des films de latex

L'autoréticulation de la plupart des latex est obtenue grâce à la présence des groupements N-méthylol sous l'effet du traitement thermique auquel peut s'ajouter une catalyse acide (voir § II- 3.1). En ce qui nous concerne, ils proviennent du NMA ou du NMMA, les 2 agents réticulants. L'autoréticulation se traduit par la formation de ponts éther ou méthylène avec un départ respectivement d'eau et de formol. Il se produit donc une perte de masse qui peut être quantifiée par ATG.

a) Cas des latex commerciaux

Les courbes ATG des latex commerciaux (9210, 9410, 9610) sont représentées sur la figure II.19. On observe une perte de masse de l'ordre de 1 % pour les films séchés et de 0,5 % pour les films réticulés. De façon logique elle est plus importante pour un latex simplement séché.

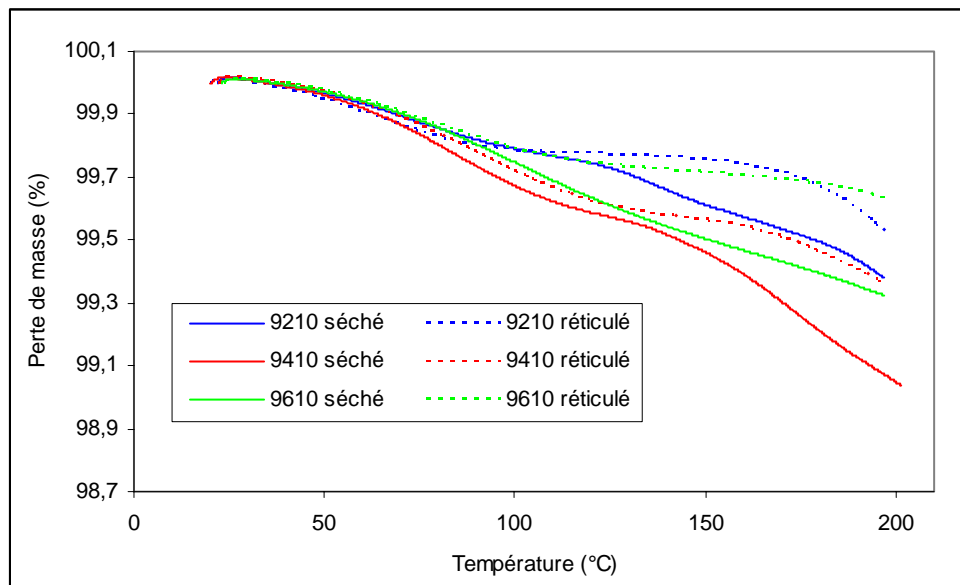


Figure II.19 : Courbes de perte de masse en fonction de la température pour les films de latex 9210, 9410, 9610 séchés et réticulés

Le phénomène est ainsi facilement observable sur les courbes dérivées de la perte de masse par rapport à la température.

Les courbes dérivées ATG des films de latex séchés représentées sur la figure II.20 laissent apparaître un premier pic :

- commençant à 40 °C et finissant à environ 110 °C avec un maximum à 75 °C pour le latex 9210,
- commençant à 40 °C et finissant à environ 120 °C avec un maximum à 85 °C pour le latex 9410,
- commençant à 40 °C et finissant à environ 140 °C avec un maximum à 105 °C pour le latex 9610.

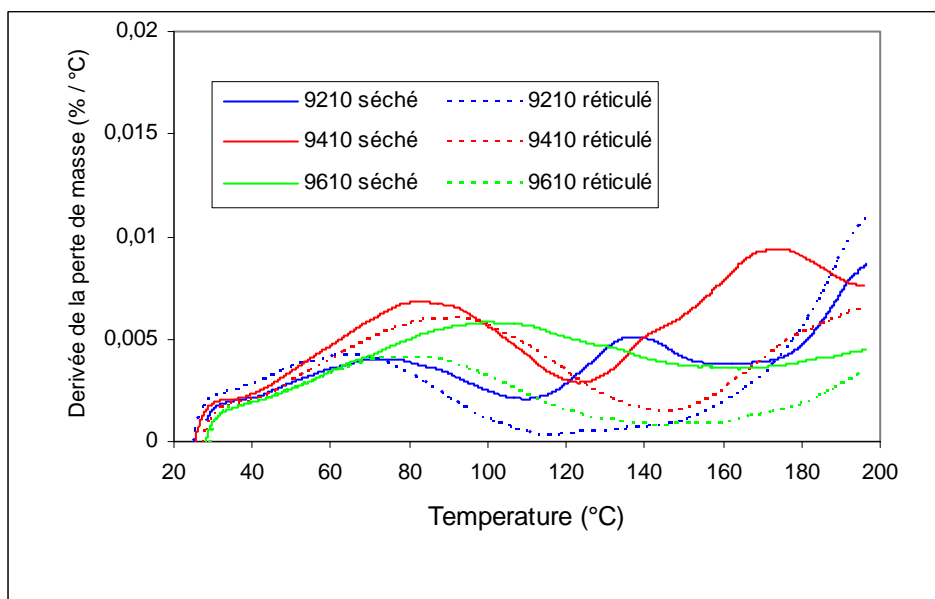


Figure II.20 : Courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température pour les films de latex 9210, 9410, 9610 séchés et réticulés

Ce premier pic peut être attribué à l'évaporation d'eau présente dans l'échantillon et prisonnière dans les chaînes du polymère et à l'évaporation d'eau liée par des liaisons H qui nécessite des températures plus élevées pour s'évaporer.

Pour les films réticulés, on observe également ce premier pic. Néanmoins, on remarque que son amplitude est moindre comparativement aux films séchés. La présence de ce pic semble donc indiquer également la présence d'eau absorbée à l'intérieur des films réticulés.

Un deuxième pic apparaît pour les latex séchés 9210 et 9410. Pour le latex 9210, ce pic s'étale de 110 à 160 °C avec un maximum à 140°C et pour le latex 9410, il s'étale de 120 °C à 195 °C avec un maximum à 170 °C. Pour les films réticulés, ce deuxième pic est absent. On peut donc attribuer ce deuxième pic au phénomène de réticulation. Toutefois, pour le film séché de latex 9610 ce pic est absent ou caché par le premier.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en rhéologie dans le § II- 3.3.2 est représentée sur la figure II.21, où nous avons tracé G' ainsi que la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour les différents films de latex séchés.

Les conditions expérimentales différentes entre l'ATG et la rhéologie (vitesse de chauffe de 10 °C/min pour l'ATG et paliers isothermes en rhéologie) expliquent les décalages en température des phénomènes observés entre les 2 techniques.

Néanmoins, nous remarquons qu'il y a un bon accord entre les 2 techniques concernant la détermination de la température à partir de laquelle se produit le processus de réticulation pour les latex 9210 et 9410 : aux alentours de 100 - 110 °C pour le 9210 et de 110 - 120 °C pour le 9410.

Les résultats obtenus en rhéologie nous permettent également de comprendre pourquoi nous n'observons pas le deuxième pic sur la courbe dérivée de la perte de masse du film séché de latex 9610. En effet la réticulation de ce dernier se produisant à une température plus basse (entre 80 °C et 130 °C), on peut supposer que les phénomènes d'évaporation de l'eau et de réticulation se chevauchent sur l'échelle des températures et donc que le premier et le deuxième pic observés en ATG se confondent avec un maximum décalé vers les plus hautes températures de 20 °C par rapport au film réticulé.

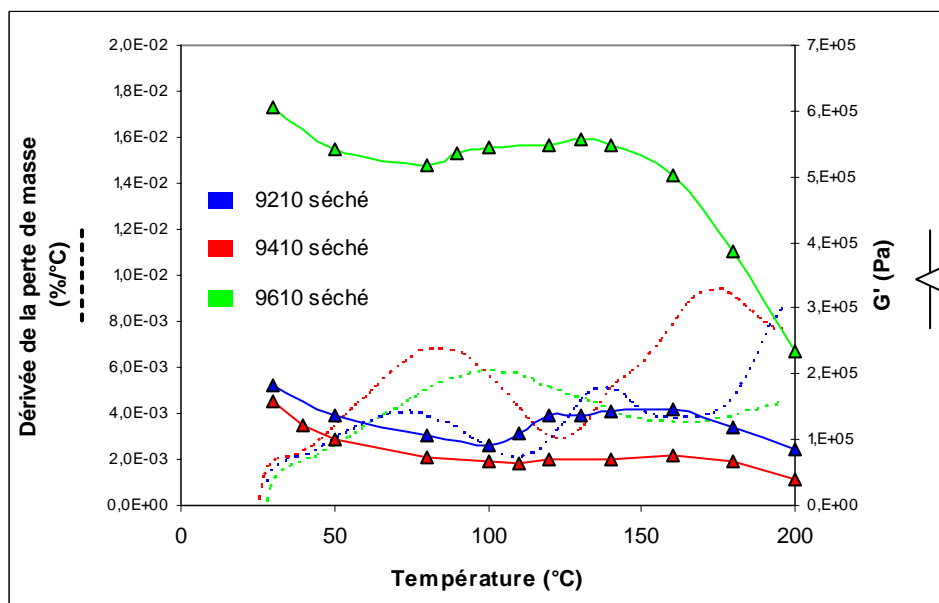


Figure II.21 : Evolution de G' et courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température pour les films de latex séchés 9210, 9410, 9610.

b) Cas des latex synthétisés

- Influence du procédé de synthèse

Sur la figure II.22 nous avons représenté les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température pour les latex batch 3,5 % NMA et SC 3,5 % NMA séchés et traités thermiquement. Nous y avons ajouté les résultats obtenus en rhéologie sur les films séchés.

Dans un premier temps, nous remarquons sur ces courbes dérivées de la perte de masse que nos films de latex synthétisés contiennent moins d'eau emprisonnée que les latex commerciaux (absence du premier pic observé pour les latex commerciaux).

Ces courbes laissent également apparaître 1 pic pour les films séchés de latex batch et SC 3,5 % NMA qui s'étale de 150 °C à 200 °C. Ce pic est absent sur les films traités thermiquement. Comme précédemment nous pouvons l'attribuer au phénomène de réticulation. En outre, cette observation confirme les résultats obtenus en rhéologie pour le latex batch 3,5 % NMA.

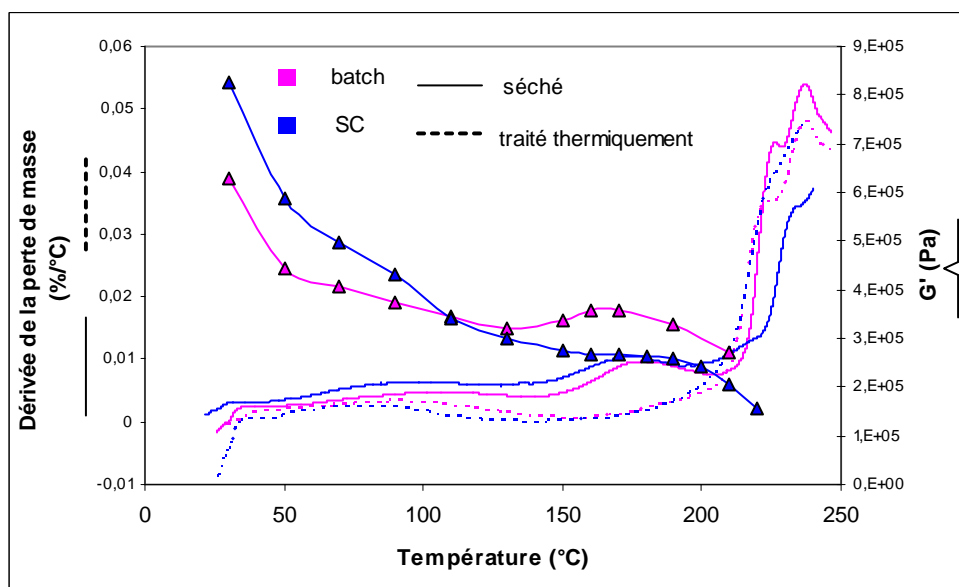


Figure II.22 : Courbes dérivées de la perte de masse et évolution de G' en fonction de la température pour les films de latex batch 3,5 % NMA et SC 3,5 % NMA

Néanmoins, pour le latex SC 3,5 % NMA nous observons le phénomène de réticulation en ATG mais pas en rhéologie. Pour ce dernier nous avons montré dans le § II- 3.3.1 que les

différences des propriétés mécaniques entre le film séché et le film traité thermiquement n'étaient pas suffisamment importantes pour être perceptibles par le rhéomètre. On peut donc supposer que l'ATG est une technique plus sensible pour suivre la réticulation.

- Influence de la nature de l'agent réticulant

Sur les figures II.23 et II.24, nous avons représenté les dérivées de la perte de masse des latex séchés et traités chimiquement et / ou thermiquement respectivement pour le latex SC 3,5 % NMA et le latex 3,5 % NMMA. Comme précédemment nous avons superposé sur ces courbes ATG les résultats obtenus en rhéologie dans le § II- 3.3.2 pour les 2 types de latex.

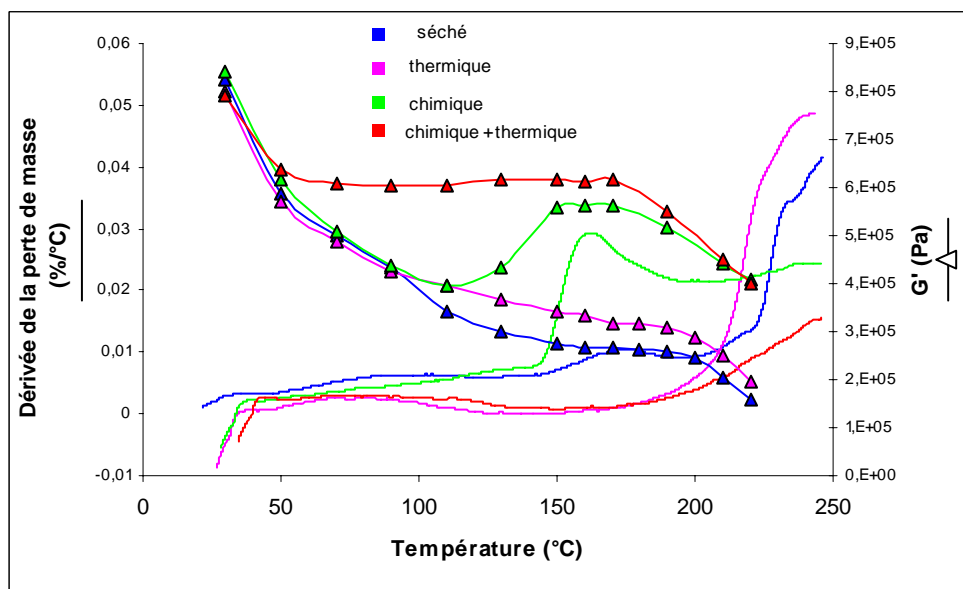


Figure II.23 : Courbes dérivées de la perte de masse et évolution de G' en fonction de la température pour les films de latex SC 3,5 % NMA séchés et traités chimiquement et / ou thermiquement

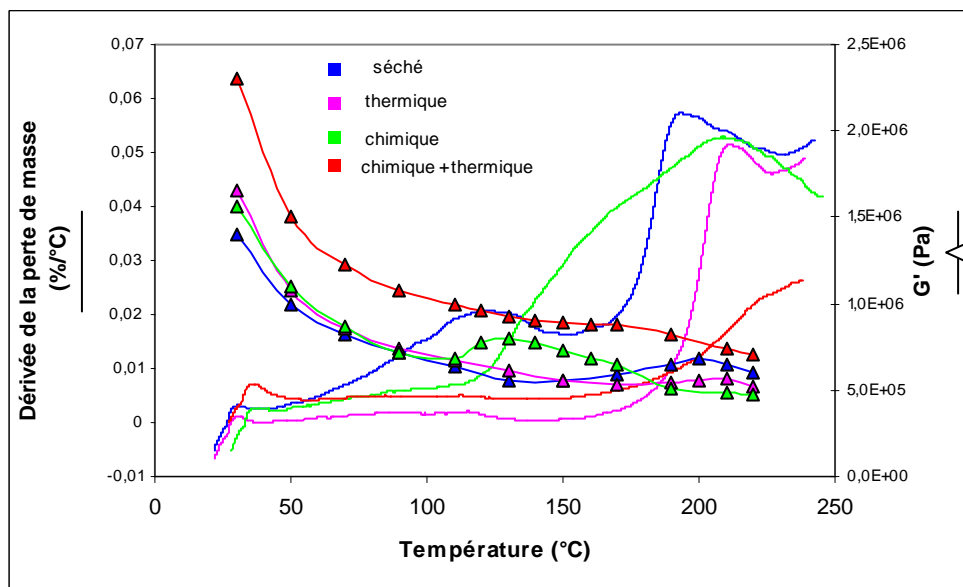


Figure II.24 : Courbes dérivées de la perte de masse et évolution de G' en fonction de la température pour les films de latex SC 3,5 % NMMA séchés et traités chimiquement et / ou thermiquement

A partir des courbes représentées sur les figures II.23 et II.24, nous remarquons que la nature de l'agent réticulant a une influence sur l'évolution de la dérivée de la perte de masse du matériau en fonction de la température. En effet même si les allures des courbes sont globalement identiques pour les latex fonctionnalisés par le NMA ou le NMMA et ayant subi le même traitement, les températures à partir desquelles on observe les phénomènes diffèrent.

Pour **les films séchés**, on note la présence de 2 pics sur les courbes ATG. Le premier pic, très large s'étend de :

- 60 à 130 °C avec un maximum à 95 °C pour le latex fonctionnalisé par le NMA,
- 70 à 150 °C avec un maximum à 120 °C pour le latex fonctionnalisé par le NMMA.

Comme pour les latex commerciaux, nous pouvons supposer que ce premier pic observé sur la dérivée de la perte de masse correspond à l'évaporation d'eau (liée ou non) présente dans l'échantillon. Celle-ci est plus importante avec le latex fonctionnalisé par le NMMA.

L'apparition du deuxième pic est beaucoup plus marquée, il s'étend de :

- 150 à 200 °C avec un maximum à 175 °C pour le latex fonctionnalisé par le NMA,
- 170 à 220 °C avec un maximum à 195 °C pour le latex fonctionnalisé par le NMMA.

Nous remarquons qu'avec le NMMA sur la plage de températures correspondant à l'apparition du pic en ATG le module élastique G' augmente. On peut donc attribuer sans

ambiguïté l'apparition de ce 2^{ème} pic sur la courbe ATG au phénomène de réticulation du latex.

Par contre avec le NMA, sur la plage de températures correspondant à l'apparition du 2^{ème} pic en ATG le module élastique G' est stable. Néanmoins, nous pouvons supposer que les modifications apportées par la réticulation sont plus perceptibles en ATG qu'en rhéologie et donc attribuer ce deuxième pic au phénomène de réticulation. Il semble donc que la thermogravimétrie est plus sensible que la rhéologie pour caractériser la réticulation des matériaux. La température de réticulation du latex séché et fonctionnalisé par le NMA serait donc de 150 °C et celle du latex fonctionnalisé par le NMMA de 170 °C, si on considère les résultats obtenus en ATG. En effet, avec le NMMA, on constate un décalage de + 20 °C par rapport aux résultats obtenus en rhéologie.

Pour **les films traités thermiquement**, aucun pic n'apparaît sur la courbe ATG pour le latex fonctionnalisé par le NMA. On peut donc supposer que sur ce film la réticulation est achevée dans les conditions de pH. Les résultats obtenus en rhéologie sont donc confirmés par l'analyse ATG.

Par contre pour le latex fonctionnalisé par le NMMA et traité thermiquement, un pic apparaît à très haute température et s'étend de 180 à 230 °C. Il semblerait donc que sur ce film la réticulation ait été incomplète même si lors de l'étude rhéologique G' était stable sur la même plage de températures. L'ATG semble encore une fois être plus sensible que la rhéologie pour caractériser ce type de phénomène.

Pour **les films traités chimiquement**, nous observons 1 seul pic sur les courbes ATG qui s'étend de :

- 140 à 200 °C avec un maximum à 160 °C pour le latex fonctionnalisé par le NMA,
- 115 à 250 °C avec un maximum à 210 °C pour le latex fonctionnalisé par le NMMA.

Si nous comparons l'apparition de ce pic avec l'évolution de G' , il apparaît clairement que ce dernier peut être attribué à la réticulation du latex dans la mesure où l'augmentation de G' s'effectue sur des plages de températures très voisines avec le NMMA et avec un décalage de + 30 °C par rapport aux résultats obtenus en rhéologie avec le NMA.

Cette étude nous permet donc de déterminer les températures de réticulation des 2 latex traités chimiquement : pour le latex fonctionnalisé par le NMA, elle est comprise entre 110 et 140 °C tandis que pour le latex fonctionnalisé par le NMMA entre 110 et 115 °C.

Pour **les films traités chimiquement et thermiquement**, les courbes ATG ne laissent apparaître aucun pic, quel que soit le latex considéré. Pour ces films nous pouvons donc dire que la réticulation est achevée. Ce résultat est confirmé par ceux obtenus en rhéologie.

- Influence de la concentration en agent réticulant

A partir des résultats issus des mesures thermogravimétriques effectuées à différentes concentrations en agent réticulant (3 %, 3,5 % et 4 %), nous avons constaté que la concentration n'avait pas d'influence sur les phénomènes observés précédemment.

C'est pourquoi, à partir des données expérimentales, nous avons plutôt cherché à quantifier la perte de masse suivant la nature et la concentration en agent réticulant pour tenter d'évaluer la densité des nœuds de réticulation. Pour ce faire nous avons mesuré la perte de masse entre 30 et 200 °C pour tous les matériaux étudiés. Les résultats de cette analyse sont repris dans le tableau II.25. Dans le tableau II.26, nous avons également répertorié les pertes de masse théoriques qu'aurait dû subir le matériau en distinguant la perte en eau et la perte en formol qui se produisent lors de la réticulation en supposant que toutes les fonctions méthylol réagissent.

Tableau II.25 : Pertes de masse mesurées expérimentalement (%) des différents films de latex entre 30 °C et 200 °C en fonction du traitement

Latex	Séché	Traité thermiquement	Traité chimiquement	Traité chimiquement et thermiquement
SC 3 % NMA	0,6	0,2	2	0,8
SC 3,5 % NMA	1,1	0,2	1,8	0,3
SC 4 % NMA	1,5	0,0	2	0,7
SC 3 % NMMA	1,7	0,6	3	0,6
SC 3,5 % NMMA	3,1	0,4	3	0,9
SC 4 % NMMA	2,4	0,4	2,1	0,9

Tableau II.26 : Pertes de masse en eau et en formol théoriques des différents films de latex lors de la réticulation

Latex	Perte de masse en eau (%)	Perte de masse en formol (%)	Perte de masse totale (%)
SC 3 % NMA	0,26	0,44	0,7
SC 3,5 % NMA	0,31	0,51	0,82
SC 4 % NMA	0,35	0,59	0,94
SC 3 % NMMA	0,23	0,39	0,62
SC 3,5 % NMMA	0,27	0,45	0,72
SC 4 % NMMA	0,31	0,51	0,82

Nous remarquons que sur les films traités thermiquement, et sur ceux traités chimiquement et thermiquement, les pertes de masse sont beaucoup moins importantes que celles observées sur les films séchés et les films traités chimiquement (tableau II.25). Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que sur ces films la réticulation était achevée. On peut donc supposer que ces pertes de masses sont dues à la présence d'eau résiduelle dans les échantillons testés.

Néanmoins, il est difficile d'aller plus loin dans la discussion dans la mesure où ne pouvons pas distinguer la perte de masse liée à l'évaporation de l'eau absorbée par le matériau et celle liée à la réaction de réticulation.

En outre si nous comparons les pertes de masse expérimentales aux pertes de masse théoriques inhérentes à la réaction de réticulation du latex, nous constatons logiquement que les pertes de masses expérimentales sont très nettement supérieures aux pertes de masses théoriques.

Ces résultats confirment que nous mesurons expérimentalement les pertes de masse liées à l'évaporation de l'eau emprisonnée dans les films de latex en plus de celles liées à la réticulation. Il s'avère donc très difficile de faire une étude quantitative de la réticulation à partir des données expérimentales obtenues en ATG dans la mesure où il ne nous est pas possible de déterminer la contribution de l'eau « d'absorption » et celle de réticulation.

CONCLUSION

Les propriétés et les performances d'un composite dépendent fortement des caractéristiques physico-chimiques des matériaux qui le composent. Nous avons utilisé des latex commerciaux mais nous avons également décidé de développer nos propres formulations de latex afin de faciliter la maîtrise des différents paramètres et phénomènes rencontrés en fonction de la composition du latex. Pour ce faire, 2 procédés de synthèse ont été testés (batch et semi-continu) et nous avons choisi 2 monomères qui sont fréquemment utilisés dans l'industrie, à savoir le méthyle méthacrylate et l'acrylate de butyle.

Un soin très important a été apporté aux caractérisations des différentes dispersions colloïdales (extrait sec, pH, potentiel zêta, granulométrie, tension de surface) ainsi qu'aux films de latex (spectroscopie Raman, DSC).

Ces caractérisations nous ont permis d'une part, de juger de la qualité et de la reproductibilité de nos synthèses, et d'autre part de les comparer aux différents latex commerciaux.

Les résultats obtenus nous ont permis de constater que le latex synthétisé par le procédé semi-continu avait une composition plus homogène que le latex synthétisé par le procédé batch et permettait d'obtenir un extrait sec proche de celui des latex commerciaux. En outre, il possède une température de transition vitreuse (-12,6 °C) pratiquement égale à celle observée pour l'un des latex commerciaux (-13,2 °C pour le latex 9410).

L'étude de la réticulation des latex acryliques a donné différents renseignements sur ce processus au travers de plusieurs techniques de caractérisation.

Le comportement en traction des différents films de latex nous révèle l'influence importante du pH de filmification sur les propriétés mécaniques des films. Cette étude confirme également que la réticulation est catalysée en milieu acide et entraîne une densité de nœuds de réticulation plus importante sous l'effet de la température améliorant ainsi très nettement les performances mécaniques. Nous avons également montré grâce aux résultats issus des tests de traction, que la nature et plus particulièrement l'hydrophilie de l'agent réticulant ainsi que le procédé de synthèse était un facteur déterminant sur la structure des films de latex.

Nous avons également montré que la rhéologie et la thermogravimétrie étaient 2 techniques de caractérisation de la réticulation originales.

L'étude rhéologique est concluante puisqu'elle permet de mettre en évidence le phénomène d'auto-réticulation des latex et renseigne sur la température de début et de fin de ce phénomène. En outre, elle présente l'intérêt de pouvoir suivre l'évolution des propriétés

viscoélastiques des latex, paramètre important dans l'optimisation des conditions de mise en œuvre des non-tissés.

Les résultats issus des analyses thermogravimétriques permettent dans un premier temps de confirmer ceux issus de l'étude rhéologique et dans un deuxième temps de mettre en évidence le phénomène de réticulation lorsque celui-ci n'est pas visible en rhéologie. En outre, l'ATG présente l'avantage de pouvoir déterminer les conditions optimales qui permettent d'obtenir la réticulation complète d'un échantillon.

Ainsi nous avons montré que le NMMA réticulait à des températures inférieures à celles du NMA et que la catalyse acide permettait d'abaisser la température de réticulation du latex.

Ces 2 techniques de caractérisation (rhéologie et thermogravimétrie) sont donc complémentaires dans l'étude de la réticulation des polymères et permettent de définir une température de réticulation du matériau beaucoup plus fine.

III- **Caractérisation de l'interface fibre / matrice**

	Introduction
III- 1	Présentation et caractéristiques générales des liants et de la fibre III- 1.1 Les liants III- 1.2 La fibre PET
III- 2	Techniques expérimentales III- 2.1 Les process de modification de surface des fibres PET III- 2.2 Caractérisation de la surface des fibres PET III- 2.3 Le test de déchaussement
III- 3	Influence de l'ensimage sur l'adhésion fibre / matrice III- 3.1 Etat de surface des fibres ensimées / désensimées III- 3.2 Caractérisation de l'interface fibre PET/ matrice III- 3.3 Conclusion
III- 4	Traitement de surface du PET par plasma froid R. F. et conséquences sur l'adhérence PET / latex - Choix d'un gaz de traitement III- 4.1 Caractérisation des fibres traitées par plasma III- 4.2 Caractérisation de l'interface fibre PET / matrice III- 4.3 Conclusion
III- 5	Traitement de surface du PET par plasma froid R. F. et conséquences sur l'adhérence PET / latex - optimisation des paramètres du traitement III- 5.1 Méthodologie de la recherche expérimentale : élaboration du plan d'expériences III- 5.2 Caractérisation de la surface des fibres traitées par plasma III- 5.3 Caractérisation de l'interface fibre PET/ matrice III- 5.4 Analyse statistique du plan d'expériences - Etude de l'effet des différents facteurs et interactions III- 5.5 Conclusion
	Conclusion

INTRODUCTION

L'ensemble de ce chapitre a pour objectif une meilleure compréhension des mécanismes régissant les phénomènes d'adhésion fibre / matrice par le contrôle des propriétés de surface des fibres PET et leurs évolutions éventuelles ainsi que par l'étude du comportement micromécanique et thermodynamique de l'interface fibre / matrice.

La complexité des interactions à l'interface nécessite une approche globale prenant en compte la chimie, la morphologie et la mécanique des matériaux.

Quelle que soit la nature de liaisons à la surface de la fibre, la première étape pour la formation d'une liaison adhésive est l'établissement d'un contact moléculaire interfacial par mouillage. En effet un mouillage incomplet peut produire des défauts interfaciaux et de ce fait abaisser l'adhésion. Une étude de mouillage sera donc effectuée afin d'évaluer l'affinité thermodynamique entre la fibre et le liant. Des analyses par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) seront également entreprises afin de mieux comprendre l'action des différents traitements sur la nature des fonctions chimiques de surface.

La morphologie des surfaces mises en jeu détermine la nature des interactions entre la fibre et la matrice ainsi que la manière dont l'assemblage va réagir aux différentes sollicitations. Une étude de la topographie des fibres par microscopie à force atomique (AFM) sera donc également menée.

Les propriétés mécaniques reflètent à l'échelle macroscopique les différents phénomènes intervenant à l'échelle microscopique. Pour déterminer la résistance mécanique de l'interface fibre / matrice, nous avons choisi un test permettant de solliciter principalement l'interface et de rendre compte des transferts de charge ainsi que des concentrations de contraintes qui s'y produisent. Nous avons pour cela eu recours au test micro-mécanique le plus couramment utilisé dans l'étude des composites monofilamentaires : le test de déchaussement ou de pull-out. Il consiste à mesurer la force nécessaire pour extraire une fibre de sa matrice à différentes longueurs d'enchâssement. Les résultats de ces tests seront ensuite exploités en utilisant plusieurs modèles afin de les comparer et les discuter.

L'adhésion d'une fibre polymère à une matrice est un problème crucial dans la mesure où celle-ci généralement ne présente intrinsèquement qu'une faible affinité pour les liants. Pour augmenter cette affinité, nous avons envisagé de modifier la surface des fibres PET par un traitement plasma. Des essais préliminaires avec différents gaz devraient nous permettre de déterminer l'influence des différents traitements en fonction du gaz utilisé sur l'adhésion fibre / matrice. Un plan d'expériences sera ensuite construit afin d'optimiser les résultats obtenus en fonction des paramètres puissance et temps de traitement.

III-1 PRESENTATION ET CARACTERISTIQUES GENERALES DES LIANTS ET DE LA FIBRE

III-1.1 Les liants

Pour l'étude de l'interface fibre / matrice, nous nous sommes limités dans un souci de la gestion du temps du projet à l'utilisation de 2 latex (un latex commercial et un latex modèle). Notre choix s'est porté sur 2 latex ayant des caractéristiques voisines.

Nous avons donc sélectionné le latex **SC 3,5 % NMA** dans la mesure où il présente un extrait sec proche des latex commerciaux (41 %) et nous avons retenu le latex commercial **9410** dont la T_g est la plus proche du latex modèle, respectivement - 13,2 °C et - 12,6 °C.

De plus, les latex SC 3,5 % NMA et 9410 présentent des propriétés mécaniques voisines comparativement aux autres latex étudiés (§ II- 3.3.1).

Les principales caractéristiques de ces 2 latex sont reprises dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Principales caractéristiques des latex N 9410 et SC 3,5 % NMA

Latex	Tension superficielle (mN/m)	pH	T_g (°C) (sur film traité thermiquement)	Extrait sec (%)	Module élastique (MPa)
9410	31,1 ± 0,7	5,5	-13,2 ± 0,4	45	0,76 ± 0,04
SC 3,5 % NMA	36,7 ± 0,5	8,4	-12,6 ± 0,2	41	1,19 ± 0,12

III- 1.2 La fibre PET

Les fibres utilisées pour notre étude proviennent d'une fabrication industrielle : elles nous ont été fournies par la société Wellman - International. Ces fibres, de section circulaire, ont été ensimées à la sortie de la filière et le titre moyen* annoncé par le fournisseur est de 17 dTex.

La nature de l'ensimage présent sur les fibres n'a pas été communiquée par la société Wellman – International pour des raisons de confidentialité.

Les fibres utilisées sont des fibres droites : ces fibres ont été prélevées sur la chaîne de fabrication avant le frisage et la thermofixation nécessaire à une meilleure stabilité

* Le titre d'une fibre s'exprime en Tex, cette unité correspond à la masse en g de 1000 m de fibres.

dimensionnelle. Cette dernière a donc été réalisée sur les fibres à 150 °C pendant 20 minutes dès réception et avant toute utilisation.

III-1.2.1 Détermination du titre moyen

La connaissance exacte du titre moyen, T , d'une fibre est un paramètre indispensable car il nous permet d'accéder à la section de la fibre, et en conséquence au rayon de celle-ci. Ces données seront nécessaires lors de la réalisation des tests mécaniques, en particulier pour la détermination du module élastique de la fibre mais aussi lors de l'étude du composite fibre / matrice pour l'interprétation des résultats des tests de déchaussement.

En supposant que la fibre a une section uniforme, la relation entre la section S de la fibre et le titre T est donnée par l'équation III.1:

$$S(mm^2) = \frac{T(dTex).10^{-4}}{\rho (g.cm^{-3})} \quad (III.1)$$

Où ρ est la masse volumique théorique du PET soit $1,38 g.cm^{-3}$.

Pour des fibres ayant une section circulaire de rayon r , la relation (III.1) devient donc :

$$r(mm) = \sqrt{\frac{T(dTex).10^{-4}}{\rho(g.cm^{-3}).\pi}} \quad (III.2)$$

La détermination du titre moyen a été effectuée sur Favimat. Cet appareil de mesure, fabriqué par la société Textechno permet de mesurer la finesse (ou titre) des fibres selon la loi physique des cordes vibrantes en résonance* .

Les conditions de mesure sont les suivantes :

- longueur d'essai : 20 mm
- pré-tension : 1 cN/tex

* La fibre, soumise à des pulsations électriques d'une fréquence constante, est mise en vibration. Par la suite, on varie progressivement la longueur de vibration pour aboutir à l'amplitude maximale de résonance.

Les résultats (moyenne sur 25 essais) sont repris dans le tableau III.2 et la figure III.1 représente la distribution des titres obtenus.

Tableau III.2 : Détermination du titre moyen des fibres PET Wellman sur Favimat

Titre moyen (dTex)	Coefficient de variation	Titre mini (dTex)	Titre maxi (dTex)
$15,7 \pm 1,2$	7,5 %	13,0	17,3

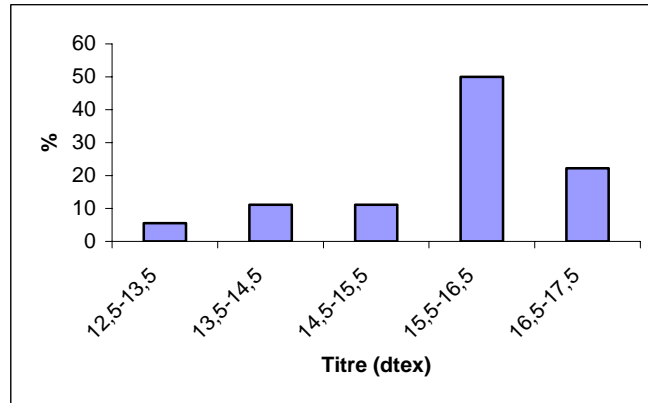


Figure III.1 : Distribution des titres obtenus sur Favimat pour la fibre PET

Nous remarquons que la valeur expérimentale du titre moyen (15,7 dTex) se situe bien dans la gamme de la valeur nominale donnée par le fournisseur (17 dTex \pm 1,1).

Si on retient comme titre moyen de la fibre la valeur de 15.7 dTex, la section moyenne S de la fibre est donc :

$$S = 1,137.10^{-3} \text{ mm}^2$$

Ce qui correspond à un rayon moyen de la fibre $r = 19,0 \pm 0,7 \mu\text{m}$.

III-1.2.2 La résistance mécanique

Les propriétés mécaniques des fibres PET Wellmann ont été étudiées par des tests sur banc de traction sur des fibres droites. Le principe consiste à mesurer simultanément la force appliquée sur l'échantillon et l'allongement qui en résulte. Le mode de déformation correspond à une traction uniaxiale.

Les tests ont été réalisés sur une machine Zwick 1456 constituée d'une traverse mobile associée à un capteur de force d'une capacité maximale de 10 N. L'écart entre les mâchoires est fixé à 20 mm, la vitesse de déplacement de la traverse est de 15 mm/min et aucune pré-charge automatique n'a été imposée à la fibre.

On effectue les mesures de la force (N) en fonction de l'allongement ϵ (%) sur 10 échantillons différents.

Après obtention des courbes, on détermine :

- ϵ_R : allongement à la rupture
- σ_R : la contrainte à la rupture
- σ_S : la contrainte au seuil d'écoulement, qui détermine la limite d'élasticité du matériau
- E_0 : module de Young ou module d'élasticité tangent (voir § II- 3.2.2)

L'exploitation des courbes est reprise dans le tableau III.3 et la figure III.2 représente une courbe type obtenue lors d'un essai de traction.

Tableau III.3 : Caractéristiques mécaniques statiques de la fibre PET, a) module de Young E_0 , b) allongement à la rupture ϵ_R , c) contrainte à la rupture σ_R , d) contrainte au seuil d'écoulement σ_S .

$E_0^a)$ (MPa)	$\epsilon_R^b)$ (%)	$\sigma_R^c)$ (MPa)	$\sigma_S^d)$ (MPa)
5700 ± 600	63 ± 6	396 ± 34	125 ± 16

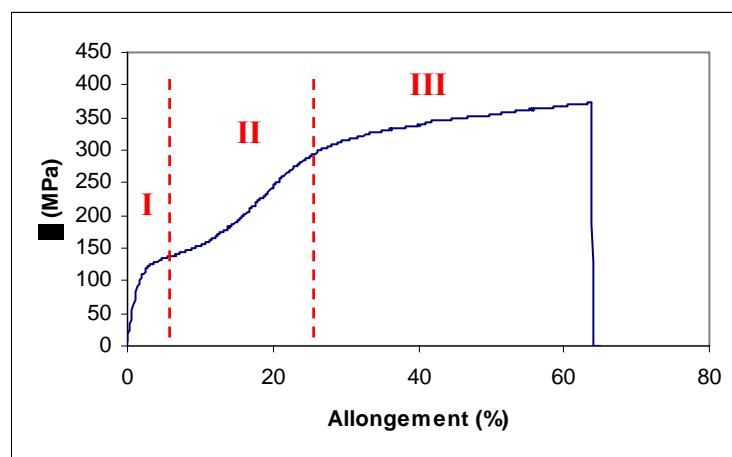


Figure III.2 : Courbe type contrainte (σ)/allongement obtenue en traction uniaxiale sur monofilament

La courbe de traction de la fibre de PET se décompose en 3 parties :

- *Partie I* : zone de déformation élastique. L'allongement de la fibre varie linéairement en fonction de la force appliquée sur celle-ci. Les fibres de PET ayant un caractère semi-cristallin, il y a réorientation des zones cristallines sous l'action de la force exercée lors de l'essai de traction.
- *Partie II* : zone de déformation plastique. Il y a glissement des chaînes macromoléculaires et la fibre se comporte comme un matériau plastique.
- *Partie III* : zone d'écoulement plastique stationnaire jusqu'à rupture de la fibre.

III-1.2.3 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle nous permet de caractériser la cristallinité et les transitions de phase du PET en fonction de la température.

L'appareil utilisé est désigné sous l'appellation **DSC 2920** et fabriqué par **TA Instruments** et piloté sur ordinateur avec le logiciel TA Thermal Advantage.

Les essais se font sous atmosphère inerte d'azote (50 ml/min) et la vitesse de chauffe de l'échantillon est de 20 °C / min de la température ambiante à 300 °C. La masse des échantillons est comprise entre 5 et 6 mg.

Une première montée en température jusque 300 °C permet de réaliser la fusion complète du matériau et laisse apparaître l'endotherme relatif à la fusion des zones cristallines. Afin de pouvoir détecter la température de transition vitreuse (T_g) du PET, il est nécessaire de diminuer la cristallinité du matériau. Pour ce faire, nous avons réalisé un refroidissement rapide de l'échantillon (par une sortie rapide de l'échantillon du four) après ce premier passage puis nous avons effectué une deuxième montée en température.

La figure III.3 reproduit un exemple représentatif des thermogrammes obtenus lors des 2 passages. Les résultats des analyses (moyenne sur 5 essais) sont indiqués dans le tableau III.4.

La transition vitreuse observée à **79,8 °C** lors du deuxième passage est due à la structure amorphe de l'échantillon refroidi brusquement. Le pic que l'on observe à **131 °C** est dû à la recristallisation de la phase amorphe (cristallisation froide). Un pic endothermique est présent à **238,9 °C**, il correspond à la fusion des zones cristallines du PET.

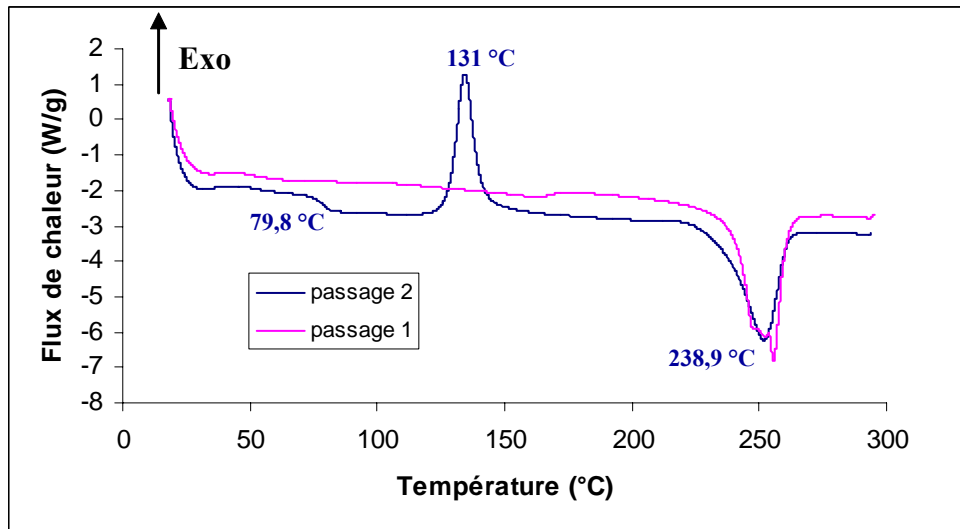


Figure III.3 : Allure des thermogrammes des fibres PET obtenus aux 1^{er} et 2nd passages en DSC

La cristallinité du polymère peut être déterminée à partir des thermogrammes par intégration du pic de fusion et en appliquant la relation suivante (équation III.3):

$$\% \text{ cristallinité} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

Où ΔH_f^* est l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin c'est-à-dire $-117,6 \text{ J/g}$ [U. Göschel 1996].

Tableau III.4 : Résultats issus du 1^{er} et 2nd passages en DSC sur fibres PET Wellman, (a) température de cristallisation, (b) température de fusion

	T_g (°C)	T_c (°C) ^a	ΔH_c (J/g)	T_f (°C) ^b	ΔH_f (J/g)	% cristallinité
1 ^{er} passage	/	/	/	$238,9 \pm 1,1$	$-56,9 \pm 2,8$	$48,4 \pm 2,3$
2 nd passage	$79,8 \pm 0,6$	$131,0 \pm 0,9$	$31,5 \pm 1,7$	$235,2 \pm 2,5$	$-44,7 \pm 3,5$	$38,0 \pm 2,9$

Nous remarquons que la trempe n'est pas totale vue la moindre valeur de l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c) comparativement à celle de fusion (ΔH_f) lors du deuxième passage : la différence entre ΔH_c et ΔH_f ($13,2 \text{ J/g}$) montre donc l'existence d'une phase cristalline dans le PET trempé. On note également une diminution notable de l'enthalpie de fusion au second passage, qui traduit la baisse de la cristallinité du polymère.

III- 2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III- 2.1 Les process de modification de surface des fibres PET

III- 2.1.1 Désensimage des fibres PET

Dans l'optique de notre étude, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la contribution de l'ensimage sur les propriétés adhésives et surfaciques des fibres. C'est pourquoi, nous avons désensimé nos fibres PET industrielles. La fibre désensimée nous a servi de référence dans toute notre étude.

La procédure de désensimage des fibres n'est pas clairement définie dans la littérature car elle dépend en général de la formulation de l'ensimage. Nous avons utilisé une méthode développée au laboratoire [C. Campagne 2001] et adaptée à la plupart des ensimages classiques.

La procédure est la suivante :

Les fibres sont déposées à 30 °C dans un récipient placé dans une cuve à ultra-sons. Ces fibres subissent ensuite plusieurs cycles de lavage de 15 minutes chacun.

Les 2 premiers cycles sont effectués avec de l'éther de pétrole et le troisième avec du méthanol. Pour éliminer toutes les espèces solubles dans l'eau, on effectue enfin 3 derniers cycles à l'eau déminéralisée.

Entre tous ces cycles, les fibres sont séchées à l'étuve à 40 °C pendant 24 heures.

III- 2.1.2 Traitement par plasma des fibres PET

Pour favoriser la compatibilité chimique entre la fibre PET et le liant, nous avons modifié l'état de surface des fibres par traitement plasma. Le réacteur utilisé est composé d'une chambre de traitement (216 litres) et l'ensemble est piloté par un système informatique, qui permet une commande et un contrôle automatique des différentes étapes du traitement (commande du générateur, des pompes à vide, des vannes correspondant aux divers circuits de gaz, contrôle permanent de la température et de la pression dans la chambre de traitement).

La décharge est générée par un générateur radio-fréquence (RF) à 13,56 MHz. Les essais s'effectuent sous différentes atmosphères : oxygène (O₂), argon (Ar), azote (N₂) et un mélange 50/50 oxygène / argon (débit = 0,5 l/min). La puissance du traitement varie de 100 à 400 W et le temps d'exposition de 30 secondes à 2 minutes.

Les fibres sont placées dans l'enceinte du réacteur à une distance de 16 cm des électrodes. Avant l'introduction du gaz, on effectue une descente en vide primaire (environ 90 - 120 mtorr) afin de vider la chambre d'un maximum d'air et humidité. Lors de la décharge plasma, la pression à l'intérieur de l'enceinte est alors de 400 mtorr environ.

Ces différentes étapes sont schématisées sur la figure III.4.

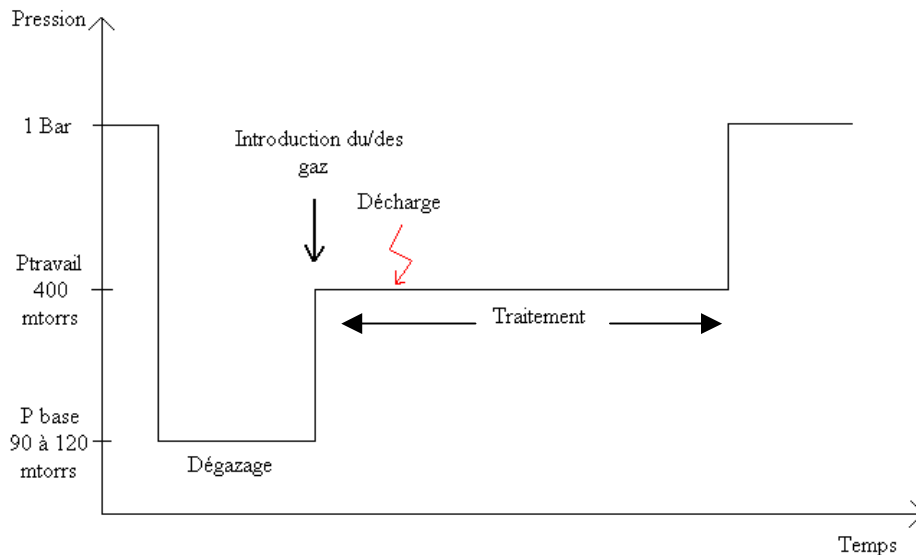


Figure III.4 : Schéma représentatif des différentes étapes d'un traitement par plasma

En fin de traitement, les échantillons sont stockés dans des sachets hermétiques sous azote à température ambiante et à l'abri de la lumière.

III- 2.2 Caractérisation de la surface des fibres PET

III- 2.2.1 Mesure des angles de contact entre un liquide et une fibre par tensiométrie

a) Principe

La méthode tensiométrique est une technique qui permet d'accéder aux angles de contact à l'avancée (ou mouillage : θ_m) et à la reculée (ou démouillage : θ_d). La fibre, fixée à l'extrémité du bras d'une balance, est soumise à un cycle d'immersion – émergence à vitesse constante (**20 μ m/s**) dans le liquide. La force exercée sur la fibre, due au poids de liquide soulevé, est alors enregistrée en fonction de la profondeur d'immersion de la fibre dans le liquide.

Lorsque le liquide entre en contact avec la fibre, on observe la formation d'un ménisque (figure III.5), où θ est l'angle de contact entre la fibre et le liquide. On parle alors de mouillage total si $\theta < 10^\circ$.

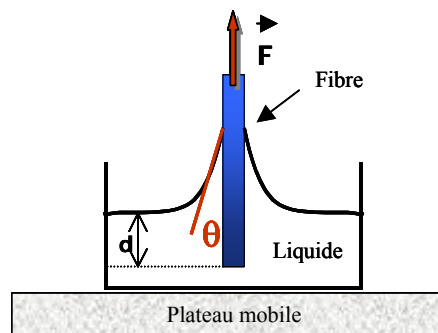


Figure III.5 : Mouillage d'une fibre par un liquide

Le poids P de liquide soulevé par une fibre de faible diamètre est alors donné par l'équation de Wilhelmy [L. Wilhelmy 1863]:

$$P = p \gamma_L \cos \theta - \pi_a \quad (\text{III.4})$$

Avec :

- π_a : la poussée d'Archimède
- p : le périmètre de la fibre
- γ_L : la tension superficielle du liquide

Etant donné le faible diamètre des fibres, la valeur de la poussée d'Archimède (π_a) est négligeable devant le terme $p\gamma_L \cos\theta$.

L'équation (III.4) peut donc se mettre sous la forme :

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

b) Appareillage

Le dispositif de mesure utilisé est la balance CAHN 322 (figure III.6). La capacité maximale est de 150 mg avec une précision de 1 μg .

Le plateau de la balance est motorisé avec une plage de vitesse comprise entre 2 et 24 $\mu\text{m/s}$ et permet 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 le liquide.

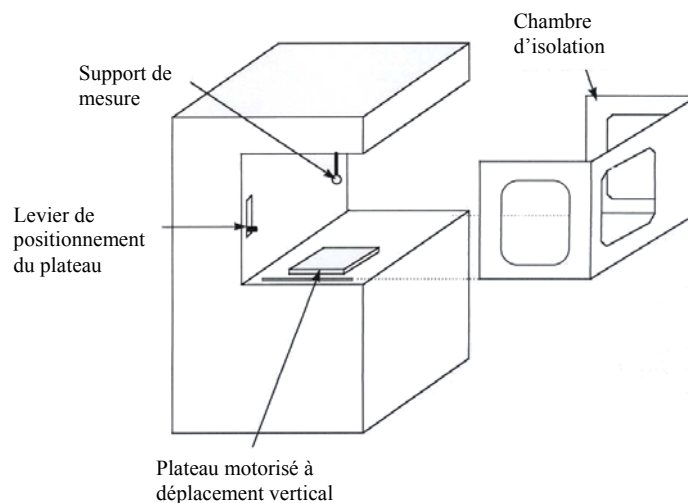


Figure III.6 : Schéma de la balance Cahn

c) Mode opératoire

Un monofilament est suspendu verticalement au crochet de la balance Cahn. Le liquide utilisé est contenu dans un b cher et posé sur le plateau motorisé.

Lors de l'essai, le plateau se rapproche de la fibre à une vitesse constante de 20 $\mu\text{m/s}$. Lorsque la fibre entre en contact avec le liquide, la masse de liquide soulevé augmente (figure III.7).

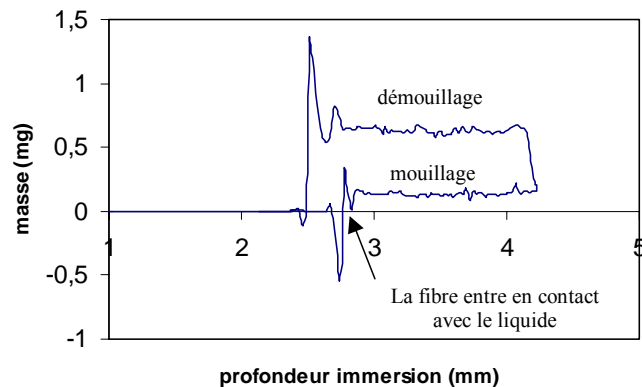


Figure III.7: Courbe type d'un enregistrement du poids de liquide soulevé par la fibre en fonction de la profondeur d'immersion de celle-ci

Le mouillage de la fibre s'effectue sur une longueur d'environ 1 mm. Pour le démouillage de la fibre, on inverse le sens du mouvement du plateau : la force augmente et est supérieure à celle obtenue lors du mouillage. Ce phénomène d'hystérésis de l'angle de contact ($H = \theta_{\text{avancée}} - \theta_{\text{reculée}}$) traduit les hétérogénéités chimiques et physiques de surface de la fibre [V. Wolff et al. 1999]. Lorsque la fibre est complètement émergée du liquide, la force mesurée devient nulle.

Afin d'étudier l'influence de plusieurs mouillages successifs, nous effectuons 2 cycles de mouillage et de démouillage. La procédure est la suivante : un premier cycle (mouillage et démouillage) se déroule sur une longueur d'environ 1 mm sur la fibre, un deuxième cycle sur une longueur plus grande (environ 2 mm). Cette manipulation nous permettra de mettre en évidence les échanges de matière ou les différentes interactions échangées entre la fibre et le liquide.

III- 2.2.2 Etude de la topographie de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse chimique par analyse élémentaire de surface (EDX)

Les analyses ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage Philips de la série ESEM XL30. Ce microscope est couplé à un détecteur à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), qui permet de déterminer les éléments chimiques présents à la surface du matériau (profondeur d'analyse d'environ 1 μm) ainsi que leurs concentrations respectives.

Ces analyses ont été effectuées sur fibres ensimées et désensimées, traitées par plasma ou non afin d'une part de suivre l'évolution de la topographie des différentes surfaces et d'autre part de déterminer les proportions en carbone et en oxygène à la surface des fibres.

III- 2.2.3 Etude de la topographie par microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) a été développée par G. Binnig et al. [**G. Binnig et al. 1986, 2000**] afin d'observer la morphologie de surface des matériaux isolants à l'échelle du micromètre comme à l'échelle atomique. L'AFM découle directement de la microscopie à effet tunnel (STM), qui ne permet d'imager que des surfaces métalliques ou semi-conductrices à l'échelle atomique. Le principe de l'AFM diffère de celui de la STM uniquement par le type d'interaction. En effet au lieu d'une interaction pointe-courant tunnel c'est une interaction pointes-forces interatomiques. L'avantage de cette technique est donc de pouvoir l'appliquer sur tous types de surfaces, conductrices ou non.

L'AFM apparaît comme étant un outil de base pour les études de topographie de surface. Elle permet de réaliser des images tridimensionnelles de matériaux très variés avec une très haute résolution. C'est pourquoi nous avons utilisé cette technique pour étudier l'évolution de la topographie de la fibre en fonction du traitement.

Appareillage :

L'appareil utilisé est un Nanoscope III provenant de la société Digital Instrument. Les fibres à analyser sont déposées sur le piézo-électrique 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.

Les images sont réalisées à l'aide d'une pointe en silicium en mode résonant avec une force de contact entre la pointe et l'échantillon comprise entre 20 et 90 nN. Le micro-levier possède une constante de raideur $k = 0,06\text{N/m}$.

III- 2.2.4 Analyse par Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS)

Des analyses XPS (Spectrométrie de Photoélectrons X), synonyme d'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ont été effectuées sur les fibres PET. Cette spectrométrie est un des outils principaux en analyse de surface car elle fournit des informations qualitatives et quantitatives sur les éléments et leur état de liaison dans une couche superficielle d'épaisseur comprise entre 20 et 100 Å, correspondant à environ une dizaine de couches moléculaires.

Appareillage :

Les mesures XPS ont été effectuées sur un appareil Leybold LHS 10. La source de rayons X fournit la radiation $\text{Mg K}\alpha$ (1253.6 eV).

La puissance du rayonnement X utilisé est de 300 W, avec une tension d'accélération des électrons de 13 kV, le courant d'émission est de 24 mA. L'analyseur a été utilisé dans le mode énergie constante avec une fenêtre de 50 eV (pass energy). La pression dans la chambre d'analyse est de l'ordre de 10^{-8} to 10^{-9} mbar et l'aire de la surface analysée est d'environ 2 mm^2 .

Les énergies de liaison des pics sont référencées par rapport à la composante C-H du pic C1s située à 285 eV.

Echantillonnage :

Les analyses XPS doivent être menées sur des échantillons dont la surface est parfaitement plane. C'est pourquoi, nous avons élaboré des pastilles de fibre à l'aide d'une presse hydraulique en exerçant une pression d'environ 9.10^8 Pa. Ce procédé nous permet d'obtenir des pastilles de diamètre 12 mm et d'épaisseur 2 mm.

III- 2.3 Le test de déchaussement

III- 2.3.1 Préparation des échantillons

Comme nous l'avons expliqué dans le § I-3.2.2, la géométrie classique du test de déchaussement pour les composites monofilamentaires est le test de la microgoutte. La préparation des échantillons pour ce test consiste à déposer une microgoutte de latex sur une fibre. Néanmoins, cette technique est délicate à réaliser dans la mesure où la forme de la goutte est difficilement maîtrisable. 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.

Afin de limiter ces inconvénients, la géométrie des éprouvettes a été modifiée en réalisant des échantillons avec des matrices cylindriques [C. Campagne 2001], [E. Devaux et al. 1999 a, b]. La matrice 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 μm au centre. Une fibre thermofixée (à 150 °C pendant 15 minutes) est disposée au travers du trou (figure III.8). Une petite quantité de latex est ensuite introduite dans les capsules à l'aide d'une seringue. Les échantillons sont placés dans une étuve à 40 °C pendant 8 heures, puis à 160 °C pour faire réticuler le latex (20 minutes pour le latex commercial et 45 minutes pour le latex synthétisé).

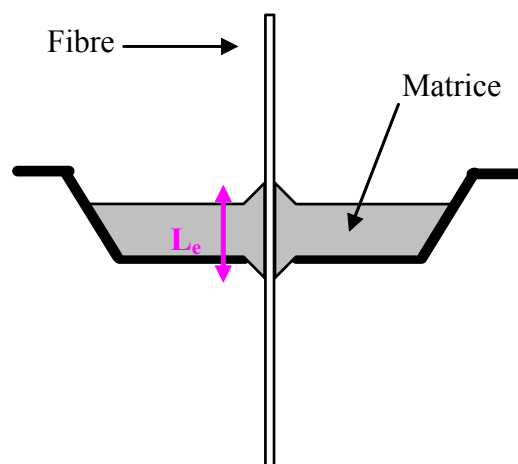


Figure III. 8 : Représentation schématique de la préparation des échantillons pour le test de déchaussement (L_e = longueur d'enchâssement)

III- 2.3.2 Dispositif expérimental

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 placée sur les mâchoires supérieures de la machine de traction (figure III.9). L'extrémité libre de la fibre située sous la capsule est coincée entre les mâchoires inférieures de la machine. L'écart entre les deux mâchoires est de 20 mm.

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

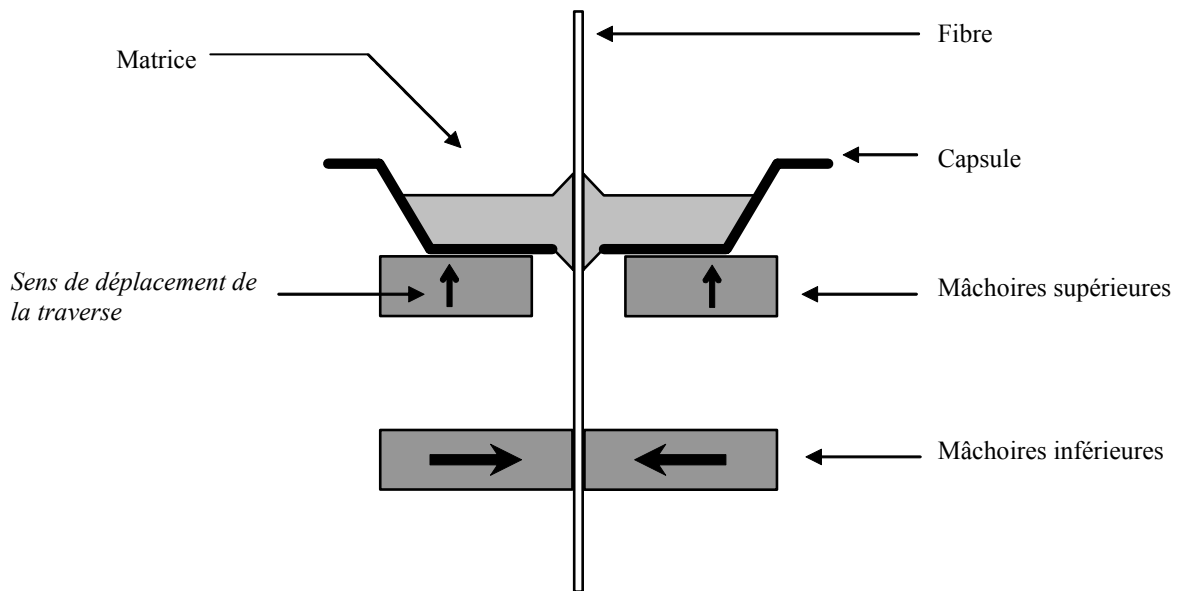


Figure III. 9 : Dispositif expérimental du test de déchaussement.

La longueur d'enchâssement de la fibre dans la matrice est déterminée juste après le déchaussement de la fibre. Etant impossible de détacher le latex de la capsule en aluminium (latex trop collant), une coupe transversale de la capsule avec le latex est réalisée de chaque côté du trou, 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.10).

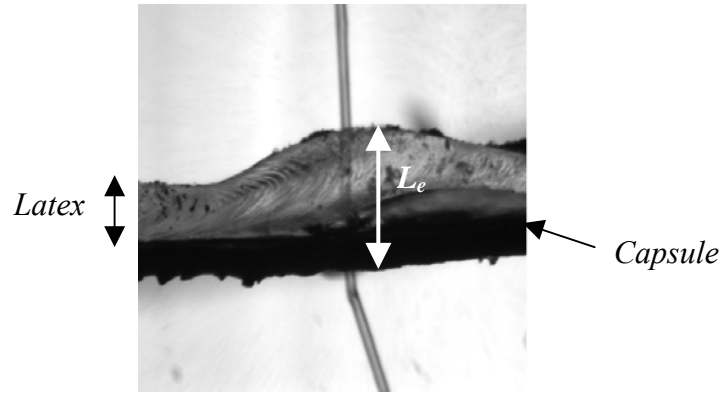


Figure III.10 : Détermination de la longueur d'enchâssement d'une fibre dans une matrice par microscopie optique

On peut observer une intrusion de latex dans le trou percé au centre de la capsule, il faut donc tenir compte de l'épaisseur de la capsule dans la détermination de L_e .

III- 2.3.3 Interprétation des résultats à l'aide des différents modèles mathématiques

Plusieurs approches ont été abordées pour interpréter les résultats obtenus en pull out :

- une approche basée sur un critère de contrainte (modèle de Greszczuk)
- deux approches basées sur un critère énergétique (modèle de Yue et Cheung et modèle de Gent et Liu)

Ces diverses approches ont été détaillées dans le § I- 3.3.

a) Modèle basé sur un critère de contrainte

Les contraintes de cisaillement maximales à l'interface sont déterminées en utilisant le modèle de Greszczuk. Dans cette analyse, Greszczuk suppose que l'interphase autour de la fibre enchâssée se déforme en cisaillement lors d'un essai en traction. Ceci implique qu'il y a une fluctuation de contrainte de cisaillement (τ) le long de l'interface. Le test renseigne uniquement sur la valeur d'une contrainte moyenne calculée à partir de l'équation I.32:

$$\tau_{moy} = \frac{F_d}{2 \pi r L_e} \quad (I.32)$$

Avec :

- F_d : la force de décohesion
- r : le rayon de la fibre
- L_e : la longueur enchâssée

La contrainte est maximale au point d'émergence et de sollicitation de la fibre, c'est-à-dire pour $L_e = 0$, et nulle à l'autre extrémité.

Seule la valeur de τ_{\max} est représentative de l'adhésion du système fibre / matrice, puisqu'on s'affranchit de L_e et on peut ainsi comparer les différents systèmes. La contrainte maximale est donnée par l'équation I.33 :

$$\tau_{\text{moy}} = \tau_{\text{max}} \frac{\tanh(\alpha L_e)}{\alpha L_e} \quad (\text{I.33})$$

$$\text{Où :} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2 G_i}{b_i r E_f}} \quad (\text{I.27})$$

Avec r : le rayon de la fibre

G_i : le module de cisaillement de l'interphase

b_i : l'épaisseur effective de l'interphase

E_f : le module de Young de la fibre

En pratique, la détermination de τ_{\max} est obtenue comme suit. On réalise des composites fibre / matrice à différentes longueurs d'enchâssement et pour chacun d'entre eux, on repère dans un graphique les points τ_{moy} (équation I.32) en fonction de L_e .

On trace ensuite la courbe théorique de Greszczuk (équation I.33) en appliquant des variations au paramètre α et τ_{\max} de façon à faire passer la courbe théorique par le maximum de points expérimentaux en utilisant un ajustement de la courbe par une méthode des moindres carrés.

Plus τ_{\max} est élevée, meilleure est l'adhésion.

b) Modèles basés sur un critère énergétique

Modèle de Gent. Ce modèle est basé sur la mécanique linéaire de la fracture, il conduit à une estimation d'une énergie de fracture interfaciale intrinsèque et à un coefficient de friction fibre / matrice, paramètre essentiel.

Dans le § I- 3.3.2, nous avons vu que :

$$F_{df} = F_0 \exp\left(\frac{2 \mu r x}{3 R^2}\right) \quad (I.42)$$

Avec :

- F_{df} : la force totale de déchaussement incluant la friction
- μ : le coefficient de friction
- r : le rayon de la fibre
- R : le rayon du trou effectué dans la capsule ($R = 50\mu\text{m}$)
- F_0 : la force de décohesion pour $x = 0$
- x : la longueur de décohesion, soit L_e dans notre cas

En pratique, on réalise des composites fibre / matrice à différentes longueurs d'enchâssement et pour chacun d'entre eux on repère dans un graphique la force de décohesion F_d en fonction de L_e . On trace ensuite la courbe théorique de Gent (équation I.40) en appliquant des variations aux paramètres μ et F_0 de façon à faire passer la courbe théorique par le maximum de points expérimentaux en utilisant un ajustement de la courbe par la méthode des moindres carrés.

Puis à partir de l'équation I.39, on calcule G_i en supposant que la section A de l'échantillon soumis à la déformation est l'aire de la section droite du bloc de matrice considéré dans lequel est réellement emmagasinée l'énergie de déformation (partie cylindrique de rayon $R = 50 \mu\text{m}$).

$$F_0^2 = 4 \pi A r E_m G_i \quad (I.39)$$

Avec :

- E_m : le module élastique de la matrice
- G_i : l'énergie de fracture interfaciale

Modèle de Yue et Cheung. Ce modèle propose une approche graphique du problème à partir des courbes force / déplacement enregistrées lors des tests de déchaussement. Pour chaque type de composite fibre / matrice nous effectuons une vingtaine d'essais de déchaussement à des longueurs d'enchâssement différentes. Puis pour chaque essai, nous appliquons la relation I.45 qui nous donne l'énergie interfaciale G_i et nous effectuons ensuite une moyenne sur l'ensemble des essais.

$$G_i = \frac{0,5 (F_d - F_b) d}{2 \pi r L_e} \quad (\text{I.45})$$

Avec :

- d : la valeur du déplacement lorsque $F = F_d$
- F_d : la force de décohésion
- F_b : la valeur de la force déterminée graphiquement comme indiquée sur la figure I.26 (§ I- 3.3.2)
- L_e : la longueur enchâssée
- r : le rayon de la fibre

Dans le cas d'une interface fibre / matrice forte, l'énergie accumulée dans la fibre est restituée de manière plus brutale et le déchaussement de la fibre se produit hors de la zone de linéarité élastique de celle-ci (figure III.11). Ce phénomène contribue à une surévaluation de la grandeur, d , et donc de l'énergie interfaciale G_i . Pour pallier ce problème, on redéfinit cette grandeur, d , par extrapolation de la valeur, en considérant un comportement purement élastique de la fibre (figure III.11). Ainsi, on néglige la zone de déformation plastique de la fibre.

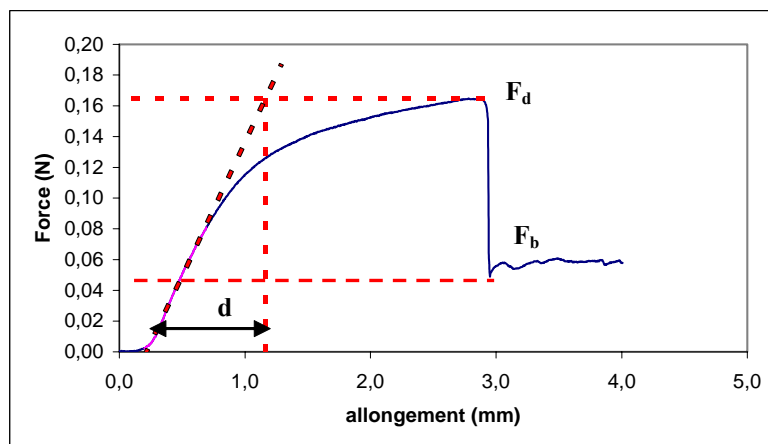


Figure III.11 : Détermination graphique de d lors d'un essai de déchaussement pour une interface fibre / matrice forte.

III- 3 INFLUENCE DE L'ENSIMAGE SUR L'ADHESION FIBRE / MATRICE

III- 3.1 Etat de surface des fibres ensimées / désensimées

III- 3.1.1 Validation de la procédure de désensimage

Influence de l'état de surface de la fibre désensimée sur le mouillage avec l'eau

Comme nous l'avons expliqué dans le § 2.1.1, le désensimage d'une fibre dépend fortement de la formulation de l'ensimage. Il est donc important de vérifier dans un premier temps si notre procédure de nettoyage des fibres PET permet d'éliminer toute trace d'ensimage à la surface de fibres.

L'angle de contact entre le PET et l'eau à 20 °C est de 82 ° [S. Wu 1982]. Nous admettons donc que la procédure de désensimage sera validée si nous obtenons un angle de contact entre l'eau et la fibre proche de cet angle théorique.

Les caractéristiques superficielles de l'eau sont présentées dans le tableau III.5 [J. Briant 1989].

Tableau III.5 : Caractéristiques superficielles de l'eau, a) γ_L^D = composante dispersive de l'énergie superficielle,

b) γ_L^P = composante polaire de l'énergie superficielle, c) $\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P$

	$\gamma_L^{D a)}$ (mN/m)	$\gamma_L^{P b)}$ (mN/m)	$\gamma_L^c)$ (mN/m)
Eau	21,6	51	72,6

Le comportement en mouillage de la fibre désensimée avec l'eau est présenté sur la figure III.12. L'angle de mouillage moyen est de $81^\circ \pm 0,7$ (moyenne sur 5 essais). Cette valeur est proche de la valeur théorique, de plus les deux cycles successifs de mouillage et dé mouillage sont identiques : la surface de la fibre est donc propre. La répartition des angles de mouillage (figure III.13) le confirme : les valeurs sont centrées autour de 81° et une seule distribution est présente. On peut donc supposer que la surface de la fibre est homogène et parfaitement nettoyée. Notre procédure de désensimage a donc permis d'éliminer toute trace de polluants chimiques à la surface des fibres.

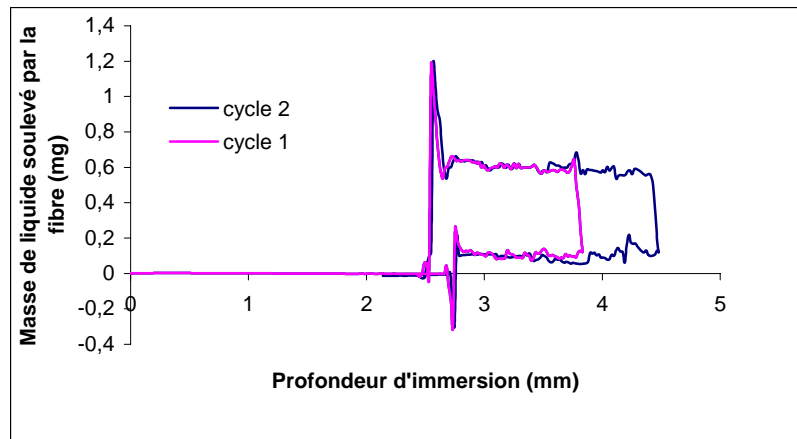


Figure III.12 : Cycles de mouillage et démouillage sur une fibre désensimée avec l'eau

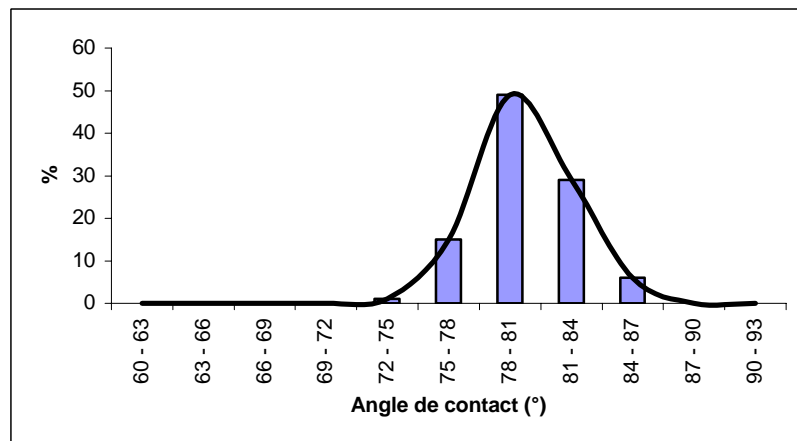


Figure III.13 : Répartition des angles de contact au mouillage entre la fibre désensimée et l'eau lors du premier cycle

Influence de l'état de surface de la fibre ensimée sur le mouillage avec l'eau

Le comportement de la fibre ensimée (figure III.14) laisse apparaître deux cycles de mouillage et démouillage bien distincts. Les moyennes (sur 5 essais) des angles de mouillage lors du premier et second cycle sont reportées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Angles de contact (°) obtenus au mouillage entre la fibre ensimée et l'eau

	1 ^{er} cycle	2 nd cycle
Angle de contact fibre / eau (°)	71,0 ± 1,5	78,0 ± 2,5

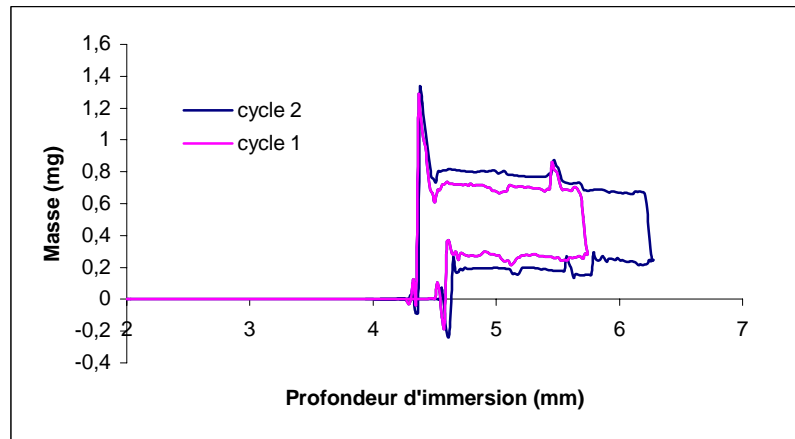


Figure III.14 : Cycles de mouillage et démouillage sur une fibre ensimée avec l'eau

Lors du premier cycle, l'angle de contact moyen est de 71° , cette valeur est inférieure à celle obtenue avec des fibres désensimées (81°). L'ensimage améliore donc la mouillabilité des fibres avec l'eau. En effet, de manière générale, le rôle de l'ensimage est d'apporter une plus grande polarité à la surface de la fibre de PET afin de rendre moins hydrophobe.

L'angle de contact obtenu lors du deuxième cycle de mouillage est supérieur à celui obtenu lors du premier cycle (78° contre 71°). On peut émettre 2 hypothèses pour expliquer ce phénomène : soit les tensioactifs contenus dans l'ensimage se sont réorganisés à la surface de la fibre au contact de l'eau, soit une partie des constituants de l'ensimage (notamment les tensioactifs) a migré dans l'eau. Cependant la mesure de l'énergie de surface de l'eau, une fois les essais terminés, ne présente pas de variation. Si migration des surfactants il y a, elle se fait donc en faible quantité.

La distribution des angles de contact lors du premier cycle (figure III.15) laisse apparaître également une seule distribution. La répartition de l'ensimage le long de la fibre semble donc relativement uniforme. Cependant la dispersion des résultats est plus grande que celle observée sur fibre désensimée. On peut attribuer ce résultat aux variations des angles de contact suivant la cinétique de réorganisation ou de migration de l'ensimage au contact de l'eau d'une fibre à une autre.

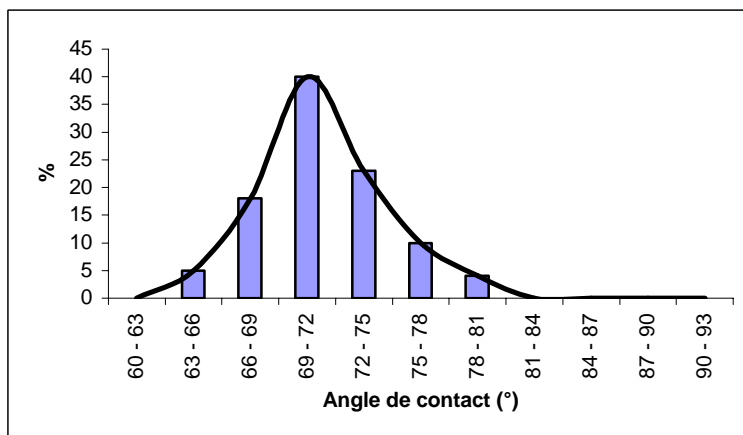


Figure III.15 : Répartition des angles de contact au mouillage entre la fibre ensimée et l'eau lors du premier cycle

III- 3.1.2 Détermination du taux d'ensimage et analyse du résidu d'extraction

- Extraction des composés solubles

La détermination du taux d'ensimage des fibres PET a été effectuée par extraction soxhlet des composés solubles pendant 4 heures à 40 °C environ. La procédure a été décrite dans la littérature (IFTH) et prévoit l'utilisation de 2 solvants :

- le diéthyl éther ($C_2H_5)_2O$), préconisé pour l'extraction de l'ensimage
- le dichlorométhane (CH_2Cl_2), préconisé pour l'extraction des oligomères

Après extraction, les résidus sont séchés puis pesés. Dans ces conditions, les taux de matières extractibles sont les suivants :

- Au diéthyl éther : $0,9 \pm 0,2$ %
- Au dichlorométhane : $1,5 \pm 0,1$ %

- Analyse par spectrométrie infrarouge

Les résidus des 2 extractions sont ensuite analysés par spectrométrie infrarouge en transmission après dépôt sur une fenêtre de KBr. L'analyse des signatures spectrales des deux extraits est reprise dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Résultats de l'analyse IR des différents résidus d'extraction

	Composés majoritaires	Composés minoritaires
Résidu d'extraction au dichlorométhane	Oligomères + paraffine + polyglycol	
Résidu d'extraction à l'éther	Polyglycol + paraffine	oligomères

- Analyse calorimétrique différentielle (DSC) des résidus issus des extractions soxhlet

Les principales familles d'oligomères du PET sont cristallins et possèdent des points de fusion distincts. Il est donc possible de déterminer la nature de ces oligomères par DSC en fonction de leur point de fusion.

On distingue 5 familles d'oligomères [**Polymer Handbook**] :

- linéaires, avec une terminaison alcool et une terminaison acide
- linéaires, avec deux terminaisons alcool
- linéaires, avec deux terminaisons acides carboxyliques
- linéaires, avec deux terminaisons carboxylates
- cycliques

Les analyses sont effectuées par DSC sous azote, entre 25 et 350°C, avec une vitesse de montée en température de 20 °C par minute. La masse initiale d'échantillon est d'environ 10 mg.

Les thermogrammes obtenus (figure III.16) présentent plusieurs endothermes à des températures compatibles avec les points de fusion de certains oligomères du PET [**Polymer Handbook**].

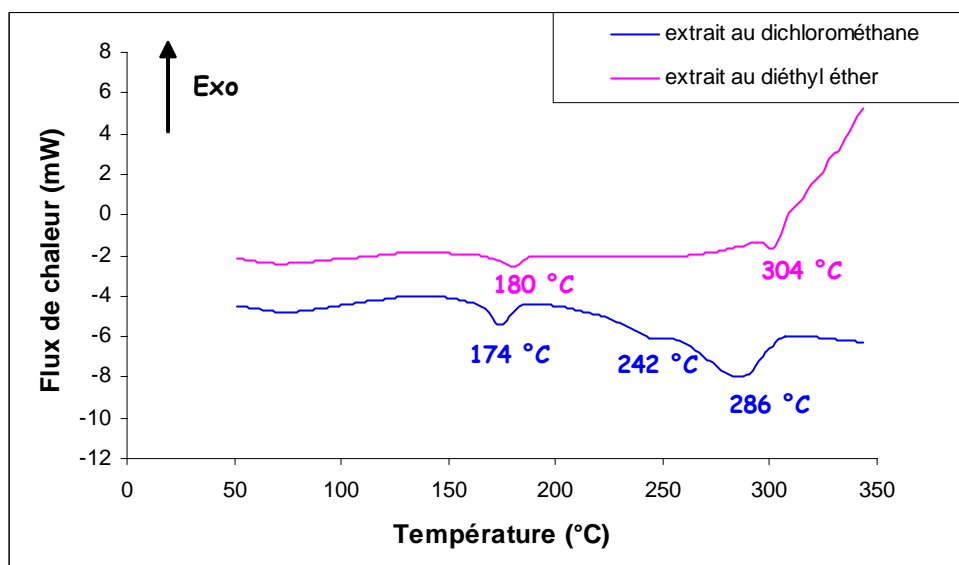
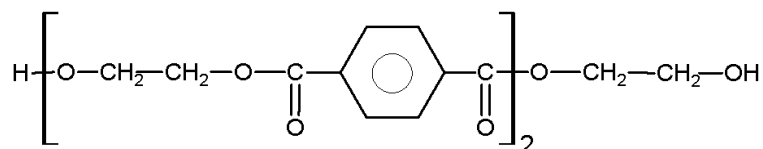


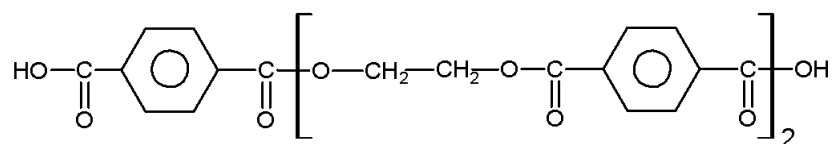
Figure III.16 : Thermogrammes DSC des résidus issus des extractions soxhlet au dichlorométhane et au diéthyl éther

L'extrait au dichlorométhane présente 3 endothermes de fusion significatifs :

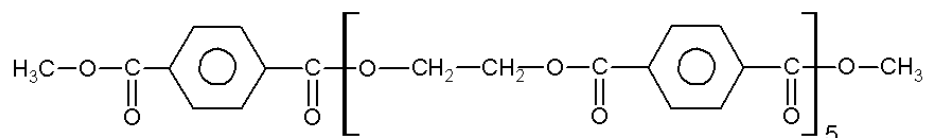
- Avec un maximum à **174 °C**, attribuable au pic de fusion des oligomères linéaires à terminaison diol de degré de polymérisation $n=2$ (température de fusion théorique 173-174 °C).



- Avec un maximum à **286 °C**, attribuable au pic de fusion des oligomères linéaires à terminaison dicarboxylique de degré de polymérisation $n=2$ (température de fusion théorique 284-286 °C) :

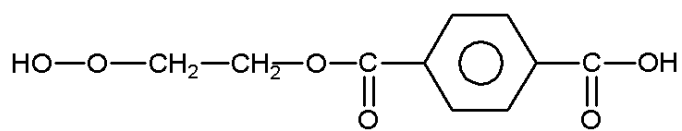


- Avec un maximum à **242 °C**, attribuable au pic de fusion des oligomères linéaires à terminaison dicarboxylate de degré de polymérisation $n=5$ (température de fusion théorique 242-243 °C) :

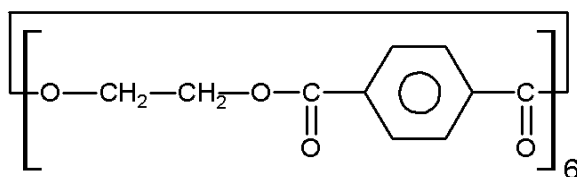


L'extrait au diéthyl éther présente 2 endothermes de fusion significatifs :

- Avec un maximum à **180 °C**, attribuable au pic de fusion des oligomères linéaires à terminaison hydroxy - acide de degré de polymérisation $n=1$ (température de fusion théorique 178°C) :



- Avec un maximum à **304 °C**, attribuable au pic de fusion des oligomères esters cycliques de degré de polymérisation $n=6$ (température de fusion théorique 306°C) :



Cette étude confirme donc la pertinence du choix des 2 solvants utilisés pour l'extraction soxhlet des oligomères du PET et de l'ensimage et nous permet d'affirmer que le taux moyen d'ensimage présent sur la fibre est voisin de **0,9 %**.

III- 3.1.3 Etude topographique des fibres PET par AFM

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB), après métallisation des fibres ne s'est pas avérée probante (figure III.17) pour différencier les fibres ensimées et désensimées. C'est pourquoi nous avons eu recours à la microscopie à force atomique.

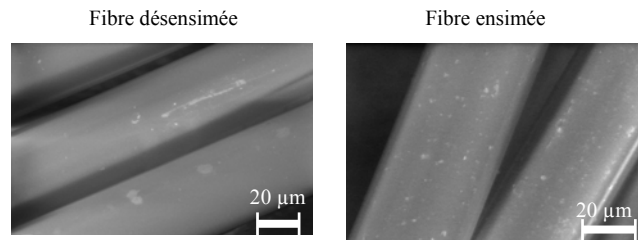


Figure III.17 : Fibre PET ensimée et désensimée observée au MEB.

Les résultats de l'étude AFM, menée sur des fibres ensimées et désensimées, établissent clairement des différences au niveau de la topographie de surface de ces fibres (figure III.18).

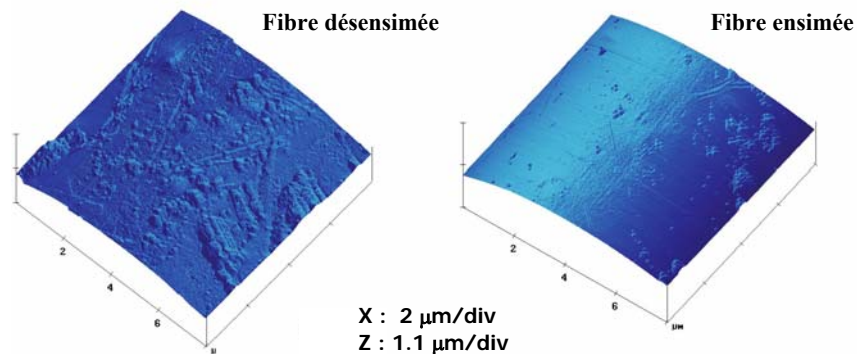


Figure III.18 : Images représentatives des fibres PET désensimée et ensimée observées en AFM.

On note la présence d'aspérité en surface de la fibre désensimée ainsi qu'une rugosité plus importante que celle observée sur la fibre ensimée.

La surface de la fibre ensimée apparaît plus homogène que la surface de la fibre désensimée. On peut supposer que les irrégularités de surface de la fibre désensimée ont été couvertes par l'épaisseur de la couche d'ensimage. Cette étude confirme les résultats obtenus en mouillage (voir § III- 3.1.1), à savoir la répartition uniforme de l'ensimage et met en évidence le lissage de la surface par ce dernier.

III- 3.1.4 Analyse XPS des fibres PET

L'analyse XPS des fibres PET va nous permettre de préciser la nature des liaisons chimiques présentes à la surface des fibres ensimées et désensimées. La structure du motif constitutif du PET est représentée sur la figure III.19.

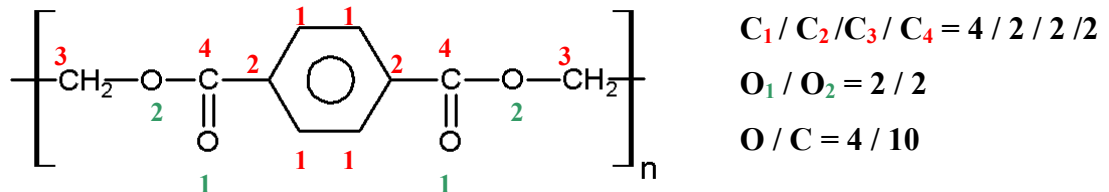


Figure III.19 : Unité de répétition du PET

Les spectres XPS C1s et O1s des fibres ensimées et désensimées sont représentés respectivement sur les figures III.20 et III.21.

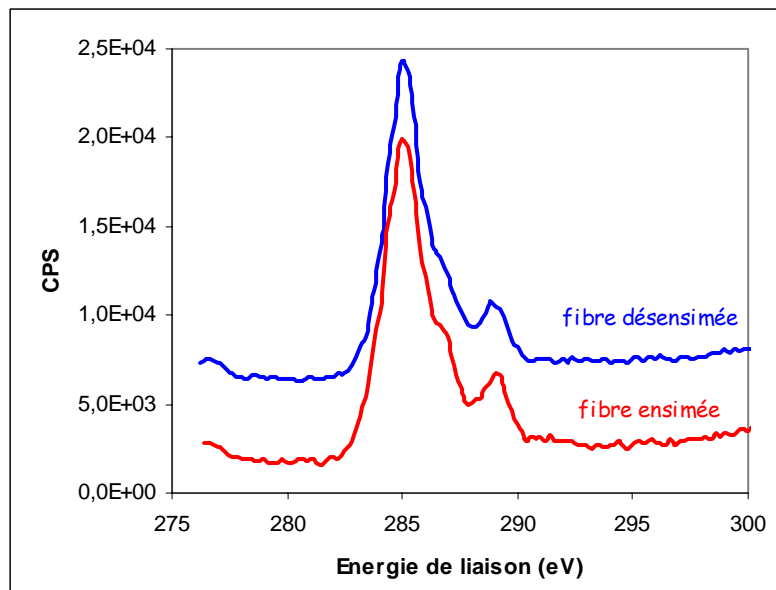


Figure III.20 : Spectres XPS C1s des fibres ensimées et désensimées

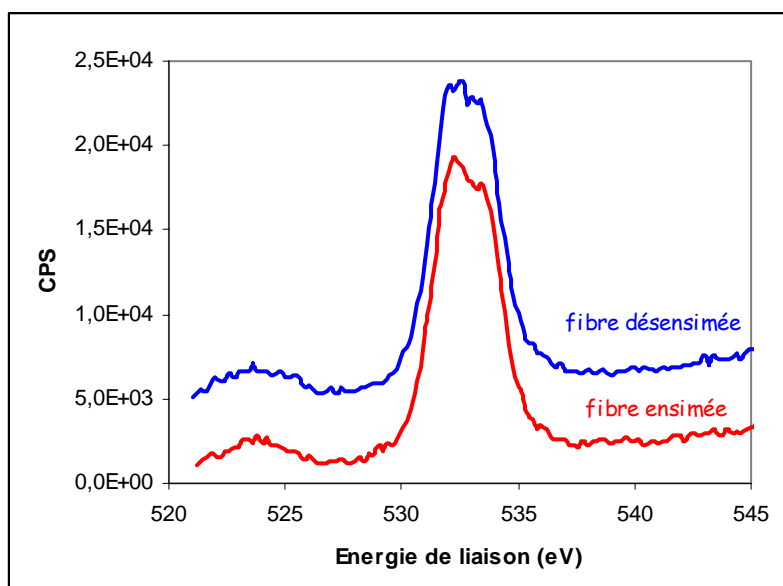


Figure III.21 : Spectres XPS O1s des fibres ensimées et désensimées

Les pics C1s du PET (figure III.22) peuvent être décomposés en 4 composantes dont les maxima permettent l'identification des groupements [J. Grimblot 1995], [J. Friedrich et al. 1991], [G. P. Lopez et al. 1991], [D. G. Castner et al. 1990] présentés dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Energie de liaison des différents carbones du PET estimées à partir de la décomposition du pic C1s

Liaison chimique	$\underline{\text{C}}\text{-H}$, $\underline{\text{C}}\text{-C}$ aromatiques et / ou aliphatiques	$\underline{\text{C}}\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-O}$	$\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$	$\text{O}=\underline{\text{C}}\text{-O}$
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Energie de liaison (eV)	284,9	285,5	286,6	289

Nous avons volontairement négligé la composante correspondant à la structure shake-up [B. Sjogren 1992] due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle aromatique (à 291 eV environ) dans la mesure où le signal se confondait avec le bruit de fond.

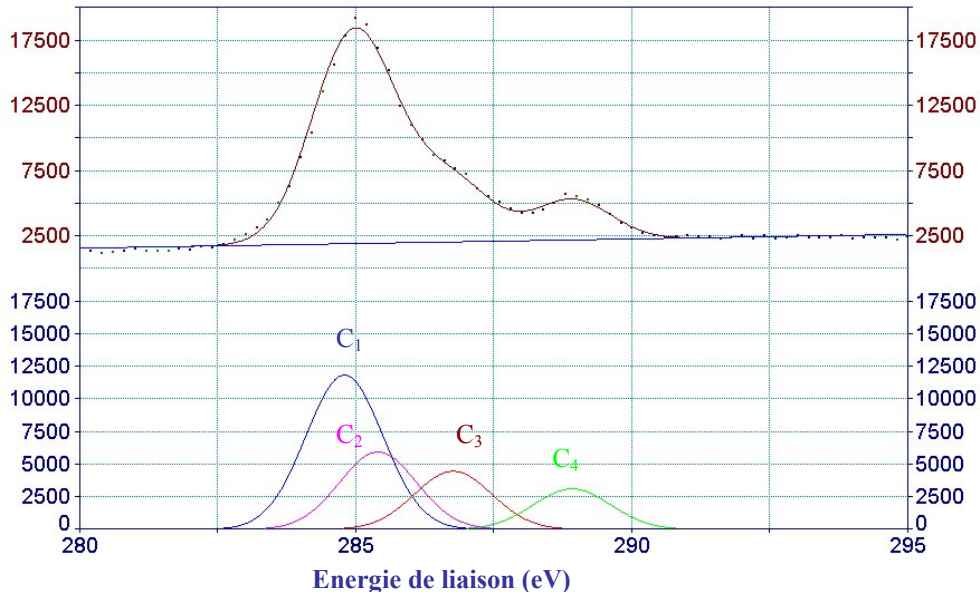


Figure III.22 : Décomposition* du pic C1s du PET désensimé

Les pics O1s du PET (figure III.23) peuvent être décomposés en 2 composantes [G. P. Lopez et al. 1991], [J. Friedrich et al. 1991] :

- 532 eV : liaison =O
- 533,6 eV : liaison -O-

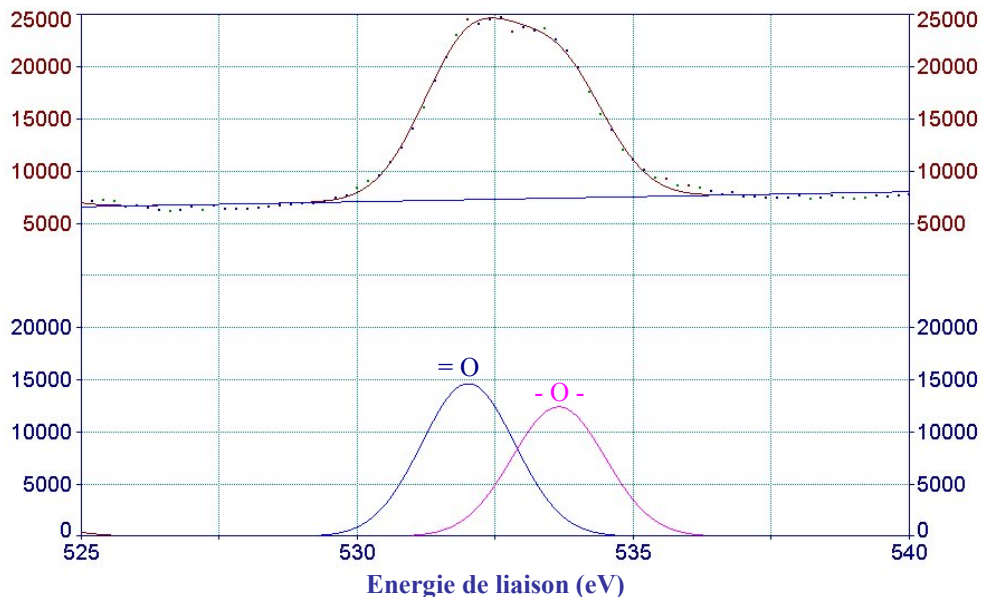


Figure III.23 : Décomposition* du pic O1s du PET désensimé

* L'enveloppe spectrale choisie pour la décomposition est de type gaussienne.

Nous avons également calculé le rapport des concentrations atomiques oxygène/carbone (O1s/C1s) et le rapport C_{ox}/C_a , correspondant au rapport (carbone oxydé) / (carbone aromatique, aliphatique) et donné par la relation suivante :

$$\frac{C_{ox}}{C_a} = \frac{C_3 + C_4}{C_1 + C_2} \quad (III.6)$$

Les résultats de l'analyse XPS sont reportés dans les tableaux III.9 et III.10.

Tableau III.9 : Décomposition des pics C1s des fibres PET ensimées et désensimées (% atomiques) et valeurs des rapports O1s / C1s, C_{ox}/C_a

Fibre	O1s/C1s	C_{ox}/C_a	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Désensimée	0,30	0,39	53	19	17	11
Ensimée	0,31	0,49	62	5	21	12
Théorique*	0,4	0,66	40	20	20	20

* déduite de la figure III.19

Tableau III.10 : Décomposition des pics O1s des fibres PET ensimées et désensimées (% atomiques) et valeurs des rapports $\frac{-O-}{=O}$

Fibre	$\frac{=O}{-O-}$	$\frac{-O-}{=O}$	$\frac{-O-}{=O}$
Désensimée	54	46	0,85
Ensimée	54	46	0,85
Théorique*	50	50	1

* déduite de la figure III.19

On remarque que les rapports O1s/C1s sur fibres ensimées et sur fibres désensimées sont pratiquement équivalents. Néanmoins, ces 2 rapports correspondent à des distributions des espèces différentes. L'analyse des résultats semble indiquer que la signature spectrale de la fibre ensimée soit plus représentative de l'ensimage que de la fibre PET.

En effet, La proportion en chaînes hydrocarbonées (C-H, C-C aromatiques/aliphatiques) est plus élevée sur la fibre ensimée que sur la fibre désensimée (62 % contre 53 %). L'ensimage étant principalement constitué de paraffine (§ III- 1.2) et donc de liaisons C-H, C-C aliphatiques, on peut supposer que la proportion en liaisons C-H, C-C aromatiques/aliphatiques observée sur la fibre ensimée correspond essentiellement à des liaisons C-H, C-C aliphatiques. Le pourcentage en C₂ plus faible sur fibre ensimée que sur fibre désensimée (5 % contre 19 %) corrobore cette hypothèse.

On note également que le rapport C_{ox}/C_a calculé sur fibre ensimée est supérieur à celui calculé sur fibre désensimée (0,49 contre 0,39). Ce résultat s'explique par une proportion plus importante en C_3 sur fibre ensimée. L'état d'oxydation de la fibre ensimée est donc supérieur à celui de la fibre désensimée et explique pourquoi la mouillabilité avec l'eau est meilleure sur fibre ensimée que sur fibre désensimée (voir § III.3.1.1).

On remarque aussi que le rapport $O1s/C1s$ pour la fibre désensimée est loin du rapport théorique qui est de 0,4. On peut supposer que la pastille de fibres analysée a été recouverte d'une couche de contamination. Ce cas peut apparaître puisque toute surface, même si elle est peu réactive, peut se couvrir d'espèces déposées ou adsorbées au cours des différentes manipulations ou traitements qu'a subi l'échantillon (ensimage, désensimage et pastillage fibres). Le séjour sous vide de l'échantillon peut lui même contribuer à une contamination superficielle « in situ » lors de l'analyse [J. Grimblot 1995].

III- 3.2 Caractérisation de l'interface fibre PET / matrice

Les performances des matériaux composites sont largement déterminées par les propriétés de l'interface fibre / matrice. Les caractéristiques de cette dernière dépendent essentiellement de l'adhésion établie entre ces deux matériaux.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'affinité thermodynamique entre la fibre et le latex par une étude de mouillage et dans un second temps nous avons déterminé la résistance mécanique de l'interface fibre / matrice à l'aide du test de déchaussement. Ces deux approches nous permettront de déterminer l'influence de l'ensimage sur l'adhésion fibre / matrice.

III- 3.2.1 Etude de mouillage de la fibre au moment de l'imprégnation

Nous avons déterminé les angles de contact entre la fibre et le latex par tensiométrie (voir § III- 2.2.1). Un angle de contact faible implique une forte adhésion thermodynamique tandis qu'une mauvaise affinité entre la fibre et la matrice sera caractérisée par un angle de contact plus grand.

Les mesures ont été effectuées à température ambiante et ont été menées sur fibres ensimées et désensimées, les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau III.11 et sont une moyenne sur 7 essais.

Tableau III.11 : Angles de contact (°) entre la fibre et les latex 9410 et SC 3,5 % NMA

<i>latex</i>	Fibre désensimée	Fibre ensimée
9410	50 ± 3	23 ± 4
SC 3,5% NMA	66 ± 2	44 ± 2

Cette première approche nous permet de constater que les 2 liants ont le même comportement face à l'ensimage : les angles de contact sur fibres ensimées sont inférieurs à ceux obtenus sur fibres désensimées. Le mouillage est donc amélioré sur fibre ensimée par rapport à la fibre désensimée : de 50 % pour le latex SC 3,5 % NMA et de 54 % pour le latex 9410.

Ce résultat peut s'expliquer par la polarité de la surface de la fibre ensimée plus importante que celle de la fibre désensimée (voir les résultats obtenus en XPS dans le § III- 3.1.4), favorisant ainsi la mouillabilité avec les 2 latex.

On note également un meilleur mouillage des fibres ensimées et désensimées par le latex commercial par rapport au latex synthétisé. Cela peut se justifier par la tension de surface du latex 9410 inférieure à celle du latex synthétisé (31,1 mN/m contre 36,7 mN/m) et/ou par un meilleur choix des tensioactifs dans la formulation du latex commercial. En effet, généralement les latex commerciaux contiennent plusieurs tensioactifs de nature différente qui permettent d'obtenir une meilleure compatibilité chimique avec l'ensimage alors que le latex modèle SC 3,5 % NMA ne contient qu'un tensioactif anionique.

III- 3.2.2 Caractérisation mécanique de l'interface par le test de pull-out et exploitation des résultats à l'aide des différents modèles

Nous avons mis en œuvre les tests de déchaussement pour évaluer l'adhésion entre la fibre PET et les différents latex. L'interprétation des résultats est ensuite réalisée à partir des 3 analyses présentées dans le § III- 2.3.3, à savoir l'analyse de Greszczuk, l'analyse de Yue et Cheung et l'analyse de Gent et Liu.

a) Analyse des résultats selon le modèle de Greszczuk

Les figures III.24 et III.25 représentent l'évolution des contraintes de cisaillement moyennes (τ_{moy}) en fonction de L_e respectivement pour le latex 9410 et SC 3,5 % NMA.

A partir de ces points expérimentaux nous traçons pour chaque système la courbe d'ajustement selon le modèle Greszczuk. Cet ajustement nous permet de déterminer les

contraintes de cisaillement maximales (τ_{\max}) pour chaque type de composite fibre / matrice. Les résultats de cette analyse sont repris dans le tableau III.12.

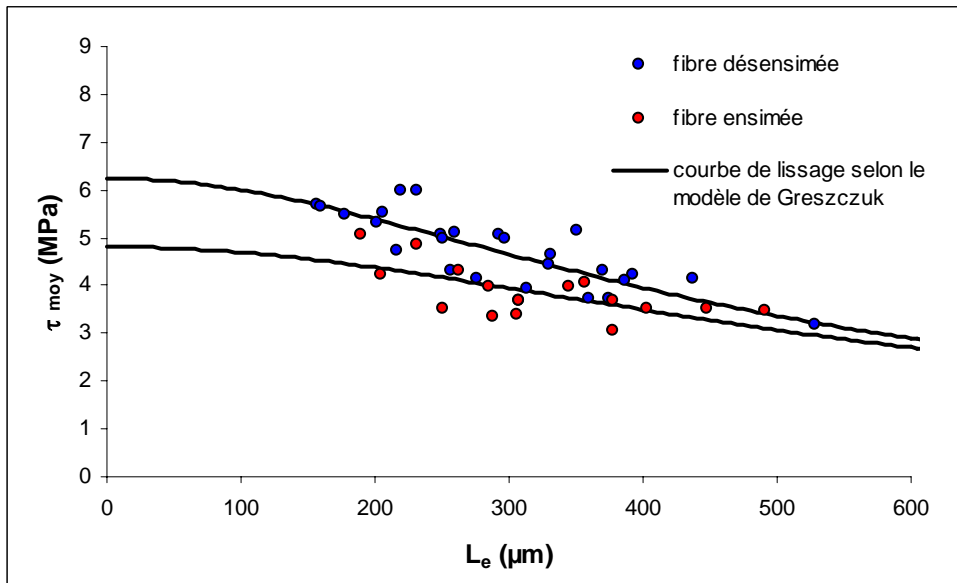


Figure III.24 : Influence de l'ensimage sur les valeurs de τ_{moy} entre la fibre et le latex 9410

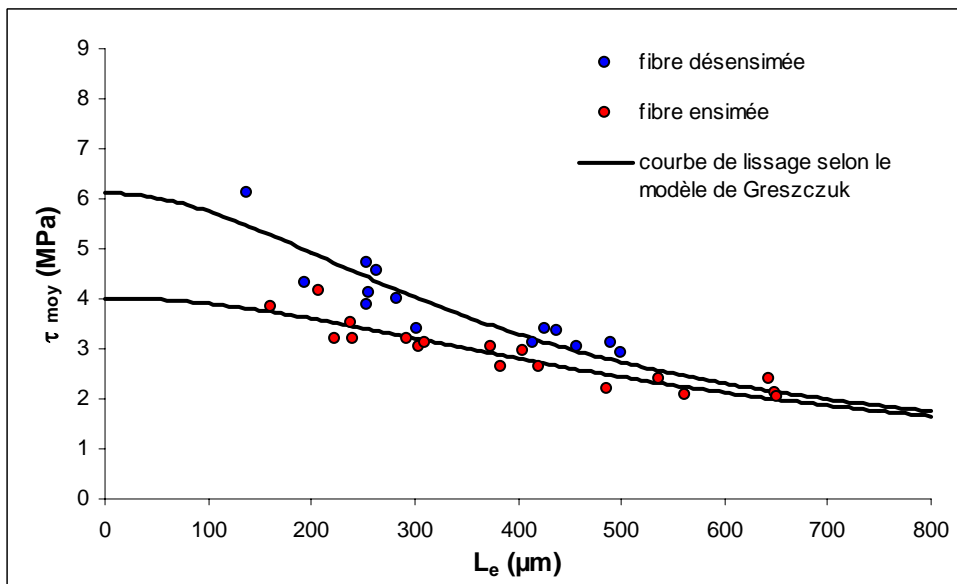


Figure III.25 : Influence de l'ensimage sur les valeurs de τ_{moy} entre la fibre et le latex SC 3,5 % NMA

Tableau III.12 : Influence de l'ensimage sur les valeurs de τ_{\max} (MPa) calculées à partir du modèle de Greszczuk entre la fibre et les latex 9410 et SC 3,5 % NMA

Latex	Fibre désensimée		Fibre ensimée	
	τ_{\max}	Limite de τ_{\max}^*	τ_{\max}	Limite de τ_{\max}^*
9410	6,2 ($R^2 = 0,74$)	5,6 - 6,8	4,8 ($R^2 = 0,64$)	3,9 - 5,6
SC 3,5 % NMA	6,1 ($R^2 = 0,83$)	5,1 - 7,1	4,0 ($R^2 = 0,85$)	3,6 - 4,4

Pour les 2 latex, les résultats de cette analyse mettent en évidence des valeurs de τ_{\max} sur fibres désensimées supérieures à celles obtenues sur fibres ensimées. L'augmentation est de :

- 29 % pour le latex 9410
- 52 % pour le latex SC 3,5 % NMA

Ce premier modèle révèle donc une adhésion améliorée sur la fibre désensimée par rapport à la fibre ensimée. Par ailleurs nous remarquons que les valeurs de τ_{\max} sont sensiblement équivalentes pour les latex 9410 et SC 3,5 % NMA, que ce soit sur fibres désensimées ou sur fibres ensimées. Ce modèle ne permet donc pas de différencier les 2 latex en termes d'adhésion.

b) Analyse des résultats selon le modèle de Yue et Cheung

Les énergies interfaciales G_i calculées à partir du modèle de Yue et Cheung sont reportées dans le tableau III.13 pour les différents types de composites.

Tableau III.13 : Influence de l'ensimage sur l'énergie interfaciale G_i (kJ/m²) calculée à partir du modèle de Yue et Cheung

Latex	Fibre désensimée	Fibre ensimée
9410	1,5 ± 0,3	1,0 ± 0,4
SC 3,5 % NMA	1,4 ± 0,2	1,1 ± 0,1

On observe pour les 2 latex une énergie interfaciale G_i qui est supérieure sur fibres désensimées à celle observée sur fibres ensimées. Ces résultats supposent donc, comme avec le précédent modèle (Greszczuk) une adhésion meilleure sur fibres désensimées que sur fibres ensimées.

* Pour un indice de confiance de 95 %

c) Analyse des résultats selon le modèle de Gent et Liu

Les figures III.26 et III.27 représentent l'évolution des forces de décohésion (F_d) en fonction de L_e respectivement pour le latex 9410 et SC 3,5 % NMA. A partir de ces points expérimentaux nous avons tracé pour chaque système la courbe d'ajustement selon le modèle de Gent et Liu. Cet ajustement nous permet de déterminer l'énergie de fracture interfaciale G_i (tableau III.14) et le coefficient de friction μ (tableau III.15) pour chaque type de composite.

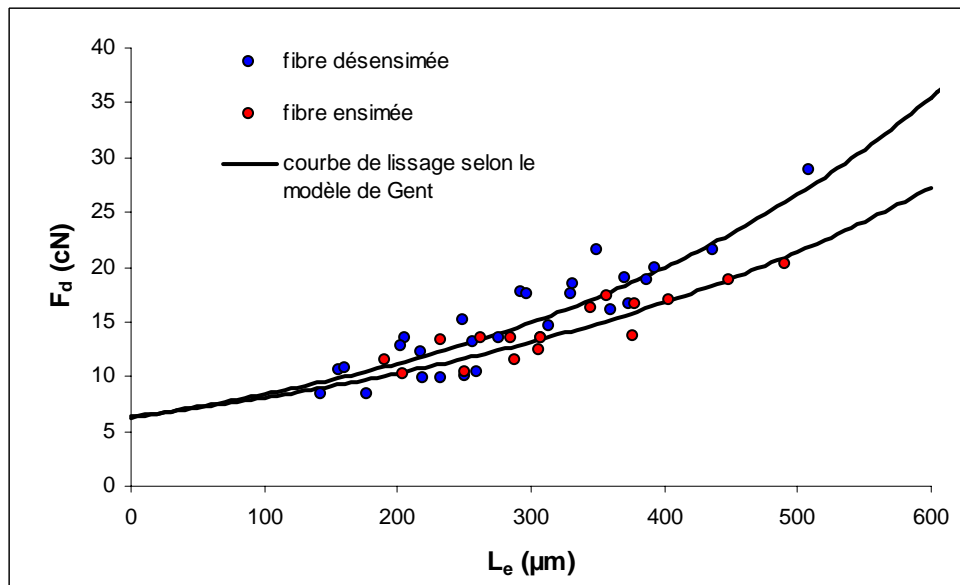


Figure III.26 : Influence de l'ensimage sur les forces de décohésion entre la fibre et le latex SC 9410

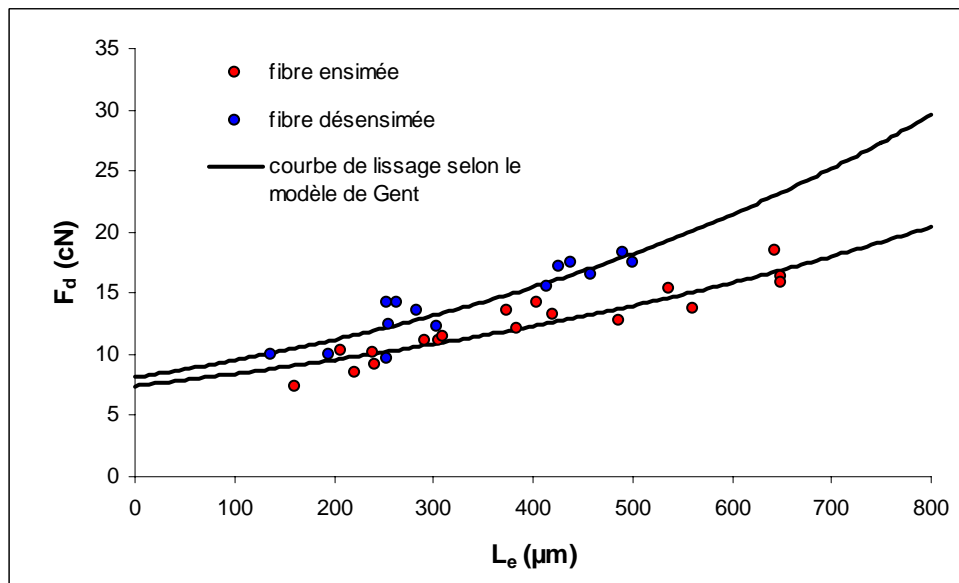


Figure III.27 : Influence de l'ensimage sur les forces de décohésion entre la fibre et le latex SC 3,5 % NMA

Tableau III.14 : Influence de l'ensimage sur l'énergie de fracture interfaciale (G_i)
calculée à partir du modèle de Gent et Liu

Latex	<i>Fibre désensimée</i>		<i>Fibre ensimée</i>	
	G_i (kJ/m ²)	Limite* de G_i (kJ/m ²)	G_i (kJ/m ²)	Limite* de G_i (kJ/m ²)
9410	2,0 ($R^2 = 0,84$)	1,4 - 2,8	2,0 ($R^2 = 0,83$)	1,2 - 3,1
SC 3,5 % NMA	1,7 ($R^2 = 0,83$)	1,2 - 2,4	1,4 ($R^2 = 0,84$)	1,1 - 1,9

Tableau III.15 : Influence de l'ensimage sur le coefficient de friction (μ)
calculé à partir du modèle de Gent et Liu

Latex	<i>Fibre désensimée</i>		<i>Fibre ensimée</i>	
	μ	Limite* de μ	μ	Limite* de μ
9410	0,57 ($R^2 = 0,84$)	0,52 - 0,67	0,47 ($R^2 = 0,83$)	0,35 - 0,59
SC 3,5 % NMA	0,32 ($R^2 = 0,83$)	0,29 - 0,42	0,25 ($R^2 = 0,84$)	0,20 - 0,31

Les courbes représentées sur les figures III.26 et III.27 mettent en évidence l'influence de l'état de surface de la fibre (ensimée ou désensimée) sur les forces de décohésion mesurées entre la fibre et les 2 latex. En effet, on remarque pour une même longueur d'enchâssement que les forces de décohésion de la fibre désensimée avec le liant sont légèrement supérieures à celles mesurées entre la fibre ensimée et le liant. Cette tendance est observée avec le latex modèle et le latex commercial. Néanmoins, le calcul des énergies interfaciales G_i par le modèle de Gent et Liu ne nous permet pas de conclure sur une quelconque influence de l'ensimage sur l'adhésion fibre / latex du fait des intervalles d'erreur constatés. Par contre, il apparaît que le latex commercial adhère mieux sur la fibre que le latex modèle surtout lorsque la fibre est ensimée. Grâce à ce modèle nous obtenons donc des informations complémentaires des 2 autres modèles (Greszczuk et Yue et Cheung).

En ce qui concerne les coefficients de friction, nous constatons que ceux-ci sont supérieurs sur les fibres désensimées par rapport à ceux mesurés sur fibres ensimées. En outre, nous voyons également qu'ils dépendent fortement de la nature du liant. En effet ils sont plus élevés avec le latex commercial qu'avec le latex de synthèse :

- sur fibres désensimées, l'augmentation observée lorsqu'on passe du latex SC 3,5 % NMA au latex 9410 est de 78 %,

* Pour un indice de confiance de 95 %

- sur fibres ensimées, l'augmentation observée lorsqu'on passe du SC 3,5 % NMA au latex 9410 est de 88 %.

Ces résultats peuvent se justifier par un meilleur mouillage des fibres ensimées et désensimées par le latex commercial par rapport au latex modèle (§ III- 3.2.1) et donc par de plus fortes interactions entre la fibre et le latex 9410.

d) Discussion

Comme le montre la figure III.28, nous remarquons de manière générale un bon accord entre le modèle de Yue et Cheung (basé sur un critère énergétique) et le modèle de Greszczuk (basé sur un critère de contrainte). En ce qui concerne le modèle de Gent et Liu, les marges d'erreur calculées sur les valeurs de G_1 ne nous permettent pas d'aller plus loin dans la comparaison avec les 2 autres modèles. Néanmoins cette approche a l'avantage de conduire à l'estimation d'un coefficient de friction fibre / matrice, qui est un paramètre essentiel.

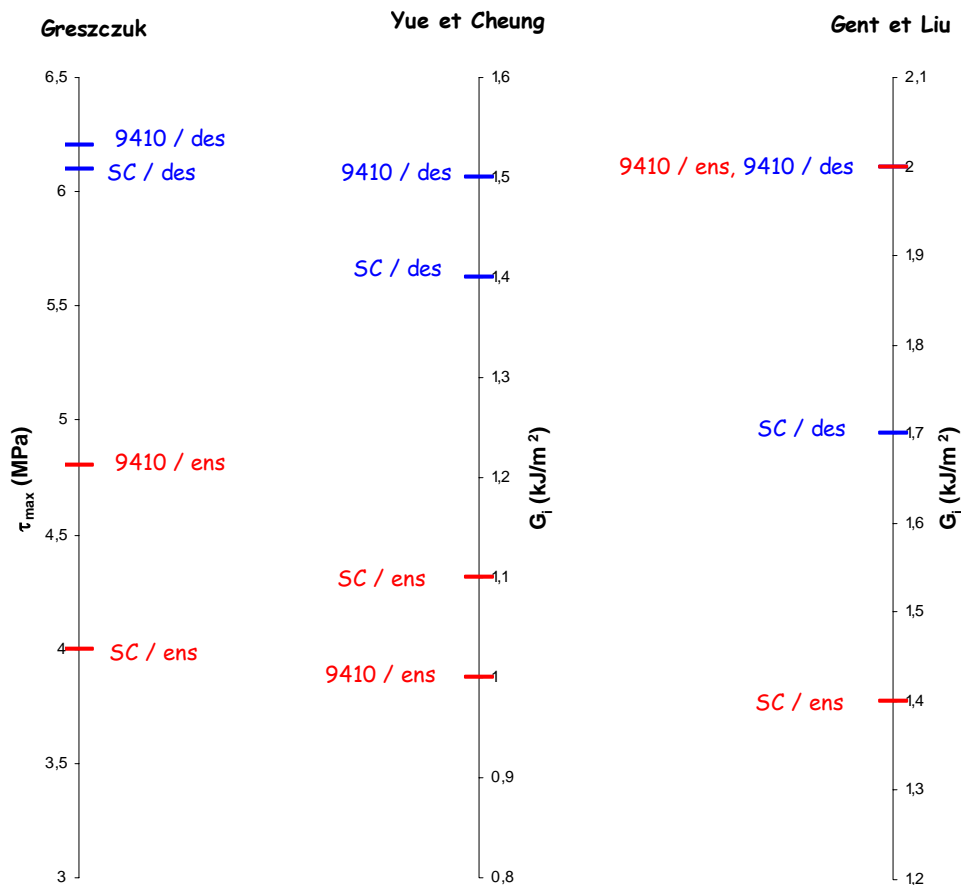


Figure III.28 : Comparaison des valeurs obtenues selon les différents modèles d'adhésion

Les résultats issus des analyses de Greszczuk et de Yue et Cheung révèlent pour les 2 liants une meilleure adhésion sur les fibres désensimées que sur fibres ensimées. On peut donc émettre 2 hypothèses :

- Soit la présence de l'ensimage sur la fibre est défavorable à l'adhésion fibre / latex.
- Soit la rugosité de surface des fibres désensimées permet un meilleur ancrage mécanique du liant sur la fibre que celle des fibres ensimées.

Or les mesures d'angles de mouillage entre les fibres et les 2 liants (§ III- 3.2.1) ont mis en évidence une meilleure affinité thermodynamique entre les fibres ensimées et les 2 liants comparativement à la fibre désensimée. Ce phénomène résulte d'une oxydation de surface plus importante de la fibre ensimée par rapport à la fibre désensimée (voir l'étude XPS dans le § III- 3.1.4). Ces différents résultats nous permettent donc d'écarter la première hypothèse.

Lors de l'étude de la topographie de surface des fibres par AFM (§ III- 3.1.3), nous avons constaté que la rugosité des fibres désensimées était plus importante que celle des fibres ensimées. En outre, les coefficients de friction calculés à partir du modèle de Gent et Liu sur fibres désensimées sont supérieurs à ceux calculés sur fibres ensimées.

On peut supposer que la rugosité plus importante des fibres désensimées favorise l'ancrage mécanique des liants sur la fibre, augmentant ainsi les frottements entre les 2 matériaux et en conséquence la résistance adhésive de l'interface fibre / matrice.

La deuxième hypothèse paraît donc la plus plausible pour expliquer les meilleurs résultats obtenus en adhésion sur fibres désensimées par rapport aux fibres ensimées.

III- 3.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons pu mettre en évidence l'influence non négligeable de l'ensimage sur les propriétés surfaciques des fibres ainsi que sur la résistance adhésive de l'interface fibre / matrice.

Nous avons constaté par des analyses XPS effectuées sur les fibres ensimées et désensimées que la présence de l'ensimage augmentait l'oxydation de la surface de la fibre et en conséquence la mouillabilité de celle-ci avec l'eau et les 2 latex (9410 et SC 3,5 % NMA). Parallèlement l'examen de la topographie des fibres par AFM nous a révélé une rugosité plus importante des fibres désensimées par rapport aux fibres ensimées ainsi qu'une répartition uniforme de l'ensimage sur la fibre.

En ce qui concerne la caractérisation de l'interface fibre / matrice, malgré une meilleure affinité thermodynamique entre la fibre ensimée et les liants par rapport à la fibre désensimée, le test de déchaussement, au travers d'un modèle basé sur un critère de contrainte (Greszczuk) et un modèle basé sur un critère énergétique (Yue et Cheung), a mis en évidence une meilleure adhésion sur fibres désensimées pour les 2 latex étudiés (le latex commercial et le latex de synthèse), due à une rugosité plus importante de ces dernières. Par ailleurs, le modèle de Gent et Liu a permis de mettre en évidence des frottements plus importants sur fibres désensimées que sur fibres ensimées.

Ces résultats confirment que les mécanismes qui régissent l'adhésion entre 2 matériaux sont très complexes et la réalité est sûrement une combinaison de ceux-ci. Il est donc fortement probable que si l'un de ces mécanismes qui coexiste domine le reste, l'adhésion fibre / matrice sera dictée par celui-ci. Dans notre cas, il semble que la rugosité des surfaces mises en jeu soit le paramètre prédominant en terme d'adhésion.

L'adhésion ne doit pas être considérée comme la superposition de phénomènes indépendants mais plutôt comme la résultante de processus en plusieurs étapes dont la première serait l'établissement d'un contact intime entre les matériaux. Ainsi, avec le latex commercial un meilleur mouillage semble induire une adhésion plus importante comparativement au latex modèle. Néanmoins, nous avons constaté également un meilleur mouillage sur fibres ensimées alors que l'adhésion était plus forte sur fibres désensimées.

Un bon mouillage du substrat par l'adhésif est donc une condition nécessaire mais non suffisante pour induire de fortes valeurs en adhésion.

III- 4 TRAITEMENT DE SURFACE DU PET PAR PLASMA FROID R. F. ET CONSEQUENCES SUR L'ADHERENCE FIBRE PET / LATEX – CHOIX D'UN GAZ DE TRAITEMENT

Nous avons vu dans le § I- 4 que certains traitements par plasma froid R. F. permettaient de pallier les problèmes d'adhésion inhérents aux polymères de faible énergie de surface. En ce qui concerne le PET, généralement ce sont des décharges composées de gaz tels que l'oxygène, l'argon, l'azote ou un mélange de ces différents gaz [N. Inagaki et al. 2002], [B. Gupta et al. 2000], [F. Manenq et al. 1999], [S. Carlotti et al. 1998], [Y.-L. Hsieh et al. 1991]. Nous nous sommes limités néanmoins à l'étude de 4 gaz plasmagènes, à savoir l'oxygène (O₂), l'argon (Ar), l'azote (N₂) et un mélange 50/50 O₂/Ar.

Le but de ce paragraphe est d'étudier l'influence d'un traitement par plasma sur l'adhésion fibre / matrice en fonction du gaz. Nous avons donc fixé les paramètres puissance et temps d'exposition respectivement à 250 W et 30 secondes. Ces paramètres correspondent à des conditions standards permettant de distinguer les différents effets engendrés par un plasma. Les traitements par plasma ont été réalisés sur fibres ensimées et désensimées après thermofixation de celles-ci afin d'évaluer l'influence de ceux-ci sur la résistance de l'interface fibre / matrice pour chaque type de composite.

III- 4.1 Caractérisation des fibres traitées par plasma

III- 4.1.1 Etat de surface des fibres traitées

a) Etude de la topographie par microscopie à force atomique (AFM)

Un plasma peut, selon la nature du gaz, modifier de façon différente la surface d'un matériau (modifications physiques et/ou modifications chimiques). C'est pourquoi nous avons suivi l'évolution de la topographie des fibres PET en fonction de la nature du gaz plasma par AFM.

- Pour les fibres désensimées (figure III.29), nous n'observons pas de différences significatives au niveau de la topographie entre les fibres traitées et les fibres non traitées. Même si, théoriquement les plasmas O₂ et Ar ont un effet décapant plus important que les plasmas N₂ [S. Wu 1982], qui apportent surtout des modifications

chimiques à la surface du polymère traité, ce phénomène est masqué par la rugosité initiale importante de la fibre désensimée non traitée.

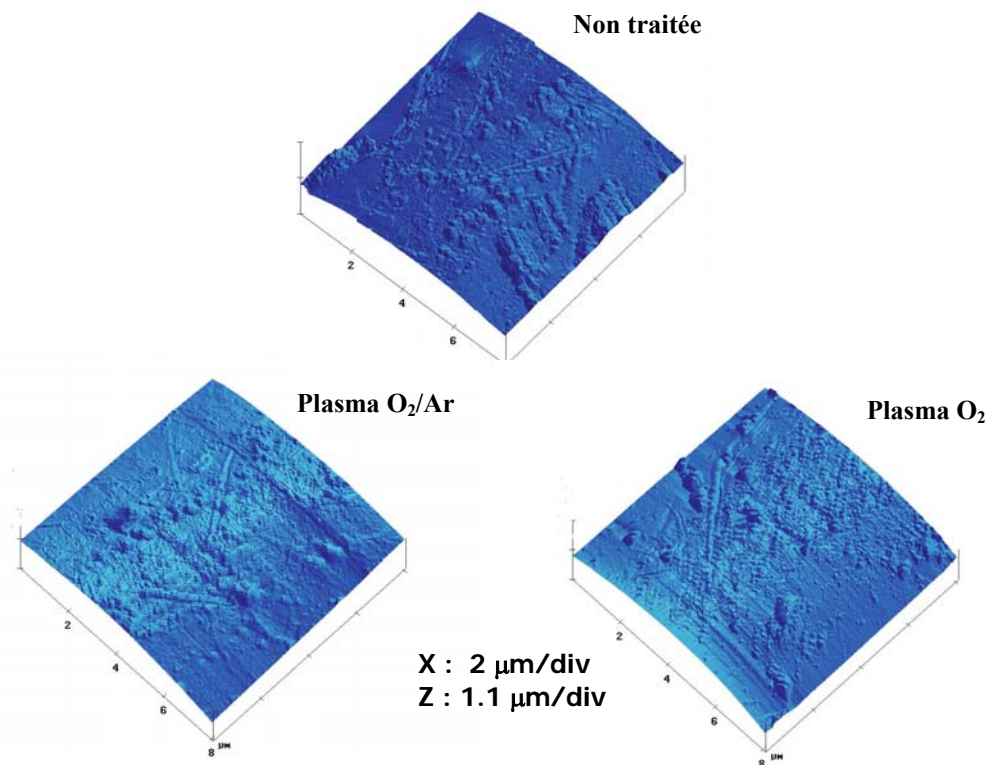


Figure III.29 : Images représentatives des fibres PET désensimées observées en AFM en fonction du traitement

- Pour les fibres ensimées (figure III.30), des différences peuvent être observées entre la fibre traitée et la fibre non traitée : de manière générale on remarque que la rugosité des surfaces des fibres traitées par plasma est plus importante que celle de la fibre non traitée, dont la surface est relativement lisse. Les traitements par plasma ont donc ici un effet plus décapant. En outre, l'état de surface des fibres traitées est similaire à celle de la fibre désensimée non traitée. On peut donc supposer que le traitement par plasma s'attaque davantage à l'ensimage plutôt qu'à la fibre elle-même.

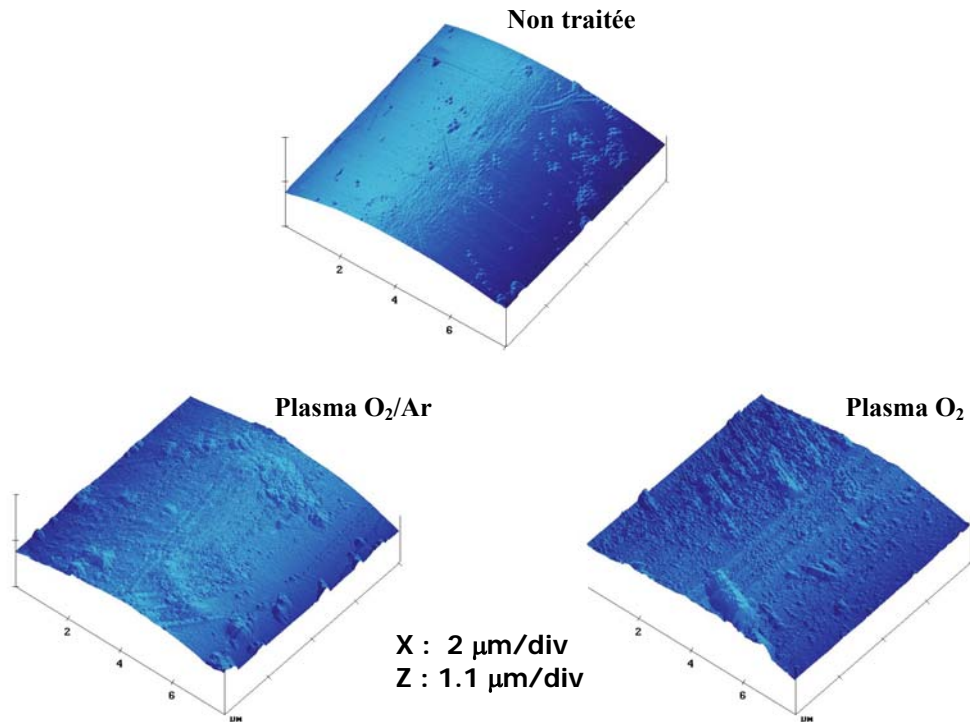


Figure III.30 : Images représentatives des fibres PET ensimées observées en AFM en fonction du traitement

b) Evaluation de l'efficacité du traitement par plasma sur les fibres PET

D'une manière générale, l'efficacité d'un traitement par plasma peut être suivie par de simples mesures d'angles de contact entre l'eau et la surface traitée. La détermination de ces angles de contact permet d'évaluer l'effet du traitement sur l'hydrophilie des fibres traitées : plus l'angle sera bas, plus la surface sera polaire et donc la mouillabilité vis-à-vis de l'eau élevée.

L'ensimage étant soluble dans l'eau (voir § III- 3.1.1), la détermination des angles de contact entre l'eau et la fibre n'a pas été effectuée sur les fibres ensimées traitées par plasma.

Dans un premier temps, nous avons effectué une série de mesures d'angle de contact entre l'eau et les fibres désensimées traitées 1 jour après le traitement par plasma (J+1) afin d'évaluer l'évolution de la polarité apportée par le traitement en fonction de la nature du gaz plasmagène.

Dans un second temps, nous avons cherché à déterminer l'évolution de cette hydrophilie en fonction du temps de stockage des fibres après traitement. Pour cela, les fibres traitées par plasma ont été stockées à température ambiante et à l'abri de la lumière dans un dessiccateur.

Puis nous avons déterminé les angles de contact entre l'eau et ces fibres 12 jours après le traitement (J+12) et 20 jours après le traitement (J + 20). Les caractéristiques superficielles de l'eau sont présentées dans le tableau III.5 du § III- 3.1.

Les résultats obtenus (moyenne sur 8 mesures) sont regroupés dans le tableau III.16.

Tableau III.16 : Evolution de l'angle de contact θ_{H_2O} des fibres désensimées traitées plasma en fonction du temps de stockage à température ambiante

Traitement plasma			Angle de contact θ_{H_2O} (°)		
Gaz	Puissance (W)	Temps (sec)	J + 1	J + 12	J + 20
O ₂	250	30	36 ± 5	61 ± 2	60 ± 2
Ar	250	30	56 ± 3	58 ± 2	59 ± 2
N ₂	250	30	46 ± 5	59 ± 2	60 ± 1
O ₂ /Ar	250	30	48 ± 4	60 ± 1	61 ± 1

Pour une fibre non traitée désensimée $\theta_{H_2O} = 81^\circ \pm 1$

On note que les écarts types obtenus sur les angles de mouillage sont plus importants sur les fibres traitées par plasma que sur les fibres non traitées : on peut supposer que le traitement par plasma a apporté plus d'irrégularités dans la répartition des fonctions chimiques réactives présentes à la surface de la fibre. Cette hypothèse est corroborée par la diminution des écarts types au niveau des angles de contact au cours du temps entre J + 1 et J + 20 qui suppose une réorganisation et / ou évolution des groupements réactifs en surface.

Les résultats obtenus mettent en évidence de manière générale une très nette amélioration de l'hydrophilie des fibres traitées par plasma, qui se traduit par une diminution de l'angle de contact par rapport à la fibre non traitée ($\theta_{H_2O} = 81^\circ \pm 1$) plus ou moins importante selon la nature du gaz et le temps de stockage des fibres après traitement :

- à J + 1 de 31 à 55 %
- à J + 12 et J + 20 de 25 à 28 %

Ce phénomène peut être attribué à l'introduction de sites plus réactifs et/ou de groupes polaires (comme par exemple -OH, -OOH, -COOH) à la surface du polymère [B. Gupta et al. 2000], [S. Carlotti et al. 1998] ainsi qu'à une éventuelle augmentation de la rugosité de la surface de la fibre inhérente aux traitements par plasma [G. Poletti et al. 2003], [M. O. H. Cioffi et al. 2002].

Cependant les modifications observées dépendent de la nature du gaz utilisé et du temps de stockage des fibres traitées. De nombreuses études ont également montré une diminution de la mouillabilité quelques jours après le traitement par plasma [F. Manenq et al. 1999], [S. Carlotti et al. 1998], [Y.-L. Hsieh et al. 1991]. Ces observations suggèrent l'existence d'une certaine instabilité au niveau de la surface traitée par plasma et donc la dissipation de cette dernière par réarrangement moléculaire ou par réactions avec les composants atmosphériques.

A J + 1, la diminution de l'angle de contact est la plus importante avec l'oxygène (baisse de 55 %) et la plus faible avec l'argon (baisse de 31 %). Ces résultats s'expliquent par le fait que les plasmas oxydants, comme l'oxygène, génèrent une oxydation plus importante à la surface du polymère traité que les gaz inertes (N₂, Ar). En effet, pour ces derniers, l'oxydation de la surface a lieu majoritairement après le traitement plasma par réaction avec les composants atmosphériques tandis que pour les gaz oxydants, l'oxydation se produit pendant et après le traitement.

Nos résultats mettent également en évidence que la mouillabilité acquise grâce au traitement plasma n'est pas permanente : à J + 12 et à J + 20 l'angle de contact θ_{H_2O} augmente jusqu'à une même valeur limite commune aux différents gaz utilisés (60 °). Cependant cette valeur reste toujours inférieure à celle mesurée sur la fibre non traitée (60 ° environ contre 81 °). En outre, ces premiers résultats nous permettent de constater que la stabilité des surfaces traitées par plasma est atteinte à J + 12.

Généralement la diminution de la mouillabilité avec le temps de stockage est attribuée à la réorientation des groupes hydrophiles à la surface du polymère et à la réaction de certaines fonctions avec des molécules présentes dans l'air environnant [J. Hyun et al. 2000], [Y.-L. Hsieh et al. 1989], [S. Wu 1982].

Les courtes chaînes de bas poids moléculaire et les produits de scission créés par plasma ont tendance à migrer vers le cœur du matériau. De plus, les groupements polaires peuvent se retourner et pénétrer légèrement au sein du polymère afin de minimiser l'énergie interfaciale et faciliter la formation de nouvelles liaisons (hydrogène) au sein même du polymère. Ce phénomène est schématisé sur la figure III.31.

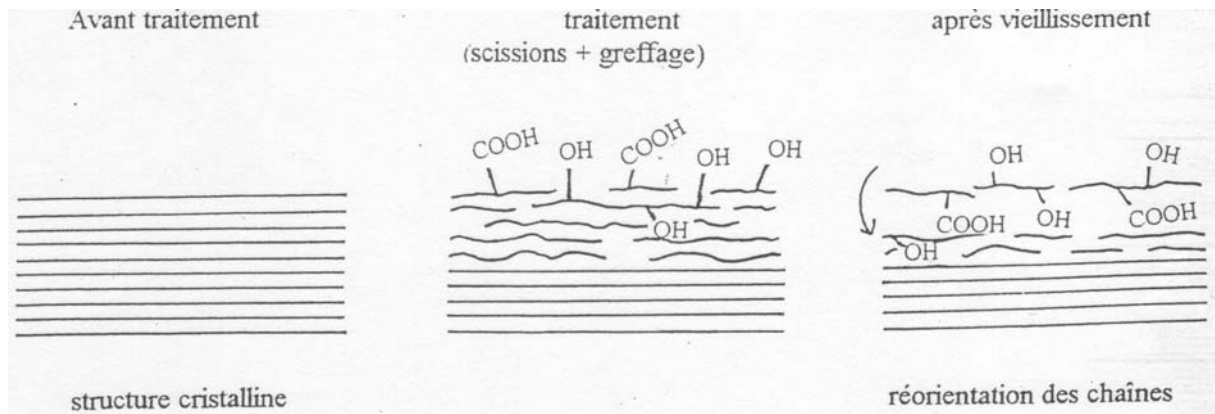


Figure III.31: Schématisation de la mobilité et de la réorientation des chaînes macromoléculaires après traitement plasma

c) Résultats des analyses XPS des fibres traitées plasma

Les traitements plasmas que nous avons réalisés sur nos fibres PET ont pour but d'augmenter la polarité des surfaces et ainsi favoriser l'adhésion entre la fibre et les différents latex.

Une analyse XPS des fibres traitées avec les différents gaz a été effectuée afin de mieux comprendre le mécanisme d'action du traitement plasma et les modifications chimiques induites à la surface des fibres. Les fibres traitées plasma ont été analysées à J + 1 pour s'affranchir des phénomènes de vieillissement du traitement.

Nous rappelons sur la figure III.19 l'unité répétitive du PET.

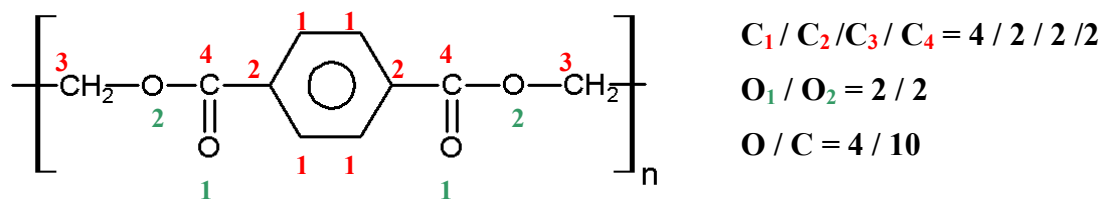


Figure III.19 : Unité de répétition du PET

Les spectres XPS C1s des fibres désensimées et ensimées traitées par plasma sont représentés sur les figures III.32.

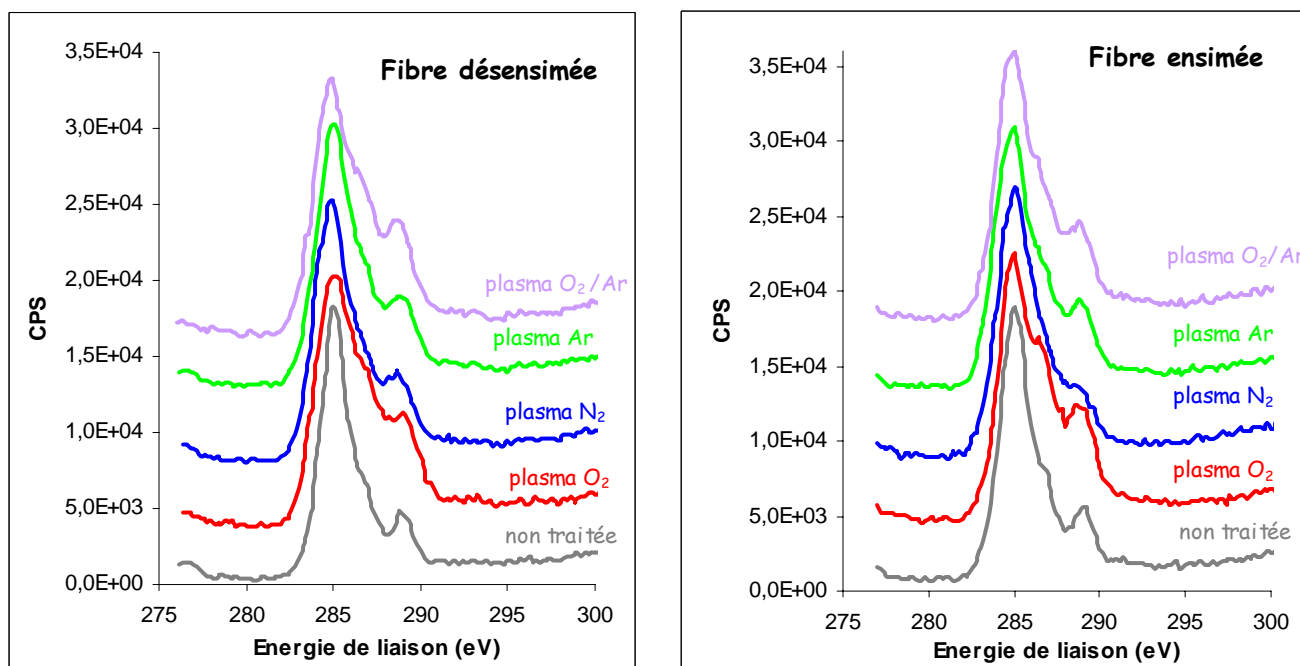


Figure III.32 : Evolution des pics C1s des fibres ensimées et désensimées en fonction du traitement plasma

Pour les fibres PET non traitées, nous reprenons la décomposition déjà présentée dans le § III-3.1.4 dans le tableau III.8.

De la même façon, nous avons négligé la composante correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle aromatique d'autant plus que le plasma attaque préférentiellement le noyau aromatique du PET par ouverture du cycle [D. J. Pawson et al. 1992], [L. J. Gerenser 1993], [C. Jama et al. 1992], [J. K. Stille et al. 1965].

Compte tenu de l'incertitude des mesures et de la décomposition, il est possible d'affirmer que la position des composantes du pic C1s est indépendante du traitement auquel a été soumise la surface du PET. Par contre, comme le montre la figure III.32, les traitements plasmas produisent un élargissement des pics. Un tel élargissement est dû d'une part à la création de liaisons additionnelles dont les énergies de liaison sont peu différentes de celles présentes dans le PET non traité et d'autre part à l'apparition d'une cinquième composante :

- énergie de liaison à 287,7 eV, attribuable à des liaisons carbonyles isolées $\underline{C=O}$ [W. J. Brennan et al. 1991], [R. Cueff et al. 1993].

Le tableau III.17 regroupe les différentes énergies de liaison des différents carbones du PET et la figure III.33 représente un exemple de décomposition des pics C1s du PET traité par traitement plasma.

Tableau III.17 : Energies de liaison des différents carbones du PET
estimées à partir de la décomposition du pic C1s

Liaison chimique	$\underline{\text{C}}-\text{H}$, $\underline{\text{C}}-\text{C}$ aromatiques et / ou aliphatiques	$\begin{array}{c} \underline{\text{C}}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$	$\underline{\text{C}}=\text{O}$	$\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{O}$
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	
Energie de liaison (eV)	284,9	285,5	286,6	287,7	289

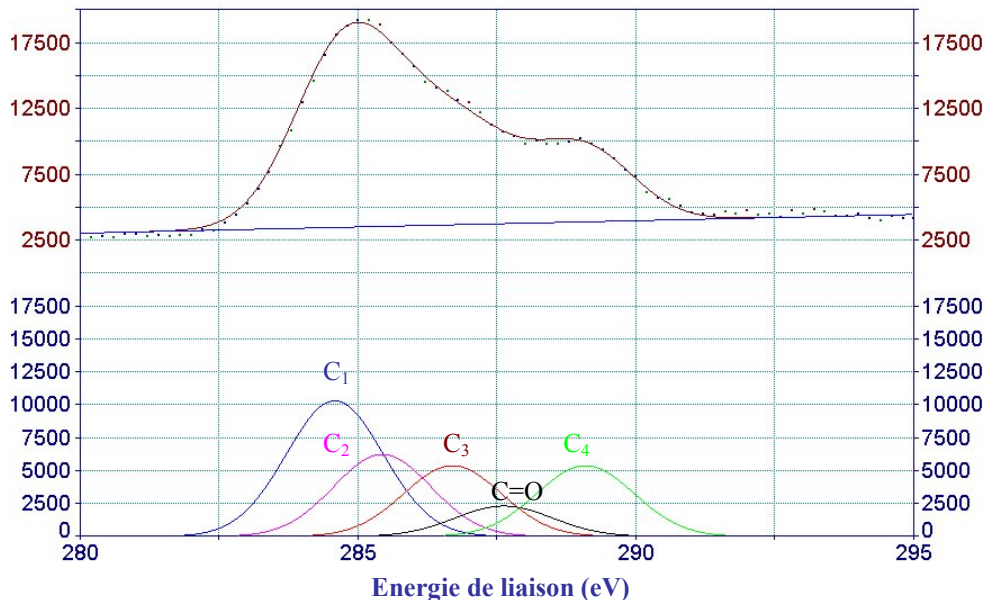


Figure III.33 : Décomposition* du pic C1s du PET désensimé traité par traitement plasma O₂

A partir de l'interprétation des spectres XPS O1s (figure III.34), nous avons calculé les rapports des concentrations atomiques O1s / C1s pour les fibres désensimées et ensimées en fonction du traitement par plasma.

* L'enveloppe spectrale choisie pour la décomposition est de type gaussienne.

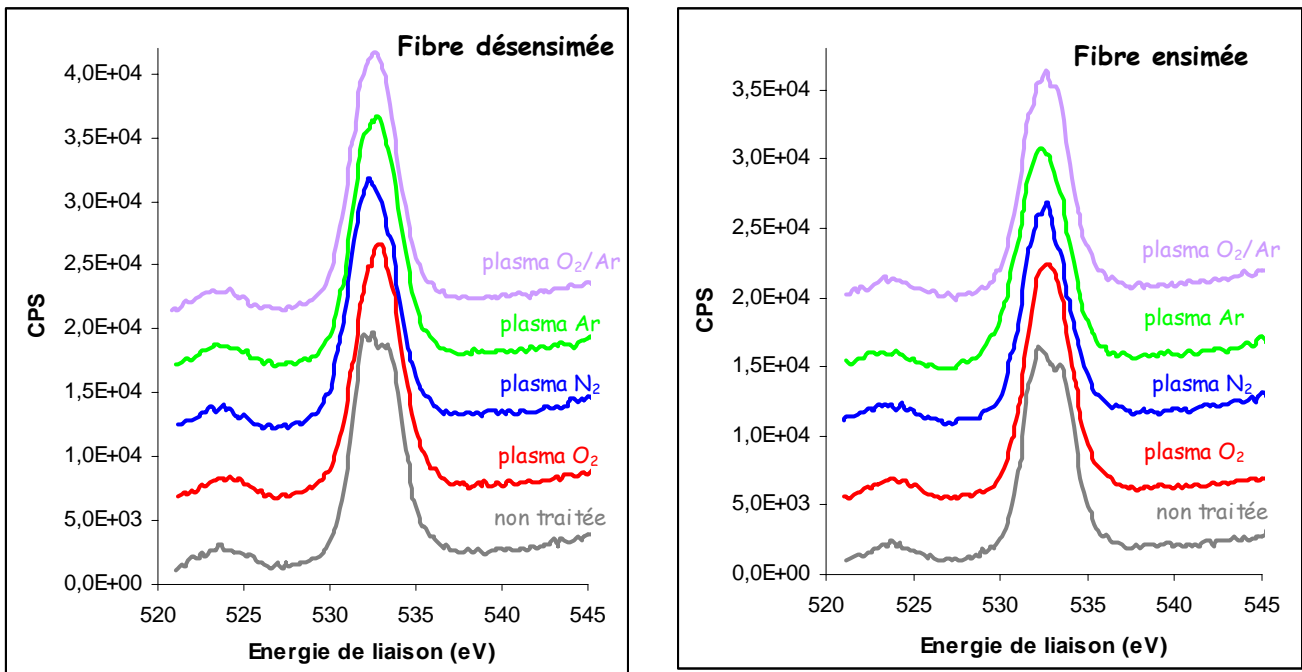


Figure III.34 : Evolution des pics O1s des fibres ensimées et désensimées en fonction du traitement plasma

Les pics O1s du PET (figure III.34) sont décomposés en 2 composantes (voir figure III.23 dans le § III- 3.1.4):

- 552 eV : liaison =O
- 533,6 eV : liaison -O-

Nous avons également calculé le rapport C_{ox}/C_a , (carbone oxydé / carbone aromatique, aliphatique), il est donné par la relation suivante :

$$\frac{C_{ox}}{C_a} = \frac{C_3 + C_4 + \underline{C} = O}{C_1 + C_2} \quad (III.7)$$

Résultats obtenus sur fibre désensimée

L'ensemble des résultats de l'analyse XPS obtenus sur fibre désensimée est reporté dans les tableaux III.18 et III.19.

Tableau III.18 : Décomposition des pics C1s des fibres PET désensimées (% atomiques) et valeurs des rapports O1s/C1s, C_{ox}/C_a

	O1s/C1s	C _{ox} /C _a	C ₁	C ₂	C ₃	C=O	C ₄
Non traitée	0,3	0,39	53	19	17	-	11
O ₂	0,53	0,88	34	19	21	10	16
N ₂	0,43	0,58	34	29	18	6	13
Ar	0,41	0,56	54	10	18	2	16
O ₂ /Ar	0,52	0,75	30	27	21	7	15

Tableau III.19 : Décomposition des pics O1s des fibres PET désensimées et traitées par plasma (% atomiques) et valeurs des rapports $\frac{-O-}{=O}$

Fibre	$\frac{=O}{-O-}$	$\frac{-O-}{-O-}$	$\frac{-O-}{=O}$
Non traitée	54	46	0,85
O ₂	59	41	0,69
N ₂	61	39	0,64
Ar	54	46	0,85
O ₂ /Ar	61	39	0,64

Dans un premier temps, nous remarquons que les rapports C_{ox}/C_a sont les plus élevés avec les plasmas O₂ et O₂/Ar (respectivement 0,88 et 0,75). L'oxydation de surface avec ces 2 plasmas est donc plus importante que celle observée avec les N₂ et Ar. Ce résultat est cohérent du fait que les plasmas O₂ et O₂/Ar sont des plasmas oxydants. En outre, le plasma O₂ génère à la surface des fibres désensimées une quantité plus importante de fonctions carbonyles que les autres plasmas. Ce résultat permet d'expliquer la mouillabilité vis-à-vis de l'eau plus importante obtenue à J + 1 avec un tel plasma (voir § III- 4.1.1).

En accord avec les travaux de Gerenser [L. J. Gerenser 1993], nous constatons également que, parmi les liaisons C-O, C=O et O=C-O, les premières citées (C-O) sont majoritaires quelle que soit la nature du gaz.

Nous observons avec les plasmas O₂/ Ar, O₂ et N₂ une forte diminution de la concentration en liaisons \underline{C} -H, \underline{C} -C aromatiques/aliphatiques par rapport à la fibre non traitée. Ces premiers résultats confirment l'attaque du noyau aromatique du PET par ces 3 plasmas [C. Jama et al. 1992], [D. J. Pawson et al. 1992]. Par contre avec le plasma Ar, le pourcentage en liaisons \underline{C} -H, \underline{C} -C aromatiques/aliphatiques reste très élevé (54 %) et est sensiblement équivalent à celui observé sur la fibre non traitée (53 %). On peut donc supposer que le noyau aromatique du PET n'est pas attaqué par les espèces métastables du plasma Ar et que l'oxydation induite à la

surface des fibres par ce dernier résulte essentiellement de coupures de chaîne sur les parties linéaires du PET. Le très faible pourcentage en fonctions C = O (2 %) confirme cette hypothèse.

Résultats obtenus sur fibre ensimée

Les résultats de l'analyse XPS obtenus sur fibre ensimée sont présentés dans les tableaux III.20 et III.21.

Tableau III.20 : Décomposition des pics C1s des fibres PET ensimées (% atomiques) et valeurs des rapports O1s/C1s, C_{ox}/C_a

	O1s/C1s	C _{ox} /C _a	C ₁	C ₂	C ₃	C=O	C ₄
Non traitée	0,31	0,49	62	5	21	-	12
O ₂	0,53	0,85	30	24	22	9	15
N ₂	0,38	0,51	58	8	20	3	11
Ar	0,43	0,56	30	34	19	4	13
O ₂ /Ar	0,42	0,69	30	29	21	7	13

Tableau III.21 : Décomposition des pics O1s des fibres PET ensimées et traitées par plasma (% atomiques) et valeurs des rapports $\frac{-\underline{O}-}{=\underline{O}}$

Fibre	$\frac{=\underline{O}}{}$	$\frac{-\underline{O}-}{}$	$\frac{-\underline{O}-}{=\underline{O}}$
Non traitée	54	46	0,85
O ₂	67	33	0,49
N ₂	58	42	0,72
Ar	62	38	0,61
O ₂ /Ar	63	37	0,59

Lors du traitement par plasma d'une fibre ensimée, il y a compétition entre 2 phénomènes : le décapage de la fibre qui correspond à l'attaque de l'ensimage par le plasma et l'oxydation de surface. Ces 2 effets sont simultanés et vont avoir une influence sur les rapports C_{ox}/C_a et O1s/C1s.

La concentration en fonction \underline{C} -H, \underline{C} -C aromatiques/aliphatiques à la surface des fibres ensimées est plus faible avec les plasmas O₂/Ar, O₂ et Ar qu'avec un plasma N₂ (30 % contre 58 %). Or nous avons constaté que sur fibres désensimées un plasma azote attaquait préférentiellement le noyau aromatique du PET (concentration en fonction \underline{C} -H, \underline{C} -C aromatique/aliphatique plus faible). On peut donc supposer que la fibre n'est pas attaquée par

un plasma azote, protégée par l'ensimage. En outre, il apparaît que ce plasma a très peu d'effet sur l'ensimage dans la mesure où d'une part la concentration en fonction \underline{C} -H, \underline{C} -C aromatique/aliphatique à la surface de la fibre traitée N_2 est proche de celle de la fibre non traitée (62 %) et d'autre part l'oxydation induite par le traitement est légère (le rapport C_{ox}/C_a de la fibre traitée par plasma N_2 est proche de celui de la fibre non traitée).

Avec les gaz O_2/Ar , O_2 et Ar , on observe une baisse significative de la concentration en fonctions \underline{C} -H, \underline{C} -C aromatiques/aliphatiques ainsi que des pourcentages plus élevés en fonctions \underline{C} -C- O_2 . Ces résultats semblent indiquer que l'ensimage présent sur la fibre est attaqué par ces traitements dans la mesure où nous retrouvons une signature spectrale proche des fibres désensimées et traitées. Néanmoins les rapports $O1s/C1s$ calculés sur les fibres ensimées et traitées demeurent légèrement inférieurs à ceux calculés sur fibres désensimées et traitées. Ce phénomène peut s'expliquer par une oxydation de surface qui serait freinée par le phénomène de décapage de l'ensimage.

Nous avons vu également que sur fibres désensimées un plasma Ar n'attaquait pas le noyau aromatique du PET. On peut donc supposer qu'avec ce plasma, la baisse de la concentration en fonctions \underline{C} -H, \underline{C} -C aromatiques/aliphatiques est surtout due à l'attaque de l'ensimage et donc correspond à une perte de fonctions \underline{C} -H, \underline{C} -C aliphatiques de l'ensimage.

III- 4.1.2 Etude des propriétés mécaniques des fibres traitées

Les observations des surfaces des fibres traitées fournies par l'AFM laissent pressentir une dégradation probable du polymère pouvant altérer les propriétés mécaniques des fibres traitées [M. O. H. Cioffi et al. 2002], [D. Ferrante et al. 1999], [J. Friedrich et al. 1991].

Ces propriétés mécaniques ont été étudiées grâce à des essais sur banc de traction, qui nous ont permis de déterminer le module élastique ainsi que la contrainte et l'allongement à la rupture pour chaque fibre traitée. Les essais ont été 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. L'écart entre les mâchoires est fixé à 20 mm, la vitesse de déplacement de la traverse est de 15 mm/min et aucune pré-charge automatique n'a été imposée à la fibre (voir chapitre I- 1.2.2). Les valeurs présentées dans le tableau III.22 sont une moyenne sur 10 essais.

Tableau III.22 : Valeurs du module élastiques (E), de l'allongement à la rupture (ϵ) et de la contrainte à la rupture (σ) pour chaque fibre traitée ensimée et désensimée

traitement	Fibre désensimée			Fibre ensimée		
	E (GPa)	ϵ (%)	σ (MPa)	E (GPa)	ϵ (%)	σ (MPa)
non traitée	5,4 ± 1,2	57 ± 6	385 ± 26	5,7 ± 0,6	63 ± 6	396 ± 34
plasma O ₂	6,2 ± 1	45 ± 8	387 ± 24	5,8 ± 0,3	71 ± 13	432 ± 34
plasma N ₂	5,4 ± 0,6	56 ± 7	370 ± 25	6,4 ± 0,5	65 ± 6	397 ± 31
plasma Ar	6,5 ± 0,7	58 ± 6	401 ± 37	5,5 ± 0,5	72 ± 6	453 ± 32
plasma O ₂ /Ar	5,8 ± 1	56 ± 3	394 ± 35	6,4 ± 0,5	57 ± 7	440 ± 35

Les résultats obtenus montrent que les fibres traitées par plasma présentent, quel que soit le gaz utilisé, le même comportement en traction que les fibres non traitées. En effet, les conditions choisies au niveau des paramètres temps (30 secondes) et puissance (250 W) du traitement par plasma ne sont pas assez sévères pour pouvoir altérer la résistance mécanique de nos fibres ainsi que leurs propriétés élastiques. On note également que le module de Young n'est pas sensible aux différents traitements employés.

Ces résultats sont importants pour la suite de notre étude et confirment que le traitement par plasma est seulement un traitement de surface qui conserve les propriétés initiales du matériau.

III- 4.2 Caractérisation de l'interface fibre PET / matrice

III- 4.2.1 Etude de mouillage de la fibre au moment de l'imprégnation

Des mesures d'angle de contact avec les 2 latex ont été effectuées sur des fibres PET traitées plasma à **J+1** afin d'évaluer l'influence du traitement plasma sur la compatibilité thermodynamique entre les fibres et les liants.

a) Sur fibres désensimées

Les résultats obtenus sur fibres désensimées sont présentés dans le tableau III.23, nous y ajoutons les valeurs des rapports C_{ox}/C_a calculés dans le § III- 4.1.1.

Tableau III.23 : Angles de contact (°) entre la fibre désensimée et les différents latex et rapports atomiques C_{ox}/C_a à J + 1 en fonction du traitement de la fibre

Traitement	<i>Latex 9410</i>	<i>Latex SC 3,5 % NMA</i>	C_{ox}/C_a
Non traitée	44 ± 2	66 ± 2	0,39
Plasma O ₂	29 ± 4	31 ± 1	0,88
Plasma N ₂	31 ± 4	48 ± 5	0,58
Plasma Ar	12 ± 5	39 ± 4	0,56
Plasma O ₂ /Ar	<10	<10	0,75

Les résultats mettent en évidence une baisse des angles de contact entre la fibre et le liant lorsque celle-ci est traitée par plasma : de 30 à 85 % pour le latex modèle et de 30 à 80 % pour le latex commercial. Les différents traitements par plasma améliorent donc le mouillage entre la fibre et les 2 types de latex. En outre nous remarquons que les angles de contact sont plus faibles que ceux obtenus avec l'eau : les tensioactifs utilisés dans la formulation des 2 latex permettent donc d'améliorer la compatibilité chimique entre la fibre et le latex.

On observe un mouillage total entre la fibre et les 2 liants lorsque la fibre est traitée avec un plasma O₂/Ar. Ce résultat peut s'expliquer par une polarité importante de la surface de la fibre induite par une oxydation de surface plus élevée (C_{ox}/C_a élevé). Cependant, on remarque qu'une oxydation plus importante n'est pas synonyme d'un mouillage total. C'est le cas du plasma O₂, où l'on observe un angle de contact entre la fibre et le latex supérieur à celui mesuré sur la fibre traitée par un plasma O₂/Ar alors que l'oxydation de surface acquise lors du traitement est maximale ($C_{ox}/C_a = 0,88$). On peut supposer que la surface de la fibre traitée par un plasma O₂/Ar possède une rugosité plus importante permettant un meilleur ancrage du latex sur la fibre et en conséquence améliorant l'affinité thermodynamique entre la fibre et le latex.

Nous remarquons également qu'un un plasma N₂ a un effet moins important sur la mouillabilité de la fibre vis-à-vis des 2 latex. Ce résultat peut s'expliquer par une oxydation moyenne de la fibre par ce traitement.

b) Sur fibres ensimées

Dans le tableau III.24 sont présentés les angles de contact obtenus entre les fibres ensimées et les 2 latex ainsi que les rapports C_{ox}/C_a calculés dans le § III- 4.1.1.

Tableau III.24 : Angles de contact (°) entre la fibre ensimée et les différents latex et rapports atomiques C_{ox}/C_a à J + 1 en fonction du traitement de la fibre

Traitement	<i>Latex 9410</i>	<i>Latex SC 3,5 % NMA</i>	C_{ox}/C_a
Non traitée	23 ± 4	50 ± 3	0,49
Plasma O ₂	<10	<10	0,85
Plasma N ₂	14 ± 4	41 ± 5	0,51
Plasma Ar	<10	22 ± 3	0,56
Plasma O ₂ /Ar	<10	<10	0,69

De manière générale, le mouillage sur les fibres ensimées traitées est meilleur que sur les fibres désensimées traitées, ce phénomène s'explique par la présence de tensioactifs dans l'ensimage pour favoriser la mouillabilité entre la fibre et les liants. Avec le latex SC 3,5 % NMA, la diminution de l'angle de contact est de 20 à 80 % selon le gaz plasmagène tandis qu'avec le latex 9410, la diminution est de 40 à 100 %.

Lors du traitement par plasma sur fibres ensimées, il y a compétition entre 2 phénomènes, qui sont le décapage de la surface (attaque de l'ensimage) et l'attaque de la fibre. Ces 2 phénomènes apportent une rugosité et une fonctionnalisation de surface plus ou moins importantes selon la nature du gaz utilisé et se traduisent par une amélioration de la mouillabilité des fibres traitées par rapport aux fibres non traitées.

Nous observons un mouillage quasi-total avec le **latex 9410**, quelle que soit la nature du gaz et quel que soit l'état d'oxydation des surfaces traitées. En effet, le mouillage sur fibre ensimée non traitée étant relativement bon, l'oxydation des surfaces apportée par les différents traitements entraîne un mouillage total entre la fibre et le liant 9410.

Avec le **latex SC 3,5 % NMA**, nous constatons que l'effet d'un plasma N₂ sur la mouillabilité est moindre (diminution de l'angle de contact de 20 %). Ce résultat confirme celui obtenu lors de l'étude XPS sur fibre ensimée (§ III- 4.1.1). En effet lors de cette étude, nous avons montré que l'action d'un plasma N₂ sur l'ensimage présent sur la fibre était inexistante. C'est pourquoi le mouillage entre la fibre traitée et le latex est pratiquement équivalent à celui observé avec la fibre non traitée.

Les plasmas O₂ et O₂/Ar induisent un mouillage total. Ce résultat est cohérent dans la mesure où ces plasmas permettent un décapage de la surface et une oxydation importante de la fibre

(§ III- 4.1.1). Avec un plasma Ar, l'amélioration de la mouillabilité n'est pas négligeable (diminution de l'angle de contact de 56 %). Ce plasma permettant essentiellement un décapage de la fibre, on peut supposer que cette amélioration est la conséquence d'une rugosité plus importante de la fibre traitée et d'une oxydation plus modérée de la surface.

III- 4.2.2 Caractérisation mécanique de l'interface par le test de pull-out et exploitation des résultats à l'aide des différents modèles

a) Sur fibres désensimées

Expression des résultats selon le modèle de Greszczuk

Les figures III.35 et III.36 représentent l'évolution des contraintes de cisaillement moyennes (τ_{moy}) en fonction de L_e entre la fibre désensimée et respectivement le latex 9410 et le latex SC 3,5 % NMA. Les contraintes de cisaillement maximales (τ_{max}) déduites des courbes d'ajustement selon le modèle de Greszczuk sont présentées dans le tableau III.25.

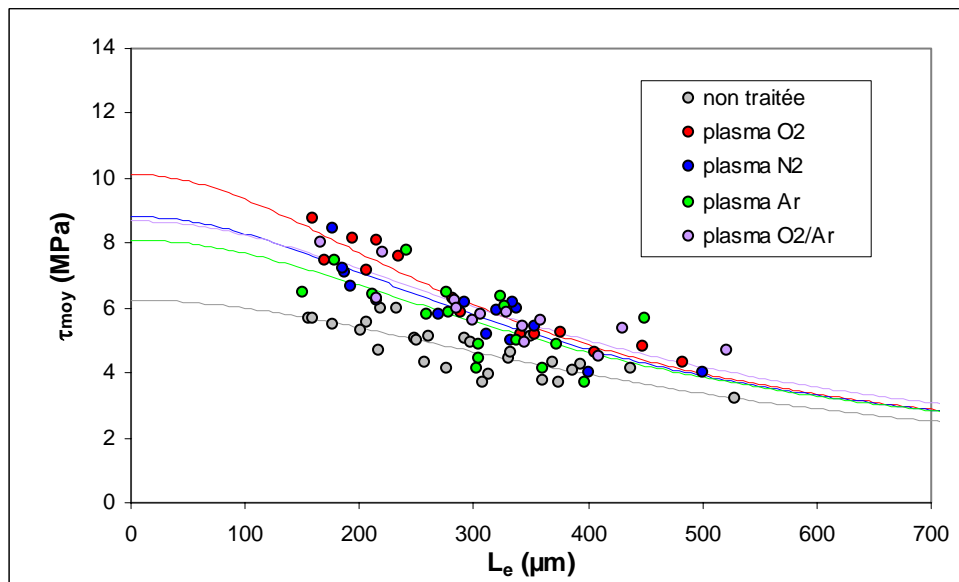


Figure III.35 : Influence du traitement plasma sur les valeurs de τ_{moy} (suivant le modèle de Greszczuk) entre la fibre désensimée et le latex 9410

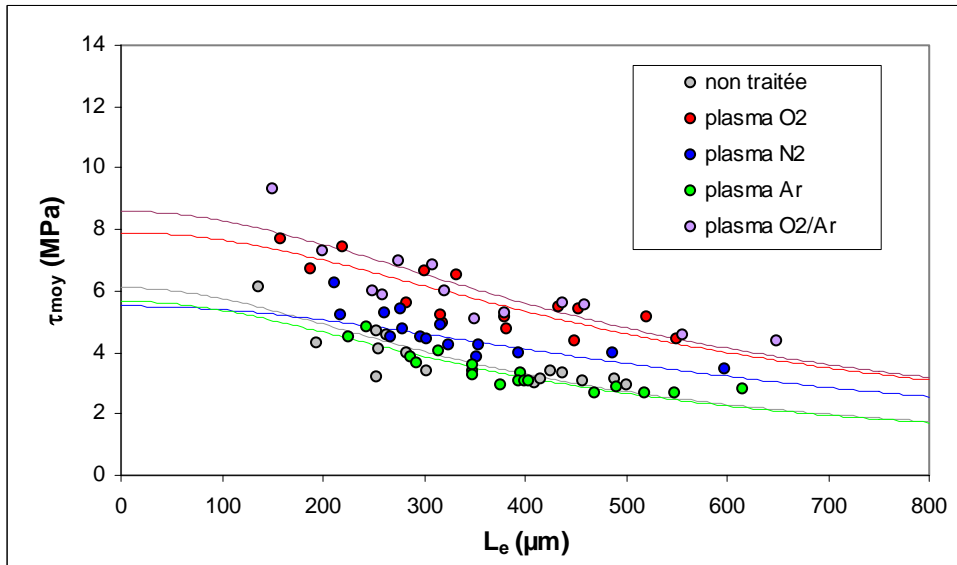


Figure III.36 : Influence du traitement plasma sur les valeurs de τ_{moy} (suivant le modèle de Greszczuk) entre la fibre désensimée et le latex 3,5 % NMA

Tableau III.25 : Valeurs des τ_{max} (MPa) entre la fibre désensimée et sa matrice en fonction du traitement plasma

	<i>Latex 9410</i>		<i>Latex 3,5 % NMA</i>	
	τ_{max}	Limite de τ_{max}^*	τ_{max}	Limite de τ_{max}^*
<i>Non traitée</i>	6,2 ($R^2=0,74$)	5,6 – 6,8	6,1 ($R^2=0,83$)	5,1 – 7,1
<i>Plasma O₂</i>	10,1 ($R^2=0,92$)	8,9 – 11,4	7,9 ($R^2=0,72$)	6,7 – 9,0
<i>Plasma N₂</i>	8,8 ($R^2=0,79$)	7,4 – 10,2	5,5 ($R^2=0,71$)	4,8 – 6,2
<i>Plasma Ar</i>	8,1 ($R^2=0,78$)	7,0 – 9,6	5,7 ($R^2=0,82$)	4,6 – 6,7
<i>Plasma O₂/Ar</i>	8,7 ($R^2=0,76$)	7,2 – 10,1	8,6 ($R^2=0,73$)	7,0 – 10,1

Globalement, le traitement par plasma améliore sensiblement l'adhésion entre la fibre désensimée et le liant : nous obtenons en effet pour les fibres désensimées traitées par plasma des valeurs de τ_{max} supérieures à ceux obtenus pour les fibres désensimées non traitées. Ces résultats sont observés quel que soit le gaz utilisé et avec les 2 liants (9410 et SC 3,5 % NMA).

Avec le **latex 9410**, il est difficile de différencier les différents plasmas entre eux : les écarts constatés suivant le gaz plasmagène utilisé correspondent la plupart du temps à l'incertitude

* Pour un indice de confiance de 95 %

réalisée sur les valeurs de τ_{\max} calculées à partir des courbes d'ajustement. Seul le plasma O_2 augmente de manière significative l'adhésion fibre / matrice (de 60 %). Pour les autres traitements, l'amélioration de l'adhésion est de l'ordre de 35 %.

Avec le **latex SC 3,5 % NMA**, on note que les plasmas O_2/Ar et O_2 ont un effet sur l'adhésion pratiquement équivalent et améliorent de façon significative l'adhésion fibre / liant : de 55 % avec O_2 et de 92 % avec O_2/Ar . L'effet des plasmas Ar et N_2 est quant à lui moins marqué, voire inexistant.

Afin d'obtenir un classement plus précis des différents traitements par plasma en terme d'adhésion, nous avons donc eu recours également au modèle de Yue et Cheung ainsi qu'au modèle de Gent et Liu.

Expression des résultats selon le modèle de Yue et Cheung

Pour chaque type de composite on calcule l'énergie de fracture interfaciale (G_i) à partir du modèle de Yue et Cheung (chapitre II- 2.3.3). Les résultats présentés dans le tableau III.26 sont une moyenne sur une vingtaine d'essais environ.

Tableau III26 : Valeurs des G_i (kJ/m²) entre la fibre désensimée et sa matrice en fonction du traitement plasma, calculées à partir du modèle de Yue et Cheung

	<i>Non traitée</i>	<i>Plasma O_2</i>	<i>Plasma N_2</i>	<i>Plasma Ar</i>	<i>Plasma O_2/Ar</i>
<i>Latex 9410</i>	1,5 ± 0,4	3,6 ± 0,5	2,9 ± 0,6	2,5 ± 0,3	3,7 ± 1,0
<i>Latex SC 3,5 % NMA</i>	1,4 ± 0,3	2,8 ± 0,6	1,7 ± 0,3	1,3 ± 0,2	3,1 ± 0,5

Dans tous les cas, nous constatons une amélioration de l'adhésion grâce au traitement par plasma (à l'exception du plasma Ar avec le latex SC 3,5 % NMA).

Avec le **latex 9410**, les plasmas O_2/Ar et O_2 permettent d'obtenir les meilleurs résultats en adhésion avec un gain par rapport à la fibre non traitée de l'ordre de 140 %. L'effet des plasmas N_2 et Ar est beaucoup moins marqué mais l'adhésion entre les fibres traitées et le liant reste cependant supérieure à celle obtenue avec la fibre non traitée.

Avec le **latex SC 3,5 % NMA**, le maximum d'adhésion est obtenu avec un plasma O₂/Ar. (amélioration de plus de 120 %) et un plasma O₂ (amélioration de 98 %). L'effet d'un plasma N₂ est plutôt négligeable (amélioration de 22 %) et celui d'un plasma Ar inexistant.

Expression des résultats selon le modèle de Gent

Les figures III.37 et III.38 représentent l'évolution des forces de décohésion (F_d) en fonction de L_e respectivement pour le latex 9410 et le latex SC 3,5 % NMA. Nous avons ensuite tracé pour chaque système la courbe d'ajustement selon le modèle Gent et Liu. A partir de cet ajustement, nous avons déterminé l'énergie de fracture interfaciale G_i (tableau III.27) et le coefficient de friction μ (tableau III.28) pour chaque type de composite.

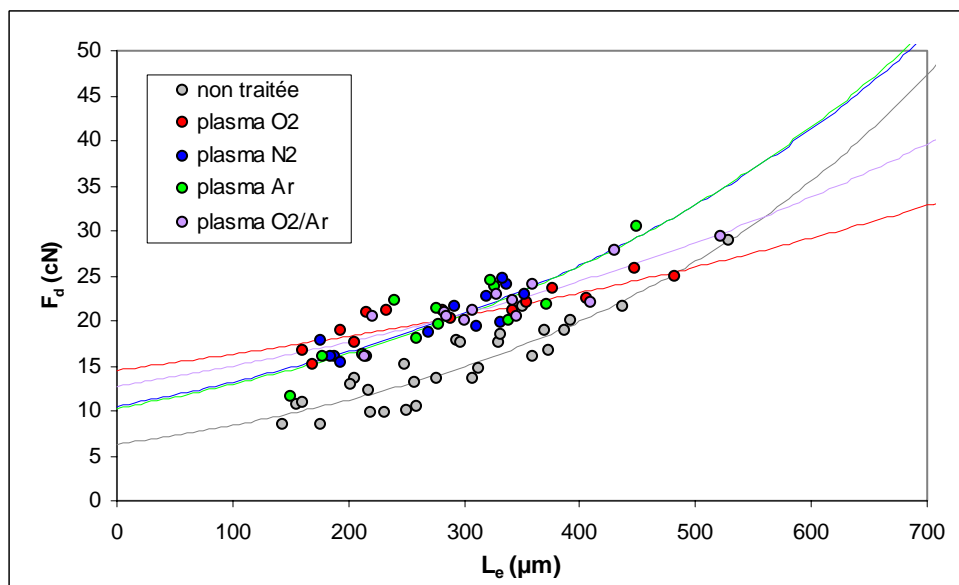


Figure III.37 : Influence du traitement plasma sur les valeurs de F_d (suivant le modèle de Gent) entre la fibre désensimée et le latex 9410

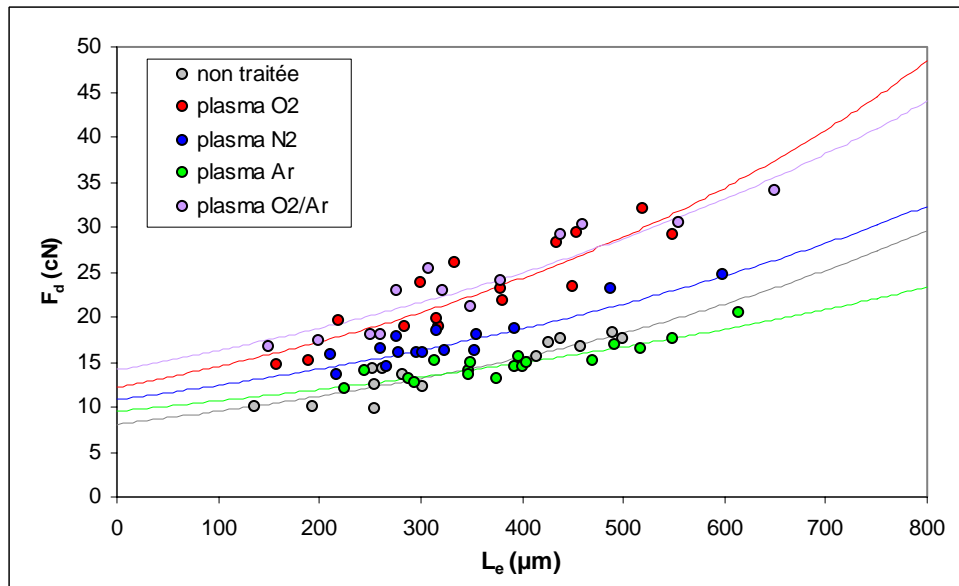


Figure III.38 : Influence du traitement sur les valeurs de F_d entre la fibre désensimée et le latex SC 3,5 % NMA

Tableau III.27 : Influence du plasma sur l'énergie interfaciale (G_i)
calculée à partir du modèle de Gent pour une fibre désensimée

	<i>Latex 9410</i>		<i>Latex SC 3,5 % NMA</i>	
	G_i (kJ/m ²)	Limite* de G_i (kJ/m ²)	G_i (kJ/m ²)	Limite* de G_i (kJ/m ²)
<i>Non traitée</i>	2,0 ($R^2=0,84$)	1,4 - 2,8	1,7 ($R^2 = 0,83$)	1,2 - 2,4
<i>Plasma O₂</i>	10,8 ($R^2=0,80$)	8,3 - 13,6	4,0 ($R^2=0,79$)	2,4 - 5,9
<i>Plasma N₂</i>	5,7 ($R^2=0,79$)	3,3 - 8,5	3,1 ($R^2=0,85$)	2,4 - 3,9
<i>Plasma Ar</i>	5,4 ($R^2=0,78$)	2,7 - 8,9	2,4 ($R^2=0,81$)	1,9 - 3,0
<i>Plasma O₂/Ar</i>	8,3 ($R^2=0,83$)	5,9 - 11,2	5,3 ($R^2=0,85$)	3,7 - 7,2

Tableau III.28 : Influence du plasma sur le coefficient de friction (μ)
calculée à partir du modèle de Gent pour une fibre désensimée

	<i>Latex 9410</i>		<i>Latex SC 3,5 % NMA</i>	
	μ	Limite* de μ	μ	Limite* de μ
<i>Non traitée</i>	0,57 ($R^2=0,84$)	0,48 - 0,66	0,32 ($R^2=0,83$)	0,23 - 0,41
<i>Plasma O₂</i>	0,23 ($R^2=0,80$)	0,16 - 0,30	0,34 ($R^2=0,79$)	0,23 - 0,44
<i>Plasma N₂</i>	0,44 ($R^2=0,79$)	0,29 - 0,60	0,28 ($R^2=0,85$)	0,21 - 0,34
<i>Plasma Ar</i>	0,46 ($R^2=0,78$)	0,29 - 0,63	0,22 ($R^2=0,81$)	0,17 - 0,27
<i>Plasma O₂/Ar</i>	0,32 ($R^2=0,83$)	0,23 - 0,40	0,28 ($R^2=0,85$)	0,21 - 0,35

* Pour un indice de confiance de 95%

Avec le **latex 9410**, on note une très nette amélioration de l'adhésion fibre /matrice avec les différents traitements par plasma qui se traduit par une très forte augmentation de l'énergie interfaciale G_i de 170 % à 440 %. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les gaz O_2 et O_2/Ar .

De la même façon, avec le **latex SC 3,5 % NMA**, l'adhésion fibre / matrice maximale est obtenue avec les gaz O_2 et O_2 / Ar (respectivement + 135 % et + 210 %). Le plasma N_2 améliore également l'adhésion mais dans une moindre mesure (+ 80 %). Par contre, l'effet d'un plasma Ar n'est pas significatif sur l'adhésion comparativement aux fibres non traitées.

En ce qui concerne les coefficients de friction, les résultats obtenus avec le **latex SC 3,5 % NMA** sont proches les uns des autres, et ce, quel que soit le traitement subi par la fibre NMA. Ainsi, aucune tendance ne se dégage concernant l'effet du traitement par plasma sur les frottements à l'interface entre la fibre et le latex SC 3,5 % NMA.

Avec le **latex 9410**, les résultats révèlent globalement des frottements entre la fibre traitée par plasma et le latex inférieurs à ceux observés sur la fibre non traitée. Ce phénomène est encore plus marqué avec les plasmas O_2 et O_2 / Ar : on observe en effet avec O_2 une diminution du coefficient de friction d'environ 60 % et avec O_2 / Ar de 45 %.

Pour expliquer ce phénomène, nous pouvons émettre 2 hypothèses :

- soit le traitement par plasma lisse la fibre,
- soit la décohésion suit une trajectoire plus « lisse »,

Lors de l'étude de la topographie par AFM de la surface des fibres (§ III- 4.1.1), nous avons constaté que la rugosité des fibres traitées par plasma était aussi importante que celle des fibres non traitées. Nous pouvons donc éliminer la première hypothèse. C'est donc la deuxième hypothèse qui paraît la plus plausible. Néanmoins, à ce stade de notre étude, il n'est pas possible d'aller plus loin dans la discussion et ce point fera donc l'objet d'une étude plus approfondie dans le § III- 2.2.3.

Discussion

En premier lieu, si on compare les résultats issus des 3 modèles d'interprétation (Greszczuk, Yue et Cheung, Gent et Liu), on constate, comme le représente la figure III.39, que globalement il y a un bon accord entre les différentes approches abordées pour l'interprétation des tests de déchaussement.

On notera cependant que les valeurs de G_i calculées à partir du modèle de Gent et Liu sont plus élevées que celles calculées à partir de Yue et Cheung quel que soit le latex considéré. On peut supposer que le rayon de la matrice soumise à la déformation n'est pas réellement connu et en tout cas largement sous-estimé en prenant en compte le rayon du trou réalisé dans la capsule. De fait, les valeurs de G_i calculées à partir du modèle de Gent et Liu sont a priori largement surestimées.

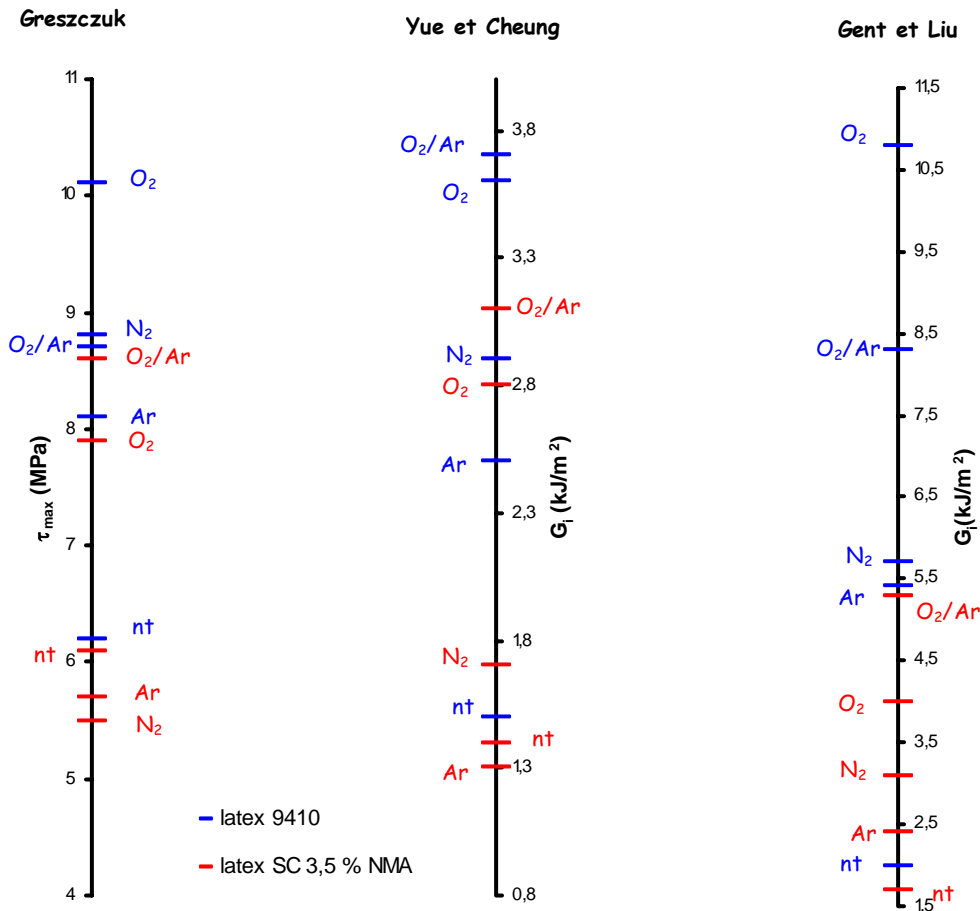


Figure III.39 : Comparaison des valeurs obtenues selon les différents modèles d'adhésion en fonction des différents traitements par plasma sur fibre désensibilisée

Globalement, les 3 modèles mettent en évidence une amélioration de la résistance adhésive de l'interface fibre / matrice grâce au traitement par plasma des fibres.

Avec le **latex 9410**, ces résultats sont observés quelle que soit la nature du gaz plasmagène sachant que ce sont les plasmas O₂/Ar et O₂ qui génèrent les valeurs en adhésion les plus importantes.

Avec le latex SC 3,5 % NMA, les plasmas O₂/Ar et O₂ permettent également d'obtenir les meilleurs résultats en adhésion par contre aucun des 3 modèles utilisés ne permettent d'apprécier réellement l'effet des plasmas Ar et N₂ sur l'adhésion par rapport à la fibre non traitée du fait des erreurs commises sur chaque valeur.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'étude de mouillage de la fibre par les 2 latex (§ III- 4.2.1) : en effet une meilleure affinité thermodynamique entre la fibre et les latex était observée lorsque cette dernière était traitée par des plasmas O₂/Ar et O₂.

Afin d'aller plus loin dans la discussion, nous avons également comparé les résultats obtenus en adhésion avec les rapports C_{ox}/C_a calculés lors de l'étude XPS dans le § III- 4.1.1.

Dans cette optique, nous avons tracé sur les figures III.40 et III.41 l'évolution de G_i (pour le modèle de Yue et Cheung et le modèle de Gent et Liu) et de τ_{max} (pour le modèle de Greszczuk) en fonction de C_{ox}/C_a respectivement avec le latex 9410 et le latex SC 3,5 % NMA.

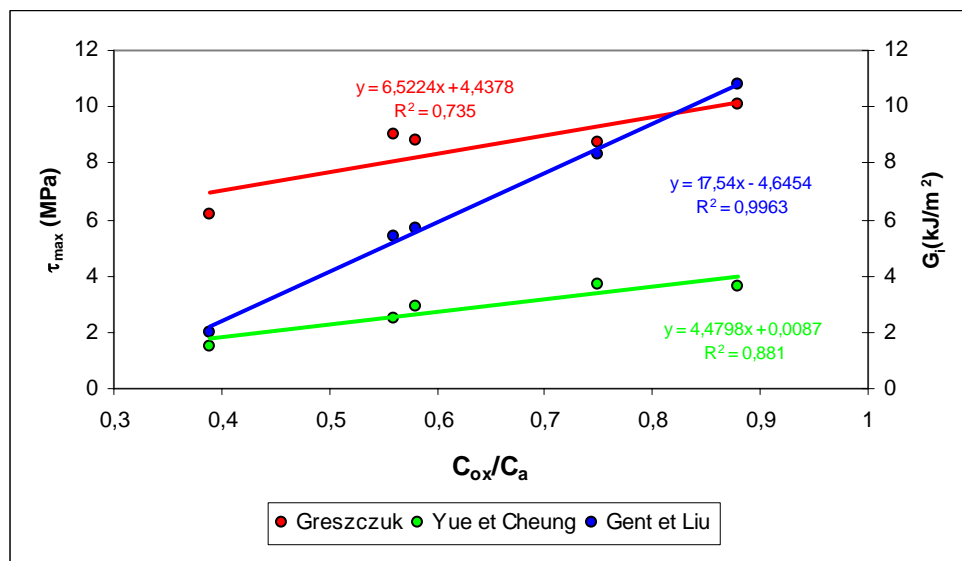


Figure III.40 : Evolution de G_i (pour le modèle de Yue et Cheung et le modèle de Gent et Liu) et de τ_{max} (pour le modèle de Greszczuk) en fonction de C_{ox}/C_a avec le latex 9410

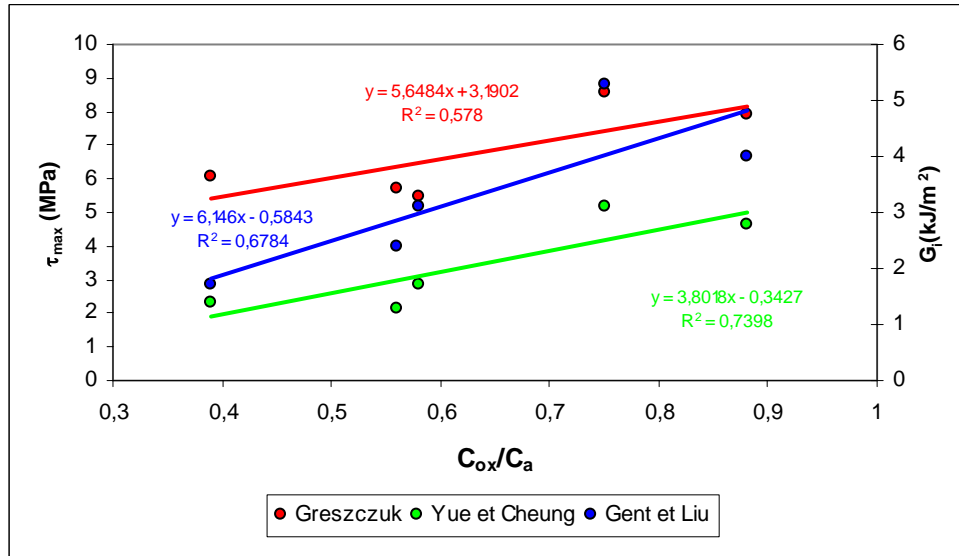


Figure III.41 : Evolution de G_i (pour le modèle de Yue et Cheung et le modèle de Gent et Liu) et de τ_{max} (pour le modèle de Greszczuk) en fonction de C_{ox}/C_a avec le latex SC 3,5 % NMA

Avec le latex 9410, les résultats mettent en évidence une relation quasiment linéaire entre G_i ou τ_{max} et le rapport C_{ox}/C_a (figure III.40). Cette linéarité est encore plus marquée si on considère le modèle de Gent et Liu où le coefficient de régression de la droite est de plus de 0,99.

Avec le latex SC 3,5 % NMA, la linéarité entre G_i ou τ_{max} et le rapport C_{ox}/C_a est moins bonne (les coefficients de régression des droites sont plus faibles) mais reste tout de même acceptable.

Il apparaît donc clairement que la résistance adhésive de l'interface fibre / matrice est d'autant plus élevée que l'état d'oxydation de la surface de la fibre l'est aussi.

b) Sur fibres ensimées

Expression des résultats selon le modèle de Greszczuk

Nous avons tracé sur les figures III.42 et III.43 l'évolution des contraintes de cisaillement moyennes (τ_{moy}) en fonction de L_e entre la fibre ensimée et respectivement le latex 9410 et le latex SC 3,5 % NMA. Puis nous avons déduit les contraintes de cisaillement maximales (τ_{max}) à partir des courbes d'ajustement selon le modèle de Greszczuk. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau III.29.

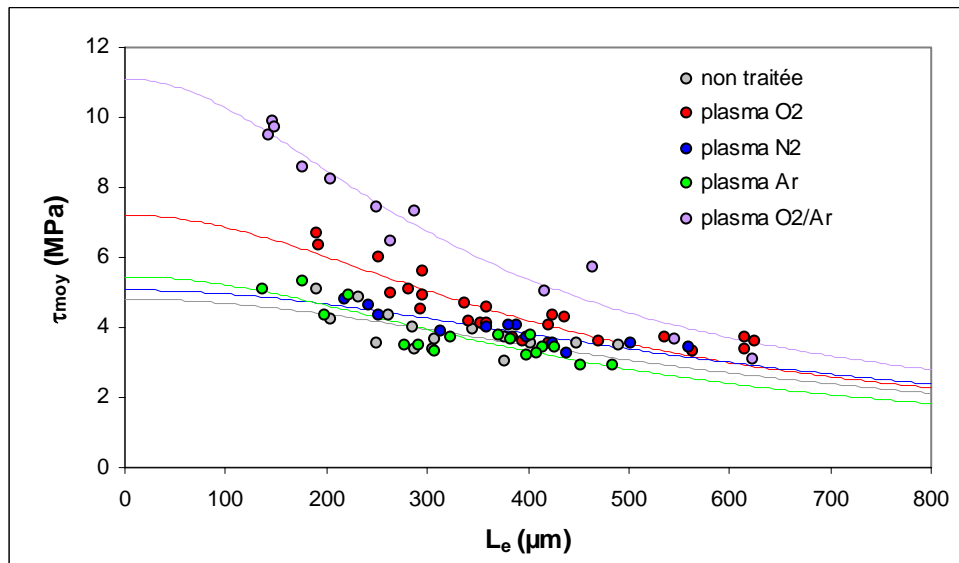


Figure III.42 : Influence du traitement plasma sur les valeurs de τ_{moy} (suivant le modèle de Greszczuk) entre la fibre ensimée et le latex 9410

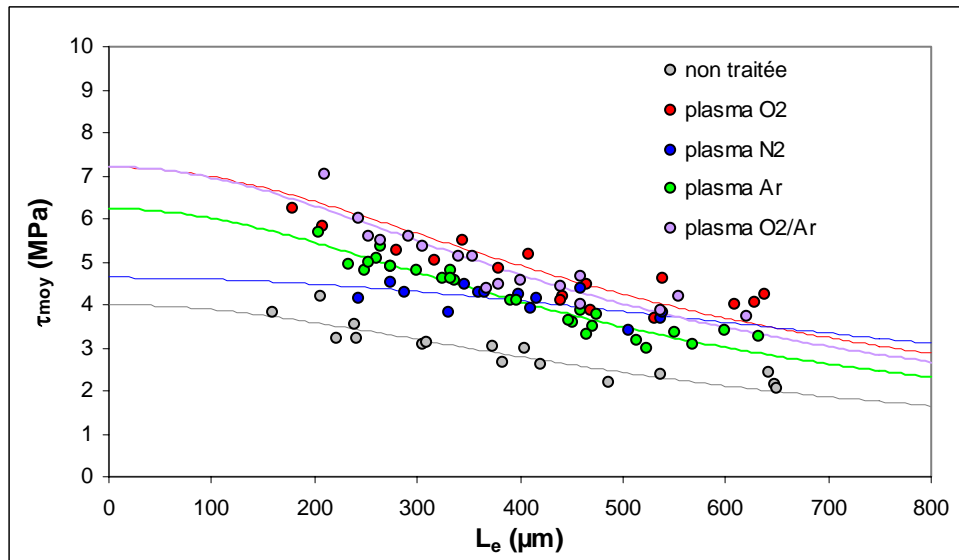


Figure III.43 : Influence du traitement plasma sur les valeurs de τ_{moy} (suivant le modèle de Greszczuk) entre la fibre ensimée et le latex SC 3,5 % NMA

Tableau III.29 : Valeurs des τ_{\max} (MPa) entre la fibre ensimée et sa matrice en fonction du traitement plasma

	<i>Latex 9410</i>		<i>Latex 3,5 % NMA</i>	
	τ_{\max}	Limite de τ_{\max}^*	τ_{\max}	Limite de τ_{\max}^*
<i>Non traitée</i>	4,8 ($R^2=0,64$)	3,9 – 5,6	4,0 ($R^2=0,85$)	3,6 – 4,4
<i>Plasma O₂</i>	7,2 ($R^2=0,76$)	6,1 – 8,3	7,2 ($R^2=0,74$)	6,2 – 8,1
<i>Plasma N₂</i>	5,0 ($R^2=0,79$)	4,5 – 5,6	4,6 ($R^2=0,63$)	4,3 – 6,9
<i>Plasma Ar</i>	5,4 ($R^2=0,76$)	4,7 – 6,1	6,2 ($R^2=0,92$)	5,8 – 6,6
<i>Plasma O₂/Ar</i>	11,1 ($R^2=0,95$)	10 – 12,2	7,2 ($R^2=0,84$)	6,3 – 8,0

Comme pour les fibres désensimées, nous constatons une amélioration plus ou moins importante de l'adhésion grâce au traitement par plasma selon la nature du gaz.

Avec le latex 9410, le plasma O₂ / Ar se détache de façon significative des autres traitements (amélioration de 115 %). Avec le plasma O₂, on obtient également de très bons résultats avec une augmentation de τ_{\max} de 70 %. Néanmoins ce modèle ne permet pas de différencier les plasmas N₂ et Ar de la fibre non traitée pour les systèmes du type fibre / latex 9410.

Avec le latex SC 3,5 % NMA, les plasmas O₂ et O₂ / Ar ont le même effet sur les valeurs de τ_{\max} et améliorent de façon significative l'adhésion fibre / liant (augmentation de 80 %). L'effet du plasma Ar n'est pas négligeable (amélioration de 55 %), quant à celui du plasma N₂, il est moindre (amélioration de 15 %).

Expression des résultats selon le modèle de Yue et Cheung

Les énergies de fracture interfaciale G_i calculées à partir du modèle de Yue et Cheung sont présentées dans le tableau III.30 pour chaque type de composite en fonction du traitement par plasma de la fibre.

* Pour un indice de confiance de 95 %

Tableau III.30 : Valeurs des G_i (kJ/m^2) entre la fibre ensimée et sa matrice en fonction du traitement plasma

	<i>Non traitée</i>	<i>Plasma O₂</i>	<i>Plasma N₂</i>	<i>Plasma Ar</i>	<i>Plasma O₂/Ar</i>
Latex 9410	$1,0 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,8$
Latex SC 3,5 % NMA	$1,1 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,3$

Le modèle de Yue et Cheung confirme les tendances observées avec le modèle de Greszczuk pour les 2 latex, à savoir une très nette amélioration de la résistance adhésive fibre / matrice avec les plasmas O₂ et O₂ / Ar qui se traduit par une forte augmentation des énergies interfaciales G_i . On note également un effet plus modéré des plasmas N₂ et Ar sur l'adhésion surtout avec le latex 9410.

Expression des résultats selon le modèle de Gent et Liu

Les figures III.44 et III.45 représentent l'évolution des forces de décohésion (F_d) en fonction de L_e respectivement pour le latex 9410 et le latex SC 3,5 % NMA. Pour chacun des systèmes, nous avons tracé les courbes d'ajustement selon le modèle de Gent et Liu et nous avons calculé l'énergie interfaciale G_i et les coefficients de friction μ entre la fibre et la matrice (tableau III.31 et tableau III.32).

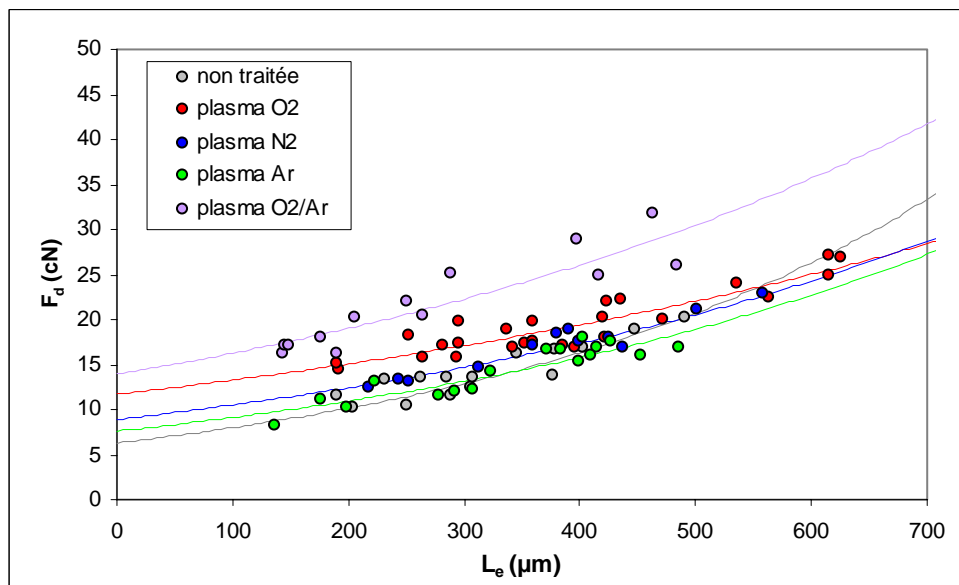


Figure III.44 : Influence du traitement plasma sur les valeurs de F_d (suivant le modèle de Gent) entre la fibre ensimée et le latex 9410

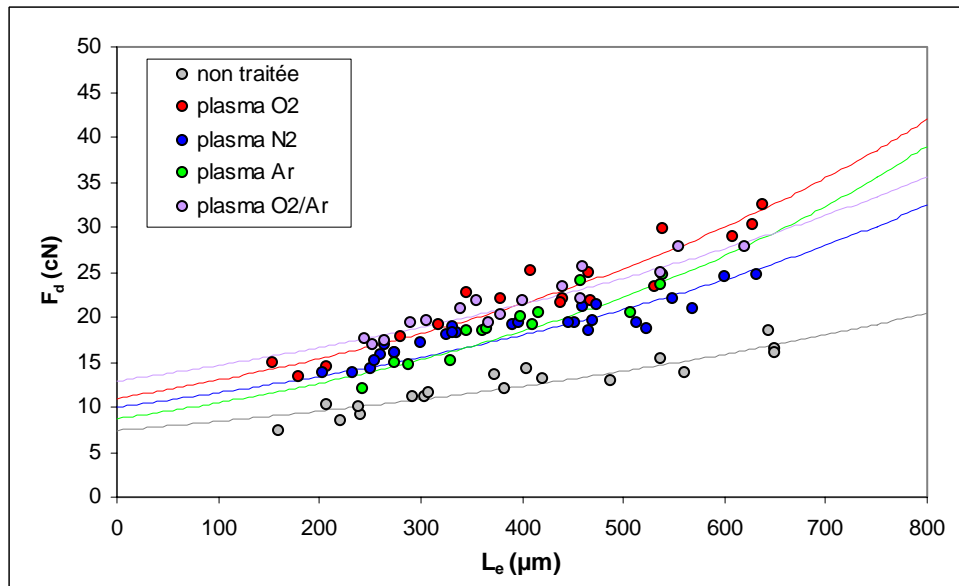


Figure III.45 : Influence du traitement sur les valeurs de F_d entre la fibre ensimée et le latex SC 3,5 % NMA

Tableau III.31 : Influence du plasma sur l'énergie interfaciale (G_i)
calculée à partir du modèle de Gent pour une fibre ensimée

	<i>Latex 9410</i>		<i>Latex SC 3,5 % NMA</i>	
	G_i (kJ/m ²)	Limite* de G_i (kJ/m ²)	G_i (kJ/m ²)	Limite* de G_i (kJ/m ²)
<i>Non traitée</i>	2,0 ($R^2=0,83$)	1,2 - 3,1	1,4 ($R^2=0,84$)	1,1 - 1,9
<i>Plasma O₂</i>	7,0 ($R^2=0,83$)	5,6 - 8,5	3,2 ($R^2=0,89$)	2,3 - 4,3
<i>Plasma N₂</i>	4,1 ($R^2=0,91$)	2,9 - 5,4	2,6 ($R^2=0,83$)	1,9 - 3,6
<i>Plasma Ar</i>	3,0 ($R^2=0,82$)	1,9 - 4,2	2,1 ($R^2=0,84$)	1,2 - 3,1
<i>Plasma O₂/Ar</i>	9,9 ($R^2=0,81$)	6,8 - 13,6	4,4 ($R^2=0,89$)	3,5 - 5,4

Tableau III.32 : Influence du plasma sur le coefficient de friction (μ)
calculée à partir du modèle de Gent pour une fibre ensimée

	<i>Latex 9410</i>		<i>Latex SC 3,5 % NMA</i>	
	μ	Limite* de μ	μ	Limite* de μ
<i>Non traitée</i>	0,47 ($R^2=0,83$)	0,35 - 0,59	0,25 ($R^2=0,84$)	0,20 - 0,31
<i>Plasma O₂</i>	0,25 ($R^2=0,83$)	0,20 - 0,29	0,31 ($R^2=0,89$)	0,25 - 0,37
<i>Plasma N₂</i>	0,33 ($R^2=0,91$)	0,26 - 0,40	0,29 ($R^2=0,83$)	0,20 - 0,35
<i>Plasma Ar</i>	0,36 ($R^2=0,82$)	0,26 - 0,46	0,36 ($R^2=0,84$)	0,26 - 0,46
<i>Plasma O₂/Ar</i>	0,31 ($R^2=0,81$)	0,21 - 0,41	0,25 ($R^2=0,89$)	0,20 - 0,30

* Pour un indice de confiance de 95 %

Avec le **latex 9410**, les plasmas O_2 et O_2 / Ar permettent d'obtenir les meilleurs résultats en adhésion avec un gain par rapport à la fibre non traitée de 250 % pour le plasma O_2 et de 400 % pour le plasma O_2 / Ar . Néanmoins, comme précédemment on peut supposer que ces valeurs sont sûrement surestimées du fait de l'incertitude au niveau de l'estimation du rayon de la matrice soumise à la déformation. Les plasmas N_2 et Ar semblent avoir un effet équivalent sur l'adhésion mais l'amélioration par rapport à la fibre non traitée est difficile à estimer du fait de l'incertitude au niveau des valeurs de G_i .

Avec le **latex SC 3,5 % NMA**, le maximum d'adhésion est obtenu avec un plasma O_2 / Ar et l'amélioration obtenue par rapport à la fibre non traitée est de l'ordre de 200 %. En ce qui concerne les plasmas O_2 et N_2 , ces derniers ont un effet non négligeable sur l'adhésion. Cependant le modèle de Gent et Liu ne nous permet pas de les différencier. De la même façon, l'effet d'un plasma Ar sur l'adhésion par rapport à la fibre non traitée est difficile à estimer dans la mesure où les limites de G_i de la fibre non traitée et de la fibre traitée par un plasma Ar ont une plage commune.

Concernant les coefficients de friction fibre / matrice, nous remarquons que les différents traitements par plasma n'ont pas d'influence sur ceux-ci lorsque la matrice est obtenue à partir du latex SC 3,5 % NMA. Par contre avec le latex 9410, globalement les frottements entre la fibre et la matrice sont plus faibles lorsque la fibre est traitée par plasma. Ce phénomène est encore plus marqué lorsque le gaz utilisé lors du traitement est O_2 (diminution du coefficient de friction de l'ordre de 50 %).

Comme pour les fibres désensimées, cette diminution des frottements entre la fibre et le latex 9410 après traitement par plasma de la fibre ne peut pas être attribuée à un lissage de la fibre par le traitement dans la mesure où l'étude de la topographie par AFM (§ III- 4.1.1) des fibres ensimées nous a révélé une rugosité plus importante des fibres traitées.

On peut donc supposer que la fracture se propage à l'interface selon un chemin plus « lisse ». Cette hypothèse fera l'objet d'une étude plus approfondie dans le § III- 2.2.3.

Discussion

Nous avons représenté sur la figure III.46 l'ensemble des résultats obtenus en adhésion à partir des 3 modèles utilisés (Greszczuk, Yue et Cheung, Gent et Liu).

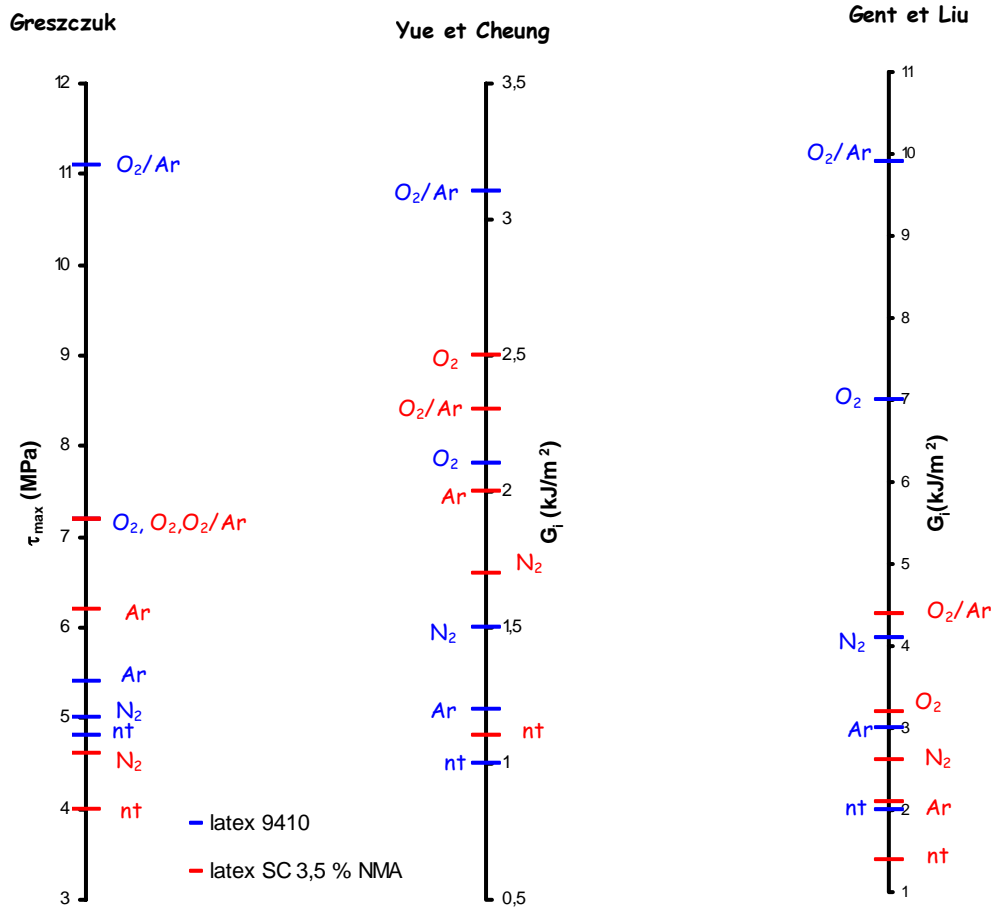


Figure III.46 : Comparaison des valeurs obtenues selon les différents modèles d'adhésion en fonction des différents traitements par plasma sur fibre ensimée

On retrouve l'effet positif d'un traitement par plasma sur la résistance adhésive de l'interface fibre / matrice et une très bonne correspondance entre les différents modèles. Ces résultats sont observés avec les 2 liants.

Avec le latex 9410, le plasma O₂/Ar induit de très fortes valeurs en adhésion. Il est ensuite suivi par le plasma O₂. Les plasmas N₂ et Ar ont quant à eux une action plus modérée.

Avec le latex SC 3,5 % NMA, les écarts entre les différents plasmas sont moins importants mais néanmoins nous retrouvons les mêmes tendances que celles observées avec le latex 9410.

Avec le latex 9410, il nous est impossible d'établir une correspondance entre adhésion et angles de contact (§ III- 4.2.1) dans la mesure où nous avons constaté un mouillage quasi total entre la fibre traitée et le latex quelle que soit la nature du gaz de traitement.

Par contre, avec le latex SC 3,5 %, on remarque que les valeurs obtenues en adhésion avec le modèle Greszczuk et le modèle de Yue et Cheung sont en accord avec ceux obtenus lors de

l'étude de mouillage de la fibre par le latex (§ III- 4.2.1). En effet un mouillage total était observé avec les plasmas O₂/Ar et O₂, ces plasmas étaient ensuite suivis du plasma Ar puis du plasma N₂.

Comme pour les fibres désensimées, nous avons décidé de comparer les résultats obtenus en adhésion avec ceux obtenus en XPS (§ III- 4.1.1). Les figures III.47 et III.48 représentent les évolutions de G_i (pour le modèle de Yue et Cheung et le modèle de Gent et Liu) et de τ_{max} (pour le modèle de Greszczuk) en fonction des valeurs de C_{ox}/C_a obtenues respectivement avec le latex 9410 et le latex SC 3,5 % NMA.

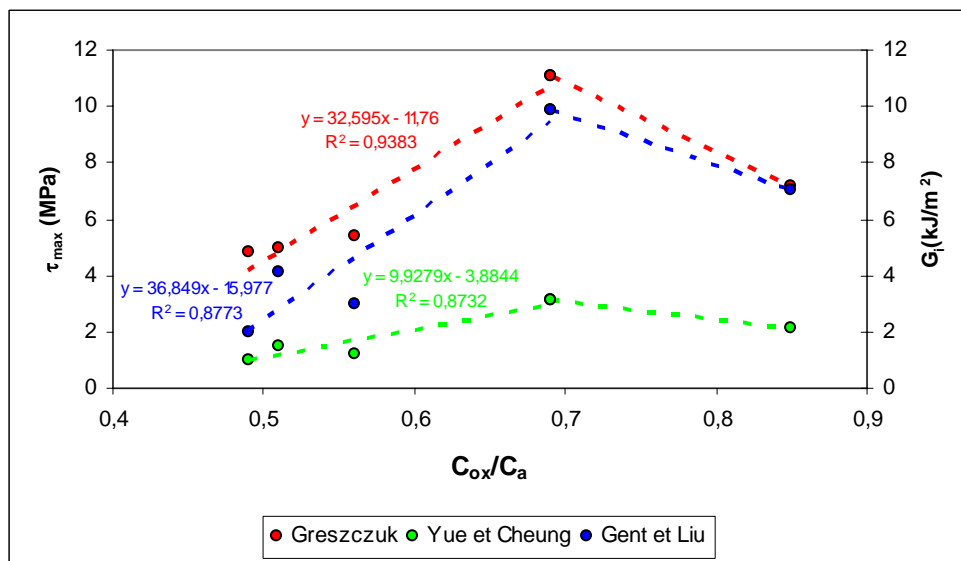


Figure III.47 : Evolution de G_i (pour le modèle de Yue et Cheung et le modèle de Gent et Liu) et de τ_{max} (pour le modèle de Greszczuk) en fonction de C_{ox}/C_a avec le latex 9410

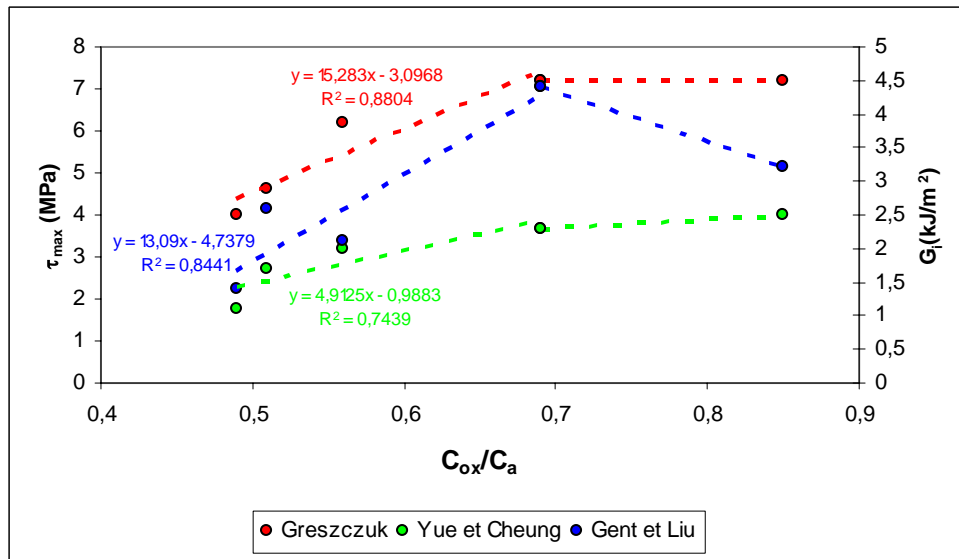


Figure III.48 : Evolution de G_i (pour le modèle de Yue et Cheung et le modèle de Gent et Liu) et de τ_{max} (pour le modèle de Greszczuk) en fonction de C_{ox}/C_a avec le latex SC 3,5 % NMA

A partir de l'analyse des courbes représentées sur les figures III.47 et III.48, on remarque dans un premier temps que les valeurs d'adhésion (obtenues avec les 3 modèles) augmentent de façon linéaire avec le rapport C_{ox}/C_a jusqu'à une valeur limite de C_{ox}/C_a (0,69), commune aux 2 latex, puis décroissent au-delà de cette valeur.

A la différence des résultats obtenus sur fibres désensimées, il apparaît donc qu'il existe un rapport C_{ox}/C_a maximal correspondant à un maximum d'adhérence entre la fibre ensimée et le latex. Ce rapport maximal est obtenu avec un plasma O_2/Ar . On peut supposer que les 2 gaz agissent en synergie lors du traitement : le plasma argon va créer des radicaux et des sites réactifs à la surface de la fibre, qui vont immédiatement réagir et se recombinaient avec l'oxygène. De fait, avec ce plasma le décapage de l'ensimage doit être plus important qu'avec un plasma O_2 seul (pour lequel le rapport C_{ox}/C_a est maximal), limitant ainsi les couches interfaciales de faible cohésion, ce qui améliore l'adhésion entre la fibre et la matrice.

III- 4.2.3 Caractérisation des faciès de rupture après déchaussement par microscopie électronique à balayage (MEB)

Selon la nature de la rupture, la décohésion peut se produire dans différentes zones constituant l'interphase (§ I- 3.1.7).

Il convient alors de distinguer les 2 types de rupture classique :

- la rupture adhésive qui caractérise une décohésion à l'interface fibre / matrice,
- la rupture cohésive qui s'effectue au sein d'un des 2 matériaux.

Si la rupture est adhésive, la décohésion est contrainte de suivre la morphologie de la surface de la fibre. De fait, les frottements entre la fibre et la matrice seront d'autant plus importants que la surface de la fibre est rugueuse. Par contre, si la rupture est cohésive, la décohésion se propagera librement dans le volume de la matrice et donc les frottements seront indépendants de la rugosité de surface de la fibre mais dépendront de la trajectoire plus ou moins lisse suivie par la décohésion.

Le plus souvent, néanmoins, la réalité est une combinaison de ces 2 types de rupture.

Dans le § III- 4.2.3, la détermination des coefficients de friction entre le fibre et la matrice par le modèle de Gent et Liu a soulevé certaines interrogations concernant la propagation de la décohésion lors du test de déchaussement. En fonction des résultats, certains faciès de rupture ont donc fait l'objet d'une observation MEB en mode environnemental après déchaussement de la fibre de la matrice.

a) Sur fibres désensimées

Les figures III.49 et III.50 représentent les surfaces d'une fibre désensimée respectivement non traitée et traitée par un plasma O₂ / Ar après déchaussement du latex 9410.

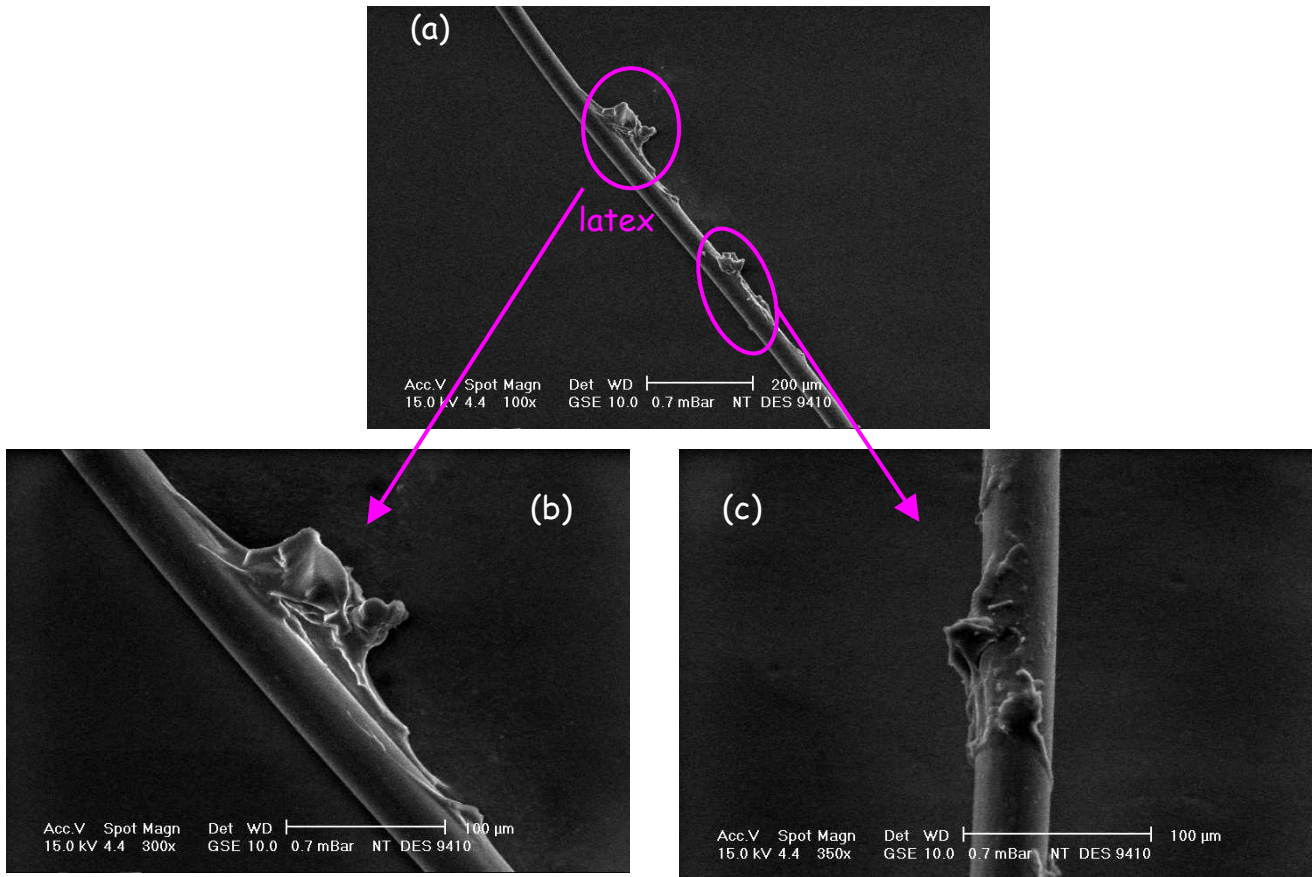


Figure III.49 : Clichés MEB représentatifs d'une fibre désensimée non traitée après déchaussement du latex 9410 : (a) vue globale de la fibre, (b) et (c) vues agrandies des zones entourées

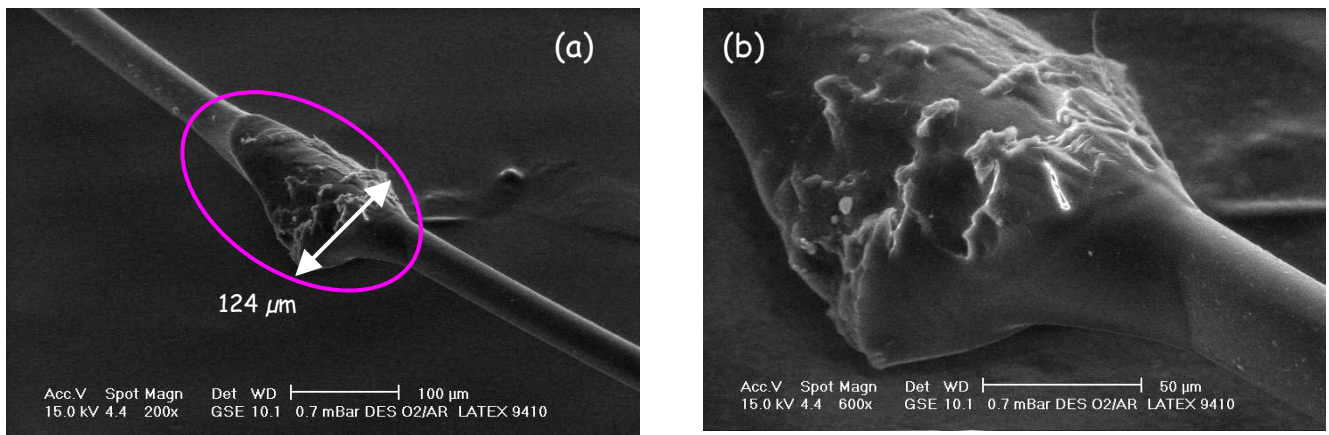


Figure III.50 : Clichés MEB représentatifs d'une fibre désensimée traitée par plasma O_2 / Ar après déchaussement du latex 9410 : (a) vue globale de la fibre, (b) vue agrandie de la zone entourée

Les différents clichés MEB, représentés sur les figures III.49 et III.50 révèlent un comportement différent du composite fibre / matrice lors du déchaussement entre une fibre non traitée et une fibre traitée par plasma.

Des amas de latex plus ou moins importants apparaissent le long de la fibre non traitée après déchaussement de cette dernière (figure III.49). Cette observation tend à montrer que la décohésion s'est propagée en partie dans la matrice et en partie à l'interface fibre / matrice. La rupture est donc à la fois adhésive et cohésive lorsque la fibre n'est pas traitée.

Par contre lorsque la fibre est traitée par un plasma O_2 / Ar , nous constatons que la rupture entre la fibre et le latex 9410 se produit majoritairement au sein de la matrice (figure III.50). Ce phénomène est la conséquence d'une liaison à l'interface fibre / matrice très forte induite par le traitement par plasma.

Ces observations nous permettent d'expliquer pourquoi le coefficient de friction entre la fibre non traitée et le latex 9410 est plus élevé que celui entre la fibre traitée et le latex 9410 (0,57 contre 0,32). En effet, on peut supposer que les amas de latex formés après le passage de la décohésion sur la fibre non traitée génèrent des frottements plus importants entre la fibre et le latex. Alors que dans le cas de la fibre traitée, les frottements sont plus faibles dans la mesure où la rupture se produit de manière plus brutale jusqu'à décohésion de la matrice.

b) Sur fibres ensimées

Les clichés MEB de la zone de déchaussement d'une fibre désensimée non traitée et traitée par un plasma O_2 / Ar sont présentés respectivement sur les figures III.51 et III.52.

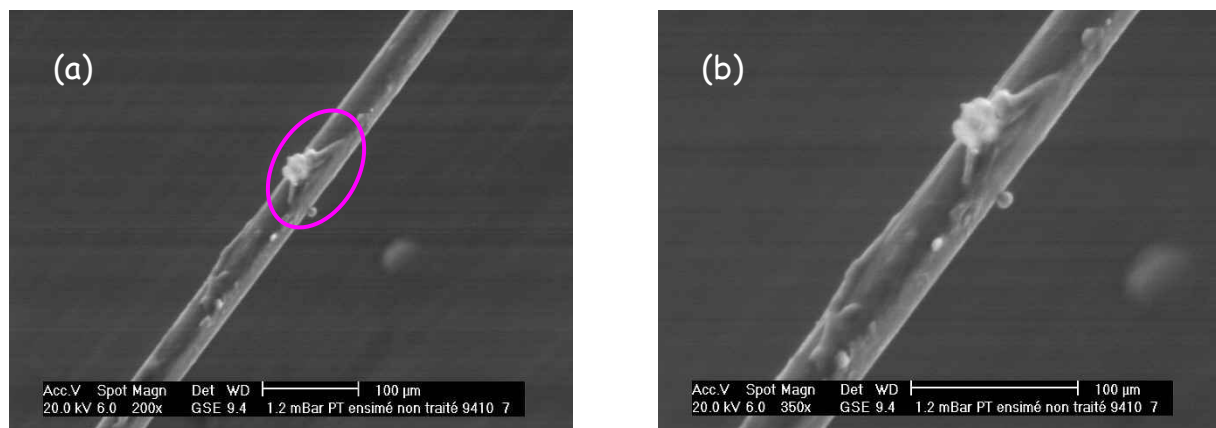


Figure III.51 : Clichés MEB représentatifs d'une fibre ensimée non traitée après déchaussement du latex 9410 :
 (a) vue globale de la fibre, (b) vue agrandie de la zone entourée

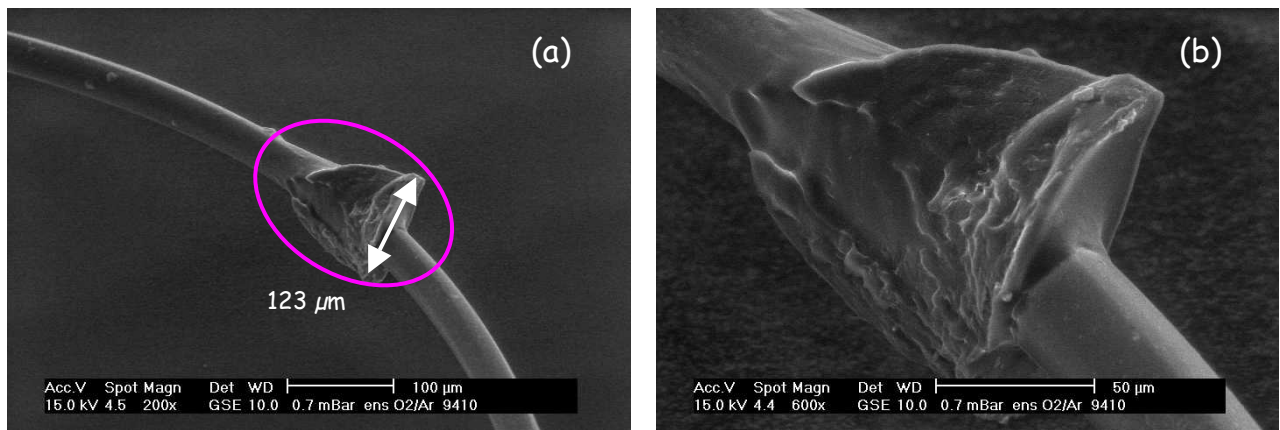


Figure III.52 : Clichés MEB représentatifs d'une fibre ensimée traitée par plasma O_2 / Ar après déchaussement du latex 9410 : (a) vue globale de la fibre, (b) vue agrandie de la zone entourée

Sur fibre ensimée, le comportement du composite fibre / matrice lors du déchaussement est identique à celui observé sur fibre désensimée. A savoir une rupture mixte (adhésive et cohésive) lorsque la fibre n'est pas traitée et lorsque la fibre est traitée par un plasma O_2 / Ar , l'analyse MEB (figure III.52) tend à montrer que la rupture est plutôt cohésive.

Ces observations expliquent donc pourquoi les frottements entre la fibre non traitée et le latex 9410 sont supérieurs à ceux mesurés avec une fibre traitée par un plasma O_2 / Ar (0,47 contre 0,31).

On peut noter également que les amas de latex sur la fibre ensimée sont de taille plus petite et plus nombreux que ceux observés sur la fibre désensimée. Ces observations confirment la meilleure compatibilité entre la fibre ensimée et la matrice par rapport à la fibre désensimée.

III- 4.3 Conclusion

Au cours de cette étude, nous nous étions fixés deux buts principaux. Dans un premier temps, il s'agissait de déterminer l'influence de différents traitements par plasma sur les propriétés physico-chimiques de la fibre afin d'être en mesure de déterminer leur variation en fonction du gaz plasmagène utilisé. Dans un second temps, nous avons regardé l'effet de ces différents traitements par plasma sur les propriétés de l'interface fibre / matrice, la finalité étant de choisir le traitement qui permet d'obtenir le maximum d'adhérence entre la fibre et le liant.

Des analyses XPS, effectuées sur fibres ensimées et désensimées, nous ont permis de mieux comprendre l'action des différents traitements par plasma et ont mis en évidence une augmentation de l'oxydation de surface de la fibre, améliorant ainsi la polarité de celle-ci et

en conséquence sa mouillabilité vis-à-vis de l'eau. Sur fibres désensimées, nous avons constaté que parmi les plasmas O₂, N₂, Ar et O₂/Ar, seul le plasma Ar n'attaquait pas le noyau aromatique du PET. Sur fibres ensimées, nous avons vu que le plasma N₂ n'avait pas d'effet sur l'ensimage et que les plasmas O₂, Ar et O₂/Ar permettaient un décapage de la surface de la fibre.

Parallèlement l'examen de la topographie des fibres par AFM nous a révélé une rugosité plus importante des fibres ensimées traitées par plasma par rapport aux fibres ensimées non traitées, confirmant ainsi le décapage de la surface de la fibre lors du traitement.

En ce qui concerne la caractérisation de l'interface fibre / matrice, nous avons constaté que les différents traitements par plasma amélioraient sensiblement l'affinité thermodynamique entre les fibres traitées et le liant, quelle que soit la nature du gaz de traitement.

A partir du test de déchaussement, nous avons ensuite évalué la résistance mécanique de l'interface fibre / matrice en fonction du traitement par plasma en utilisant 3 modèles différents d'interprétation (Greszczuk, Yue et Cheung, Gent et Liu). Dans tous les cas, une amélioration de l'adhésion a été observée quel que soit le gaz plasmagène et avec les 2 latex (SC 3,5 % NMA et 9410). De plus, avec les 3 modèles nous avons obtenu un très bon accord au niveau des valeurs d'adhésion.

L'étude par MEB des faciès de rupture après déchaussement nous a révélé que les frictions entre la fibre et le liant étaient de nature différentes lorsque la fibre était traitée par plasma : mixtes (fibre + matrice) sur matrice lorsque la fibre n'est pas traitée (adhésion faible) mais matrice sur matrice lorsque la fibre est traitée par plasma (adhésion forte).

A l'issue de cette étude, nous avons donc pu sélectionner le gaz plasmagène avec lequel l'amélioration de l'adhésion fibre / matrice était maximale avec les 2 liants : il s'agit du plasma O₂ / Ar. Pour expliquer les meilleurs résultats avec ce plasma, on peut supposer que les 2 gaz présents dans le mélange agissent en synergie lors du traitement.

III- 5 TRAITEMENT DE SURFACE DU PET PAR PLASMA FROID R. F. ET CONSEQUENCES SUR L'ADHERENCE FIBRE PET / LATEX - OPTIMISATION DES PARAMETRES DU TRAITEMENT PLASMA

Les essais préliminaires avec différents gaz ont notamment permis de montrer l'efficacité en termes d'adhésion d'un traitement par plasma avec un mélange 50 / 50 Argon / Oxygène (chapitre III.4). Cette partie sera consacrée à l'optimisation de ce traitement. Un plan d'expériences sera donc construit en prenant en compte les paramètres de puissance et de temps d'exposition du traitement et nous étudierons l'influence du traitement par plasma sur les propriétés de l'interface fibre / liant. Cette approche devrait permettre de réduire au minimum le nombre d'essais sans pour autant négliger la précision de l'information.

III- 5.1 Méthodologie de la recherche expérimentale : élaboration du plan d'expériences

La méthodologie désigne l'ensemble des méthodes et outils qui peuvent être utilisés pour diriger l'expérimentation et en exploiter les résultats. La planification nécessite impérativement l'établissement par l'expérimentateur d'une relation de cause à effet entre certains paramètres du phénomène (*les facteurs*) qui sont supposés influencer le comportement du phénomène, et d'autres (*les réponses*) qui caractérisent le résultat du phénomène. Cette situation est représentée schématiquement sur la figure III.53 où les entrées sont les facteurs et les résultats sont les réponses.



Figure III.53 : Schématisation de la méthodologie de la recherche expérimentale

L'ensemble des conditions expérimentales imposées aux facteurs est appelé plan d'expériences et la structure mathématique formelle, dont le plan d'expériences est une application, est appelée matrice d'expériences.

Pour notre étude, nous avons pris en compte 4 facteurs : la puissance (P) et la durée (T) du traitement par plasma, ainsi que la nature de la fibre (F) et du liant (L) suivant le schéma représenté ci-dessous :

Facteurs	Niveau 1	Niveau 2
P	100 W	400 W
T	30 s	2 min
F	ensimée	désensimée
L	9410	SC 3,5 % NMA

Nous avons décidé d'élaborer notre plan d'expériences selon la méthode de Taguchi [G. Taguchi et al. 1987], [G. Taguchi 1986]. Cette méthode permet en effet de traiter conjointement la moyenne et la variabilité des valeurs des caractéristiques mesurées à la différence de la méthode classique des plans d'expériences qui ne considère que les valeurs moyennes des caractéristiques à optimiser.

Les facteurs étant tous des facteurs à 2 niveaux, nous rechercherons le plan d'expériences à partir des tables de Taguchi [G. Taguchi et al. 1987] en $L_4(2^3)$, $L_8(2^7)$, $L_{16}(2^{15})$, $L_{32}(2^{31})$. Les conditions sur le nombre de degrés de liberté et sur l'orthogonalité du modèle conduit à utiliser la table en $L_{16}(2^{15})$ (tableau III.33). L_{16} signifie que cette table comporte 16 essais. 2^{15} signifie que cette table est tirée d'un plan factoriel de 15 facteurs ou interactions, ceux-ci étant à 2 niveaux.

Notre but sera d'établir un classement des influences relatives des facteurs puissance (P), temps de traitement (T), nature de la fibre (F) et du liant (L), les uns par rapport aux autres. Enfin il devrait être possible d'estimer l'ordre de grandeur des interactions puissance - durée (PT) et fibre - liant (FL).

Tableau III.33 : Plan d'expérience en $L_{16}(2^{15})$

	T	P	L	F
essai 1	1	1	1	1
essai 2	1	1	1	2
essai 3	1	1	2	1
essai 4	1	1	2	2
essai 5	1	2	1	1
essai 6	1	2	1	2
essai 7	1	2	2	1
essai 8	1	2	2	2
essai 9	2	1	1	1
essai 10	2	1	1	2
essai 11	2	1	2	1
essai 12	2	1	2	2
essai 13	2	2	1	1
essai 14	2	2	1	2
essai 15	2	2	2	1
essai 16	2	2	2	2

Néanmoins, avant d'optimiser le traitement par plasma O_2 / Ar par le biais du plan d'expériences, il nous est apparu nécessaire au préalable d'étudier l'influence de la puissance et de la durée d'un traitement par plasma O_2 / Ar sur les propriétés surfaciques des fibres traitées. Ainsi, nous avons effectué d'une part des mesures d'angle de mouillage avec l'eau et d'autre part par nous avons évalué l'oxydation de surface générée par les différents traitements.

III- 5.2 Etat de surface des fibres traitées par plasma

III- 5.2.1 Evaluation de l'effet de la puissance et de la durée d'un plasma O_2 / Ar sur l'hydrophilie des fibres traitées

Afin d'évaluer l'effet de la puissance et de la durée d'un plasma O_2 / Ar sur l'hydrophilie des fibres traitées, nous avons effectué une série de mesures d'angle de contact entre l'eau (voir les caractéristiques superficielles dans le tableau III.5 du § III- 3.1.1) et les fibres désensimées (θ_{H_2O}) 1 jour après le traitement (J + 1).

Les résultats obtenus (moyenne sur 8 mesures) sont reportés dans le tableau III.34.

Tableau III.34 : Evolution de l'angle de contact θ_{H_2O} sur fibres désensimées en fonction de la puissance et de la durée d'un plasma O₂/Ar

<i>Traitement</i>	<i>Angle de contact θ_{H_2O} (°)</i>
Non traitée	81 ± 1
Plasma O ₂ /Ar, 100 W, 30 s	38 ± 5
Plasma O ₂ /Ar, 100 W, 2 min	44 ± 5
Plasma O ₂ /Ar, 400 W, 30 s	42 ± 5
Plasma O ₂ /Ar, 400 W, 2 min	38 ± 5

Comme dans le § III- 4.1.1 b, on constate une très nette amélioration de l'hydrophilie des fibres traitées par plasma se traduisant par une diminution de l'angle de contact par rapport à la fibre non traitée d'environ 50 %.

Néanmoins, quelles que soient la puissance et la durée du traitement, les valeurs des angles de contact entre la fibre désensimée et l'eau se situent globalement autour de 40 ° étant donnés les écarts types calculés sur chaque valeur. Ces résultats ne permettent donc pas de mettre en évidence l'effet de la puissance et de la durée du traitement sur l'hydrophilie des fibres désensimées traitées.

III- 5.2.2 Evolution du taux d'oxygène à la surface des fibres traitées en fonction de la puissance et de la durée d'un plasma O₂ / Ar

Afin d'évaluer l'oxydation générée à la surface des fibres traitées par les différents plasmas O₂/Ar en fonction de la puissance et de la durée de ces traitement, nous avons déterminé par une analyse élémentaire de surface (voir § III- 2.2.2) sur fibres ensimées et désensimées le pourcentage d'oxygène à **J + 1**. Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le tableau III.35.

Sur fibres désensimées, on note une augmentation du taux d'oxygène à la surface des fibres traitées par rapport à la fibre non traitée plus ou moins importante en fonction des conditions de traitement. Pour une durée donnée, ce taux augmente avec la puissance, par contre à une puissance donnée il diminue lorsque le temps d'exposition augmente. On peut supposer que durant le traitement, il y a création de composés volatils organiques très instables qui sont éliminés et dégradés pour des temps d'exposition au plasma plus longs [**D. J. Pawson et al. 1992**]. Selon les travaux de Gerenser [**L. J. Gerenser**], on peut également émettre l'hypothèse

d'une réorganisation de la surface due à une possible migration de fragments de faible masse vers le coeur du matériau entraînant ainsi une diminution globale du taux d'oxygène à la surface de la fibre par rapport à des temps plus courts de traitement.

Tableau III.35 : Evolution du taux d'oxygène (% massique) à la surface des fibres désensimées et ensimées en fonction de la puissance et de la durée du traitement par plasma

<i>Traitement</i>	<i>Fibre désensimée</i>	<i>Fibre ensimée</i>
	% O ₂ *	% O ₂ *
Non traitée	20,7 ± 1,2	21,8 ± 1,4
Plasma O ₂ /Ar, 100 W, 30 s	25,1 ± 0,9	26,6 ± 0,7
Plasma O ₂ /Ar, 100 W, 2 min	22,4 ± 0,6	26,5 ± 0,8
Plasma O ₂ /Ar, 400 W, 30 s	27,5 ± 1,9	26,0 ± 0,9
Plasma O ₂ /Ar, 400 W, 2 min	24,9 ± 0,6	25,9 ± 1,1

Sur fibres ensimées, l'évolution des taux d'oxygène à la surface des fibres traitées par plasma est différente de celle observée sur fibres désensimées. En effet, les résultats révèlent des taux d'oxygène pratiquement identiques quel que soit le temps d'exposition et quelle que soit la puissance du traitement. Ces taux augmentent d'environ 20 % par rapport à la fibre non traitée.

L'état d'oxydation de la surface d'une fibre ensimée étant fonction de 2 paramètres : la contribution de l'ensimage et la contribution du traitement par plasma, on peut supposer que durant les différents traitements, l'oxydation engendrée par le plasma et le départ d'oxygène causé par l'attaque de l'ensimage aboutissent globalement à une oxydation à la surface des fibres ensimées équivalente quelles que soient les conditions du traitement.

III- 5.3 Caractérisation de l'interface fibre PET / matrice

III- 5.3.1 Etude de mouillage de la fibre au moment de l'imprégnation

La détermination des angles de contact entre les fibres et les 2 latex a été effectuée à **J + 1** sur fibres ensimées et sur fibres désensimées.

a) Sur fibres désensimées

Les résultats obtenus sur fibres désensimées sont présentés dans le tableau III.36.

Tableau III.36 : Angles de contact ($^{\circ}$) entre la fibre désensimée et les différents latex à J + 1 en fonction du traitement de la fibre

Traitement	<i>Latex 9410</i>	<i>Latex SC 3,5 % NMA</i>
Non traitée	44 ± 2	66 ± 2
Plasma O ₂ / Ar, 100 W, 30 s	<10	19 ± 2
Plasma O ₂ / Ar, 100 W, 2 min	<10	<10
Plasma O ₂ / Ar, 400 W, 30 s	23 ± 4	<10
Plasma O ₂ / Ar, 400 W, 2 min	<10	22 ± 2

Comme dans le § III- 4.2.1, les différents traitements par plasma améliorent sensiblement le mouillage entre la fibre et les 2 liants quelles que soient la durée et la puissance du plasma O₂ / Ar. On remarque également que l'évolution des angles de contact entre la fibre et le latex 9410 est différente de celle observée entre la fibre et le latex SC 3,5 % NMA.

Avec le latex SC 3,5 % NMA, le mouillage est total avec les plasmas O₂ / Ar, 100 W, 2 min et O₂ / Ar, 400 W, 30 s.

Avec le latex 9410, pour des durées courtes (30 s) de traitement, la puissance a une influence sur la mouillabilité de la fibre vis-à-vis du latex : cette dernière diminue lorsque la puissance augmente. Par contre pour des durées plus longues (2 min), on obtient un mouillage total quelle que soit la puissance du traitement.

b) Sur fibres ensimées

Le tableau III.37 présente les valeurs des angles de contact entre la fibre ensimée et les 2 liants à J + 1 en fonction de la puissance et la durée du traitement.

Tableau III.37 : Angles de contact ($^{\circ}$) entre la fibre ensimée et les différents latex à J + 1 en fonction du traitement de la fibre

Traitement	<i>Latex 9410</i>	<i>Latex SC 3,5 % NMA</i>
Non traitée	23 \pm 4	50 \pm 3
Plasma O ₂ /Ar, 100 W, 30''	<10	21 \pm 2
Plasma O ₂ /Ar, 100 W, 2'	<10	<10
Plasma O ₂ /Ar, 400 W, 30''	<10	22 \pm 5
Plasma O ₂ /Ar, 400 W, 2'	<10	<10

Avec le latex 9410, le mouillage est total quelles que soient les conditions de mise en œuvre du traitement.

Avec le latex de synthèse, il semblerait que la puissance n'influence pas la mouillabilité de la fibre avec ce dernier. En effet, quelle que soit la puissance du traitement, pour des durées courtes de traitement, on observe une diminution de l'angle de contact de 60 % par rapport à la fibre non traitée tandis que pour des durées plus longues (2 min), le mouillage de la fibre avec le latex est total.

III- 5.3.1 Caractérisation mécanique de l'interface par le test de pull-out et exploitation des résultats à l'aide des différents modèles

Pour cette étude, nous avons abandonné le modèle de *Greszczuk* dans l'interprétation des résultats issus des tests de déchaussement. En effet, les systèmes étudiés présentent peu de différences par cette analyse, rendant difficile la comparaison entre eux.

Nous avons donc utilisé le modèle de *Yue et Cheung* et le modèle de *Gent et Liu*.

a) Sur fibres désensimées

Expression des résultats selon le modèle de Yue et Cheung

Les énergies de fracture interfaciale (G_i), calculées à partir du modèle Yue et Cheung sont présentées dans le tableau III.38 en fonction de la puissance d'un plasma O₂/Ar et du temps d'exposition de l'échantillon.

Tableau III.38 : Valeurs des G_i (kJ/m^2) entre la fibre désensimée et sa matrice en fonction de la puissance d'un plasma O_2/Ar et du temps d'exposition de l'échantillon, calculées à partir du modèle de Yue et Cheung

	Non traitée	100 W - 30 s	100 W - 2 min	400 W - 30 s	400 W - 2 min
Latex 9410	$1,5 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,7$
Latex SC 3,5 % NMA	$1,4 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,3$

Expression des résultats selon le modèle de Gent et Liu

Les figures III.54 et III.55 représentent l'évolution des forces de décohesion (F_d) en fonction de L_e respectivement pour le latex 9410 et le latex SC 3,5 % NMA. A partir du modèle de Gent et Liu, nous avons ensuite déterminé l'énergie de fracture interfaciale G_i (tableau III.39) et le coefficient de friction μ (tableau III.40) en fonction de la puissance d'un plasma O_2/Ar et du temps d'exposition de l'échantillon.

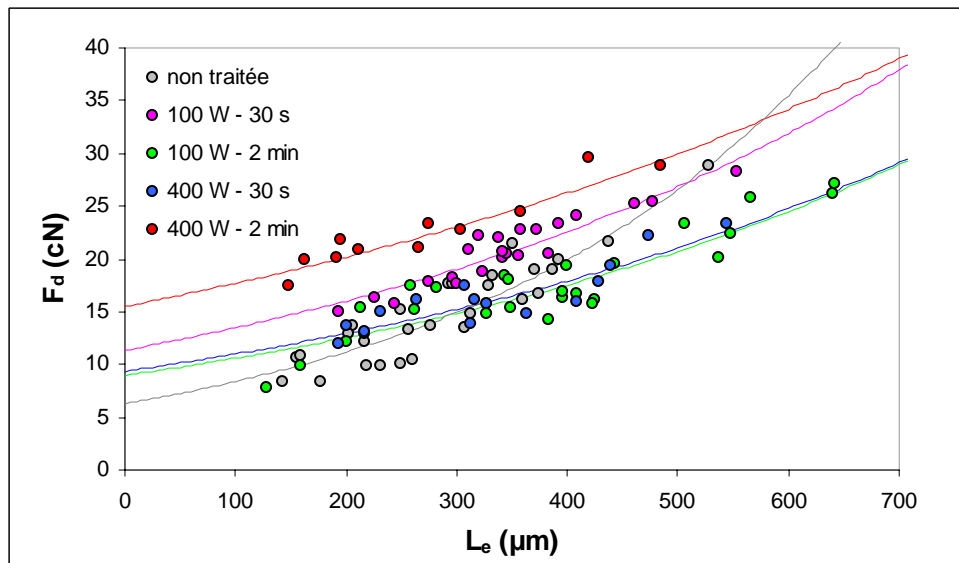


Figure III.54 : Influence des conditions de traitement d'un plasma O_2/Ar sur les valeurs de F_d entre la fibre désensimée et le latex 9410

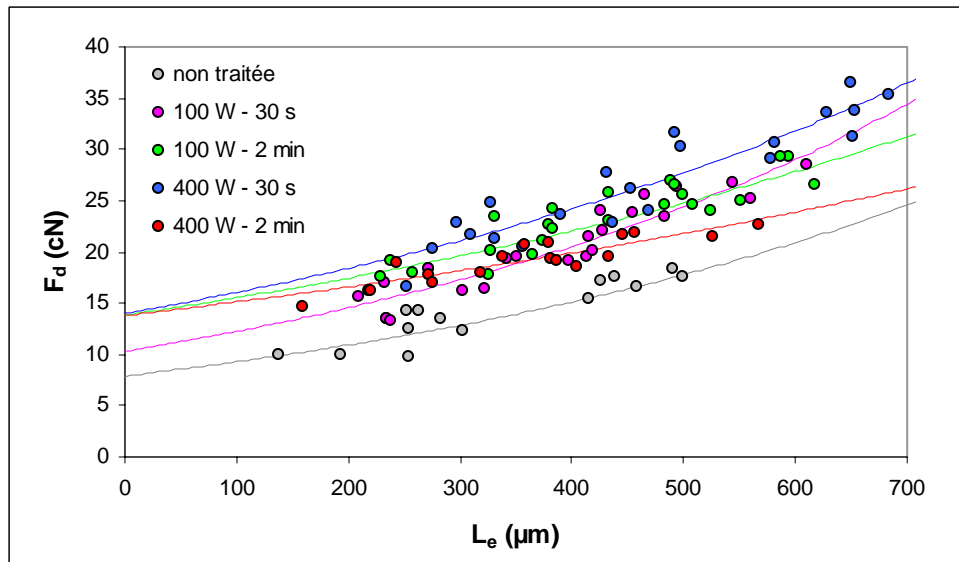


Figure III.55 : Influence des conditions de traitement d'un plasma O_2/Ar sur les valeurs de F_d entre la fibre désensimée et le latex SC 3,5 % NMA

Tableau III.39 : Influence des conditions de traitement d'un plasma O_2/Ar sur l'énergie interfaciale (G_i) calculée à partir du modèle de Gent et Liu entre une fibre désensimée et les 2 latex

	<i>Latex 9410</i>		<i>Latex SC 3,5 % NMA</i>	
	G_i (kJ/m ²)	Limite* de G_i (kJ/m ²)	G_i (kJ/m ²)	Limite* de G_i (kJ/m ²)
<i>Non traitée</i>	2,0 ($R^2=0,84$)	1,4 - 2,8	1,7 ($R^2 = 0,83$)	1,2 - 2,4
<i>100 W - 30 s</i>	6,6 ($R^2=0,87$)	5,2 - 8,1	2,8 ($R^2=0,87$)	2,1 - 3,5
<i>100 W - 2 min</i>	4,1 ($R^2=0,82$)	2,9 - 5,5	5,1 ($R^2=0,80$)	3,9 - 6,4
<i>400 W - 30 s</i>	4,5 ($R^2=0,82$)	3,2 - 5,9	5,2 ($R^2=0,86$)	3,8 - 6,8
<i>400 W - 2 min</i>	12,3 ($R^2=0,90$)	9,8 - 15,0	5,1 ($R^2=0,78$)	4,0 - 6,2

Tableau III.40 : Influence des conditions de traitement d'un plasma O_2/Ar sur le coefficient de friction (μ) calculé à partir du modèle de Gent et Liu entre une fibre désensimée et les 2 latex

	<i>Latex 9410</i>		<i>Latex SC 3,5 % NMA</i>	
	μ	Limite* de μ	μ	Limite* de μ
<i>Non traitée</i>	0,57 ($R^2=0,84$)	0,48 - 0,66	0,32 ($R^2=0,83$)	0,23 - 0,41
<i>100 W - 30 s</i>	0,34 ($R^2=0,87$)	0,28 - 0,39	0,34 ($R^2=0,87$)	0,28 - 0,40
<i>100 W - 2 min</i>	0,33 ($R^2=0,82$)	0,26 - 0,40	0,24 ($R^2=0,80$)	0,18 - 0,28
<i>400 W - 30 s</i>	0,32 ($R^2=0,82$)	0,24 - 0,40	0,27 ($R^2=0,86$)	0,22 - 0,32
<i>400 W - 2 min</i>	0,27 ($R^2=0,90$)	0,20 - 0,33	0,18 ($R^2=0,78$)	0,12 - 0,23

* Pour un indice de confiance de 95 %

Discussion

Comme dans le § IV, nous remarquons un bon accord entre le modèle de Yue et Cheung et le modèle de Gent et Liu, même si les écarts sont plus marqués avec le modèle de Gent et Liu. Et nous constatons que l'adhésion fibre / liant est sensible aux conditions de traitement.

Les 2 modèles mettent en évidence un maximum d'adhérence entre la fibre désensimée et le latex 9410 pour une puissance de 400 W et une durée de traitement de 2 min et les valeurs de G_i calculées à partir des 2 modèles sont légèrement supérieures ou équivalentes à celles obtenues dans le § III- 4.2.2 avec un plasma O_2 / Ar pour une puissance de 250 W et une durée de 30 s.

Avec le latex 3,5 % NMA, les plus fortes valeurs de G_i sont obtenues pour une puissance de 400 W quelle que soit la durée du traitement et pour une puissance de 100 W et une durée de 2 min. Par contre, les valeurs sont légèrement inférieures à celle calculées dans le § III- 4.2.2 avec un plasma O_2 / Ar 250 W, 30 s.

En ce qui concerne les coefficients de friction (tableau III.40), globalement les résultats sont assez proches de ceux obtenus dans le § III- 4.2.2 avec un plasma O_2 / Ar pour une durée de 30 secondes et une puissance de 250 W, que ce soit avec le latex 9410 ou le latex SC 3,5 % NMA. A savoir une diminution des frottements entre la fibre et le latex 9410 lorsque la fibre est traitée, et avec le latex SC 3,5 % NMA pas d'effet des différents traitements sur les coefficients de friction fibre / latex sauf peut-être pour le traitement 400 W, 2 min.

On peut donc supposer que les paramètres temps et puissance d'un plasma O_2 / Ar n'ont pas une réelle influence sur les frottements entre la fibre et le liant.

b) Sur fibres ensimées

Expression des résultats selon le modèle de Yue et Cheung

Les énergies de fracture interfaciale G_i calculées à partir du modèle de Yue et Cheung sont présentées dans le tableau III.41 en fonction des conditions de traitement d'un plasma O_2 / Ar .

Tableau III.41 : Valeurs des G_i (kJ/m^2) entre la fibre ensimée et sa matrice en fonction de la puissance d'un plasma O_2/Ar et du temps d'exposition de l'échantillon, calculées à partir du modèle de Yue et Cheung

	Non traitée	100 W - 30 s	100 W - 2 min	400 W - 30 s	400 W - 2 min
Latex 9410	$1,0 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,6$	$1,8 \pm 0,4$
Latex SC 3,5 % NMA	$1,1 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,2$

Expression des résultats selon le modèle de Gent et Liu

Les figures III.56 et III.57 représentent l'évolution des forces de décohésion (F_d) en fonction de L_e respectivement pour le latex 9410 et le latex SC 3,5 % NMA. Pour chacun des systèmes, nous avons calculé en fonction des conditions de traitement l'énergie interfaciale G_i et les coefficients de friction μ entre la fibre et la matrice (tableau III.42 et III.43) à partir du modèle de Gent et Liu.

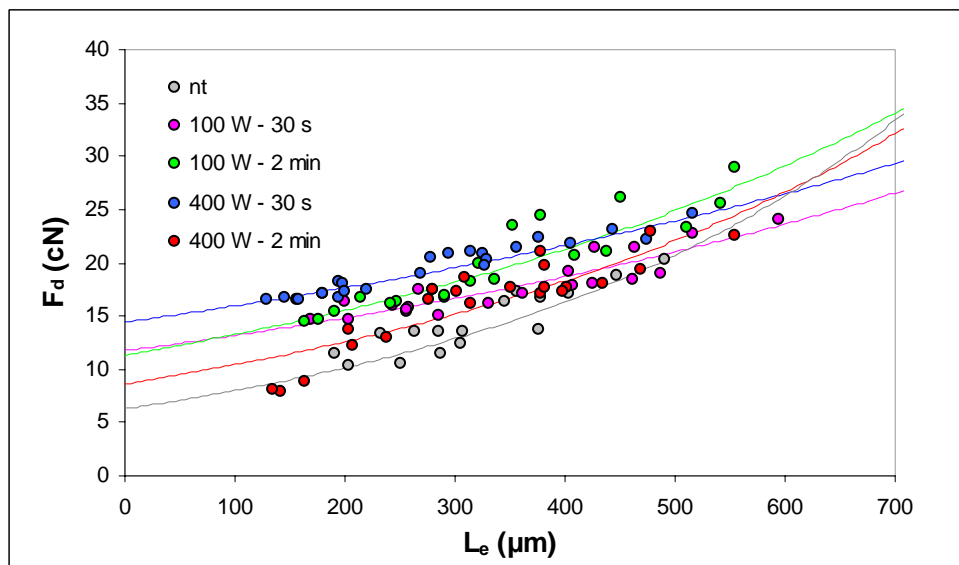


Figure III.56 : Influence des conditions de traitement d'un plasma O_2/Ar sur les valeurs de F_d entre la fibre ensimée et le latex 9410

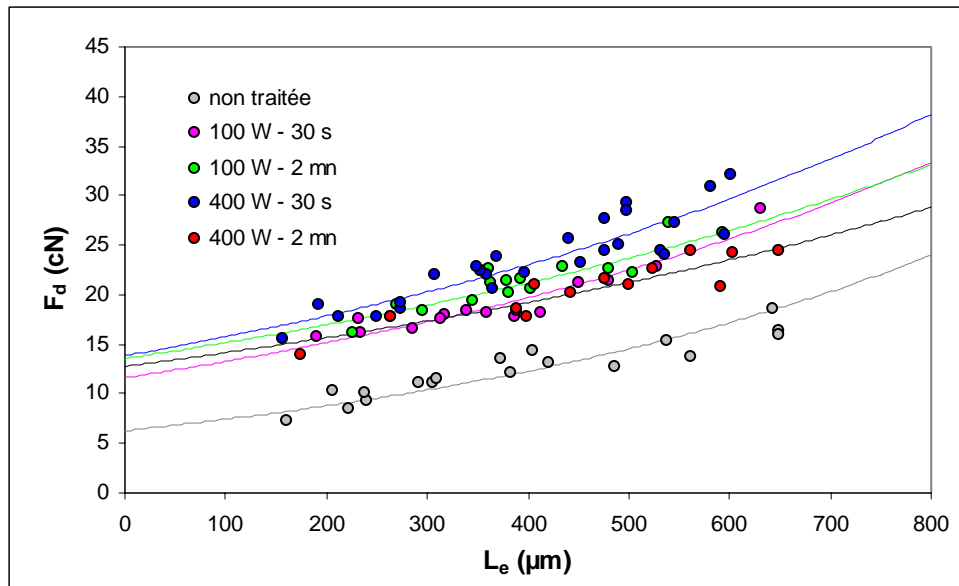


Figure III.57 : Influence des conditions de traitement d'un plasma O_2/Ar sur les valeurs de F_d entre la fibre ensimée et le latex SC 3,5 % NMA

Tableau III.42 : Influence des conditions de traitement d'un plasma O_2/Ar sur l'énergie interfaciale (G_i) calculée à partir du modèle de Gent et Liu entre une fibre ensimée et les 2 latex

	<i>Latex 9410</i>		<i>Latex SC 3,5 % NMA</i>	
	G_i (kJ/m ²)	Limite* de G_i (kJ/m ²)	G_i (kJ/m ²)	Limite* de G_i (kJ/m ²)
<i>Non traitée</i>	2,0 ($R^2=0,83$)	1,2 - 3,1	1,4 ($R^2=0,84$)	1,1 - 1,9
<i>100 W - 30 s</i>	7,1 ($R^2=0,83$)	5,6 - 8,6	3,6 ($R^2=0,89$)	2,8 - 4,3
<i>100 W - 2 min</i>	6,6 ($R^2=0,84$)	4,9 - 8,4	4,9 ($R^2=0,80$)	3,6 - 6,3
<i>400 W - 30 s</i>	10,6 ($R^2=0,92$)	9,7 - 11,5	5,1 ($R^2=0,81$)	3,9 - 6,4
<i>400 W - 2 min</i>	3,8 ($R^2=0,77$)	2,5 - 5,4	4,4 ($R^2=0,82$)	3,0 - 5,2

Tableau III.43 : Influence des conditions de traitement d'un plasma O_2/Ar sur le coefficient de friction (μ) calculé à partir du modèle de Gent et Liu entre une fibre ensimée et les 2 latex

	<i>Latex 9410</i>		<i>Latex SC 3,5 % NMA</i>	
	μ	Limite* de μ	μ	Limite* de μ
<i>Non traitée</i>	0,47 ($R^2=0,83$)	0,35 - 0,59	0,25 ($R^2=0,84$)	0,20 - 0,31
<i>100 W - 30 s</i>	0,23 ($R^2=0,83$)	0,18 - 0,28	0,26 ($R^2=0,89$)	0,21 - 0,30
<i>100 W - 2 min</i>	0,31 ($R^2=0,84$)	0,25 - 0,38	0,22 ($R^2=0,80$)	0,16 - 0,29
<i>400 W - 30 s</i>	0,21 ($R^2=0,92$)	0,18 - 0,23	0,25 ($R^2=0,81$)	0,20 - 0,30
<i>400 W - 2 min</i>	0,37 ($R^2=0,77$)	0,27 - 0,47	0,20 ($R^2=0,82$)	0,14 - 0,26

* Pour un indice de confiance de 95 %

Discussion

Comme pour les fibres désensimées, nous constatons que la puissance et la durée du traitement ont une influence sur l'adhésion fibre / latex.

Avec le latex 9410, une puissance de 400 W et une durée de 30 s induisent de très fortes valeurs en adhésion. Ces résultats sont observés avec les 2 modèles utilisés et les valeurs de G_i obtenues par le modèle de Gent et Liu et par le modèle de Yue et Cheung sont sensiblement égales à celles calculées pour une puissance de 250 W et une durée de 30 s dans le § III- 4.2.2.

Avec le latex SC 3,5 % NMA, les meilleurs résultats en adhésion sont obtenus avec 2 traitements différents : le premier correspond à une puissance de 400 W et une durée de 30 s et le deuxième à une puissance de 100 W et une durée de 2 min et les valeurs de G_i calculées par les 2 modèles sont supérieures à celles obtenues dans le § III- 4.2.2 pour un plasma O₂ / Ar 250 W, 30s.

Concernant les coefficients de friction entre la fibre et le latex (tableau III.14), comme précédemment, nous remarquons que la puissance et la durée du traitement n'ont pas d'effet sur ces derniers.

Avec le latex 9410, quelles que soient les conditions de traitement, les frictions sont plus faibles lorsque la fibre est traitée. Et avec le latex de synthèse, les différents traitements n'induisent pas de variation par rapport à la fibre non traitée.

III- 5.4 Analyse statistique du plan d'expériences – Etude de l'effet des différents facteurs et interactions

III- 5.4.1 Analyse de la variance - Test de SNEDECOR

L'analyse de la variance permet de déterminer à partir de quel seuil, un effet peut être considéré comme significatif. En effet dans certains cas, certains effets peuvent être la manifestation de la variabilité du système due aux facteurs non contrôlés et non étudiés dans le plan.

La variance globale (V_T) est la variance observée en considérant l'ensemble des N essais. Elle se décompose selon l'équation III.8 :

$$V_T = V_R + V_A \quad (\text{III.8})$$

Avec :

- (V_R), la variance à l'intérieur des échantillons ou variance résiduelle. Elle est l'effet des facteurs non contrôlés.
- (V_A), la variance entre échantillons. Elle provient des facteurs contrôlés

Pour vérifier si un facteur n'a pas d'influence significative, nous devons comparer les variances V_A et V_R et vérifier qu'elles sont du même ordre de grandeur. Pour cela, nous avons recours au test de **SNEDECOR [M. Pillet 1992]**. Ce test consiste à comparer le rapport V_A/V_R ($F_{\text{expérimentale}}$) avec une valeur théorique ($F_{\text{théorique}}$) tabulée selon le risque α que l'on choisit et les degrés de liberté du facteur étudié et de la résiduelle.

Un effet est dit significatif si :

$$F_{\text{expérimentale}} > F_{\text{théorique}}$$

III- 5.4.2 Tableau d'analyse de la variance

Afin de simplifier les calculs et la présentation des résultats, on regroupe généralement les calculs dans un tableau qu'on appelle « tableau d'analyse de la variance » (tableau III.44).

Notations utilisées :

- A, B : facteurs
- N : Nombre d'essais
- n_a, n_b : nombre de niveaux respectivement du facteur A, du facteur B
- E_A, E_B : effet respectivement du facteur A, du facteur B
- I_{AB} : effet de l'interaction AB
- r : résidus
- ν_1 : premier degré de liberté pour la table de Snédécour
- ν_2 : second degré de liberté pour la table de Snédécour
- ν_r : nombre de degré de liberté des résidus
- Y : réponse

Tableau III.44 : Tableau type d'analyse de la variance

	Q (somme des carrés)	ddl (degré de liberté)	Variance	F _{exp}	F _{théo}
Facteur A	$Q_A = \frac{N \sum E_A^2}{n_a}$	$n_a - 1$	$V_A = \frac{Q_A}{n_a - 1}$	V_A / V_R	Choisi pour $v_1 = n_a - 1$ $v_2 = v_r$ α
Facteur B	$Q_B = \frac{N \sum E_B^2}{n_b}$	$n_b - 1$	$V_B = \frac{Q_B}{n_b - 1}$	V_B / V_R	Choisi pour $v_1 = n_b - 1$ $v_2 = v_r$ α
Interaction AB	$Q_{AB} = \frac{N \sum I_{AB}^2}{n_a n_b}$	$(n_a - 1)(n_b - 1)$	V_A	V_{AB} / V_R	Choisi pour $v_1 =$ $(n_a - 1)(n_b - 1)$ $v_2 = v_r$ α
Résidus	$Q_R = \sum r^2$	$v_r =$ $N - \text{ddl}_{\text{modèle}}$	V_R		
Totale	$Q_T = \sum (Y - \bar{Y})^2$	$N - 1$			

III- 5.4.3 Choix des réponses

La finalité de notre travail étant d'optimiser l'adhérence entre la fibre PET et le liant, la compréhension des phénomènes responsables de l'augmentation des performances adhésives passe par la caractérisation de l'interface fibre / matrice.

Le plan d'expériences mis en œuvre a donc pour objectif de déterminer l'influence des variations des différents paramètres sur les propriétés de mouillabilité de la fibre PET vis-à-vis du liant et sur la résistance mécanique de l'interface fibre / liant.

Les réponses que nous avons utilisées sont donc au nombre de 3 et sont les suivantes :

- Réponse Y1 : angle de contact au mouillage entre la fibre et le latex.

- Réponse Y2 : énergie interfaciale de fracture G_i calculée à partir du modèle de Yue et Cheung.
- Réponse Y3 : énergie interfaciale de fracture G_i calculée à partir du modèle de Gent et Liu.

III- 5.4.4 Résultats

Par analyse de la variance, nous avons décidé d'étudier séparément l'influence des facteurs temps (T), puissance (P), fibre (F), liant (L) mais aussi l'influence des 2 interactions suivantes : temps - puissance (TP) et fibre - liant (FL) sur les réponses Y_1 , Y_2 et Y_3 .

À partir du plan d'expérience en $L_{16}(2^{15})$, nous avons, pour chaque essais, déterminé les réponses Y_1 , Y_2 et Y_3 et pour chacun des 4 facteurs (T, P, F, L) et des 2 interactions (TP, FL), nous avons calculé la somme des carrés (Q), le degré de liberté (ddl), la variance et F_{exp} .

$F_{théo}$ a été choisi pour un risque α de 5 %. Ensuite, nous avons construit pour chacune des réponses le tableau d'analyse de la variance selon le modèle présenté dans le § III- 5.4.2.

a) Sur la réponse Y_1 : les angles de contact entre la fibre et le liant

L'analyse de la variance pour le calcul de l'effet des facteurs T, P, F, L et des interactions TP et FL sur la mouillabilité des fibres vis-à-vis des liants est présentée dans le tableau III.45.

Tableau III.45 : tableau d'analyse de la variance pour le calcul de l'effet des facteurs T, P, F, L et des interactions TP et FL sur la mouillabilité des fibres

Source	Q	ddl	Variance	F_{exp}	$F_{théo}$
T	53	1	53	0,98	5,12
P	53	1	53	0,98	5,12
F	23	1	23	0,42	5,12
L	245	1	245	4,53	5,12
TP	743	1	743	13,79	5,12
FL	46	1	46	0,85	5,12
Résidus	485	9	54		
Totale	1648	15	110		

Les résultats obtenus mettent en évidence un seul effet significatif sur la mouillabilité des fibres vis-à-vis des liants 9410 et SC 3,5 % NMA. Il s'agit de l'interaction TP. En effet c'est le seul cas où nous obtenons :

$$F_{\text{exp}} > F_{\text{théo}}$$

Il apparaît donc que les 2 paramètres puissance et durée du traitement par plasma ne sont pas indépendants et qu'ils interagissent ensemble sur les valeurs des angles de contact entre la fibre et les 2 liants.

b) Sur les réponses Y_2 et Y_3 : les énergies de fracture interfaciale (G_i) calculées à partir du modèle de Yue et Cheung et du modèle de Gent et Liu

Les tableaux III.46 et III.47 représentent les tableaux d'analyse de la variance pour le calcul de l'effet des facteurs T, P, F, L et des interactions TP et FL sur les valeurs de G_i calculées à partir respectivement du modèle de Yue et Cheung et du modèle de Gent et Liu.

Tableau III.46 : tableau d'analyse de la variance pour le calcul de l'effet des facteurs T, P, F, L et des interactions TP et FL sur les valeurs de G_i calculées à partir du modèle de Yue et Cheung

Source	Q	ddl	Variance	F_{exp}	$F_{\text{théo}}$
T	0,02	1	0,02	0,04	5,12
P	0,16	1	0,16	0,27	5,12
F	0,01	1	0,01	0,02	5,12
L	0,00	1	0,00	0,00	5,12
TP	0,25	1	0,25	0,43	5,12
FL	0,09	1	0,09	0,15	5,12
Résidus	5,24	9	0,58		
Totale	5,78	15	0,39		

Tableau III.47 : tableau d'analyse de la variance pour le calcul de l'effet des facteurs T, P, F, L et des interactions TP et FL sur les valeurs de G_i calculées à partir du modèle de Gent et Liu

Source	Q	ddl	Variance	F_{exp}	$F_{théo}$
T	0,04	1	0,04	0,01	5,12
P	6,5	1	6,5	0,90	5,12
F	0,01	1	0,01	0,00	5,12
L	23,52	1	23,52	3,25	5,12
TP	0,01	1	0,01	0,00	5,12
FL	0,04	1	0,04	0,01	5,12
Résidus	65,09	9	7,23		
Totale	95,22	15	6,35		

Pour chaque facteur et interaction, on remarque que :

$$F_{exp} < F_{théo}$$

Les résultats obtenus ne nous permettent donc pas de mettre en évidence un effet significatif des facteurs puissance et temps du traitement par plasma sur l'énergie de fracture interfaciale. De même, la nature de la fibre et du liant ne semble pas avoir une influence sur l'adhésion fibre / matrice.

Il apparaît donc que les différents effets mesurés sur les énergies de fracture interfaciale ne sont pas dus aux facteurs étudiés mais qu'ils ne sont que les manifestations de la variabilité du système.

III- 5.5 Conclusion

Notre objectif au cours de cette étude était dans un premier temps d'évaluer les influences relatives des paramètres puissance et temps de traitement par plasma O_2 / Ar sur la résistance mécanique de l'interface fibre / matrice : exception faite d'un traitement plasma à 400 W pendant 30 secondes pour le latex de synthèse sur fibres ensimées, nous avons constaté que finalement un traitement à 250 W pendant 30 secondes était le plus efficace au niveau de l'adhésion.

Suite à ces résultats, nous avons décidé dans un second temps de baser notre démarche sur une stratégie de plan d'expériences par la méthode de Taguchi afin d'étudier l'influence des

différents paramètres d'un traitement par plasma O₂ / Ar sur les propriétés adhésives du composite fibre / liant. Dans cette optique, nous avons étudié les effets des facteurs puissance, temps de traitement, nature de la fibre et du liant sur la mouillabilité des fibres vis-à-vis des 2 liants et sur la résistance mécanique de l'interface fibre / liant et nous avons tenté d'estimer un ordre de grandeur des interactions puissance - temps et fibre - liant.

Cette démarche nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une interaction marquée entre la puissance et le temps du traitement sur les propriétés superficielles des fibres au mouillage vis-à-vis des 2 liants. Par contre, il ne nous a pas été possible de discerner un effet significatif des différents facteurs étudiés sur l'adhésion fibre / matrice.

CONCLUSION

L'ensemble de ce chapitre avait pour but une meilleure connaissance des mécanismes régissant les phénomènes d'adhésion fibre PET / latex acrylique par le contrôle des propriétés superficielles et adhésives des fibres.

Dans un premier temps l'étude de l'influence de l'ensimage sur les propriétés de l'interface fibre / matrice a permis de mettre en évidence l'importance de l'ensimage sur les phénomènes d'interface, qui dans le cas présent défavorise l'adhésion avec les latex de type acrylique même s'il contribue à une meilleure mouillabilité du liant sur la fibre. Ainsi, nous avons constaté que les mécanismes d'ancrage mécanique intervenaient pour accroître la résistance de l'interface ou interphase.

Dans un deuxième temps, nous avons effectué différents traitements par plasma sur fibres ensimées et sur fibres désensimées afin d'améliorer la compatibilité entre la fibre et le liant.

Des essais préliminaires avec différents gaz (oxygène, azote, argon, mélange Argon / Oxygène) ont été menés sur les fibres. Ces différents essais ont démontré l'efficacité de la technique plasma pour modifier la surface des fibres. Des analyses XPS ont montré que les modifications induites par le traitement résultaient d'une forte oxydation de la surface que nous avons attribuée à la création de fonctions alcool ou éther (C-O), acide ou ester (O=C-O) et cétone (C=O). Parallèlement, nous avons constaté une amélioration de la résistance mécanique de l'interface fibre / liant après traitement par plasma des fibres par le biais du test de déchaussement. Les 3 modèles théoriques d'interprétation utilisés (*Greszczuk, Yue et*

Cheung, Gent et Liu) se sont révélés en assez bon accord les uns avec les autres et il s'est avéré que le modèle de *Gent et Liu* permettait de mieux différencier les systèmes fibre / matrice par rapport aux 2 autres. En outre, cette étude nous a permis de sélectionner le mélange Argon / Oxygène (50 / 50), avec lequel nous obtenions les meilleurs résultats en adhésion.

Ensuite, nous avons cherché à optimiser le traitement par plasma Argon / Oxygène en terme d'adhésion. Pour cela, un plan d'expériences a été construit selon la méthode de Taguchi en prenant en compte 4 paramètres : la puissance et le temps d'exposition du traitement par plasma, ainsi que la nature de la fibre et du liant.

Ainsi, par analyse de la variance, nous avons montré l'effet significatif de l'interaction puissance - temps sur l'affinité thermodynamique entre la fibre et le liant. Néanmoins, il semblerait que les différents effets mesurés sur les énergies de fracture interfaciale ne soient que les manifestations de la variabilité du système et non des différents facteurs étudiés.

IV- Travaux prospectifs : Elaboration et caractérisation des non-tissés liés par voie chimique - Relations entre les échelles micro et macro

Introduction

IV- 1 Mise en œuvre des non-tissés (NT)

IV- 1.1 Choix du mode d'obtention des NT

IV- 1.2 Elaboration des NT à l'échelle laboratoire : cardage avec liage par imprégnation

IV- 2 Caractérisation des NT

IV- 2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

IV- 2.2 Détermination de l'épaisseur des NT

IV- 2.3 Traction uniaxiale sur les NT

IV- 2.4 Résistance à la pression des NT

Conclusion

INTRODUCTION

La finalité des travaux présentés dans ce mémoire était d'optimiser le procédé de fabrication des non-tissés (NT) liés chimiquement en comprenant et en étudiant entre autre l'adhésion fibre / liant afin de l'améliorer sans altérer les caractéristiques du NT. Pour conduire cette étude, nous avons travaillé dans le chapitre III sur micro-composites et pour évaluer l'adhésion fibre / liant, nous avons eu recours à un test micro-mécanique, le test de déchaussement (ou pull-out).

Néanmoins, l'utilisation de l'approche micro-mécanique comme outil de caractérisation repose implicitement sur la représentativité de celle-ci du comportement du composite à l'échelle macroscopique. Or les sollicitations mécaniques, les paramètres géométriques et structuraux ainsi que les propriétés physico-chimiques sont différents sur micro-composites et sur NT.

Le principal intérêt des travaux qui vont suivre sera donc de vérifier si les bons résultats obtenus en adhésion sur composite monofilamentaire avec un plasma O₂ / Ar induisent également des propriétés mécaniques améliorées à l'échelle du NT. N'oublions pas en effet que le but ultime est de réduire la consommation des liants en les rendant plus efficaces.

Dans cette optique, nous travaillerons donc avec les latex choisis lors de la caractérisation de l'interface fibre / matrice dans le chapitre III, à savoir le latex 9410 et le latex SC 3,5 % NMA dont les caractéristiques sont présentées dans le § III- 1.1. Concernant l'élément fibreux, nous utiliserons les fibres PET en bourre* (longueur moyenne 60 mm) issue des mêmes fibres utilisées dans le chapitre III.

IV- 1 MISE EN ŒUVRE DES NON-TISSES (NT)

IV- 1.1 Choix du mode d'obtention des NT

Au premier stade, la fabrication des NT comporte **la formation d'un voile** ou d'un matelas de fibres ; celles-ci proviennent soit de balles de fibres coupées soit, sous forme de filaments, d'une masse de polymères granulés qui sont ensuite fondus et extrudés.

On distingue 4 méthodes de base pour la formation du voile, lesquelles servent le plus souvent à désigner les NT :

- La voie sèche
- La voie fondue (ou filature directe)
- La voie humide

Le procédé **voie fondue** (ou de filature directe) produit des NT de plus haute résistance mais est beaucoup moins souple dans le choix des matières premières à utiliser : les fibres sont issues de polymères sous forme granulés, qui sont ensuite fondus et extrudés.

Lors du procédé par **voie humide**, une pâte, très diluée, d'eau et de fibres est amenée sur un tapis mobile d'où l'eau est ensuite aspirée. Le voile est ensuite déshydraté, consolidé par compression entre des cylindres et asséché.

Deux méthodes mènent à la formation du voile par **voie sèche** : le procédé aérodynamique et le cardage (procédé mécanique). Dans la méthode aérodynamique, on disperse les fibres, qui peuvent être très courtes, dans un flux d'air qui les amène à un tablier transporteur ou à un tambour rotatif. Les fibres s'y déposent pêle-mêle pour former le voile.

Le cardage, procédé mécanique, commence par l'ouverture des balles de fibres, lesquelles sont ensuite mélangées et amenées à la cardeuse (par un tapis roulant). On peut agir de sorte

* Fibres frisées et thermofixées discontinues et présentées sans ordre apparent.

que ces fibres soient orientées dans la longueur du voile (sens machine) ou disposées au hasard ; dans le premier cas, les voiles de fibres ont une bonne résistance à la traction mais une faible résistance à l'allongement et à la déchirure dans le sens machine. Ces caractéristiques sont inversées dans le sens travers.

La formation du voile par voie sèche est la plus répandue et sera celle à laquelle nous aurons recours pour notre étude.

Aucun des voiles produits par les méthodes décrites précédemment, à l'exception de la voie fondue, n'est pourvu d'une résistance suffisante s'il ne subit une consolidation subséquente, qui d'une manière ou d'une autre lie les fibres entre elles. Cette étape, **la consolidation**, est cruciale dans la production des NT. La méthode de consolidation choisie a au moins autant d'importance pour assurer les propriétés fonctionnelles du NT que la formation du voile. On distingue essentiellement 3 types principaux de consolidation :

- Thermique (cohésion par échauffement des fibres)
- Mécanique (liage par friction)
- Chimique (liage par adhésion fibre / liant)

La première méthode met à profit les propriétés thermoplastiques de certaines fibres synthétiques pour créer la cohésion du voile par un échauffement contrôlé, obtenu le plus souvent par passage entre deux cylindres chauffés maintenus à une certaine pression. On parle alors de calandrage à chaud.

Dans le liage mécanique, le renforcement du voile provient de la friction des fibres qui résulte de leur enchevêtrement physique. Il y a deux types de liage mécanique: l'aiguilletage et l'enchevêtrement par jets d'eau. L'aiguilletage peut s'appliquer à la plupart des fibres. Des aiguilles spécialement conçues pénètrent et traversent le voile, entraînant les fibres qu'elles mêlent et enchevêtrent. L'enchevêtrement par jets d'eau est appliqué aux voiles cardés ou formés par voie humide, mais aussi par voie fondue. Les fibres ou filaments sont soumis à l'impact de jets d'eau très fins, à haute pression, qui les font s'enchevêtrer.

Le liage chimique consiste dans l'application d'un agent liant à l'état liquide, le plus souvent un latex. Ces latex sont généralement peu coûteux, de mise en oeuvre facile et ont un pouvoir adhésif extrêmement efficace.

Ce type de consolidation a été choisi pour notre étude, cette technique arrive en deuxième position après l'aiguilletage. Bien que critiquées pour des problèmes liés à l'environnement,

les formulations des latex se sont sans cesse améliorées pour répondre aux exigences de plus en plus strictes en matière d'hygiène et de sécurité.

La consolidation chimique peut-être obtenue suivant 4 procédés de fabrication :

- Par saturation
- Par pulvérisation (faible teneur en latex)
- Par impression (localisation du liant pour conserver l'aspect voile et un bon drapé)
- Par application d'une mousse (introduction d'air pour limiter la teneur en latex)

Les trois derniers procédés nécessitent l'acquisition de matériels coûteux et non disponibles à l'échelle laboratoire. Ils ne seront pas envisagés dans le cadre de cette étude, d'autant qu'ils sont moins usités. Le procédé de liage chimique par **saturation** consiste à imprégner le voile par foulardage**, suivi d'un passage en étuve pour évaporer l'eau et réticuler le latex. Une représentation schématique du mode d'obtention industriel des NT liés chimiquement est fournie par la figure IV.1.

A noter que dans notre cas, les différentes étapes seront réalisées de façon discontinue.

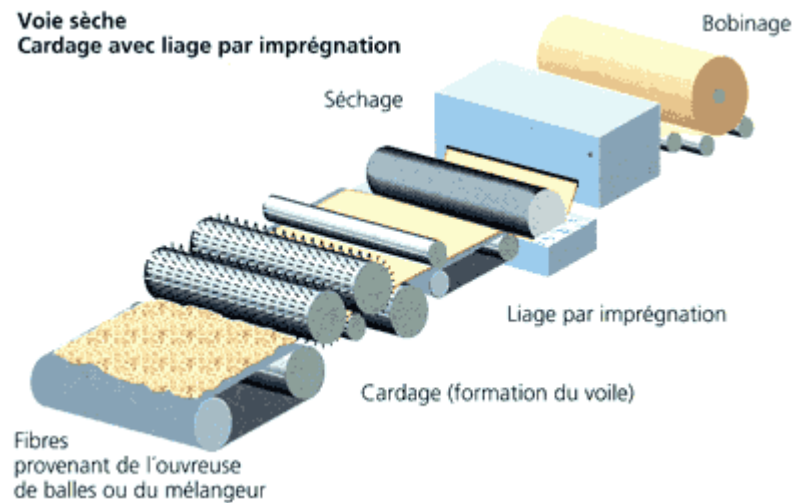


Figure IV.1 : Mode d'obtention industriel des NT liés chimiquement : cardage avec liage par imprégnation*

** Procédé ayant pour but d'imprégner uniformément une étoffe en la faisant passer à plat dans une solution et en exprimant le surplus par pression entre deux cylindres.

* [http:// www.edana.org](http://www.edana.org)

IV- 1.2 Elaboration des NT à l'échelle laboratoire : cardage avec liage par imprégnation

La réalisation du NT a nécessité les étapes suivantes :

- Formation du voile par voie sèche
- Application d'un traitement par plasma* (mélange O₂ / Ar à 50 / 50, 250 W et 30 secondes) ou non sur le voile.
- Consolidation du voile (à J+1 lorsque le traitement plasma a été réalisé) par imprégnation dans un latex
- Traitement thermique du NT

La formation du voile par voie sèche est réalisée à l'aide d'une mini-carde à l'entrée de laquelle de la bourre de PET est préalablement introduite. En sortie, un voile de fibres est récupéré puis, de nouveau plié afin de passer une nouvelle fois dans la mini-carde dans le but d'obtenir un voile plus homogène que celui n'ayant subi qu'un seul passage. Le voile ainsi obtenu possède néanmoins une orientation privilégiée et sa masse surfacique est de $76 \text{ g/m}^2 \pm 7 \text{ g/m}^2$.

Dans l'industrie, généralement l'homogénéité du voile est obtenue par un pré-aiguilletage. Mais pour notre étude cette technique n'était pas à notre disposition.

Afin d'imprégner le voile, celui-ci a tout d'abord été disposé sur une « moustiquaire » en plastique avant d'être plongé dans le bac de latex. En effet, ce support permet de compenser le manque de tenue du voile et d'empêcher toute dégradation lors de la manipulation de ce dernier, surtout après imprégnation par le latex. De plus, la « moustiquaire » nous a permis de guider correctement le voile dans le foulard lors de l'exprimage.

Une pression de 3 et 1 bars lors du foulardage a dû être appliquée au NT afin d'obtenir un pourcentage de liant de l'ordre de 40 % respectivement pour le latex 9410 et SC 3,5 % NMA. Le séchage et la réticulation du latex se sont déroulés à 160 °C pendant 20 minutes pour le latex commercial et pendant 45 minutes pour le latex modèle. Nous avons vérifié qu'à partir de ces temps, la masse du NT n'évoluait plus.

* Voir les différentes étapes du traitement dans le § III- 2.1.2.

IV- 2 CARACTERISATION DES NT

IV- 2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des images ont été prises au MEB, à différents grossissements, au niveau du NT final afin de rechercher d'éventuelles différences visibles à l'échelle du micron entre les voiles traités par plasma et les non traités. La figure IV.2 représente le cas du NT lié par le latex 9410.

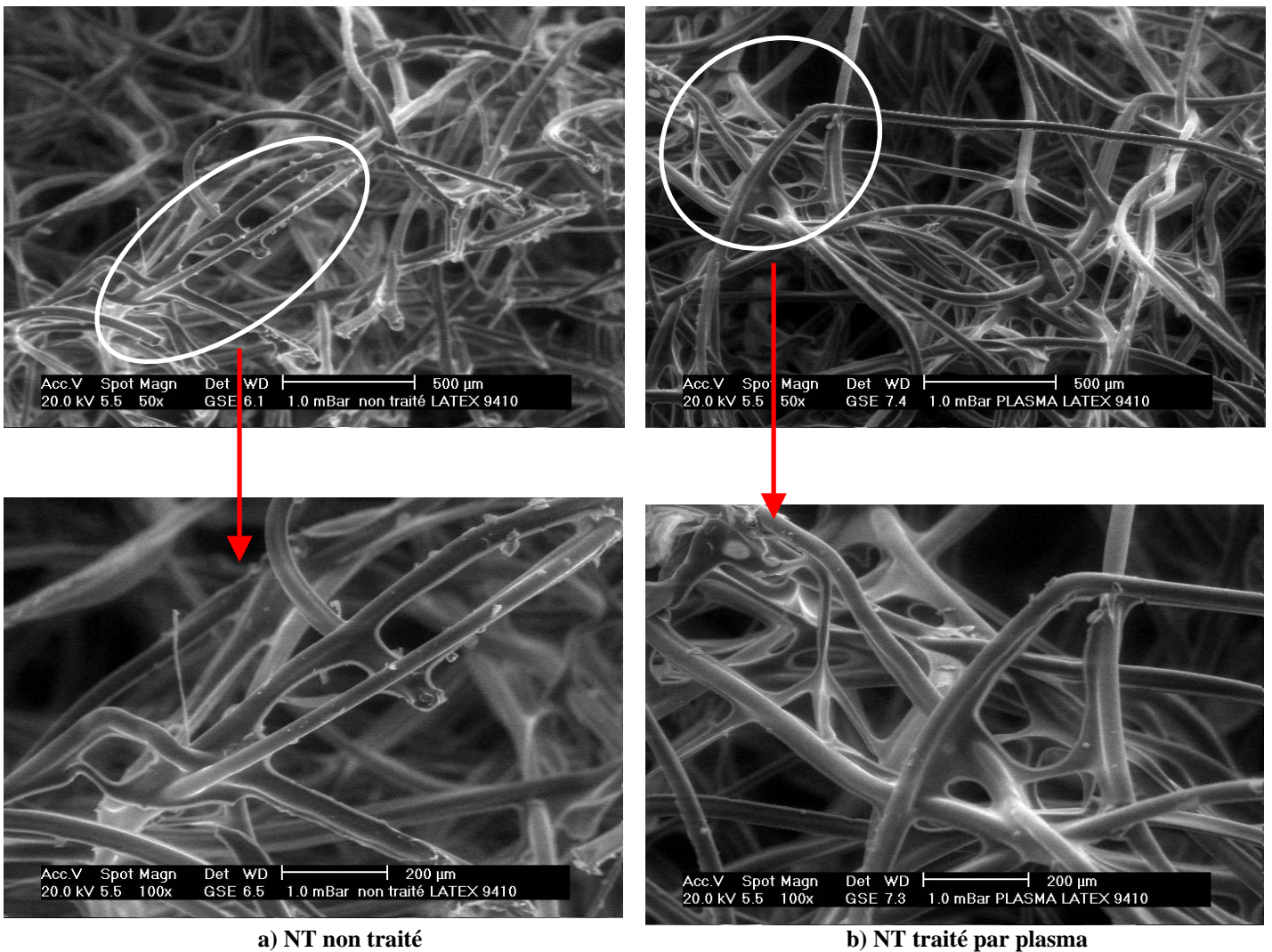


Figure IV.2 : Images MEB à différents grossissements d'un NT non traité (cas a)
et d'un NT traité par plasma (cas b) liés chimiquement avec le latex 9410

Nous constatons à partir des images représentées sur la figure IV.2 une légère différence entre les voiles non traités et ceux ayant subi un traitement par plasma. En effet, on remarque à la surface des fibres du voile non traité des amas de latex, qui ne sont pas présents lorsque le

voile est traité. On peut donc supposer que le traitement par plasma du voile a permis d'homogénéiser le dépôt du liant lors de l'imprégnation grâce à un meilleur mouillage.

IV- 2.2 Détermination de l'épaisseur des NT

Afin de mesurer l'épaisseur de nos NT, nous avons utilisé un mesureur d'épaisseur (de marque Sodemat) pour NT volumineux dont l'épaisseur maximale est de 20 mm.

Les épaisseurs obtenues pour les différents NT varient entre 5,3 mm et 8 mm. Avec le matériel et la procédure actuels, nous ne sommes pas parvenus à réduire cet écart.

IV- 2.3 Traction uniaxiale sur les NT

Les essais ont été menés sur des échantillons de NT de forme rectangulaire (50 mm x 150 mm) sur un banc de traction MTS 2/M, fabriqué par la société Adamel LHOMARGY. Le dynamomètre est équipé d'un capteur de force supportant une charge maximale de 1 kN. Le NT est maintenu par des mors sur toute la largeur de l'échantillon testé comme indiqué dans la norme EDANA 20.2-89 Nonwovens Tensile Strength (1996).

Avant chaque test, aucune pré-charge automatique n'a été imposée au NT, l'écart entre mors a été fixé à 100 mm et l'échantillon a été déformé à une vitesse de traction constante égale à 100 mm/min.

Ces essais permettent de déterminer :

- L'allongement à la rupture
- La contrainte maximale
- Le module d'Young ou module d'élasticité tangent (voir § II- 3.2.2)

Les propriétés mécaniques du NT ne sont pas les mêmes suivant le sens de sollicitation pratiqué lors de l'essai. C'est pourquoi nous avons distingué les résultats obtenus suivant le sens machine (MD pour « machine direction ») et suivant le sens transversal (CD pour « cross direction »). Le sens machine étant la direction obtenue en sortie de carte pour la longueur et le sens transversal, la direction perpendiculaire.

Chaque essai a été réalisé à partir de 9 mesures effectuées dans 3 NT différents mais possédant des caractéristiques les plus proches possibles (épaisseur, masse surfacique du voile avant consolidation, dépôt du liant). L'allure des courbes obtenues est semblable pour tous les échantillons testés et est représentée sur la figure IV.3.

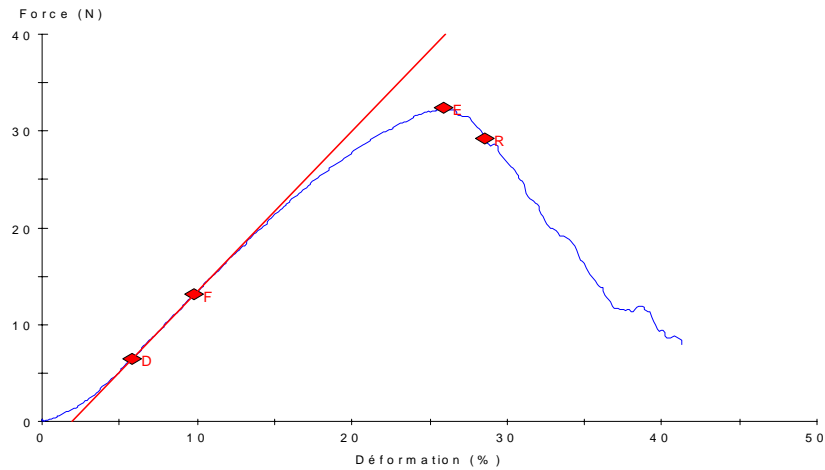


Figure IV.3 : Courbe de traction uniaxiale type obtenue lors d'un essai (NT non traité lié chimiquement par le latex 9410, dans le sens MD)

Le tableau IV.1 et le tableau IV.2 récapitulent l'ensemble des résultats pour les NT liés respectivement avec le latex 9410 et le latex modèle (SC 3,5 % NMA).

Tableau IV.1 : Résultats obtenus en traction uniaxiale pour les NT liés avec le latex 9410 dans le sens MD et dans le sens CD

Voile NT	Liant (%)	Epaisseur (mm)	Masse surfacique* (g/m ²)	Contrainte max (N/mm ²)	Force max (N)	Allongement à la rupture (%)	Module (MPa)
Non traité (MD)	39	5,4	67	0,120	32,4	45	0,588
Traité (MD)	43	6,4	73	0,099	32	52	0,439
Non traité (CD)	39	5,4	67	0,031	8,3	59	0,175
Traité (CD)	43	6,4	73	0,030	9,5	63	0,153

Tableau IV.1 : Résultats obtenus en traction uniaxiale pour les NT liés avec le latex SC 3,5 % NMA dans le sens MD et dans le sens CD

Voile NT	Liant (%)	Epaisseur (mm)	Masse surfacique* (g/m ²)	Contrainte max (N/mm ²)	Force max (N)	Allongement à la rupture (%)	Module (MPa)
Non traité (MD)	38	7,3	75	0,068	25,7	41	0,379
Traité (MD)	39	7,1	80	0,075	26,1	43	0,386
Non traité (CD)	38	7,3	75	0,014	5,2	76	0,072
Traité (CD)	39	7,1	80	0,019	6,5	75	0,083

* avant consolidation

Globalement, nous constatons que le pourcentage de liant déposé sur le voile est légèrement supérieur lorsque celui-ci est traité par plasma. Ce phénomène peut s'expliquer par un meilleur mouillage du liant sur le voile traité lors de l'imprégnation par rapport au non traité. Pour le latex commercial, les résultats obtenus sont similaires que le NT ait été traité ou non par plasma, aussi bien dans le sens machine que dans le sens transversal. L'amélioration de l'adhésion grâce au traitement par plasma constatée à l'échelle monofilamentaire n'est pas répercutée à l'échelle du NT.

Pour le latex modèle, on observe une légère augmentation du module et de la contrainte maximale, mais celle-ci reste faible.

Par contre, on constate une différence entre les forces maximales obtenues pour le latex 9410 et pour le latex SC 3,5 % NMA : cette force est supérieure dans le cas du latex 9410 par rapport au latex modèle. On peut donc supposer que l'adhésion réalisée avec le latex commercial est meilleure que celle réalisée avec le latex modèle. Ceci corrobore les résultats obtenus au niveau de l'adhésion fibre / matrice, où le latex commercial donnait effectivement de meilleurs résultats.

IV- 2.4 Résistance à la pression des NT

Un éclatomètre de la marque Sodemat a été utilisé pour déterminer la résistance et la déformation à l'éclatement des différents NT. Une pression est appliquée, par l'intermédiaire d'une membrane en élastomère, sur un disque de NT de surface égale à 50 cm² qui est maintenu entre deux disques en inox. Le débit de la pression appliqué est constant et égal à 450 cm³/min comme préconisé dans la norme EDANA 80.3-99 Nonwovens Burst (1999).

Les résultats (moyenne sur 4 essais) sont présentés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Résultats de la résistance des NT à l'éclatement

Latex	Voile NT	Liant (%)	Epaisseur (mm)	Masse surfacique* (g/m ²)	Pression d'éclatement (KPa)
9410	Non traité	42	5,8	70	29
9410	Traité	42	7,3	75	20
SC 3,5 % NMA	Non traité	39	7,6	82	22
SC 3,5 % NMA	Traité	40	7,5	88	24

* avant consolidation

Les résultats obtenus ne nous permettent pas de les corrélés avec ceux obtenus en adhésion à l'échelle fibre / matrice. Le traitement par plasma n'améliore pas (cas du latex commercial) ou peu (cas du latex modèle) la résistance des NT à l'éclatement.

Ceci est peut-être en partie lié au fait que le voile de fibres est traité par plasma avant d'être consolidé. Or, le traitement par plasma est susceptible de « fragiliser » le voile du fait de ses manipulations, contribuant à écarter les fibres les unes des autres par rapport à un voile non traité.

Cet effet peut donc compenser l'amélioration potentielle apportée sur l'adhésion par le traitement par plasma, d'où une pression d'éclatement quasi constante que le voile ait été traité plasma ou non.

Cependant, tous les paramètres ne sont pas parfaitement maîtrisés. Il faut ajouter qu'une légère variation du taux de liant peut faire varier dans des proportions non négligeables la pression d'éclatement

CONCLUSION

L'élaboration du NT a nécessité une phase de mise au point relativement longue pour contrôler l'homogénéité du voile et le taux de liant. Néanmoins, cette étape mériterait encore d'être améliorée. En effet un pré-aiguilletage du voile après cardage améliorerait non seulement l'homogénéité du voile mais également sa tenue avant l'imprégnation et éviterait les inévitables endommagements lors des étapes ultérieures. De même, l'application du liant sur le voile par pulvérisation plutôt que par imprégnation permettrait sûrement un meilleur contrôle du pourcentage de liant déposé et de travailler à des taux plus faibles à l'échelle du laboratoire.

Ces changements dans l'élaboration du NT affinaient sans doute les résultats au niveau de la comparaison des propriétés mécaniques des différents systèmes voile / liant.

En outre, les tests présentés dans ce chapitre n'apparaissent pas les mieux adaptés pour caractériser l'adhésion fibre / matrice dans la mesure où ils ne sollicitent pas directement l'interface fibre / matrice. C'est pourquoi d'autres techniques de caractérisation ont été amorcées : abrasion (martindale et brosse en nylon), tenue au lavage (ISO 6330), extraction soxhlet (4 h à l'éthanol). Néanmoins elles nécessitent une mise au point beaucoup plus approfondie afin d'obtenir une meilleure fiabilité des résultats.

Dans l'avenir, il conviendrait donc d'effectuer d'autres tests pour confirmer et compléter ces premiers résultats en travaillant par exemple à différents taux de liant afin de corréler l'approche sur micro-composite (échelle monofilamentaire) avec la configuration macroscopique (NT).

Conclusion générale et perspectives

- 1 Conclusion générale
 - 2 Perspectives de développement
-

1- Conclusion générale

Nous avons cherché dans ce travail à optimiser le procédé de fabrication des non-tissés (NT) à base de fibres de polyéthylène téréphtalate (PET) et obtenus par consolidation chimique avec des latex acryliques. Pour conduire cette étude, nous avons choisi dans un premier temps de nous intéresser aux conditions de mise en œuvre des liants lors de la consolidation chimique du non-tissé, puis dans un second temps à l'étude de l'adhésion fibre PET / latex acrylique en vue de définir les différents paramètres physico-chimiques qui peuvent l'améliorer.

Lors de la consolidation d'un NT lié chimiquement, ce dernier doit subir un traitement thermique ayant pour but de faire réticuler le latex. Lors de la réticulation, les propriétés viscoélastiques du latex évoluent. C'est pourquoi, nous avons étudié ce phénomène au travers de plusieurs méthodes de caractérisation originales et à notre connaissance non répertoriées dans la littérature. Nous avons travaillé sur des latex commerciaux, mais aussi sur nos propres formulations pour une meilleure maîtrise des caractéristiques du latex en faisant varier la nature et la concentration de l'agent réticulant ainsi que le pH de la dispersion.

Des tests de traction ont été menés sur différents types de latex et ont permis de différencier les performances mécaniques des films en fonction de leur nature chimique et de leur densité de nœuds de réticulation. Les études rhéologique et thermogravimétrique se sont avérées concluantes et complémentaires puisqu'elles ont permis d'identifier l'intervalle de températures où se produisait la réticulation de chaque latex. Nous avons constaté que cet intervalle de températures était variable et plus ou moins étendu suivant le latex étudié, alors que les fournisseurs de liant préconisent très souvent une température plus élevée pour garantir le phénomène de réticulation.

Nous nous sommes ensuite penchés sur l'étude de l'adhésion fibre / matrice sur éprouvettes monofilamentaires modèles et nous avons cherché à améliorer notre compréhension des mécanismes interfaciaux qui opèrent lors de la rupture du micro-composite.

Pour ce faire, nous avons décidé d'étudier l'influence de divers traitements de surface sur les propriétés mécaniques de l'interface fibre / matrice.

Celles-ci ont été évaluées par le test de déchaussement (pull-out). Puis, nous avons exploité nos données à l'aide de différents modèles théoriques basés, soit sur un critère de contrainte (modèle de Greszczuk), soit sur un critère énergétique (modèle de de Yue et Cheung et modèle de Gent et Liu). C'est 3 modèles se sont avérés en bon accord les uns par rapport aux autres et ont permis de différencier les systèmes étudiés avec des écarts plus ou moins importants selon le modèle considéré, le modèle de Gent et Liu permettant d'obtenir les écarts les plus marqués.

Dans un premier temps, nous avons constaté que l'adhésion avec les latex acryliques était améliorée lorsque les fibres étaient désensimées. Nous avons expliqué ce résultat par une rugosité plus importante des fibres désensimées par rapport aux fibres ensimées permettant ainsi un meilleur ancrage mécanique du latex sur la fibre.

Dans un second temps, les résultats ont révélé que la modification de la surface des fibres par un traitement plasma était efficace pour améliorer significativement l'adhésion fibre / matrice. Des essais préliminaires avec différents gaz (N_2 , O_2 , Ar et O_2/Ar) nous ont permis de sélectionner le mélange gazeux O_2/Ar , avec lequel l'amélioration de l'adhésion était maximale. Une étude topographique des fibres par microscopie à force atomique (AFM) a mis en évidence les modifications physiques des surfaces traitées plasma en fonction du gaz utilisé. Tandis que des analyses XPS ont révélé l'apparition de nouvelles fonctions chimiques de surface (groupements C-O, O=C-O et C=O), et ont permis de mieux comprendre l'efficacité du traitement par plasma sur l'adhésion fibre / matrice.

Un plan d'expériences a ensuite été construit afin d'optimiser les paramètres de puissance et de durée d'un traitement par plasma O_2/Ar ainsi que la nature de la fibre et du liant. Néanmoins, par analyse de la variance, il est apparu que les différents effets mesurés sur l'adhérence fibre / matrice n'étaient que les manifestations de la variabilité du système et non des différents facteurs étudiés même si les interactions entre les paramètres puissance et temps du traitement étaient significatives sur la mouillabilité des fibres par le liant.

2- Perspectives de développement

Au terme de cette étude, plusieurs axes d'investigations pourraient être poursuivis :

- Etudier l'incidence sur la qualité de l'adhésion fibre / matrice de la densité de nœuds de réticulation de nos latex modèles en faisant varier le pH, la nature et la concentration en agent réticulant.
- Poursuivre les travaux prospectifs (chapitre IV) afin de vérifier à l'échelle du non-tissé si les résultats obtenus en adhésion sur micro-composites fibre / matrice conduisent aux mêmes informations et vérifier ainsi si le traitement par plasma est aussi intéressant qu'à l'échelle monofilamentaire pour réduire de façon significative la quantité de liant à propriétés des NT égales.
- Enfin, forts de l'expérience acquise avec les fibres PET, à plus long terme, il serait intéressant également de se pencher sur les fibres de polypropylène dont l'utilisation dans le liage chimique est en forte progression mais leur affinité pour les liants très faible. Ces travaux permettraient de proposer différents procédés de traitement de surface susceptibles d'améliorer l'adhésion avec le liant.

- [A. F. Adadurov 1995] A. F. Adadurov (1995). *Surface and interface charge effects in metal-polymer adhesion*. Journal of adhesion science and technology, **9** (9), pp. 1279 - 1289.
- [H. Baranska et al. 1987] H. Baranska, A. Labudzinska, J. Terprinsky (1987). *Laser Raman Spectroscopy. Analytical Applications*. Jhon Wiley&Sons, Chichester, pp. 79 - 142.
- [F. Belaroui et al. 2000] [F. Belaroui, Y. Grohens, H. Boyer, Y. Holl (2000). *Depth profiling of small molecules in dry latex films by confocal Raman spectroscopy*. Polymer: (Guildford), **41** (21), pp. 7641 - 7645.
- [J. J. Bikerman 1961] J. J. Bikerman (1961). *The science of adhesive joints*. Academic Press, New York.
- [G. Binning et al. 2000] G. Binning, H. Rohrer (2000). *Scanning tunneling microscopy*. IBM Journal Development, **44** (1/2), pp. 279 - 293.
- [G. Binning et al. 1986] G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber (1986). *The atomic force microscope*. Physical Review Letters, **56**, pp. 930
- [A. R. Blythe et al. 1978] A. R. Blythe, D. Briggs, C. R. Kendall, D. G. Rance, V. J. I. Zichy (1978). *Surface modification of polyethylene by electrical discharge treatment and the mechanism of autoadhesion*. Polymer, **19** (11), pp. 1273 - 1278.
- [F. Bodino et al. 1994] F. Bodino, G. Baud, M. Benmalek, J. P. Besse, H. M. Dunlop, M. Jacquet (1994). *Alumina coating on polyethylene terephthalate*. Thin solid films, **241** (1-2), pp. 21 - 24.
- [C. Bonardi et al. 1990] C. Bonardi, P. Christou, M. F. Llauro-Darricades, J. Guillot, A. Guyot, C. Pichot (1990). *Acrylic latexes functionalized by N-methylol acrylamide and crosslinked films from these latexes*. New polymeric materials, **2** (4), pp. 295 - 314.
- [C. Bonardi 1987] C. Bonardi (1987). *Copolymérisation en émulsion styrène-acrylate de butyle en présence d'un monomère réticulable (N-méthylolacrylamide) - Relation procédé de synthèse - Structure - Propriétés*. Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard, Lyon I.
- [E. B. Bradford et al. 1972] E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff (1972). *Additional studies of morphological changes in latex films*. Journal of macromolecular science. Physics B, **6** (4), pp. 671 - 694.

- [E. B. Bradford et al. 1962] E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff (1962). *The Particle diameter determination of film-forming latexes by electron microscopy of their deformed particles*. Journal of colloid science, **17**, pp. 668 - 687.
- [D. G. Brandon et al. 1989] D. G. Brandon, E. R. Fuller Jr. (1989). *New technique for measuring debond strength and interfacial shear resistance in fiber-reinforced ceramic matrix composites*. Ceramic engineering and science proceedings, **10** (7-8), pp. 871 -
- [W. J. Brennan et al. 1991] W. J. Brennan, W. J. Feast, H. S. Munro, S. A. Walker (1991). *Investigation of the ageing of plasma oxidize PEEK*. Polymer : (Guildford), **32** (8), pp. 1527 - 1530.
- [J. Briant 1989] J. Briant (1989). *Phénomènes d'interface - Agent de surface. Principes et modes d'action*. Editions Technip, Institut Français du Pétrole.
- [L. J. Broutman 1969] L. J. Broutman (1969). *Measurement of the fiber-polymer matrix interfacial strength, dans Interfaces in composites*, édité par M. J. Salkind, STP 452, Philadelphia : American society testing materials, 1969, pp. 27 - 41.
- [F. Bückmann et al. 2001] F. Bückmann, A. Overbeek, T. Nabuurs (2001). *Self-crosslinking surfactant free acrylic dispersions*. European coatings journal, **6**, pp. 53 - 60.
- [C. Campagne 2001] C. Campagne (2001). *Etude de l'adhésion de latex sur des fibres dans les nontissés liés par voie chimique*. Thèse de doctorat de chimie organique et macromoléculaire, Université des Sciences et Technologies de Lille (Lille I).
- [M. Canpolat et al. 1997] M. Canpolat, Ö. Pekcan (1997). *Measuring chain diffusion coefficients and activation energy during coalescence of fluorescence-labeled hard latex particles*. Acta polymerica, **48** (8), pp. 326 - 333.
- [M. Canpolat et al. 1996] M. Canpolat, Ö. Pekcan (1996). *The effect of solid content on latex coalescence and film formation: steady-state energy transfer study with fluorescence labeled polymers*. Journal of applied polymer science, **59** (11), pp. 1699 - 1707.
- [S. Carlotti et al. 1998] S. Carlotti, A. Mas (1998). *Improvement of adhesion of PET fibers to rubber by argon-oxygen plasma treatment*. Journal of applied polymer science, **69** (12), pp. 2321 - 2330.
- [A. Carré et al. 1984] A. Carré, J. Schultz (1984). *Polymer-aluminum adhesion. II. Role of the adhesive and cohesive properties of the polymer*. Journal of adhesion, **17** (2), pp. 135 - 155

- [D. G. Castner et al. 1990] D. G. Castner, B. D. Ratner (1990). *Surface characterization of butyl methacrylate polymers by XPS and static SIMS*. Surface and interface analysis, **15** (8), pp. 479 - 486.
- [C. M. Cepeda-Jimenez et al. 2001] C. M. Cepeda-Jimenez, M. M. Pastor-Blas, J. M. Martin-Martinez (2001). *Weak boundary layers on vulcanized styrene-butadiene rubber treated with sulfuric acid*. Journal of adhesion science and technology, **15** (11), pp. 1323 - 1350.
- [M. Chainey et al. 1985] M. Chainey M, M. C. Wilkinson, J. Hearn (1985). *Permeation through homopolymer latex films*. Journal of Polymer Science. Part I-A: Polymer chemistry, **23**, pp. 2947 - 2972.
- [E. J. H. Chen et al. 1991] E. J. H. Chen, J. C. Young (1991). *The microdebonding testing system: a method of quantifying adhesion in real composites*. Composites Science and technology, **42**, pp. 189 - 206.
- [B.-S. Chiou et al. 2002] B.-S. Chiou, P. E. Schoen (2002). *Effects of crosslinking on thermal and mechanical properties of polyurethanes*. Journal of applied polymer science, **83** (1), pp. 212 - 223.
- [P. Christou 1987] P. Christou (1987). *Fonctionnalisation de latex méthacrylate de méthyle/acrylate de n-butyle par le N-(hydroxyméthyl) acrylamide*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1.
- [P. S. Chua et al. 1985 a] P. S. Chua, M. R. Piggott (1985). *The glass-polymer interface: I- Theoretical consideration for single fibre pull-out tests*. Composites Science and Technology, **22** (1), pp. 33 - 42.
- [P. S. Chua et al. 1985 b] P. S. Chua, M. R. Piggott (1985). *The glass-polymer interface: II- Work of fracture and shear stresses*. Composites Science and Technology, **22** (2), pp. 107 - 119.
- [P. S. Chua et al. 1985 c] P. S. Chua, M. R. Piggott (1985). *The glass-polymer interface: III- Pressure and coefficient of friction*. Composites Science and Technology, **22** (3), pp. 185 - 196.
- [M. O. H. Cioffi et al. 2002] M. O. H. Cioffi, H. J. C. Voorwald, V. Ambrogi, T. Monetta, F. Bellucci, L. Nicolais (2002). *Tensile strength of radio frequency cold plasma treated PET fibers: Part: Influence of environment and treatment time*. Journal of materials engineering and performance, **11** (6), pp. 659 - 666.
- [H. M. Clearfield et al. 1991] H. M. Clearfield, D. K. McNamara, G. D. Davis (1991). *Adherent surface preparation for structural adhesive bonding*. Adhesive bonding (L. H. Lee, ed.), Plenum Press, New York.

- [R. B. Clough et al. 1996] R. B. Clough, W. G. Mc Donough (1996). *The measurement of fibre strength parameters in fragmentation tests by using acoustic emission*. Composites Science and Technology, **56** (10), pp. 1119 - 1127.
- [H. L. Cox 1952] H. L. Cox (1952). *The elasticity and strength of paper and other fibrous materials*. British Journal of applied Physics, **3** (1), pp. 72 - 79.
- [M. Creatore et al. 2000] M. Creatore, P. Favia, G. Tenuto, A. Valentini, R. D'agostino (2000). *NH₃ plasma treatments of PET for enhancing aluminium adhesion*. Plasmas and polymers, **5** (3-4), pp. 201 - 218.
- [C. Créton et al. 1994] C. Créton, H. R. Brown, K. R. Shull (1994). *Molecular weight effects in chain pullout*. Macromolecules, **27** (12), pp. 3174 - 3183.
- [R. Cueff et al. 1997] R. Cueff, G. Baud, M. Benmalek, J. P. Besse, J. R. Butruille, M. Jacquet (1997). *X-ray photoelectron spectroscopy studies of plasma-modified PET surface and alumina/PET interface*. Applied surface science, **115** (3), pp. 292 - 298.
- [R. Cueff et al. 1993] R. Cueff, G. Baud, J. P. Besse, M. Jacquet, M. Benmalek (1993). *Surface free energy modification of PET by plasma treatment influence on adhesion*. The journal of adhesion, **42** (4), pp. 249 - 254.
- [K. De Clerck et al. 2003] K. De Clerck, H. Rahier, B. Van Mele, P. Kiekens (2003). *Interrelation between dyeing and thermal properties of PET fibers*. Journal of applied polymer science, **30** (1), pp. 105 - 114.
- [P.-G. De Gennes 1971] P.-G. De Gennes (1971). *Concept de reptation pour une chaîne polymérique*. Journal. Chem. Phys., **55**, pp. 572 -
- [O. Demuth 1987] O. Demuth (14-18 sept 1987). *Surface treatment of textile polymers by microwave plasmas*. European Symposium on Polymeric Materials, Chemical Aspects in Processing Operations and Use of Polymeric Materials, pp. 1 - 5.
- [S. Deng et al. 1998] S. Deng, L. Ye, Y.-W. Mai, H.-Y. Liu (1998). *Evaluation of fibre tensile strength and fibre / matrix adhesion using single fibre fragmentation tests*. Composites; part A, Applied science and manufacturing, **29** (4), pp. 423 - 434.
- [B. V. Derjaguin 1948] B. V. Derjaguin (1948). Research, **8**, pp. 70 -

- [E. Devaux et al. 2001] E. Devaux, C. Campagne, C. Caze (2001). *New micromechanical experimental approach for the characterization of fibre-matrix adhesion in composite materials*. Polymer testing, **20** (6), pp. 671 - 676.
- [E. Devaux et al. 1999 a] E. Devaux, C. Caze (1999). *Composites of ultra-high-molecular-weight polyethylene fibres in a low-density polyethylene matrix. II. Fibre/matrix adhesion*. Composites science and technology, **59**, (6), pp. 879 - 882.
- [E. Devaux et al. 1999 b] E. Devaux, C. Caze (1999). *Composites of UHMW polyethylene fibres in a LD polyethylene matrix. I. Processing conditions*. Composites science and technology, **59**, (3), pp. 459 - 466.
- [F. Dobler et al. 1992a] F. Dobler, T. Pith, M. Lambla, Y. Holl (1992). *Coalescence mechanisms of polymer colloids. I. Coalescence under the influence of particle-water interfacial tension*. Journal of Colloid and Interface Science, **152** (1), pp. 12 - 21.
- [F. Dobler et al. 1992b] F. Dobler, T. Pith, M. Lambla, Y. Holl (1992). *Coalescence mechanisms of polymer colloids. II. Coalescence with evaporation of water*. Journal of Colloid and Interface Science, **152** (1), pp. 1 - 11.
- [R. Dobwenko et al. 1963] R. Dobwenko, R. M. Christenson, A. N. Salem (1963). *N-(Alkoxymethyl)acrylamides*. Journal of organic chemistry, **28** (12), pp. 3458 - 3460.
- [T. D. Downing et al. 2000] T. D. Downing, R. Kumar, W. M. Cross, L. Kjerengtroen, J. J. Kellar (2000). *Determining the interphase thickness and properties in polymer matrix composites using phase imaging atomic force microscopy and nanoindentation*. Journal of adhesion science and technology, **14** (14), pp. 1801 - 1812.
- [W. R. Dreher et al. 2003] W. R. Dreher, P. Zhang, M. W. Urban, R. S. Porzio, C.-L. Zhao (2003). *Styrene/2-ethylhexyl acrylate/methacrylic acid (Sty/EHA/MAA) coalescence and response-driven mobility of sodium dodecyl sulfate (SDS) in colloidal films. A spectroscopy study*. Macromolecules, **36** (4), pp. 1228 - 1234.
- [L. T. Drzal 1983] L. T. Drzal (1983). *Composite Interphase Characterization*. SAMPE Journal, **19**, pp. 7-13.
- [A. Dupré 1869] A. Dupré (1869). *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars, Paris, 368
- [K. Dusek et al. 2000] K. Dusek, M. Duskova-Smrckova (2000). *Network structure formation during crosslinking of organic coating systems*. Progress in polymer science, **25** (9), pp. 1215 - 1260.

- [S. T. Eckersley et al. 1994a] S. T. Eckersley, A. Rudin (1994). *The film formation of acrylic latexes: a comprehensive model of film coalescence*. Journal of Applied Polymer Science, **53** (9), pp. 1139 - 1147.
- [S. T. Eckersley et al. 1994b] S. T. Eckersley, A. Rudin (1994). *Drying behaviour of acrylic latexes*. Progress in organic coatings, **23** (4), pp. 387 - 402.
- [M. S. El-Aasser et al. 1983] M. S. El-Aasser, T. Makgawinita, J. W. Vanderhoff, C. Pichot (1983). *Batch and Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate Butyl Acrylate. I. Bulk, Surface and Colloidal Properties of Copolymer Latexes*. Journal of polymer Science: Polymer chemistry, **21**, pp. 2363 - 2382.
- [B. Emelie 1984] B. Emelie (1984). *Fonctionnalisation de copolymères methacrylate de méthyle/acrylate de n-butyle en émulsion*. Thèse de doctorat de science appliquée, Université Claude Bernard (Lyon I).
- [J. R. Evans et al. 1979] J. R. Evans, D. E. Packham (1979). *Adhesion of polyethylene to metals: the role of surface topography*. Journal of adhesion, **10**, pp. 177 - 191.
- [K. W. Evanson et al. 1991a] K. W. Evanson, M. W. Urban (1991). *Surface and interfacial FTIR spectroscopic studies of latexes. III, the effects of substrate surface tension and elongation on exudation of surfactants*. Journal of Applied Polymer Science, **42** (8), pp. 2309 - 2320.
- [K. W. Evanson et al. 1991b] K. W. Evanson, T. A. Thorstenson, M. W. Urban (1991). *Surface and interfacial FTIR spectroscopic studies of latexes. II, surfactant-copolymer compatibility and mobility of surfactants*. Journal of Applied Polymer Science, **42** (8), pp. 2297 - 2307.
- [K. W. Evanson et al. 1991c] K. W. Evanson, M. W. Urban (1991). *Surface and interfacial FTIR spectroscopic studies of latexes. I, surfactant-copolymer interactions*. Journal of Applied Polymer Science, **42** (8), pp. 2287 - 2296.
- [P. J. Feeney et al. 1984] P. J. Feeney, D. H. Napper, R. G. Gilbert (1984). *Coagulative nucleation and particle size distributions in emulsion polymerization*. Macromolecules, **17** (12), pp. 2520 - 2529.
- [P. Feillard et al. 1994] P. Feillard, G. Désarmot, J. P. Favre (1994). *Theoretical aspects of the fragmentation test*. Composites Science and Technology, **50** (2), pp. 265 - 279.

- [P. Feillard et al. 1993] P. Feillard, G. Désarmot, J. P. Favre (1993). *A critical assessment of the fragmentation test for glass/epoxy systems*. Composites Science and Technology, **49** (2), pp. 109 - 119.
- [D. Ferrante et al. 1999] D. Ferrante, S. Iannace, T. Monetta (1999). *Mechanical strength of cold plasma treated PET fibers*. Journal of materials science, **34** (1), pp. 175 - 179.
- [R. M. Fitch et al. 1978] R. M. Fitch, W. T. Mac Carvill W.T (1978). *Surface chemistry of polystyrene colloids prepared by mixed initiator / surfactant systems*. Journal of Colloid and Interface Science, **66** (1), pp. 20 - 25.
- [R. M. Fitch 1973] R. M. Fitch (1973). *Homogeneous nucleation of polymer colloids*. British polymer journal, **5**, pp. 467 - 483.
- [R. Færch et al. 1990] R. Færch, N. S. McIntyre, R. N. S. Sodhi, D. H. Hunter (1990). *Nitrogen plasma treatment of polyethylene and polystyrene in a remote plasma reactor*. Journal of applied polymer science, **40** (11-12), pp. 1903 - 1915.
- [F. Folio et al. 2000] F. Folio, J; Michler, G. Barbezat, E. Blank (2000). *Measurement of the adhesion of ceramic coatings on TiAl6V4 substrates by rockwell indetation*. Le vide: (1995), **54** (296), pp. 534 - 539.
- [F. M. Fowkes 1964] F. M. Fowkes (1964). *Attractive forces at interfaces*. Industrial and Engineering Chemistry, **56** (12), pp. 40 - 52.
- [T. G. Fox 1956] T. G. Fox (1956). *Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system*. Bulletin of the American Physical society, **2**, pp. 1 - 123.
- [A. A. Fraser et al. 1975] A. A. Fraser, F. H. Ancker, A. T. DiBenedetto (1975). *A computer modeled single filament technique for measuring coupling and sizing agent effects in fiber reinforced composites*. Proceedings 30th Annual Technical Conference On Reinforced Plastics Division, **Section 22-A**. The Society of plastics Industry.
- [J. Friedrich et al. 1991] J. Friedrich, I. Loeschcke, H. Frommelt, H.-D. Reiner, H. Zimmermann, P. Lutgen (1991). *Ageing and degradation of poly (ethylene terephthalate) in an oxygen plasma*. Polymer degradation and stability, **31** (1), pp. 97 - 114.
- [C. Gay et al. 1999] C. Gay, L Leibler (1999). *Theory of tackiness*. Physical Review Letters, **82** (5), pp. 936 - 939.

- [A.N. Gent et al. 1991 b] A. N. Gent, G. L. Liu (1991). *Pull-out and fragmentation in model fibre composite*. Journal of Materials Science, **26**, pp. 2467 - 2476.
- [A.N. Gent et al. 1972] A.N. Gent, J. Schultz (1972). *Effect of wetting liquids on the strength of adhesion of viscoelastic materials*. Journal of adhesion, **3** (4), pp. 281 - 294.
- [L. J. Gerenser 1993] L. J. Gerenser (1993). *XPS studies of in situ plasma-modified polymer surfaces*. Journal of adhesion science and technology, **7** (10), pp. 1019 - 1040.
- [L. A. Girifalco et al. 1957] L. A. Girifalco, R. J. Good (1957). *A theory for the estimation of surface and interfacial energies: I. Derivation and application to interfacial tension*. Journal of physical chemistry, **61**, pp. 904 - 909.
- [U. Göschel 1996] U. Göschel (1996). *Thermally simulated structural changes in highly oriented glassy PET*. Polymer: (Guildford), **37** (18), pp. 4049 - 4059.
- [R. J. Gray 1984] R. J. Gray (1984). *Analysis of the effect of embedded fire length on fibre debonding and pull-out from an elastic matrix*. Journal of Materials Science, **19**, pp. 861 - 870.
- [L. B. Greszczuk 1969] L. B. Greszczuk (1969). *Theoretical studies of the mechanics of the fiber-matrix interface in composites*. Interfaces of Composites, ASTM STP 452, American Society for Testing and Materials, pp. 42 - 58.
- [J. Grimblot 1995] J. Grimblot (1995). *L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques*. Collection mesures physiques, édition Masson, Paris.
- [B. Gupta et al. 2000] B. Gupta, J. Hilborn, CH. Hollenstein, C. J. G. Plummer, R. Houriet, N. Xanthopoulos (2000). *Surface modification of polyester films by RF plasma*. Journal of applied polymer science, **78** (5), pp. 1083 - 1091.
- [A. Guyot et al. 1992] A. Guyot, F. Cansell, J. Y. Cavaille, Y. Chevalier, F. Dobler, C. Graillat, J. Guillot, F. Henry, M. Hidalgo, Y. Holl, M. Lambla, J. L. Mura, J. Perez, C. Pichot, T. Pith, G. Riess, L. Rios (1992). *Dispersions filmogènes de latex copolymères modèles. Relations synthèse-structure-propriétés*. Journal de Chimie Physique, **89** (4), pp.745 - 797.
- [R. H. Hansen et al. 1966] R. H. Hansen, H. Schonhorn. *A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding*. Polymer Letters, **4**, pp. 203 - 209.

- [W. D. Harkins 1947] W. D. Harkins (1947). *A general theory for the mechanism of emulsion polymerisation*. Journal of American chemical society, **69**, pp. 428 - 444.
- [W. D. Harkins 1945] W. D. Harkins (1945). *A general theory of the reaction loci in emulsion polymerisation*. Journal of chemical physics, **13** (9), pp. 381 - 382.
- [M. Hidalgo et al. 1995] M. Hidalgo, J. Y. Cavaille, J. Guillot, A. Guyot, J. Perez, R. Vassoille (1995). *Polystyrene (1)/poly (butyl acrylate/amide type functional monomere) (2) two - stage emulsion polymers. Synthesis and thermomechanical properties of latex films*. Journal of polymer science. Part B. Polymer physics, **33** (11), pp. 1559 - 1572.
- [L. W. Hill et al. 1999] L. W. Hill, S.-B. Lee (1999). *Effect of melamine-formaldehyde structure on cure response of thermoset coatings*. JCT, Journal of coatings technology, **71** (897), pp. 127 - 133.
- [Y.-L. Hsieh et al. 1991] Y.-L. Hsieh, M. Wu (1991). *Residual reactivity for surface grafting of acrylic acid on argon glow-discharged poly (ethylene terephthalate) (PET) films*. Journal of applied polymer science, **43** (11), pp. 2067 - 2082.
- [Y.-L. Hsieh et al. 1989] Y.-L. Hsieh, D. A. Timm, M. Wu (1989). *Solvent- and glow discharge-induced surface wetting and morphological changes of Poly (ethylene Terephthalate) (PET)*. Journal of applied polymer science, **38** (11), pp. 1719 - 1737.
- [C.-H. Hsueh 1995] C.-H. Hsueh (1995). *Analyses of slice compression tests for aligned ceramic matrix composites. II: Type II boundary condition*. Acta metallurgica et materialia, **43** (4), pp. 1407 - 1413.
- [C.-H. Hsueh 1993] C.-H. Hsueh (1995). *Analyses of slice compression tests for aligned ceramic matrix composites*. Acta metallurgica et materialia, **41** (12), pp. 3585 - 3593.
- [C.-H. Hsueh 1990] C.-H. Hsueh (1990). *Interfacial debonding and fiber pull-out stresses of fiber-reinforced composites*. Materials science and Engineering. A, Structural materials : properties, microstructure and processing, **123**, pp. 1 - 11.
- [Y. Huang et al. 1994] Y. Huang, R. J. Young (1994). *Analysis of the fragmentation test for carbon fibre / epoxy model composites by means Raman spectroscopy*. Composites science and technology, **52** (4), pp. 505 - 517.

- [K. Hubner et al. 1970] K. Hubner, F. Kollinsky (1970). *Condensation mechanism of copolymers with free and masked methylolamide groups*. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **11**, pp. 125 -134.
- [J. Hyun et al. 2000] J. Hyun, P. Barletta, K. Koh, S. Yoo, J. Oh, D. E. Aspnes, J. J. Cuomo (2000). *Effect of Ar⁺ ion beam in the process of plasma surface modification of PET films*. *Journal of applied polymer science*, **77** (8), pp. 1679 - 1683.
- [C. Jama et al. 1996] C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, B. Mutel, L. Gengembre, B. Drevillon, S. Vallon, J. Grimblot (1996). *Surface modifications of polycarbonate (PC) and polyethylene terephthalate (PET) by cold remote nitrogen plasma (CRNP)*. *Surface science*, **352 - 354**, pp. 490 - 494.
- [C. Jama et al. 1992] C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre, J. Grimblot (1992). *Treatment of poly (ether ether ketone) (PEEK) surface by remote plasma discharge - XPS Investigation of the ageing of plasma-treated PEEK*. *Surface and interface analysis*, **18** (11), pp. 751 - 756.
- [C. W. Jennings 1972] C. W. Jennings (1972). *Surface roughness and bond strength of adhesives*. *Journal of adhesion*, **4**, pp. 25 - 38.
- [M. Joanicot et al. 1993] M. Joanicot, K. Wong, B. Cabane (1993). *Structure des films de latex*. *Double liaison, physique et chimie des peinture et adhésifs*, **40** (452-453), pp. 17 - 26.
- [D. Juhué et al. 1995] D. Juhué, J. Yongcai wang, J. Lang, M. C. On-Man Leung, M. C. Goh, M. A. Winnik (1995). *Surfactant exudation in the presence of a coalescing aid in latex films studied by atomic force microscopy*. *Journal of polymer science, Part B, Polymer physics*, **33** (7), pp. 1123 - 1133.
- [D. Juhué et al. 1994] D. Juhué, J. Lang (1994). *Latex film surface morphology studied by atomic force microscopy : effect of a non-ionic surfactant postadded to latex dispersion*. *Colloids and surfaces, A : Physicochemical and engineering aspects*, **87** (3), pp. 177 - 185.
- [D. Juhué et al. 1993] D. Juhué, J. Lang (1993). *Effect of surfactant postadded to latex dispersion on film formation : a study by atomic force microscopy*. *Langmuir*, **9** (3), pp. 792 - 796.
- [D. H. Kaelble 1970] D. H. Kaelble (1970). *Dispersion-polar surface tension properties of organic solids*. *Journal of adhesion*, **2**, pp. 66 - 81.

- [Y. Kagawa et al. 1991] Y. Kagawa, K. Honda (1991). *A protrusion method for measuring fiber / matrix sliding frictional stresses in ceramic matrix composites*. Ceramic engineering and science proceedings, **12** (7-8), pp. 1127 - 1138.
- [A. Kelly et al. 1965] A. Kelly, W. R. Tyson (1965). *Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum*. Journal of the Mechanics and Physics of solids, **13**, pp. 329 - 350.
- [R. J. Kerans et al. 1997] R. J. Kerans, F. Rebillat, J. Lamon (1997). *Fiber-matrix interface properties of single-fiber microcomposites as measured by fiber pushin tests*. Journal of American Ceramic Society, **80** (2), pp. 506 - 508.
- [E. Kientz et al. 1994] E. Kientz, F. Dobler, Y. Holl (1994). *Desorption of the surfactant from the particle surface during latex film formation*. Polymer International, **34** (2), pp. 125 - 134.
- [E. Kientz et al. 1993a] E. Kientz, Y. Holl (1993). *Distribution of surfactants in latex films*. Colloids and surfaces, A : Physicochemical and engineering aspects, **78**, pp. 255 - 270.
- [E. Kientz et al. 1993b] E. Kientz, L. Danicher, M. Lambla, Y. Holl (1993). *Distribution of surfactants in poly (2-ethyl hexyl methacrylate) latexes*. Polymer International, **31** (3), pp. 297 - 304.
- [E. Kientz 1992] E. Kientz (1992). *Distribution des surfactants dans les films de latex acryliques. Corrélations avec l'adhésion*. Thèse de doctorat option physico-chimie macromoléculaire, Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- [J.-K. Kim et al. 2003] J.-K. Kim, A. Hodzic (2003). *Nanoscale characterisation of thickness and properties of interphase in polymer matrix composites*. The journal of adhesion: (Print), **79** (4), pp. 383 - 414.
- [Ben W. Kim et al. 2002] Ben W. Kim, J. A. Nairn (2002). *Experimental verification of the effects of friction and residual stress on the analysis of interfacial debonding and toughness in single fiber composites*. Journal of materials Science, **37** (18), pp. 3965 - 3972.
- [E.-Y. Kim et al. 2000] E.-Y. Kim, J.-S. Kong, S.-K. An, H.-D. Kim (2000). *Surface modification of polymers and improvement of the adhesion between evaporated copper metal film and a polymer. I. Chemical modification of PET*. Journal of adhesion science and technology, **14** (9), pp. 1119 - 1130.

- [J. I. Kroschwitz 1990] J. I. Kroschwitz (1990). *Polymers : Fibers and Textiles, a Compendium*. A Wiley Interscience Publication, Wiley, John & Sons.
- [J. I. Kroschwitz 1987] J. I. Kroschwitz (1987). *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Ed. Wiley, New York.
- [M. Krumova et al. 2000] M. Krumova, D. Lopez, R. Benavente, C. Mijangos, J. M. Perena (2000). *Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol)*. *Polymer : (Guildford)*, **41** (26), pp. 9265 - 9272.
- [I. Langmuir et al. 1929] I. Langmuir, L. Tonks (1929). *Oscillations in ionized gases*. *Physical Review*, **33**, pp. 195 - 210.
- [P. Lawrence 1972] P. Lawrence (1972). *Some theoretical considerations of fiber pull-out from elastic matrix*. *Journal of Material Science*, **7**, pp. 1 - 6.
- [H.-Y. Lee et al. 2002] H.-Y. Lee, S.-R. Kim (2002). Pull-out behaviour of oxidized copper leadframes from epoxy molding compounds. *Journal of adhesion science and technology*, **16** (6), pp. 621 - 651.
- [D. R. Lefebvre et al. 2000] D. R. Lefebvre, P. R. Elliker, K. M. Takahashi, V. R. Raju, M. L. Kaplan (2000). *The critical humidity effect in the adhesion of epoxy to glass: role of hydrogen bonding*. *Journal of adhesion science and technology*, **14** (7), pp. 925 - 937.
- [M. Lewandowski et al. 2002] M. Lewandowski, M. Rochery, S. Bellayer, S. Fourdrin (2002). Rheology of the curing process of acrylic latexes used as chemical binders. *Applied Rheology*, **12** (4), pp 174 - 181.
- [E. M. Liston et al. 1993] E. M. Liston, L. Martinu, M. R. Wertheimer (1993). *Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: A critical review*. *Journal of adhesion science and technology*, **7** (10), pp. 1091 - 1127.
- [M. A. Lopez-Manchado et al. 2001] M. A. Lopez-Manchado, M. Arroyo (2001). *Optimization of composites based on PP/elastomer blends and short PET fibers*. *Rubber chemistry and technology*, **74** (2), pp. 189 - 197.
- [M. A. Lopez-Manchado et al. 2001] M. A. Lopez-Manchado, M. Arroyo (2001). *Effect of the incorporation of pet fibers on the properties of thermoplastic elastomer based on PP/elastomer blends*. *Polymer: (Guildford)*, **42** (15), pp. 6557 - 6563.

- [G. P. Lopez et al. 1991] G. P. Lopez, D. G. Castner, B. D. Ratner (1991). *XPS O 1s binding energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups*. Surface and interface analysis, **17** (5), pp. 267 - 272.
- [F. Manenq et al. 1999] F. Manenq, S. Carlotti, A. Mas (1999). *Some plasma treatment of PET fibres and adhesion testing to rubber*. Die Angewandte makromolekulare Chemie, **271**, pp. 11 - 17.
- [D. B. Marshall et al 1985] D. B. Marshall, A. G. Evans (1985). *Failure mechanisms in ceramic-fiber / ceramic-matrix composites*. Journal of American ceramic society, **68** (5), pp. 225 - 231.
- [D. B. Marshall 1984] D. B. Marshall (1984). *An indentation method for measuring matrix-fiber frictional stresses in ceramic composites*. American Ceramic Society, **67** (12), pp. C259 - C260.
- [D. Maugis et al. 1978] D. Maugis, M. Barquins (1978). *Fracture mechanics and the adherence of viscoelastic bodies*. Journal of Physics D: Applied Physics, **11**, pp. 1989 - 2023.
- [L. A. Maxwell et al. 1991] L. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper, R. G. Gilbert (1991). *Entry of free radicals into latex particles in emulsion polymerization*. Macromolecules, **24** (7), pp. 1629 - 1640.
- [T. F. McKenna et al. 1995] T. F. McKenna, J. Guillot (1995). *Contributions to defining the rate constants for the homo- and copolymerisation of butyl acrylate and vinyl acetate*. Polymer bulletin : (Berlin), **34** (3), pp. 361 - 368.
- [D. Meidani 1984] D. Meidani (1984). *Adhésion de films de latex acrylique en milieux air et eau*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- [B. Miller et al. 1991] B. Miller, U. Gaur, D. E. Hirt (1991). *Measurement and mechanical aspect of the microbond pull-out technique for obtaining fiber / resin interfacial shear strength*. Composites science and technology, **42**, pp. 207 - 219.
- [I. K. Mosevich et al. 1968] I. K. Mosevich, I. A. Arbuzova (1968). Journal gen. Chem., **38** (6), pp. 1180
- [B. Muttel et al. 1993] B. Muttel, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre, J. Grimblot (1993). *Energy consumption and kinetic evolution of nitrogen fixation on polyethylene terephthalate by remote nitrogen plasma : XPS Study*. Surface and interface analysis, **20**, pp. 283 - 289.

- [J. A. Nairn et al. 1996] J. A. Nairn, Y. C. Liu, C. Galiotis (1996). *Analysis of stress transfer from matrix to the fiber through an imperfect interface: application to Raman data and the single-fiber fragmentation test*. Fiber, Matrix, and Interface. Christopher J. Spragg and Lawrence T. Drzal, Eds., American Society for Testing and Materials, pp. 47 - 65.
- [P. Nygard et al. 2002] P. Nygard, K. Grundke, E. Mäder, C. Bellmann (2002). *Wettings kinetics and adhesion strength between polypropylene melt and glass fibre: influence of chemical reactivity and fibre roughness*. Journal of adhesion science and technology, **16** (13), pp. 1781 - 1808.
- [D. K. Owens et al. 1969] D. K. Owens, R. C. Wendt (1969). *Estimation of the surface free energy of polymers*. Journal of applied polymer science, **13** (8), pp. 1741 - 1747.
- [A. Paipetis et al. 1999] A. Paipetis, C. Galiotis Y. C. Liu, J. A. Nairn (1999). *Stress transfer from the matrix to the fiber in a fragmentation test: Raman experiments and analytical modeling*. Journal of composite materials, **33** (4), pp. 377 - 399.
- [J. Palmers 1999] J. Palmers (1999). *A new alternative for better modification of medical surfaces and textiles*. Europlasma technical paper, Medtec 99, Amsterdam.
- [J.-M. Park et al. 2003] J.-M. Park, S.-I Lee, O.-Y. Know, H.-S. Choi, J.-H. Lee (2003). *Comparison of non destructive microfailure evaluation of fiber-optic Bragg grating and acoustic emission piezoelectric sensors using fragmentation test*. Composites, Part A: Applied science and manufacturing, **34** (3), pp. 203 - 216.
- [J.-M. Park et al. 1998] J.-M. Park, E.-M. Chong, D.-J. Yoon, J.-H. Lee (1998). *Interfacial properties of two SiC fiber-reinforced polycarbonate composites using fragmentation test and acoustic emission*. Polymer composites, **19** (6), pp. 747 - 758.
- [M. M. Pastor-Blas et al. 1995] M. M. Pastor-Blas, M. S. Sanchez-Adsuar, J. M. Martin-Martinez (1995). *Weak boundary layers in styrene-butadiene rubber*. The journal of adhesion, **50** (2-3), pp. 191 - 210.
- [D. J. Pawson et al. 1992] D. J. Pawson, A. P. Ameen, R. D. Short, P. Denison, F. R. Jones (1992). *An investigation of the surface chemistry of poly (ether etherketone). 1. The effect of oxygen plasma treatment on surface structure*. Surface and interface analysis, **18** (1), pp. 13 - 22.
- [Ö. Pekcan et al. 2002] Ö. Pekcan, N. Adiyaman, S. Ugur (2002). *Energy-transfer method to study vapour-induced latex film formation*. Journal of applied polymer science, **84** (3), pp. 632 - 645.

- [Ö. Pekcan et al. 2001] Ö. Pekcan, E. Arda, K. Kesenci, E. Piskin (2001). *Effects of aging on latex film formation from polystyrene particles : a photon transmission study*. Journal of applied polymer science, **79** (11), pp. 2014 - 2021.
- [Ö. Pekcan et al. 1999] Ö. Pekcan, F. Kemeroglu (1999). *Photon transmission method for studying void-closure kinetics during coalescence of hard latex particles*. Journal of applied polymer science, **72** (8), pp. 981 - 988.
- [Ö. Pekcan et al. 1998] Ö. Pekcan, E. Arda (1998). *Effect of molecular weight on latex film formation: photon transmission study*. Journal of applied polymer science, **70** (2), pp. 339 - 351.
- [Ö. Pekcan et al. 1997] Ö. Pekcan, M. Canpolat (1997). *Void closure by viscous flow during coalescence of hard latex particles*. Journal of applied polymer science, **63** (5), pp. 651 - 659.
- [L. S. Penn et al. 1989] L. S. Penn, S. M. Lee (1989). *Interpretation of experimental results in the single pull-out filament test*. Journal of composites Technology and Research, **11** (1), pp. 23 - 30.
- [M. R. Piggott 1993] M. R. Piggott (1993). *The single-fibre pull-out method: its advantages, interpretation and experimental realization*. Composite Interfaces, **1** (3), pp. 211 - 223.
- [M. Pillet 1992] M. Pillet (1992). *Introduction aux plans d'expériences par la méthode de Taguchi*. Collection E.O. Sup, Les éditions d'organisation.
- [G. Placinta et al. 1997] G. Placinta, F. Arefi-Khonsari, M. Gheorghiu, J. Amouroux, G. Popa (1997). *Surface properties and stability of poly (ethylene terephthalate) (PET) films treated in plasmas of He-O mixtures*. Le vide: (1995), **53** (284), pp. 105 - 108.
- [E. Pisanova et al. 2000] E. Pisanova, E. Mäder (2000). *Acid-base interactions and covalent bonding at a fiber-matrix interface : contribution to the work of adhesion and measured adhesion strength*. Journal of adhesion science and technology, **14** (3), pp. 415 - 436.
- [G. Poletti et al. 2003] G. Poletti, F. Orsini, A. Raffaele-Addamo, C. Riccardi, E. Selli (2003). *Cold plasma treatment of PET fabrics : AFM surface morphology characterisation*. Applied surface science, **219**, pp. 311 - 316.
- [Polymer Handbook] *Polymer Handbook*. Third Edition J. Brandrup et E. H. Immergut, a Wiley-Interscience Publication.

- [J. Poré 1992] J. Poré (1992). *Emulsions, Micro-émulsions, Emulsions multiples*. Les éditions Techniques des Industries des Corps Gras, Neuilly.
- [B. Ramaraj et al. 1991] B. Ramaraj, P. Rajalingam, G. Radhakrishnan (1991). *Crosslinked latex blends based on gelatine: synthesis, morphology, thermal and mechanical properties*. Journal of applied polymer science, **43** (1), pp. 23 - 28.
- [G. Raush et al. 1992] G. Raush, B. Meier, G. Grathwohl (1992). *A push-out technique for evaluation of interfacial properties of fiber-reinforced materials*. Journal of European Ceramic Society, **10**, pp. 229 - 235.
- [M. A. F. Robertson et al. 1999] M. A. F. Robertson, M. B. Bunt, K. E. Verghese, S. R. Mc Cartney, J. J. Lesko, J. S. Riffle, I.-C. Kim, T.-H. Yoon (1999). *Designed interphase regions in carbon fiber reinforced vinyl ester matrix composites*. The journal of adhesion, **71** (4), pp. 395 - 416.
- [M. Rochery et al. 2002] M. Rochery, S. Fourdrin, M. Lewandowski, M. Ferreira, S. Bourbigot, T. Le Blan (2002). *Study of fiber / binder adhesion in chemically bonded non-wovens*. International Sampe and exhibition, **47**, pp. 1755 - 1766.
- [C. P. Roe 1968] C. P. Roe (1968). *Surface chemistry aspects of emulsion polymerisation*. Industrial and Engineering Chemistry, **60** (9), pp. 20 - 33.
- [P. W. Rose et al. 1985] P. W. Rose, E. M. Liston (1985). *Treating plastic surfaces with cold gas plasmas*. Plastics engineering, October 1985, pp. 41 - 45.
- [E. N. Rostovskii et al. 1968] E. N. Rostovskii, L. M. Novichkova (1968). Journal of applied chemical USSR, **41** (2), pp. 327
- [P. Rumeau 1995] P. Rumeau (1995). *Traitement de surface du Peek par plasma micro-ondes : optimisation des propriétés adhésives d'un composite PEEK / Carbone*. Thèse de doctorat : Matériaux macromoléculaires et Composites, Université Claude Bernard (Lyon I)
- [K. Sakota et al. 1977] K. Sakota, T. Okaya (1977). Journal of applied polymer science, **20**, pp. 1745 - 1752.
- [K. Sakota et al. 1976] K. Sakota, T. Okaya (1976). Journal of applied polymer science, **21**, pp. 1035 - 1043.

- [S. Sapieha et al. 1993] S. Sapieha, J. Cerny, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu (1993). *Corona versus low pressure plasma treatment : effect on surface properties and adhesion of polymers*. The journal of adhesion, **42** (1-2), pp. 91 - 102.
- [C. Saugrain - Frambourg 1995] C. Saugrain, née Frambourg (1995). *Etude de la coalescence des latex par les techniques fluorimétriques*. Thèse de doctorat de Chimie et Physico-Chimie des Polymères, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).
- [H. Schonhorn et al. 1967] H. Schonhorn, R. H. Hansen (1967). *Surface treatment of polymers for adhesive bonding*. Journal of applied polymer science, **11**, pp. 1461 - 1474.
- [J. Schultz et al. 1984] J. Schultz, A. Carre (1984). *Adhesion and cohesion of elastomers*. Journal of Applied Polymer Science : Applied Polymer Symposium, **39** (Chem. Technol. Rubber), pp. 103 - 111
- [B. Sjogren 1992] B. Sjogren (1992). *A theoretical study of the shake-up intensity of benzene*. The journal of chemical physics, **96** (11), pp. 8338 - 8344.
- [W.V. Smith et al. 1948] W.V. Smith, R. H. Ewart (1948). *Kinetics of emulsion polymerization*. Journal Chem. Phys., **16** (6), pp. 592 - 599.
- [M. Smoluchowski 1903] M. Smoluchowski (1903). *Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs*. Bulletin international de l'académie des sciences de Cracovie, **8**, 182.
- [O. Stern 1924] O. Stern (1924). *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht*. Zeitschrift für Elektrochemie, **30**, pp. 508 - 516.
- [P. A. Steward et al. 2000] P. A. Steward, J. Hearn, M. C. Wilkinson (2000). *An overview of polymer latex film formation and properties*. Advances in colloid and interface science, **86** (3), pp 195 - 267.
- [J. K. Stille et al. 1965] J. K. Stille, R. L. Sung, J. van der Kooi (1965). *Reaction of benzene in a radiofrequency glow discharge*. Journal of organic chemistry, **30** (9), pp 3116 - 3119.
- [N. Sutterlin 1985] N. Sutterlin (1985). *Structure/properties of emulsion copolymers*. Makromolekulare Chemie, Supplement, 10/11, pp. 403 - 418.
- [G. Taguchi et al. 1987] G. Taguchi, S. Konishi (1987). *Taguchi methods. Orthogonal arrays and linear graphs. Tools for quality engineering*. American Supplier Institute.

- [G. Taguchi 1986] G. Taguchi (1986). *Introduction to quality engineering. Designing quality into products and processes*. Asian Productivity Organization.
- [D. Tripathi et al. 1998] D. Tripathi, N. Lopattananon, F. R. Jones (1998). *A technological solution to the testing and data reduction of single fibre fragmentation tests*. *Composites, Part A: Applied science and manufacturing*, **29**, pp. 1099 - 1109.
- [B. R. Vijayendran 1979] B. R. Vijayendran (1979). *Effect of carboxylic monomers on acid distribution in carboxylated polystyrene latexes*. *Journal of Applied polymer Science*, **23** (3), pp. 893 - 901.
- [S. S. Voyutskii et al. 1964] S. S. Voyutskii, V. L. Vakula (1964). *Effects of self-diffusion and inter-diffusion in polymer systems*. *Rubber Chemical and Technology*, **37**, pp. 1153 - 1177.
- [S. S. Voyutskii et al. 1963] S. S. Voyutskii, V. L. Vakula (1963). *The role of diffusion phenomena in Polymer-to-Polymer adhesion*. *Journal of Applied polymer Science*, **7**, pp. 475 - 491.
- [S. S. Voyutskii 1963] S. S. Voyutskii (1963). *Autohesion and adhesion of high polymers*. *Polymer Reviews*, **4**, Pub. Wiley Interscience, New York.
- [S. S. Voyutskii 1958] S. S. Voyutskii (1958). *Concerning mechanism of film formation from high polymer dispersions*. *Journal of Polymer Science*, **32** (125), pp. 528 - 530.
- [H. D. Wagner et al. 1999] H. D. Wagner, O. Lourie, X.-F. Zhou (1999). *Macrofragmentation and microfragmentation phenomena in composite materials*. *Composites, Part A: Applied science and manufacturing*, **30**, pp. 59 - 66.
- [L. Wilhelmy 1863] L. Wilhelmy (1863). *Ann. Phys.*, **119**, 177.
- [V. Wolff et al. 1999] V. Wolff, A. Perwuelz, A. El Achari, C. Caze, E. Carlier (1999). *Determination of surface heterogeneity by contact angle measurements on glass fibres coated with different sizings*. *Journal of Materials Science*, **34**, pp. 3821 - 3829.
- [V. Wolff 1996] V. Wolff (1996). *Influence de l'ensimage sur les propriétés mécaniques de tissus de verre enduits de résine phénolique ou de latex*. Thèse de doctorat de chimie organique et macromoléculaire, Université des Sciences et Technologies de Lille (Lille I).
- [S. Wu et al. 2000] S. Wu, J. D. Jorgensen, M. D. Soucek (2000). *Synthesis of model acrylic latexes for crosslinking with cycloaliphatic diepoxides*. *Polymer : (Guildford)*, **41** (1), pp. 81 - 92.

- [S. Wu 1982] S. Wu (1982). *Polymer Interface and Adhesion*. Marcel Decker, Inc. New York and Basel.
- F. B. Vurzel 1990] F. B. Vurzel (1990). *Some special applications of low-temperature plasma*. Proceedings of the first annual international conference of plasma chemistry and technology, pp. 175 - 188.
- [H. Yasuda 1976] H. Yasuda (1976). *Plasma for modification of polymers*. Journal of macromolecular science chemistry, **A10** (3), pp. 383 - 420.
- [V. I. Yeliseyeva et al. 1973] V. I. Yeliseyeva, S. A. Petrova, A. V. Zuikov (1973). Journal of polymer science, Symposium, **42**, pp. 63 - 72.
- [T. Young 1805] T. Young (1805). *Titre?*. Transactions of the Royal Society of London, **95**, pp. 65
- [C. Y. Yue et al. 1991] C. Y. Yue, W. L. Cheung (1991). *Discriminating between strength-based and fracture-based approach in débonding in glass fibre-reinforced polypropylene composite*. Journal of Materials Science Letters, **10**, pp. 1335 - 1337.
- [Y. Zhao et al. 2000 a] Y. Zhao, M. W. Urban (2000). *Novel Sty/nBA/GMA and Sty/nBA/MAA core-shell latex blends: film formation, particle morphology and cross-linking. A spectroscopic study*. Macromolecules, **33** (22), pp. 8426 - 8434.
- [Y. Zhao et al. 2000 b] Y. Zhao, M. W. Urban (2000). *Polystyrene/poly(n-butyl acrylate) latex blend coalescence, particle size effect, and surfactant stratification: a spectroscopic study*. Macromolecules, **33** (20), pp. 7573 - 7581.
- [C.L. Zhao et al. 1989] C.L. Zhao, F. Dobler, Y. Holl, T. Pith, M. Lambla (1989). *Surface Composition Of Coalesced Acrylic Latex Films Studied By Xps And Sims*. Journal of Colloid and Interface Science, **128** (2), pp. 437-449
- [C.L. Zhao et al. 1987] C.L. Zhao, Y. Holl, T.Pith, M.Lambla (1987). *Ftir-Atr Spectroscopic Determination Of The Distribution Of Surfactants In Latex*. Colloid Polymer Science, **265** (9), pp. 823 - 829.
- [C.L. Zhao 1987] C.L. Zhao (1987). *Influence des émulsifiants sur les caractéristiques interfaciales des films de latex coalescés*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- [A. Zosel et al. 1993] A. Zosel, G. Ley (1993). *Influence of cross-linking on structure, mechanical properties and strength of latex films*. Macromolecules, **26** (9), pp. 2222 - 2227.

OPTIMISATION DU PROCEDE DE FABRICATION DES NON-TISSES LIES PAR VOIE CHIMIQUE : CARACTERISATION DE LA RETICULATION DU LIANT ET ETUDE DES MECANISMES D'ADHESION FIBRE / LIANT

Le but de ce travail est de comprendre et d'améliorer l'adhésion fibre PET / liant acrylique dans les non-tissés (NT) liés chimiquement. L'aboutissement de ce travail a un double impact : économique et environnemental du fait de la limitation des quantités en liant. Lors de la consolidation d'un NT lié chimiquement, ce dernier subit un traitement thermique ayant pour but de faire réticuler le latex. Lors de la réticulation, les propriétés viscoélastiques du latex évoluent. C'est pourquoi dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier ce phénomène au travers de plusieurs méthodes de caractérisation (traction, rhéologie, thermogravimétrie). Nous avons travaillé sur des latex commerciaux, mais aussi sur nos propres formulations.

Nous nous sommes ensuite penchés sur l'étude de l'adhésion fibre / matrice en vue de définir les différents paramètres physico-chimiques qui peuvent l'améliorer. Pour ce faire, nous avons étudié l'influence de divers traitements par plasma froid sur les propriétés mécaniques de l'interface fibre / matrice. Celles-ci ont été évaluées par le test de déchaussement (pull-out). Puis, nous avons exploité nos données à l'aide de 3 modèles théoriques afin de classer les différents systèmes étudiés. Une étude topographique des fibres par microscopie à force atomique (AFM) a mis en évidence les modifications physiques des surfaces traitées tandis que des analyses XPS ont révélé l'apparition de nouvelles fonctions chimiques de surface.

MOTS CLES : PET, Latex acrylique, Rhéologie, ATG, Adhésion, Interface, XPS, Pull-out, plasma froid, Non-tissés

OPTIMIZATION OF THE MANUFACTURING PROCESS OF CHEMICALLY BONDED NON-WOVENS: CHARACTERIZATION OF CROSSLINKING OF THE BINDER AND STUDY OF THE MECHANISMS OF ADHESION FIBER / BINDER

The purpose of this study is to understand and to improve the PET fiber / acrylic binder adhesion mechanism in chemically bonded non-wovens. The ultimate aim is to reduce the amounts of chemical binders for safety and economical reasons. A first approach consisted in optimizing processing conditions and in controlling the crosslinking process of the binder. A rheological method is used to examine the crosslinking mechanism. Crosslinking is also investigated using tensile tests and thermal analyses. The comparisons between commercial latexes and our own latex formulations are presented.

The second approach concerned the evaluation of the fiber / matrix adhesion and we are considered enhancing the chemical compatibility between the fiber and the binder by modifying the surface by means of cold plasma treatment. The physical modifications on fibre surface are examined using Atomic Force Microscopy (AFM) and the chemical modifications are discussed after surface analysis of fibres by X-Photoelectron Spectrometry (XPS). The thermodynamical affinity between binder and the fibres (plasma treated or not) is evaluated by wetting behavior using a Cahn microbalance. The pull-out test was used to characterise the interfacial shear strength between fiber and matrix and the profile of rupture after pull-out was examined by scanning electron microscopy. Three distinct approaches for interpretation have been considered and will be compared to classify the different systems.

KEY WORDS: PET, Acrylic latex, Rheology, TGA, Adhesion, Interface, XPS, Pull-out, Cold plasma, Non-wovens