



HAL
open science

**Vieillissement hygrothermique des composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre –
Partie II. Rôle de la matrice et de l’interface fibre/matrice sur les mécanismes de vieillissement des composites**

Anne Bergeret, Laurent Ferry, Patrick Ienny

► **To cite this version:**

Anne Bergeret, Laurent Ferry, Patrick Ienny. Vieillissement hygrothermique des composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre – Partie II. Rôle de la matrice et de l’interface fibre/matrice sur les mécanismes de vieillissement des composites. *Revue des composites et des matériaux avancés* = *Journal of Composite and Advanced Materials*, 2008, 18 (1), pp.33-39. hal-03272177

HAL Id: hal-03272177

<https://imt-mines-ales.hal.science/hal-03272177v1>

Submitted on 25 May 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L’archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d’enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Vieillissement hygrothermique des composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre

Partie II. Rôle de la matrice et de l'interface fibre/matrice sur les mécanismes de vieillissement des composites

Anne Bergeret — Laurent Ferry — Patrick Jenny

École des Mines d'Alès
Centre des Matériaux de Grande Diffusion
6 avenue de Clavières
F-30319 Alès cedex
Anne.Bergeret@ema.fr

RÉSUMÉ. Cette étude relate des propriétés en environnement agressif de composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre courtes à base de polyéthylène téréphtalate, de polybutylène téréphtalate et de polyamide-6,6. L'accent est porté en particulier sur le rôle de l'interface fibre/matrice sur le comportement des composites en milieu hygrothermique. L'existence d'une compétition entre plusieurs phénomènes peut expliquer les différences significatives observées selon la nature du traitement de surface des fibres. Ces caractéristiques sont, entre autres, la fragilité intrinsèque de certaines liaisons chimiques interfaciales, l'hydrophilie de certains groupements chimiques, la présence de longues chaînes macromoléculaires à l'interface ou d'une zone transcristalline interfaciale.

ABSTRACT. A study in an aggressive environment of the properties of short glass fibre reinforced thermoplastic composites based on poly (ethylene terephthalate), poly (butylene terephthalate) and polyamide-6,6 is reported. The influence of the fibre/matrix interface on the composite behaviour in a moiety environment is especially studied hereby. Competitive phenomena may explain differences observed according with the nature of the fibre surface treatment. Among them these characteristics may be an intrinsic fragility of some chemical interfacial bondings, the hydrophilicity of some chemical groups, the presence of long macromolecular chains neighbouring the interface or of a transcristalline interfacial area.

MOTS-CLÉS : vieillissement, eau, composite, polyéthylène téréphtalate, polybutylène téréphtalate, polyamide-6,6, fibre de verre, décohésion interfaciale, interface fibre/matrice.

KEYWORDS: ageing, water, composite, poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate), polyamide-6,6, glass fibre, interfacial damage, fibre/matrix interface.

1. Introduction

Une étude des mécanismes de vieillissement hygrothermique des composites polyéthylène téréphtalate (PET) renforcés par des fibres de verre courtes (Foulc, 2003 ; Foulc *et al.*, 2005) a montré l'extrême complexité des phénomènes pouvant être mis en jeu :

- phénomène de vieillissement physique qui est associé à la plastification de la matrice PET et qui intervient au cours des premières heures de vieillissement,
- phénomène de vieillissement chimique auto accéléré :
 - qui correspond à l'hydrolyse de la matrice PET dès le début du vieillissement par coupure statistique des chaînes macromoléculaires au niveau des liaisons ester et de la phase amorphe,
 - qui conduit une diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines et l'extraction d'oligomères au niveau de la phase cristalline pour des durées de vieillissement plus longues,
- phénomène d'endommagement par fissuration osmotique associé à une décohésion interfaciale.

La principale difficulté – qui justifie la mise en place d'une approche multi-échelle – réside dans la prise en compte de l'interdépendance de chacun des ces processus de dégradation.

Dans un premier temps, le travail présenté vise à généraliser la démarche mise en place dans le cas de composites PET/verre à d'autres composites thermoplastiques comme les composites polybutylène téréphtalate (PBT)/verre et polyamide 6,6 (PA66)/verre afin d'identifier le rôle de la matrice sur les mécanismes de vieillissement hygrothermique. Dans un second temps, l'influence du traitement de surface appliqué sur les fibres de verre sur ces mécanismes est étudiée.

2. Matériaux et essais réalisés

2.1. Matériaux

Les polymères utilisés dans le cadre de cette étude sont les suivants :

- PET 2153 ® de la société Dolder (Bâle, Suisse),
- PBT Crastin ® de la société Dupont de Nemours (Genève, Suisse),
- PA66 Zytel E101® de la société Dupont de Nemours (Genève, Suisse).

Diverses fibres de verre ont été utilisées dans le cadre de ce travail, à savoir pour chaque matrice polymère, une fibre standard (notées FS_{PET} , FS_{PBT} , FS_{PA66}) et une fibre spécifique pour une bonne résistance au vieillissement imposé (notées FSP_{PET} , FSP_{PBT} , FSP_{PA66}). L'ensemble des fibres de verre a été fourni par la société Saint Gobain Vetrotex International (Chambéry, France).

Les composites ont été obtenus par extrusion (extrudeuse bi vis Cleextral BC21) et granulation. Les différents essais ont été réalisés sur des éprouvettes obtenues par moulage par injection (Sandretto Serie Otto AT).

2.2. Essais de vieillissement

Le vieillissement des éprouvettes a été réalisé par immersion de celles-ci dans l'eau au sein d'un autoclave Sanoclav MCS d'une capacité de 20 L équipé d'un système permettant de suspendre verticalement les éprouvettes sans contact entre elles. A différents temps de vieillissement, une série d'éprouvettes est prélevée afin de réaliser différents essais de caractérisation. Les conditions de vieillissement suivantes ont été utilisées pour les différents composites :

- pour le PET et le PBT : immersion dans l'eau à 120 °C (1,6 bars),
- pour le PA66 : immersion dans l'eau à 135 °C (2,8 bars).

Le choix des conditions de vieillissement a été effectué en lien avec les applications industrielles des différents composites, à savoir l'électroménager pour le PET et le PBT et l'automobile (boîtes à eau de radiateurs automobile) pour le PA66.

2.3. Essais réalisés

L'ensemble des protocoles des tests réalisés a été présenté dans la partie 1 de cette même étude, à savoir les tests mécaniques en traction et en choc et thermomécaniques, les analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage, les mesures de taux d'absorption d'eau et de dosages des bouts de chaînes acide, les essais photomécaniques.

En complément, des observations au microscope électronique à balayage (Jeol JSM 35CF) ont été effectuées à partir de faciès de rupture sur des éprouvettes rompues au choc, ainsi que des mesures de l'indice de viscosité par viscosimétrie capillaire Ubbelohde, qui est relié à la masse moléculaire du polymère. Le principe consiste à dissoudre le polymère (dans notre cas le PBT) dans un solvant (dans notre cas un mélange 50/50 phénol/tétrachloroéthane) et de mesurer le temps d'écoulement (t) de cette solution de concentration c à travers un capillaire calibré par rapport au temps d'écoulement (t_0) du solvant pur. Les mesures sont effectuées à partir de quatre concentrations. L'indice de viscosité IV correspond à l'équation [1] :

$$IV = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{t - t_0}{t_0 \cdot c} \quad [1]$$

3. Résultats expérimentaux et discussion

3.1. Influence de la nature de la matrice sur l'évolution des propriétés macroscopiques au cours du vieillissement

L'évolution des propriétés mécaniques des divers composites est présentée sur la figure 1. On observe une chute des propriétés en traction de 80 % pour le composite PET après 200 h de vieillissement, de 50 % pour le composite PA66 après 200 h de vieillissement et de 60 % pour le composite PBT après 50 h de vieillissement. En ce qui concerne les propriétés au choc, seul le composite PET ne présente aucun phénomène de plastification du matériau qui se manifeste par une légère augmentation de la résilience dans les premières heures de vieillissement.

3.2. Rôle de l'interface renfort/matrice sur la résistance au vieillissement de divers composites thermoplastiques renforcés de fibres de verre

En règle générale, les traitements de surface des fibres de verre, qui sont fonction de la matrice dans laquelle les fibres sont incorporées, sont extrêmement complexes. Dans le cadre de cette étude, ces traitements de surface ont été simplifiés en n'étant constitués que d'un agent de couplage de type organosilane et d'un agent collant.

3.2.1. Composites PET/verre (Foulc, 2003, Foulc et al., 2005)

Dans le cas des composites PET/verre, l'agent de couplage est un aminosilane. L'agent collant est un polyuréthane dans le cas de la fibre FS_{tPET} et un mélange de résines époxydes dans le cas de la fibre FS_{pPET}.

3.2.1.1. Évolution des propriétés macroscopiques au cours du vieillissement selon le traitement de surface des fibres de verre

La figure 2 présente l'évolution des propriétés mécaniques d'un composite PET/45 % en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents.

On observe, dans le cas des fibres ayant un traitement de surface spécifique FS_{pPET} une décroissance plus lente de la contrainte à la rupture et de la résilience, en particulier pour des durées de vieillissement inférieures à 40 h. Les faciès de rupture des éprouvettes montrent également une adhésion résiduelle après 86 h de vieillissement dans le cas du composite renforcé par les fibres FS_{pPET}.

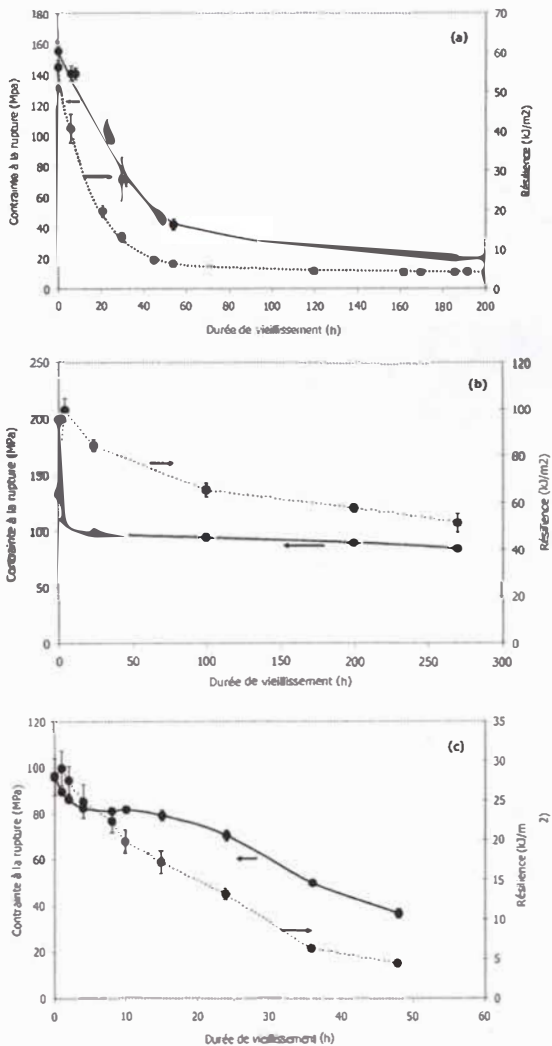


Figure 1. Évolution des propriétés mécaniques en traction (contrainte à la rupture) et en choc (résilience) des composites (a) PET/45 % en masse de fibres de verre ; (b) PA66/30 % en masse de fibres de verre ; (c) PBT/15 % en masse de fibres de verre

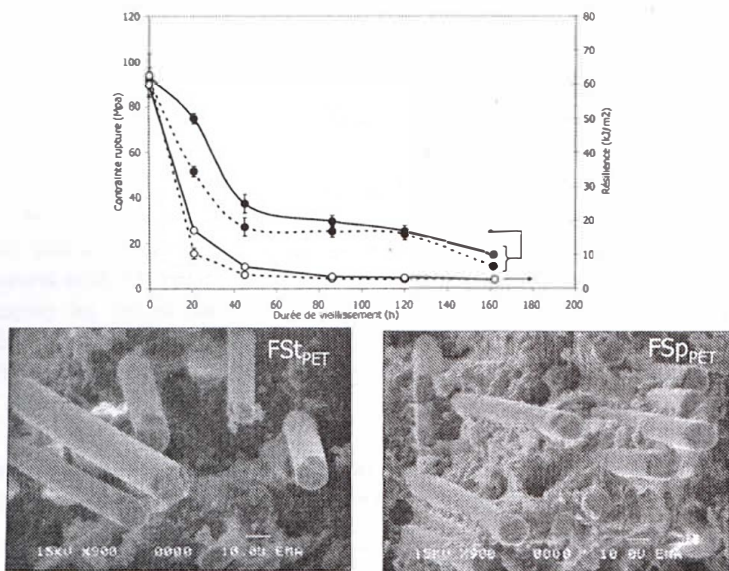


Figure 2. Évolution des propriétés mécaniques en traction (contrainte à la rupture) et en choc (résilience) d'un composite PET/45 % en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents (trait plein : FSpPET ; trait pointillé : FStPET) au cours du vieillissement ; faciès de rupture après 86 h de vieillissement

3.2.1.2. Évolution microstructurale au cours du vieillissement selon le traitement de surface des fibres de verre

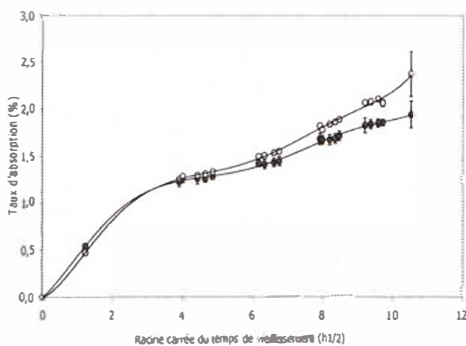


Figure 3. Évolution du taux d'absorption d'eau d'un composite PET/45 % en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents (● : FStPET ; ○ : FSpPET) au cours du vieillissement

- Taux d'absorption d'eau

La figure 3 met en évidence des cinétiques d'absorption identiques aux temps courts de vieillissement quel que soit le traitement de surface des fibres de verre. Par contre, une différence de comportement apparaît au-delà de 16 h de vieillissement où la quantité d'eau absorbée par le composite renforcé par des fibres de verre spécifiques FS_{PET} est supérieure à celle du composite renforcé par les fibres de verre standards FSt_{PET} . Ce résultat laisse à supposer une hydrophilie plus marquée de l'ensimage FS_{PET} .

Le comportement des composites pourraient être attribué au mécanisme de Langmuir sous réserve qu'un équilibre (non observé ici) existe à long terme. Dans cette hypothèse, les probabilités de piégeage β et de dépiégeage γ des molécules d'eau caractéristiques du modèle ont été estimées à partir de la technique décrite par (Carter *et al.*, 1978). Ces auteurs ont en effet établi une approximation du modèle de diffusion de Langmuir pour les temps de vieillissement longs (équation [2]) pour évaluer β (équation [3]) et γ (équation [4]). Les valeurs sont décrites dans le tableau 1 (incertitude faible relative aux mesures de taux d'absorption d'eau). Les probabilités de dépiégeage ne semblent pas influencées par la nature du traitement de surface des fibres de verre. A l'opposé, la probabilité de piégeage des molécules d'eau est plus importante dans le cas des fibres FS_{PET} , témoignant de la plus forte hydrophilie de ces fibres.

$$m_t = m_\infty \left(1 - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} e^{-\beta t} \right) \quad [2]$$

avec m_t , masse d'eau absorbée au temps t et m_∞ , masse d'eau absorbée au palier de saturation

$$-\left(\frac{dm_t}{dt} \right)^{-1} \frac{d^2 m_t}{dt^2} \approx \beta \quad [3]$$

$$e^{-\beta t} \left[\beta \left(\frac{dm_t}{dt} \right)^{-1} m_t + 1 \right] \approx 1 + \frac{\beta}{\gamma} \quad [4]$$

Nature des fibres	β (h^{-1})	γ (h^{-1})
FSt_{PET}	0,032	0,021
FS_{PET}	0,036	0,046

Tableau 1. Estimations des paramètres de diffusion du modèle de Langmuir dans le cas des composites PET/45 % en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents

– Phénomène de plastification

Le figure 4 présente les courbes d'amortissement des composites PET/45 % en masse de fibres de verre pour différents temps de vieillissement et dans le cas des deux traitements de surface. On observe les points suivants :

- un décalage significatif de 16 °C vers les basses températures du pic de la relaxation principale associée à la transition vitreuse, témoignant d'un phénomène de plastification important lié à l'absorption d'eau par le matériau ;

- une diminution de l'intensité du pic de relaxation et son élargissement signifiant une diminution de la quantité de phase amorphe en raison de l'extraction d'oligomères ;

- pour une même durée de vieillissement, une diminution légèrement plus importante de l'intensité du pic de relaxation dans le cas des fibres FSp_{PET}, mettant en évidence une plastification plus importante liée à la quantité d'eau absorbée plus grande (figure 3).

– Phénomène d'hydrolyse

Une croissance plus rapide du taux de bouts de chaîne acide est observée pour le composite renforcé par les fibres FSp_{PET} (figure 5). Ce résultat apparaît surprenant au regard de taux d'absorption inférieur observé pour ce dernier composite. Ainsi, il semblerait que l'hydrophilie plus marquée en présence des fibres FSp_{PET} (liée à l'agent collant de nature époxydée) conduise à une absorption plus importante de l'eau au niveau de l'interface fibre/matrice, ce qui a pour conséquence de « protéger » la matrice d'une dégradation chimique entraînant la ruine du composite.

– Phénomène de recristallisation

Une évolution similaire du taux de cristallinité est observée (figure 6) avec un taux très légèrement supérieur et une température de fusion plus faible dans le cas du composite renforcé par les fibres FSp_{PET}. Ce résultat est en accord avec une dégradation chimique (mesurée à travers l'évolution des bouts de chaînes acide) plus importante et donc une chimicristallisation possible dans le cas de ces fibres.

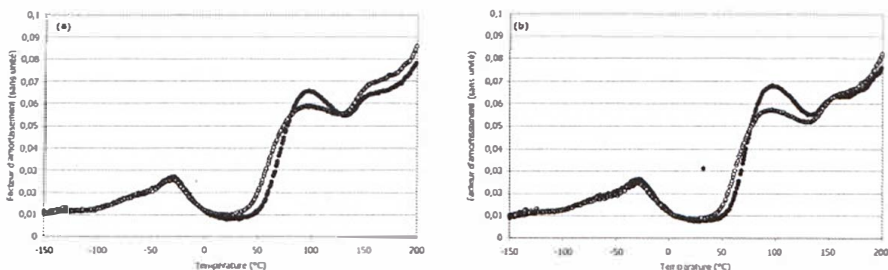


Figure 4. Courbes d'amortissement de composites PET/45 % en masse de fibres de verre à différents temps de vieillissement (● : 21h ; ○ : 45h) : (a) fibres FSp_{PET} ; (b) fibre FSt_{PET}

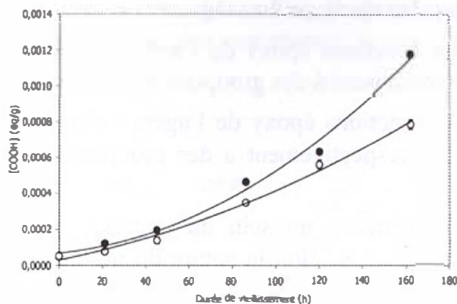


Figure 5. Évolution du nombre de bouts de chaînes acides d'un composite PET/45 % en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents (● : FSt_{PET} ; ○ : FSp_{PET}) au cours du vieillissement

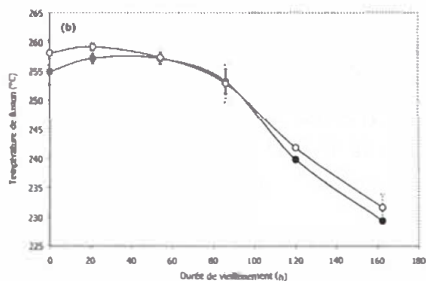
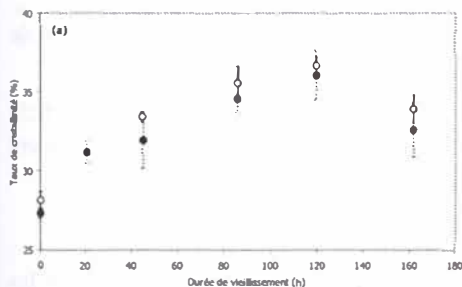


Figure 6. Évolution (a) du taux de cristallinité (b) de la température de fusion d'un composite PET/45 différents (● : FSt_{PET} ; ○ : FSp_{PET}) au cours du vieillissement % en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface

3.2.1.3. Hypothèses concernant les réactions envisageables à l'interface fibre/matrice

A l'état initial, avant vieillissement, les réactions susceptibles de se produire à l'interface fibre/matrice, sont de deux types : des réactions entre les constituants du traitement de surface et des réactions entre les constituants du traitement de surface et la matrice PET.

Pour la fibre FSt_{PET}, les réactions envisageables sont les suivantes :

- réaction entre les fonctions isocyanate de l'agent collant polyuréthane et amine de l'agent de couplage aminosilane conduisant à des groupements diamide,
- réaction entre les fonctions isocyanate de l'agent collant polyuréthane et acide ou alcool de la matrice PET conduisant respectivement à des groupements amide et ester-amine.

Pour la fibre FS_{PET}, les réactions envisageables sont les suivantes :

- réaction entre les fonctions époxy de l'agent collant et amine de l'agent de couplage aminosilane conduisant à des groupements alcool-amine,
- réaction entre les fonctions époxy de l'agent collant et acide ou alcool de la matrice PET conduisant respectivement à des groupements alcool-ester et alcool-éther.

En présence d'eau diffusant au sein du matériau, les réactions d'hydrolyse envisageables seront différentes selon la nature du traitement de surface des fibres. Ainsi dans le cas des fibres FSt_{PET}, le traitement de surface présente une fragilité hydrolytique intrinsèque aux groupements amide et ester. Dans le cas des fibres PS_{PET}, la présence d'un nombre important de groupements hydroxyles rend l'interface plus hydrophile, comme cela a été montré au travers des essais présentés, sans toutefois présenter de liaisons sensibles à l'eau. Toutefois, si des fonctions époxydes résiduelles demeurent au niveau de l'interface fibre/matrice, celles-ci sont susceptibles de réagir avec l'eau en formant des bouts de chaîne glycol.

3.2.1.4. Étude de l'endommagement au cours du vieillissement selon le traitement de surface des fibres de verre

L'étude de l'endommagement a été menée comme pour la partie I de cet article sur la base d'une approche par photomécanique en deux temps : un traitement « macrohomogène » et un traitement « local ».

– Traitement « macrohomogène »

L'évolution de la déformation volumique est présentée sur la figure 7. Pour les composites non vieillis, l'endommagement observé est uniquement induit par l'essai. Une faible influence du traitement de surface peut être mise en évidence, les valeurs seuils en contrainte et en déformation au-delà desquelles les courbes expérimentales divergent des évolutions analytiques (établies sur la base d'une réponse élastique) étant légèrement supérieures dans le cas des composites renforcés par des fibres FS_{PET}.

Par contre, les composites vieillis, caractérisés par un endommagement conséquent résultant du vieillissement, présentent très rapidement une évolution de la déformation volumique. Aucune influence significative du traitement de surface n'est observable.

– Traitement « local »

L'évolution du coefficient de variation (défini dans la partie I de cette étude) est présentée sur la figure 8 : on rappelle qu'il rend compte d'une hétérogénéité relative de la déformation locale pour une sollicitation supposée homogène. Il apparaît que les composites vieillis présentent un coefficient de variation inférieur à celui des composites non vieillis, traduisant, sans doute, une diminution de leur aptitude à accommoder les contraintes à l'interface fibre/matrice à l'issue du vieillissement. Par ailleurs une activité de déformation plus faible est observée dans le cas des

composites vieillis renforcés par des fibres FSt_{PET} : pour ce type de fibre, il peut s'agir d'une décohésion interfaciale plus importante.

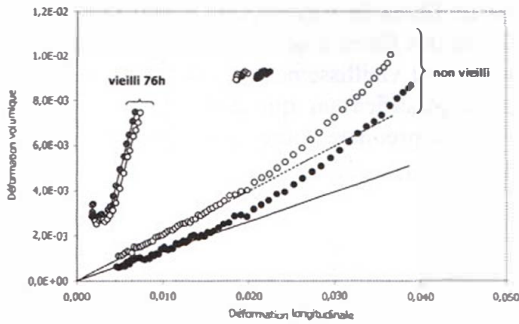


Figure 7. Évolution de la déformation volumique en fonction de la déformation longitudinale de composites PET/45 % en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents (● : FSt_{PET} ; ○ : FSp_{PET})

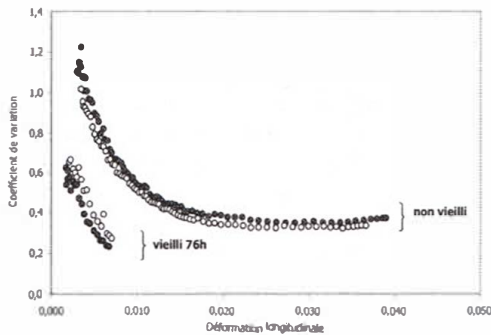


Figure 8. Évolution du coefficient de variation sur les déformations surfaciques en fonction de la déformation longitudinale de composites PET/45 % en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents (● : FSt_{PET} ; ○ : FSp_{PET})

3.2.2. Composites PBT/verre (Bergeret et al., 2001a)

Dans le cas des composites PBT/verre, l'agent de couplage est un époxy silane dans le cas de la fibre FSt_{PBT} et un aminosilane dans le cas de la fibre FSp_{PBT} . L'agent collant est une résine époxyde en présence d'un agent réactif aminé dans le cas de la fibre FSt_{PBT} et époxydé dans le cas de la fibre FSp_{PBT} .

3.2.2.1. Évolution des propriétés macroscopiques au cours du vieillissement selon le traitement de surface des fibres de verre

La figure 9 présente l'évolution des propriétés mécaniques d'un composite PBT/15 % en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents. On observe, dans le cas des fibres ayant un traitement de surface spécifique FSp_{PBT} une meilleure résistance au vieillissement. Contrairement au composite PET/verre, un léger phénomène de plastification, qui se manifeste par une légère augmentation de la résilience pendant la première heure de vieillissement, apparaît principalement en présence de la fibre FSt_{PBT} .

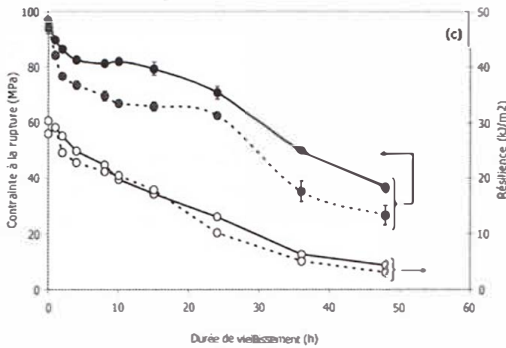


Figure 9. Évolution des propriétés mécaniques en traction (contrainte à la rupture) et en choc (résilience) d'un composite PBT/15 % en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents (trait plein : FSp_{PBT} ; trait pointillé : FSt_{PBT}) au cours du vieillissement

3.2.2.2. Évolution microstructurale au cours du vieillissement selon le traitement de surface des fibres de verre

La figure 10 montre pour les temps longs de vieillissement, une quantité d'eau absorbée plus faible dans le cas des fibres FSp_{PBT} que dans le cas des fibres FSt_{PBT} . Cette tendance est inversée pendant la première heure de vieillissement, ce qui est éventuellement en relation avec le phénomène de plastification observée (figure 9). La figure 10 montre également que le taux de cristallinité initial (avant vieillissement) des deux composites est significativement différent, avec un taux de cristallinité supérieur dans le cas du composite renforcé par les fibres FSt_{PBT} . Cette différence s'estompe au cours du vieillissement. Ce taux de cristallinité initial peut s'expliquer par la présence de chaînes macromoléculaires plus courtes dans le cas du composite renforcé par les fibres FSt_{PBT} comme en témoignent les mesures d'indice de viscosité avant vieillissement. Enfin, les mesures d'indices de viscosité montrent la non influence du vieillissement hygrothermique dans le cas de la matrice PBT, alors que l'indice de viscosité chute de manière importante dans le cas des composites.

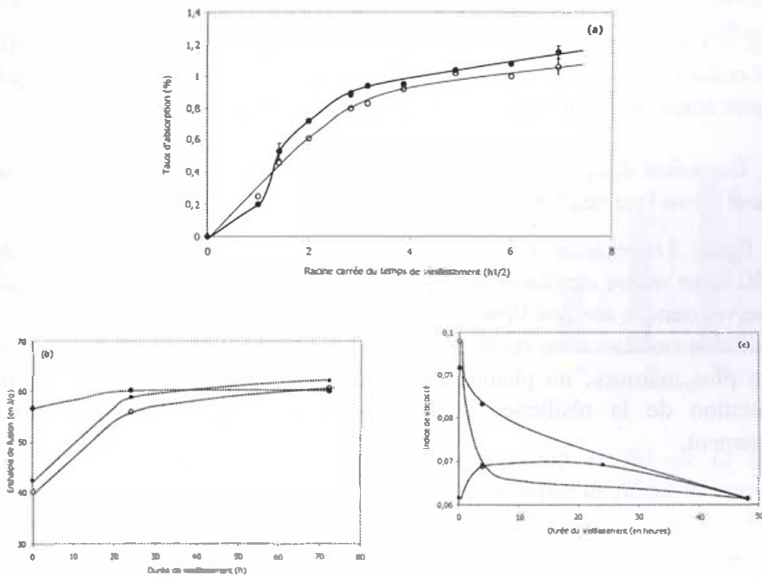


Figure 10. Évolution (a) du taux d'absorption d'eau, (b) de l'enthalpie de fusion et (c) de l'indice de viscosité du PBT (■) d'un composite PBT/15 % en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents (● : FSt_{PBT} ; ○ FS_{pPET}) au cours du vieillissement

3.2.2.3. Hypothèses concernant les réactions envisageables à l'interface fibre/matrice

A l'état initial, avant vieillissement, les réactions susceptibles de se produire à l'interface fibre/matrice, sont les suivantes :

- pour la fibre FSt_{PBT}, réaction entre l'agent réactif aminé et les fonctions époxydes de l'agent de couplage et de l'agent collant conduisant à des groupements alcool-amine,

- pour la fibre FS_{pPET}, réactions d'une part entre les groupements amine de l'agent de couplage et les fonctions époxydes de l'agent collant et de l'agent réactif formant des groupements alcool-amine et, d'autre part, entre les fonctions époxydes de l'agent collant et de l'agent réactif et les bouts de chaînes alcool et acide de la matrice PBT conduisant respectivement à des fonctions alcool-ester et alcool-éther.

En présence d'eau diffusant au sein du matériau, l'absence d'interactions directes entre les fonctionnalités des constituants de l'ensimage et de la matrice dans le cas de la fibre FSt_{PBT} rend la zone interfaciale fragile vis-à-vis de l'eau.

3.2.3. Composites PA66/verre (Pires, 2000, Bergeret et al., 2001b)

Dans le cas des composites PA66/verre, l'agent de couplage est un aminosilane. L'agent collant est un polyuréthane seul dans le cas de la fibre FSt_{PA66} et en présence d'un agent réactif acrylique dans le cas de la fibre FSp_{PA66} .

3.2.3.1. Évolution des propriétés macroscopiques au cours du vieillissement selon le traitement de surface des fibres de verre

La figure 11 présente l'évolution des propriétés mécaniques d'un composite PA66/30 % en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents. On observe, dans le cas des fibres ayant un traitement de surface spécifique FSp_{PA66} une meilleure résistance au vieillissement. Comme le composite PBT/verre, mais de manière plus marquée, un phénomène de plastification, qui se manifeste par une augmentation de la résilience apparaît au cours des 10 premières heures de vieillissement.

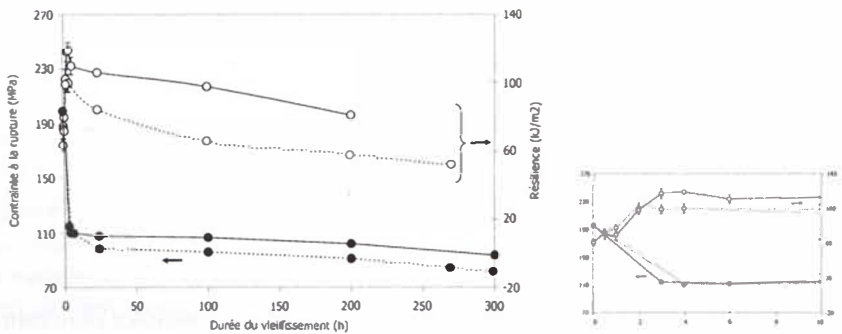


Figure 11. Évolution des propriétés mécaniques en traction (contrainte à la rupture) et en choc (résilience) d'un composite PA66/30 % en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents (trait plein : FSp_{PA66} ; trait pointillé : FSt_{PA66}) au cours du vieillissement – Insert : zoom sur les dix premières heures de vieillissement

3.2.3.2. Évolution microstructurale au cours du vieillissement selon le traitement de surface des fibres de verre

La figure 12 met en évidence une diffusion très rapide de l'eau au sein des composites PA66/verre qui obéit aux lois de diffusion de Fick (présence d'un plateau pour les temps longs de vieillissement). La comparaison du taux d'absorption des deux composites permet de conclure que le composite renforcé par les fibres FSp_{PA66} absorbe légèrement moins d'eau que le composite renforcé par les fibres FSt_{PA66} . Cette absorption d'eau s'accompagne d'une extraction d'une fraction d'oligomères dans le bain de vieillissement de l'ordre de 1,6 % en masse au bout de 200 h de vieillissement.

Cette perte de masse apparaît plus importante dans le cas du composite renforcé par les fibres FSp_{PA66}, la différence demeurant égale à 0,15 % tout le long du vieillissement.

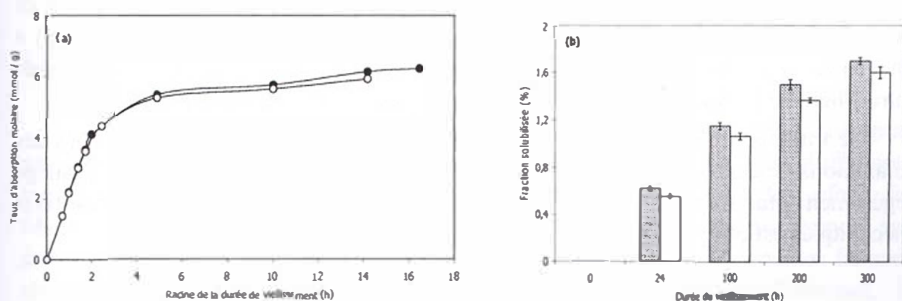


Figure 12. Évolution (a) du taux d'absorption d'eau et (b) de la quantité d'oligomères extraites d'un composite PA66/30 % en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents (● : FSt_{PA66} ; ○ : FSp_{PA66})

Par ailleurs, aucune évolution de l'enthalpie de fusion, et donc du taux de cristallinité, n'a pu être mise en évidence quel que soit le traitement de surface au cours du vieillissement (figure 13).

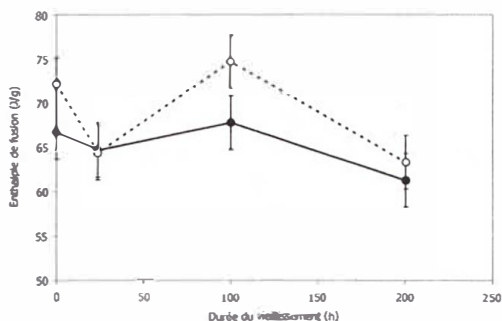


Figure 13. Évolution de l'enthalpie de fusion d'un composite PA66/30% en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents (● : FSt_{PA66} ; ○ : FSp_{PA66})

Les propriétés thermomécaniques, et en particulier le facteur d'amortissement, des deux composites sont représentés sur la figure 14. Les points suivants ont été mis en évidence :

- le PA66 non vieilli présente trois relaxations mécaniques, nommées α , β et γ des hautes vers les basses températures, qui sont relatives à des mouvements des chaînes macromoléculaires de plus en plus localisés ;

– après vieillissement, on observe (i) un déplacement vers les basses températures (en dessous de -150°C) de la relaxation γ , ce qui est en accord avec la littérature (Adamczak, 1995) ; (ii) un déplacement de -40 à -80°C de la relaxation β ainsi qu'une diminution de son amplitude ; (iii) une scission de la relaxation α en deux relaxations situées à 0 et 100°C , ce qui a été attribué selon (Murthy, 1998) à une diffusion différentielle de l'eau respectivement dans les phases amorphes intrasphérolitique (eau fortement liée) et intersphérolitique (eau faiblement liée) ;

– le traitement de surface n'a qu'une faible influence sur les caractéristiques des relaxations mécaniques avant et après vieillissement, même si un décalage légèrement plus marqué vers les basses températures de l'ensemble des relaxations mécaniques est observée dans le cas de la fibre FSt_{PA66} .

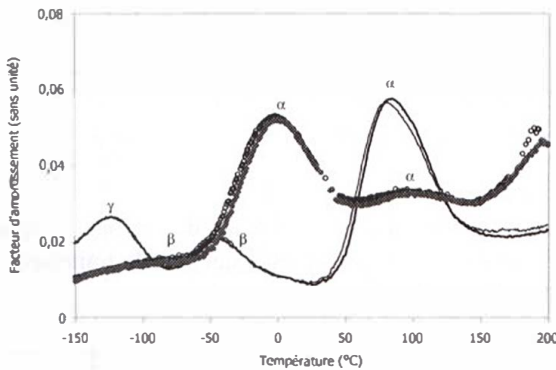


Figure 14. Évolution des propriétés thermomécaniques d'un composite PA66/30% en masse de fibres de verre ayant des traitements de surface différents (\bullet , - : FSt_{PA66} ; \circ , - : FSp_{PA66}) avant vieillissement (traits) et après un vieillissement de 165h (symboles)

3.2.3.3. Hypothèses concernant les réactions envisageables à l'interface fibre/matrice

À l'état initial, avant vieillissement, les réactions susceptibles de se produire à l'interface fibre/matrice, sont les suivantes :

- pour la fibre FSt_{PA66} , réactions entre les fonctions isocyanate de l'agent collant polyuréthane et amine de l'agent de couplage conduisant à des groupements diamide ou acide de la matrice PA66 formant des groupements amide ;

- pour la fibre FSp_{PA66} , réaction d'amidation entre l'agent réactif acrylique et les bouts de chaîne amine de la matrice PA66.

En présence d'eau diffusant au sein du matériau, on peut classer les différents groupements formés à l'interface fibre/matrice par ordre de stabilité vis-à-vis de l'eau : alkyl $>$ amide \sim uréthane $>$ ester. Même si l'agent réactif présente une fonction ester (en groupes pendants), ce composé reste le plus stable car sa chaîne

principale n'est pas affectée par l'hydrolyse. La réaction d'amidation supplémentaire dans le cas de la fibre FS_{PPA66} suffit à augmenter la résistance à l'hydrolyse de l'interface fibre/matrice.

4. Conclusions

A travers cette étude, le rôle de l'interface fibre/matrice apparaît comme essentiel sur le comportement des composites en milieu hygrothermique. Des différences significatives peuvent être observées selon la nature du traitement de surface des fibres. Différents phénomènes, qui entrent en compétition les uns par rapport aux autres peuvent entrer en jeu, comme une fragilité intrinsèque de certaines liaisons chimiques interfaciales, l'hydrophilie de certains groupements chimiques, la présence de longues chaînes macromoléculaires à l'interface ou d'une zone transcristalline interfaciale.

5. Bibliographie

- Adamczak L., Étude du vieillissement hygrothermique de trios thermoplastiques à l'état massif et renforcés de fibres de verre continues, Thèse Mines de Paris, 1995.
- Bergeret A., Pires I., Foulc M.P., Abadie B., Ferry L., Crespy A., "The hygrothermal behaviour of glass reinforced thermoplastic composites: a prediction of the composite lifetime", *Polymer Testing*, vol. 20, 2001a, p. 753-763.
- Bergeret A., Pires I., Crespy A., Durabilité des composites polyamide-6,6/fibres de verre en milieu eau/éthylène glycol, *Annales des Composites AMAC « Relations chimie/propriétés des matériaux composites »*, 2001b, p. 9-18.
- Carter H.G., Kibler K.G., "Langmuir type model for anomalous moisture diffusion in composite resins", *Journal of Composite Materials*, vol. 12, 1978, p. 118-131.
- Foulc M.P., Étude du vieillissement hygrothermique de composites polyéthylène téréphtalate renforcés par des fibres de verre courtes, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2003.
- Foulc M.P., Bergeret A., Ferry L., Lenny P., Crespy A., "Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, 2005, p. 461-470.
- Murthy N.S., Akkapedi M.K., "Analysis of lamellar structure in semicrystalline polymers by studying the absorption of water and ethylene glycol in nylons using small angle neutron scattering", *Macromolecules*, vol. 31, 1998, p. 142-152.
- Pires I., Vieillissement dans l'antigel de matériaux composites polyamide-6,6 renforcé par des fibres de verre courtes, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2000.