

Rôle de l'ensimage sur la synthèse de matrice thermoplastique réactive PA6 et les propriétés des composites

Contexte

L'utilisation des systèmes thermoplastiques réactifs est une voie prometteuse pour pallier le problème de la viscosité élevée des thermoplastiques conventionnels lors de la fabrication de composites thermoplastiques. Le mélange réactif composé de monomères et d'agents de polymérisation présente en effet une viscosité initiale très faible de l'ordre de 10^{-5} Pa.s ce qui permet la fabrication de composites par voie liquide (RTM). La matrice est alors polymérisée durant/après l'imprégnation du renfort composite comme dans le cas des résines thermodurcissables. La matrice synthétisée demeure toutefois thermoplastique et le composite ainsi fabriqué peut être estampé, surmoulé ou soudé ultérieurement.

Une récente étude¹ menée à l'Institut Clément Ader (ICA) s'est intéressée à la réaction de synthèse du polyamide 6 semi-cristallin qui présente un intérêt tout particulier pour les applications composites dans le domaine du transport car déjà largement utilisé dans sa forme conventionnelle polymérisée. Au cours de cette étude, les phénomènes couplés de polymérisation et de cristallisation du polymère ont été caractérisés et une modélisation thermocinétique de cette réaction a été proposée.

Une des problématiques mise à jour dans ce travail est l'interaction entre l'ensimage des fibres de verre et la polymérisation / cristallisation de la matrice PA6. Toutes les fibres commerciales sont en effet ensimées, c'est-à-dire recouvertes d'une couche de polymère de type silane de quelques centaines de nanomètres. Cet ensimage facilite la manipulation des renforts mais a surtout pour rôle de favoriser l'adhésion fibre/matrice. L'adhésion gouverne le transfert des contraintes de la matrice vers la fibre, et par conséquent les propriétés mécaniques des matériaux composites. L'ensimage est donc un élément essentiel d'un composite et son optimisation représente une étape indispensable dans le développement de nouveaux composites. Mais du fait du développement récent des matrices réactives, les ensimages spécifiquement adaptés à ces systèmes restent à définir, les ensimages déposés à la surface des fibres de verre disponibles sur le marché n'étant pas nécessairement compatibles.

Descriptif détaillé du projet

Le projet proposé vise à comprendre l'interaction chimique et mécanique entre l'ensimage et la matrice durant et à l'issue de la réaction de synthèse du PA6 afin de proposer un ensimage adapté à la chimie de synthèse du système réactif. Cette étude sera menée dans le cadre d'une collaboration entre le LGP et l'ICA qui possèdent des compétences complémentaires indispensables pour le développement et la caractérisation d'ensimages spécifiques.

Une première partie du travail sera consacrée au développement d'ensimages base silane adaptés à la chimie de polymérisation du polyamide 6. Ces ensimages seront appliqués dans un premier temps sur des particules de verres sphériques de taille représentative des renforts textiles fibreux. Des particules de silice greffées en surface avec différentes longueurs et natures des molécules, et différentes épaisseurs et concentrations de greffage seront ainsi préparées et

¹ C. Vicard. Thèse Univ. Toulouse, 10/01/2018. <http://www.theses.fr/s127525>

caractérisées au moyen de techniques d'analyse variées : XPS, potentiel Zeta, angle de contact, MEB, ATG...

La relation entre le traitement de surface et la réaction de synthèse du polyamide 6 sera alors étudiée par DSC, ATG, WAXS... Les cinétiques de polymérisation et de cristallisation de la matrice au contact des particules ensimées seront plus particulièrement étudiées et analysées au regard des interactions chimiques entre l'ensimage et la matrice réactive. Une étude de la réaction sous microscope optique pourra être menée afin d'obtenir des informations relatives à l'effet des surfaces traitées.

L'analyse fine de l'interface/interphase fibre/matrice sera ensuite menée sur des composites obtenus avec les ensimages les plus prometteurs. Les propriétés mécaniques de l'interphase générée par le couple fibre/ensimage seront évaluées par nano-indentation en périphérie des particules et par rhéométrie (spectrométrie mécanique). Afin d'établir un lien entre le niveau d'adhésion fibre-matrice, les propriétés de l'interphase et les propriétés macroscopiques des matériaux, une étude expérimentale sera menée sur des échantillons composites en traction. Pour aller plus loin dans l'interprétation et l'optimisation des procédés, on se propose parallèlement de travailler sur un modèle de comportement du matériau hétérogène.

Enfin, les ensimages optimaux sélectionnés à l'issue des phases précédentes seront appliqués directement sur des fibres de verre afin de confirmer le comportement observé en présence des particules modèles.

Mots clés

Composites thermoplastiques, traitement de surface, polymérisation, cristallisation, caractérisation mécanique

Laboratoires d'accueil

Les travaux de thèse seront menés au Laboratoire de Génie de Production de l'ENI de Tarbes et à l'Institut Clément Ader sur le site de l'IMT Mines Albi. Le/la doctorant(e) démarrera ses travaux à Tarbes puis poursuivra ses activités à Albi. Des déplacements réguliers entre les deux sites sont toutefois à prévoir durant toute la durée de la thèse.

Profil du candidat recherché

De formation Bac+5 (Master Universitaire ou école d'ingénieurs) en sciences des matériaux, le candidat devra pouvoir justifier de compétences en physico-chimie des polymères et/ou en mise en œuvre des polymères et composites.

Date de début de thèse

Démarrage des travaux de thèse prévus en octobre 2018.

Candidature

Les candidatures (CV et lettre de motivation) sont à envoyer simultanément par courrier électronique aux trois personnes suivantes :

France CHABERT, LGP-ENI Tarbes, france.chabert@enit.fr

Olivier De ALMEIDA, ICA-IMT Mines Albi, olivier.dealmeida@mines-albi.fr

Hélène WELEMANE, LGP-ENI Tarbes, helene.weleman@enit.fr