

Vers l'estimation des propriétés de surface de fibres et de polymères dans les conditions d'élaboration de composites

Towards fiber and polymer surface properties estimation under composite manufacturing conditions

Rami Alawar¹, Romain Ravel², Pierre-Jacques Liotier² et Monica Francesca Pucci¹

1 : Équipe DMS, LMGC
IMT Mines Alès, Univ Montpellier, CNRS, Alès
6 avenue de Clavières 30100 Alès
e-mail : rami.alawar@mines-ales.fr et monica.pucci@mines-ales.fr

2 : Polymères et Composites Hybrides (PCH)
IMT Mines Ales, Alès
6 avenue de Clavières 30100 Alès
e-mail : romain.ravel@mines-ales.fr et pierre-jacques.liotier@mines-ales.fr

Résumé

Les propriétés de surface et le comportement en mouillage des polymères sur les fibres nécessitent d'être étudiés pour comprendre comment les interfaces se génèrent lors de l'élaboration des composites. Dans cette étude les tensions de surface de différents liquides et polymères ont été obtenues en différentes conditions de température via deux méthodes (la lame de Wilhelmy et la goutte pendante). Les deux protocoles ont été validés et une allure linéaire de diminution de la tension de surface en fonction de la température a été observée pour tout liquide et polymère. Les composantes dispersives et polaires ont également été obtenues à température ambiante via la mesure d'une tension interfaciale liquide-liquide utilisant les deux méthodes. Afin d'obtenir ces composantes en fonction de la température, un liquide totalement dispersif remplaçant le n-hexane doit être utilisé. Le mouillage dynamique de fibres en variant la vitesse des liquides a été aussi étudié et les résultats seront montrés lors de l'exposé.

Abstract

Surface properties and wetting behaviour of polymers on fibers need to be studied in order to understand how interfaces are generated during composite manufacturing. In this study surface tensions of liquids and polymers at different temperatures were obtained by means of two experimental methods (Wilhelmy plate and pendant drop). Both experimental procedures were validated and linear trends of liquid surface tension as a function of temperature were observed for all tested liquids and polymers. Liquid dispersive and polar components were also obtained at room temperature using interfacial tension measurements by both methods. In order to obtain components at different temperatures, a totally dispersive liquid replacing n-hexane has to be used. Dynamic wetting on fibers was also studied varying liquid speed and obtained trends will be showed.

Mots Clés : tension de surface, mouillage dynamique, polymère fondu, élaboration composite

Keywords : surface tension, dynamic wetting, molten polymer, composite manufacturing

1. Introduction

L'avenir des composites réside dans l'obtention de pièces à la fois légères et performantes, en intégrant des matériaux bio-sourcés, recyclables ou recyclés, répondant aux enjeux actuels d'économie circulaire. Les technologies de fabrication de composites progressent dans cette direction et vers des solutions plus flexibles, afin d'obtenir des formes complexes tout en favorisant l'allègement des structures et l'éco-responsabilité.

A cet égard, les matrices thermoplastiques (potentiellement recyclables) deviennent un choix privilégié par rapport aux thermodurcissables, et les procédés de type AFP (Automated Fibre

Placement) et ATL (Automated Tape Laying) pour dépôt automatisé de fibres et tapes (bandes de fibres preimprégnées de polymère) sont de plus en plus utilisés, surtout dans les produits à destination de l'industrie du transport [1]. Dans la littérature, des études portent sur la formation de défauts et porosités inter et intra-plies dans les composites élaborés par ces techniques [2], en revanche très peu d'études s'intéressent à la formation de défauts au sein du tape lors de la génération de ce semi-produit [3].

En effet, le procédé de fabrication du tape est déjà en soi un procédé d'imprégnation qui peut générer des défauts ou des microporosités dans la bande pré-imprégnée de polymère, et ceux-ci vont affecter la formation et le taux de porosité du composite final lors de l'étape d'élaboration de ce dernier [4]. Les tapes sont fabriquées via différentes méthodes d'imprégnation (par suspension aqueuse, par solvant organique ou par polymère à l'état fondu), ce qui implique une imprégnation des fibres sous forme de mèche ou de toron. L'imprégnation de fibres par le polymère peut être vu comme un phénomène de mouillage dynamique qui va dépendre des conditions du procédé et des propriétés de surface des fibres et du polymère dans les conditions établies [5].

Les enjeux sont multiples car les applications visées peuvent être larges (elles vont des tapes hautes performances carbone-polyétheréthérécétone (PEEK) utilisés dans l'aéronautique, aux tapes 100 % biosourcés types lin-acide polylactique (PLA) ou alors avec des matières recyclées, par exemple basalte-polyéthylène téréphtalate (PET) ou polypropylène (PP) recyclés. Différents systèmes d'interface sont alors à considérer et un travail conséquent est à faire pour optimiser les protocoles d'imprégnation grâce à la compréhension de la formation des interfaces, donc de l'adhésion et de l'imprégnation, en fonction des conditions et de la méthode d'imprégnation utilisée. Tous ces aspects sont étudiés dans le projet ANR JCJC DUINTACOS (*Deep Understanding of INterface formation in fiber reinforced thermoplastic TAPes for high quality COmposite Structures*) démarré en 2024.

Le travail ici présenté montre les résultats de la première étape du projet DUINTACOS, qui réside dans le développement des méthodes de détermination des propriétés de surface des polymères et des fibres en différentes conditions de température. En particulier, les composantes dispersives et polaires de polymères en fonction de la température n'ont jamais été estimées auparavant alors que lors de l'élaboration et notamment pour les thermoplastiques, le polymère imprègne les fibres à l'état fondu. Ces valeurs sont donc nécessaires pour comprendre comment l'imprégnation de fibres par les polymères se fait dans les différentes conditions imposées. De plus, le mouillage dynamique de fibres de basalte avec des propriétés de surface connues [6] sera étudié. Les tendances en fonction du polymère utilisé et de l'énergie de surface des fibres (ensimées ou désensimées) seront présentées.

2. Approches théoriques et expérimentales

2.1. Détermination des tensions de surface de polymères en fonction de la température

La tension de surface d'un polymère à l'état liquide peut être estimée de manière expérimentale via deux méthodes : la méthode tensiométrique, basée sur le principe de Wilhelmy, et la méthode de la goutte pendante basée sur l'équation de Laplace [7].

Dans le premier cas, un tensiomètre Krüss K100SF est utilisé pour mesurer le poids du ménisque liquide formé autour d'une lame en platine iridié. Grâce au poids de ce ménisque et à la géométrie connue de la lame, on peut déterminer la valeur de tension de surface du liquide. Un bain thermostaté permet de chauffer le réservoir de liquide (jusqu'à 200°C) et un capteur de température mesure la température dans le réservoir. Pour ce qui concerne la goutte pendante, un goniomètre DSA30 doté d'un système de dosage et d'une chambre réglable en température (jusqu'à 400°C) est utilisé. La tension de surface est calculée directement du profil de la goutte, en connaissant le diamètre de l'aiguille et la densité du liquide, par intégration numérique de

l'équation de Laplace via le logiciel OpenDrop [8]. Pour connaître la densité en fonction de la température, des tests via la méthode de la goutte posée ont été également menés grâce au DSA30. Des images de goutte posée sur des lames en verre sont capturées et le volume de chaque goutte est calculé. La masse de la goutte est ensuite mesurée afin d'obtenir la densité. Les deux méthodes ont été utilisées pour différents liquides tests : l'eau, le n-hexane, le diiodométhane, l'éthylène glycol, puis pour des polymères : un polyéthylène glycol 300 (PEG300, Chem-Lab), une résine époxy biosourcée (SR INFUGREEN810, Sicomin) et une huile de silicone (XIAMETER PMX200, Dow corning).

2.2. Détermination des composantes dispersives et polaires de polymères en fonction de la température

La tension de surface d'un liquide, comme l'énergie de surface d'un solide, peut être vue comme la somme de deux composantes, une dispersive γ_L^d et une polaire γ_L^p , reflétant les liaisons intramoléculaires qui les constituent. Ces valeurs ayant un impact direct sur l'adhésion interfaciale fibre/matrice, vont également affecter l'écoulement du polymère sur la fibre lors de l'élaboration [9].

Afin de déterminer les composantes dispersives et polaires de la tension de surface d'un liquide, on utilise un deuxième liquide avec une tension de surface γ_L connue et totalement dispersive pour lequel on mesure une tension d'interface liquide-liquide, puis on applique la relation d'Owens et Wendt :

$$\gamma_{L1} + \gamma_{L2} - \gamma_{L1L2} = 2(\gamma_{L1}^p \gamma_{L2}^p)^{0,5} + 2(\gamma_{L1}^d \gamma_{L2}^d)^{0,5} \quad (\text{Eq. 1})$$

où $L1$ est le liquide totalement dispersif avec $\gamma_{L1} = \gamma_{L1}^d$ et $\gamma_{L1}^p = 0$. $L2$ est le liquide avec la tension de surface et les composantes dispersive et polaire à déterminer. La composante dispersive de ce liquide est donc obtenue grâce à l'estimation de γ_{L1L2} et à la relation suivante :

$$\gamma_{L2}^d = \frac{(\gamma_{L1} + \gamma_{L2} - \gamma_{L1L2})^2}{4\gamma_{L2}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Pour obtenir γ_{L1L2} nous pouvons encore une fois utiliser les méthodes tensiométriques (Fig. 1 gauche) et goniométriques (Fig. 1 droite). La méthode tensiométrique consiste en une procédure à trois étapes détaillée dans des études précédentes [10]. La méthode goniométrique via la goutte pendante est testée pour la première fois dans le cadre de ces travaux (Fig. 1 droite). Elle consiste à obtenir une tension interfaciale entre la goutte pendante et un liquide environnant totalement dispersif (le n-hexane). Dans la bibliographie des travaux étudiant les variations, ou des données en fonction de la température, n'ont pas été trouvés. En effet, les protocoles expérimentaux doivent être revus pour les applications composites car actuellement des liquides non résistants à des températures élevées sont couramment utilisés (e.g. le n-hexane avec point d'ébullition de 68°C). Dans ces travaux, des tests ont été effectués pour la première fois avec de l'huile de silicone.

2.3. Étude du mouillage dynamique de polymères sur les fibres

Les tests de mouillage dynamique sur fibres sont menés à l'aide du K100SF en variant la vitesse v imposée au liquide et la température [7]. Les fibres sont extraites d'un tissu quasi-UD de basalte ensimé (BASALTEX) ainsi que du même tissu traité thermiquement pour enlever l'ensimage [6]. Lors de l'immersion de la fibre unitaire dans le liquide ou le polymère un angle de contact dynamique d'avancée θ_a est déterminé. Les tests sont menés à plusieurs vitesses v en maximisant l'intervalle de variation jusqu'aux limites de la machine, afin de considérer l'intervalle le plus grand possible de nombre capillaire Ca (Eq. 3), facteur adimensionnel indicatif de la compétition entre effets capillaires et effets visqueux.

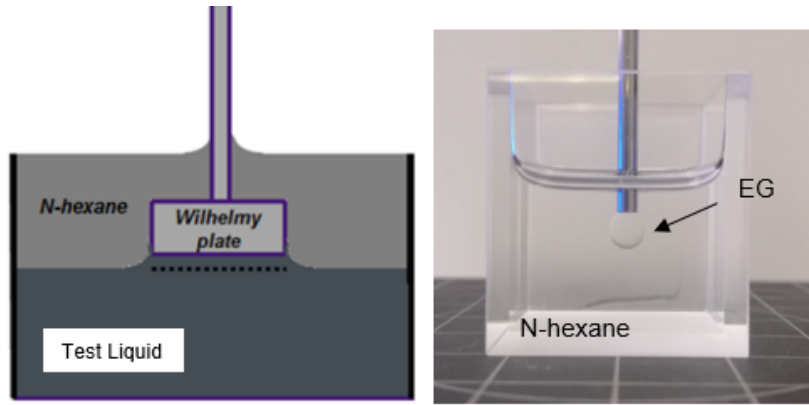


FIG. 1. – Gauche : schéma de mesure de γ_{L1L2} avec la lame de Wilhelmy. Droite : photo d'un test de mesure de γ_{L1L2} avec une goutte d'éthylène glycol (EG).

$$Ca = \frac{\eta v}{\gamma_L} \quad (\text{Eq. 3})$$

où η est la viscosité du liquide.

3. Résultats et discussion

Les tensions de surface de différents liquides et polymères ont été obtenues en fonction de la température et avec les méthodes de Wilhelmy et de la goutte pendante. Pour tout polymère, des essais thermogravimétriques ont été menés au préalable pour définir l'intervalle de tenue en température du polymère avant dégradation. La Fig. 2 montre les résultats de tension de surface pour la résine époxy bio-sourcée. On observe que la tension de surface diminue de manière linéaire en accord avec la littérature [11] et que des résultats similaires sont obtenus avec les deux méthodes. Les composantes dispersives et polaires de différents polymères ont

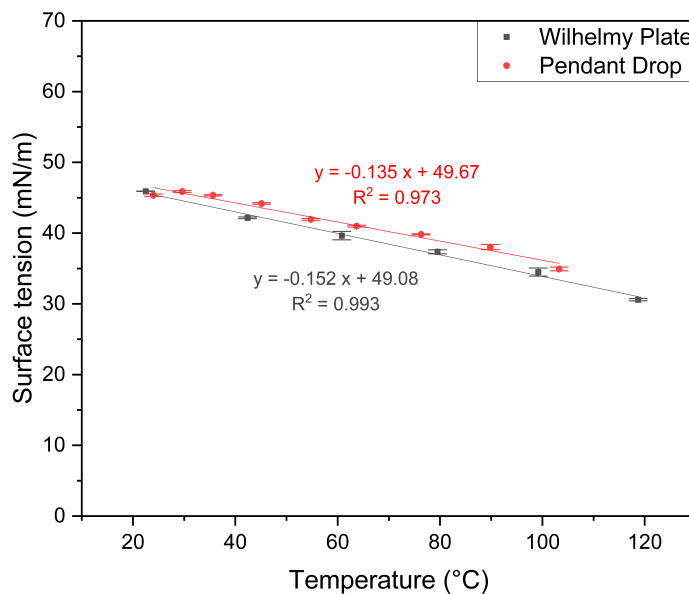


FIG. 2. – Tension de surface en fonction de la température pour la résine époxy SR INFU-GREEN810, Sicomin.

également été estimées, dans un premier temps à température ambiante grâce aux mesures de tension interfaciale liquide-liquide. Pour cela, le n-hexane et l'huile de silicone ont été utilisés. On observe en Fig.3 pour le PEG300 que les deux méthodes donnent encore une fois des résultats comparables. Toutefois, avec l'huile de silicone des composantes polaires plus élevées sont observées. Des hypothèses ont été avancées pour expliquer cette différence.

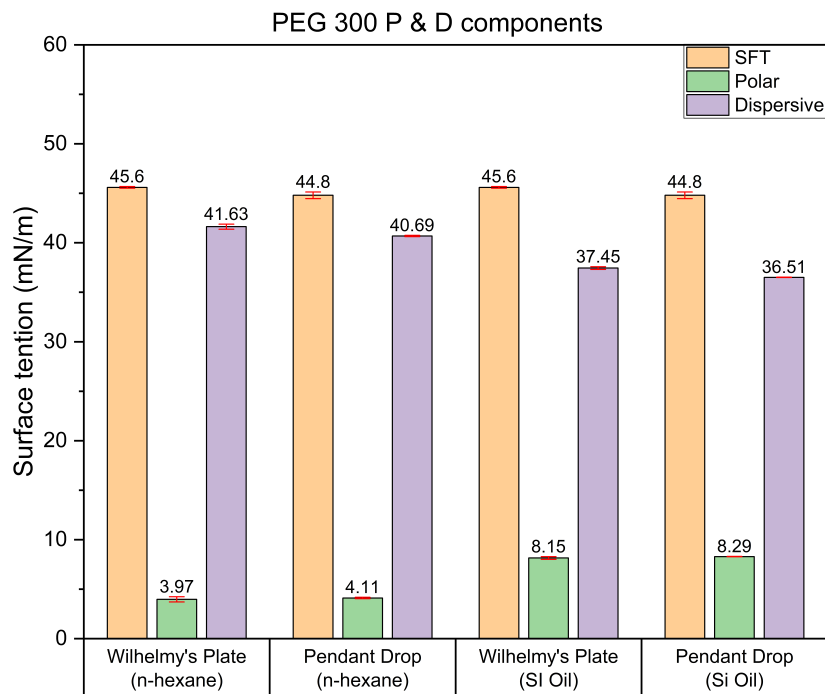


FIG. 3. – Composantes dispersives et polaires pour le PEG300 en utilisant le n-hexane et l'huile de silicone.

Les énergies de surfaces et les composantes dispersives et polaires des fibres et des polymères vont affecter la dynamique de mouillage. Les tests de mouillage dynamique menés et les résultats obtenus seront présentés lors de l'exposé.

4. Conclusions

Des méthodes expérimentales ont été mises en place pour estimer les propriétés de surface de fibres et polymères ainsi que les phénomènes de mouillage dynamique dans les conditions d'élaboration de composites, c'est à dire en variant la température et la vitesse du liquide. L'adaptation d'un protocole expérimental en température pour déterminer les composantes dispersives et polaires est un point important à étudier car pour cela, actuellement, des liquides non résistants à des températures élevées tels que le n-hexane sont utilisés. Dans cet objectif, une huile de silicone a été testé pour remplacer le n-hexane. Les lois établies à température ambiante sont ainsi à vérifier et probablement à revoir. Les résultats et les modèles établis serviront de base pour comprendre ce qu'il en est pour les polymères thermoplastiques à l'état fondu. Ces polymères présentent un intérêt grandissant dans l'industrie du composite grâce à leur capacité de fusion qui permettrait le recyclage de ces matériaux. Dans ce cas, le verrou de détermination des composantes dispersives et polaires devient majeure du fait de l'utilisation de températures de fusion du polymère qui sont bien plus élevées que celles utilisées lors de procédés avec les résines thermodurcissables. L'estimation des propriétés de surface de ces polymères ainsi que l'étude du mouillage dynamique de ces polymères sur les fibres nous permettra d'avancer dans la compréhension de la formation des interfaces et la génération de vides dans des semi-produits

tels que les tapes thermoplastiques, utilisés dans les procédés de dépôt automatisés (AFP et ATL).

Remerciements

Ces travaux de recherche sont financés par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) au titre du projet ANR-23-CE51-0005-01.

Références

- [1] R. Arquier, I. Iliopoulos, G. Régnier, G. Miquelard-Garnier « Consolidation of continuous-carbon-fiber-reinforced PAEK composites : a review », *Materials Today Communications* Vol. 32, pp. 104036, 2022.
- [2] F. O. Sonmez, M. Akbulut « Process optimization of tape placement for thermoplastic composites », *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* Vol. 38 n° 9, pp. 2013–2023, 2007.
- [3] V. Balakumaran, R. Alagirusamy, D. Kalyanasundaram « A multi-scale aqueous dispersion coating technique for manufacturing carbon fiber reinforced PEEK composite », *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* Vol. 165, pp. 107314, 2023.
- [4] M. A. Khan, P. Mitschang, R. Schledjewski « Identification of some optimal parameters to achieve higher laminate quality through tape placement process », *Advances in polymer technology* Vol. 29 n° 2, pp. 98–111, 2010.
- [5] 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* Vol. 7, pp. 143, 2020.
- [6] R. Ravel, M. F. Pucci, P.-J. Liotier « Influence of the surface energy of a basalt fiber on capillary wicking and in-plane permeability of reinforcements », *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* Vol. 187, pp. 108496, 2024.
- [7] 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 : Applied Science and Manufacturing* Vol. 114, pp. 307–315, 2018.
- [8] J. D. Berry, M. J. Neeson, R. R. Dagastine, D. Y. Chan, R. F. Tabor « Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry », *Journal of colloid and interface science* Vol. 454, pp. 226–237, 2015.
- [9] 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 Molding process », *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* Vol. 97, pp. 31–40, 2017.
- [10] 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 : Physicochemical and Engineering Aspects* Vol. 512, pp. 26–33, 2017.
- [11] J. C. Moreira, N. R. Demarquette « Influence of temperature, molecular weight, and molecular weight dispersity on the surface tension of PS, PP, and PE. I. Experimental », *Journal of applied polymer science* Vol. 82 n° 8, pp. 1907–1920, 2001.