

Études de propriétés de surface et interface pour les matériaux composites : apport aux procédés d'élaboration et aux propriétés induites

Surface and interface properties studies for composite materials: contribution to manufacturing processes and induced properties

Monica Francesca Pucci

Equipe DMS, LMGC UMR 5508 CNRS
IMT Mines Alès, Université de Montpellier
6, Avenue de Clavières 30139 Alès
e-mail : monica.pucci@mines-ales.fr

1. Introduction

L'avenir des composites réside dans l'élaboration de pièces performantes à la fois légères et respectueuses de l'environnement. Dans ce contexte d'écoconception, de nouveaux matériaux écoresponsables sont de plus en plus utilisés pour développer des composites innovants, pouvant remplacer les matériaux petro-sourcés dans de nombreuses applications industrielles. Dans l'industrie des transports ainsi que dans l'industrie du sport et des loisirs, des composites avec renforts synthétiques (notamment les fibres de verre) et résine thermodurcissable (entre autres polyester) pourraient idéalement faire place à des composites renforcés par des fibres naturelles, d'origine minérale et/ou végétale, avec une matrice thermoplastique, biodégradable et/ou recyclable.

L'avènement de nouveaux matériaux met au défi la maîtrise des procédés de fabrication, dans le but de réduire tout défaut dans la pièce (porosité, décohésion fibre/matrice ...) et garantir ainsi de bonnes performances mécaniques. Les performances d'un matériau composite dépendent de la qualité de l'interface fibre/matrice qui joue le rôle essentiel de la transmission des efforts de la matrice au renfort, retardant ainsi les risques de rupture inter et intralaminaires. Cependant, il reste encore beaucoup de questions ouvertes portant sur :

- la compréhension des différents mécanismes d'adhésion, physico-chimiques et mécaniques, à l'échelle locale du couple fibre/matrice,
- la contribution de ces phénomènes locaux à l'échelle de la mise en œuvre du composite,
- le lien entre la qualité de l'interface aux échelles locales et les propriétés macroscopiques du composite.

Ces trois points seront développés lors de l'exposé à l'occasion de la remise du prix Daniel Valentin 2020. Les travaux présentés constituent la majorité de mes activités de recherche, menées depuis ma thèse de doctorat (débutée en 2013) à Mines Saint-Etienne, suivie par un Postdoctorat au CRISMAT-ENSICAEN et la prise de fonction en tant que Maître-assistant à IMT Mines Alès, poste que j'occupe toujours, à ce jour. Le fil conducteur de ces travaux est **le développement de méthodes expérimentales de caractérisation appliquées aux renforts et matériaux composites**, dans le but de qualifier de manière fiable les propriétés d'**interface fibre/matrice** et plus généralement de comprendre le **lien procédé-propriétés induites**.

2. Mécanismes d'adhésion, physico-chimiques et mécaniques, à l'échelle locale du couple fibre/matrice

La caractérisation de l'interface dans un matériau hétérophasé passe, entre autres, par l'étude des propriétés de surface de ses constituants. A titre d'exemple, pour une meilleure compréhension de la compatibilité entre deux phases dans un mélange de polymères, les énergies de surfaces et les composantes dispersives et polaires des matériaux purs sont déterminées via des essais de mouillage. De même pour des composites particuliers, la mouillabilité des charges ainsi que l'énergie de surface de la matrice sont étudiés en lien avec leurs modifications (fonctionnalisation par voie chimique ou physique). Néanmoins pour les composites à renfort fibreux, la caractérisation des **énergies de surface et des composantes dispersives et polaires de fibres et matrice** a de multiples objectifs (applications telles que le recyclage de fibres synthétiques, l'optimisation d'ensimage de fibres d'origine minérale ou encore l'amélioration de l'imprégnation de renforts biosourcés par de résines thermodurcissables). Ces études sont menées à l'aide d'équipements spécifiques, tels qu'un goniomètre à goutte pendante et posée, et des tensiomètres avec différentes résolutions, pour caractériser des angles de contact « à l'équilibre » sur une ou plusieurs fibres unitaires. Des travaux ont porté sur la mise en place de protocoles fiables de détermination de ces propriétés de surface, en réduisant les dispersions dans la mesure d'angle de contact et permettant ainsi de déceler l'effet de différents traitements sur les propriétés de surface [1-3]. Il a également été constaté que la **caractérisation morphologique des fibres** est particulièrement importante pour déterminer de manière fiable leurs propriétés de surface, d'autant plus quand on veut déterminer les énergies de surface de fibres naturelles d'origine végétale (comme le lin). En effet, leur variabilité en terme de morphologie ainsi que de modification de cette morphologie en contact avec certains liquides tels que l'eau doit être prise en compte [4, 5].

De plus, les propriétés physico-chimiques ne sont pas les seuls paramètres à piloter l'adhésion fibre/matrice. Il est connu que la rugosité de surface peut faciliter l'ancrage mécanique et donc favoriser l'adhérence à l'interface. Des tests micromécaniques (IFSS, fragmentation, traction in situ ...) peuvent être reliés aux mesures des propriétés de surface. La microscopie à force atomique (AFM) est aussi un outil d'intérêt pour la caractérisation de l'interface pour une double raison : la caractérisation topographique de la surface de la fibre à l'échelle nanométrique, et la caractérisation de la rigidité apparente locale mesurée à proximité de l'interface fibre/matrice dans le composite. Des travaux concernant ces aspects sont en cours.

3. Contribution des phénomènes locaux à l'échelle de la mise en œuvre du composite

Les propriétés de surface des fibres et matrice déterminent l'adhésion fibre/matrice et jouent un rôle important lors de la formation de l'interface, à savoir lors de l'élaboration du composite. La résine thermodurcissable ou le polymère thermoplastique, imprègne le réseau fibreux guidée par un différentiel de pression ou une vitesse imposée, et soumis à l'action de forces capillaires. Plusieurs enjeux sont alors à considérer lors du procédé d'imprégnation.

Tout d'abord, il faut considérer que c'est **un phénomène de dynamique de mouillage** pour lequel des paramètres dynamiques (reliés mais non-équivalents aux paramètres statiques) sont à déterminer (angles de contact dynamiques, nombre capillaire). De plus, **la température** a un effet sur l'imprégnation. Le polymère thermoplastique à une température supérieure à sa température de fusion présente une tension de surface donnée, bien différente de son énergie de surface à l'état solide et à température ambiante. Néanmoins, la masse molaire moyenne M_n du polymère, déterminant aussi sa viscosité, est une variable à considérer. En ce sens, des études ont été menées sur la dynamique de mouillage de **polymères à l'état fondu** sur des substrats modèles tels que des films en cellulose. Le but était de déterminer des angles de contact dynamiques en fonction de la vitesse du liquide (et donc du nombre capillaire), à différentes conditions de température et de M_n du polymère, ainsi que différentes propriétés de surface. Des huiles de paraffines (totalement mouillantes) ont notamment été utilisées en contraste avec des polyéthylènes glycols (partiellement mouillants). Des comportements en mouillage

dynamique très différents ont alors été décrits, à fortiori pour des vitesses faibles du liquide [6,7].

Ces phénomènes dynamiques à l'échelle locale, peuvent être transposés à l'échelle supérieure, celle de l'**écoulement dans un renfort fibreux**. Dans ce cas il est connu que l'écoulement, toujours dirigé par la compétition entre effets visqueux et capillaires, se fait principalement à une double échelle : intra-mèches et inter-mèches. La perméabilité du renfort ne suffit pas à décrire ces phénomènes instationnaires et **la pression capillaire** est ainsi définie comme représentative des effets capillaires lors de l'imprégnation, à prendre en compte. Des travaux ont été menés pour mettre au points des méthodes de détermination de la pression capillaire [8-10], en passant par la mesure de cinétiques de montée capillaire, dans des renforts synthétiques en carbone et naturelles en lin. Pour ces dernières, la modification de la morphologie du milieu poreux due au potentiel gonflement des fibres en contact avec certains liquides (par exemple l'eau) fait que les lois théoriques de montée capillaire ne sont plus valides. Des modèles ont été proposés pour décrire la cinétique d'imprégnation en présence du gonflement à double échelle (des fibres et des mèches) et ainsi déterminer la pression capillaire pour des renforts végétaux [11,12].

Ces études en dynamique ont révélé les limites de validité de lois existantes à l'échelle locale ainsi qu'à l'échelle du renfort. Les valeurs expérimentales obtenues aux deux échelles peuvent être comparées et employées dans des modèles numériques décrivant respectivement la dépendance des angles de contact dynamiques à la vitesse du liquide, ou l'étude multi-échelle d'un écoulement en milieux poreux. Des travaux sont également en cours pour discriminer l'effet du choix du liquide pour les mesures de perméabilité des renforts, en passant par la détermination des pressions capillaires.

4. Lien entre la qualité de l'interface aux échelles locales et les propriétés macroscopiques du composite

La modification de l'interface fibre/matrice via le traitement d'un des deux constituants va générer des modifications du comportement macroscopique du composite. Le comportement mécanique des constituants doit être étudié pour évaluer les performances du composite, mais aussi et surtout l'étape de l'élaboration et notamment **la santé matière du composite** ainsi obtenu.

Une application est présentée pour du lin soumis à un traitement écoresponsable (sans ajout de composés chimiques) pour réduire son caractère polaire. La détermination des énergies de surface a confirmé que la composante polaire des fibres a diminué suite au traitement. En conséquence, la mouillabilité par des résines majoritairement dispersives est améliorée. La cinétique d'imprégnation avec de la résine thermodurcissable a été observée être plus rapide pour le lin traité. En revanche, en terme de propriétés mécaniques, des tests de traction sur fibres élémentaires et sur mèches ont montré que le traitement a fragilisé les fibres. Le travail d'adhésion a diminué car l'énergie de surface totale des fibres a diminué (la composante dispersive restant inchangée). Des tests de résistance en cisaillement de l'interface ont confirmé que l'interface lin traité/époxy était moins tenace. Cependant, suite à l'élaboration par infusion de plaques composites avec du lin traité et non-traité, il a été observé que le taux de porosité dans le composite lin traité/époxy était bien inférieure à celui pour le composite renforcé par du lin non-traité. De plus, le **comportement mécanique à l'échelle macroscopique** du composite lin traité/époxy s'est avéré être significativement meilleur. Des tests de résistance en flexion 4 points ont été menés et la contrainte à rupture ainsi que le module effectif étaient significativement plus élevés pour le lin traité. Ces études ont montré que même avec des fibres fragilisées et une interface à l'apparence « dégradée », si le mouillage est amélioré, il est possible d'élaborer un composite plus performant car comportant moins de porosités et donc une surface spécifique d'interface plus grande [13,14].

La maîtrise du taux de porosité ainsi que de l'adhésion aux interfaces sont des enjeux à étudier aussi pour des procédés d'élaboration plus récents tels que la fabrication additive par filament fondu (FFF) et constituent actuellement une des perspectives de mes travaux de recherche.

Références

- [1] M.F. Pucci, P.J. Liotier, S. Drapier, “Tensiometric method to reliably assess wetting properties of single fibers with resins: validation on cellulosic reinforcements for composites” *Colloids and Surfaces A*: 512 (2017) 26-33.
- [2] M.F. Pucci, M.C. Seghini, P.J. Liotier, F. Sarasini, J. Tirillo, S. Drapier, “Surface characterisation and wetting properties of single basalt fibres” *Composites Part B*: 109 (2017) 72-81.
- [3] W. Garat, M.F. Pucci, R. Leger, Q. Govignon, F. Berthet, D. Perrin, P. Ienny, P.J. Liotier, “Surface energy determination of fibres for Liquid Composite Moulding processes: Method to estimate equilibrium contact angles from static and quasi-static data” *Colloids and Surfaces A*: (2021), 611, 125787.
- [4] M.F. Pucci, P.J. Liotier, D. Seveno, C. Fuentes, A. Van Vuure, S. Drapier, “Wetting and swelling property modifications of elementary flax fibres and their effects on the Liquid Composite Moulding process” *Composites Part A*: 97 (2017), 31-40.
- [5] E. Doineau, G. Coqueugniot, M.F. Pucci, A.S. Caro, B. Cathala, J.C. Bénézet, J. Bras, N. Le Moigne, “Hierarchical thermoplastic biocomposites reinforced with flax fibres modified by xyloglucan and cellulose nanocrystals” *Carbohydrate Polymers*: (2021), 254, 117403.
- [6] M.F. Pucci, B. Duchemin, M. Gomina, J. Bréard, “Temperature effect on dynamic wetting of cellulosic substrates by molten polymers for composite processing” *Composites Part A*: 114 (2018), 307-315.
- [7] M.F. Pucci, B. Duchemin, M. Gomina, J. Bréard, “Dynamic wetting of molten polymers on cellulosic substrates: model prediction for total and partial wetting” *Frontiers in Materials*: (2020), 7, 143.
- [8] M.F. Pucci, P.J. Liotier, S. Drapier, “Capillary wicking in a fibrous reinforcement - Orthotropic issues to determine the capillary pressure components” *Composites Part A*: 77 (2015) 133-141.
- [9] M.F. Pucci, P.J. Liotier, S. Drapier, “Wicking tests for unidirectional fabrics: measurements of capillary parameters to evaluate capillary pressure in Liquid Composite Molding Process” *JoVE-Journal of Visualized Experiments*: 119 (2017) doi: 10.3791/55059.
- [10] D. May, A. Aktas, S.G. Advani, D.C. Berg, A. Endruweit, E. Fauster, S.V. Lomov, A. Long, P. Mitschang, S. Abaimov, D. Abliz, ..., M.F. Pucci, ..., “In-plane permeability characterization of engineering textiles based on radial flow experiments: A benchmark exercise” *Composites Part A*: 121 (2019), 100-114.
- [11] M.F. Pucci, P.J. Liotier, S. Drapier, “Capillary wicking in flax fabrics - Effects of swelling in water” *Colloids and Surfaces A*: 498 (2016), 176-184.
- [12] H.N. Vo M.F. Pucci, S. Corn, N. Le Moigne, W. Garat, S. Drapier, P.J. Liotier, “Capillary wicking in bio-based reinforcements undergoing swelling – Dual scale consideration of porous medium” *Composites Part A*: (2020) 134, 105893.
- [13] M.F. Pucci, P.J. Liotier, S. Drapier, “Capillary effects on flax fibers - Modification and characterization of the wetting dynamics” *Composites Part A*: 77 (2015) 257-265.
- [14] P.J. Liotier, M.F. Pucci, A. Le Duigou, A. Kervoelen, J. Tirillo, F. Sarasini, S. Drapier, “Role of interface formation versus fibres properties in the mechanical behaviour of bio-based composites manufactured by Liquid Composite Molding processes” *Composites Part B*: 163 (2019) 86-95.