

**EFFET DU NANORENFORCEMENT SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-
MÉCANIQUES ET LA DURABILITÉ DES PRF UTILISÉS EN GÉNIE CIVIL**Thèse de doctorat
Spécialité : génie civil

Florent GAUVIN

Membres du jury :

Pr. Mathieu ROBERT, Ph.D. (Directeur)

Pr. Saïd ELKOUN, Ph.D. (Rapporteur)

Laëtitia VAN SCHOORS, Ph.D. (Examineur externe)

Patrice COUSIN, Ph.D. (Examineur)

Pr. Hubert CABANA, Ph.D. (Examineur)

Résumé

Depuis des années, les polymères renforcés de fibres (PRF) sont de plus en plus utilisés, notamment dans le domaine du génie civil. Ces matériaux composites sont rigides, tenaces, légers et ils sont inertes face à la corrosion électrochimique, ce qui en fait d'excellents candidats pour de nombreuses applications, par exemple comme barres d'armature dans le béton ou en réhabilitation externe des structures. Récemment, la communauté scientifique s'est tournée vers l'utilisation des nanocomposites polymère (PNC), matériaux biphasés constitués d'une matrice polymère mélangée à des nanoparticules. La très grande surface spécifique de ces dernières augmente significativement les propriétés mécaniques, thermiques ou barrières des polymères. Ces PNC sont de bons candidats pour la réhabilitation et le renforcement des structures en béton. Cependant, les matériaux à matrice polymère soulèvent diverses questions, comme leur dégradation face à l'environnement d'application, humide et parfois alcalin, ou leur mauvaise interface fibre/matrice causée par les natures différentes des fibres hydrophiles et des matrices polymères hydrophobes. Pour répondre à ces problématiques, cette étude porte sur le nanorenforcement des PRF à matrice polymère thermodurcissable utilisés en génie civil.

Des nanoparticules, dispersées dans les matrices polymères sous forme de feuillets, induisent un phénomène de tortuosité limitant la diffusion au sein du matériau, augmentant ainsi la durabilité. Ces feuillets peuvent être des argiles, comme les silicates, ou des graphites exfoliés, comme le graphène. Pour améliorer l'interface fibre/résine des PRF, des traitements de surface sur des fibres minérales et naturelles sont effectués pour améliorer leur affinité avec des matrices thermodurcissables.

Les objectifs principaux du nanorenforcement sont de : (1) augmenter les propriétés barrières des vinylesters pour augmenter leur durabilité et (2) améliorer l'interface dans les PRF à matrice thermodurcissable. Les résultats montrent que l'intercalation de nanoargiles dans les vinylesters augmente sensiblement la durabilité du polymère, en limitant la diffusion d'humidité au sein du matériau, tout en stoppant l'hydrolyse de la matrice. L'addition de faibles fractions (0.5 % en poids) de graphène oxydé augmente

ainsi de plus de 15% les propriétés en flexion du polymère, tout en diminuant l'absorption à saturation (- 8%). À l'interface fibre/matrice, le nanorenforcement réalisé avec de la fumée de silice ou des nanocristaux d'amidon augmente non seulement les propriétés en traction des fibres de basalte et de bambou (jusqu'à 20%), mais aussi leurs interfaces avec les matrices thermodurcissables (vinylester et bio-époxy), avec une augmentation de plus de 25% des propriétés mécaniques des PRF réalisés avec ces fibres modifiées.

Mots-Clés : PRF, nanocomposite, durabilité, dégradation, interface, nanorenforcement

Remerciements

Pour commencer, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le professeur Mathieu Robert. Pendant 3 ans, j'ai eu la chance d'avoir toute sa confiance, ce qui m'a permis d'être très libre sur ma façon de travailler. Que ce soit dans la recherche mais aussi sur la façon d'enseigner, il m'a permis d'acquérir bien plus de connaissances que dans mes 6 précédentes années d'études.

Un très grand merci à Patrice Cousin qui, depuis mon premier jour à l'université, a toujours été derrière moi. Son aide a été incommensurable tout au long de ma thèse et j'ai énormément appris à ses côtés.

Je remercie également le professeur Saïd Elkoun qui m'a beaucoup aidé tout au long de ma thèse grâce à ses très pertinents conseils sur mon projet. De plus, je suis extrêmement reconnaissant de la confiance qu'il m'a accordée lorsqu'il m'a offert la chance d'enseigner en génie mécanique.

J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury pour le temps consacré à lire et évaluer mon travail, notamment à Laëtitia Van Schoors, de l'IFSTTAR en France pour sa participation à ma soutenance.

Je souhaite remercier et saluer l'ensemble de mes collègues, doctorants, post-doctorants ou étudiants en maîtrise pour la bonne ambiance au bureau et au laboratoire. Je tiens à citer Reza, Javad, Benoît, Babak, Mohamad-Ali, Vincent, Lina, Clément, Jérémy, Steven, Farnaz, Pierre et Marie. Good luck everyone for your PhD. I am going to miss you all...

J'adresse également mes remerciements à ma famille et mes amis qui, malgré les 6000 kilomètres nous séparant, ont toujours été d'un grand soutien.

Et enfin, un grand merci à ma conjointe Audrey, pour m'avoir accompagné jusqu'au bout du monde et me supporter, m'aider ainsi que m'encourager jour après jour.

Table des matières

1	Introduction.....	1
1.1	Contexte	1
1.2	Problématique.....	2
1.3	Objectifs	3
1.4	Organisation de la thèse	5
2	Matériaux composites en génie civil.....	7
2.1	Polymères renforcés de fibres (PRF)	7
2.1.1	Fibres minérales	8
2.1.1.1	Fibres de verre	8
2.1.1.2	Fibres de carbone.....	9
2.1.1.3	Fibres de basalte	9
2.1.2	Fibres naturelles	10
2.2	Matrice polymère thermodurcissable	12
2.2.1	Polyépoxydes	13
2.2.2	Polyester.....	15
2.2.3	Vinylester	15
2.2.4	Polymère thermodurcissable bio-sourcé.....	18
2.2.4.1	Bio-Époxy.....	18
2.2.4.2	Polyfuran	19
2.3	Matériaux nanocomposites.....	20
2.3.1	Type de nanocomposite	20
2.3.2	Nanocomposite renforcé de nano-plaquettes	21
2.3.3	Les phyllosilicates.....	23
2.3.3.1	Les micas	25
2.3.3.2	La montmorillonite	26
2.3.4	Le graphite et ses dérivés.....	27
2.3.4.1	Graphène oxydé.....	28
2.3.5	Fumée de silice	30
2.3.6	Nano-cristaux d'amidon.....	30
2.4	Modification du nanorenforcement.....	33
2.4.1	Modification de la silice.....	33
2.4.2	Modification des nanoargiles.....	34

2.4.3	Synthèse et greffage du graphène oxydé	36
2.5	Caractérisation des nanoparticules	39
2.5.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	39
2.5.2	Mesure du potentiel zêta	40
2.5.3	Analyse élémentaire	40
2.5.4	Diffraction des rayons X (DRX)	40
2.5.4.1	Caractérisation du greffage	41
2.5.4.2	Caractérisation de l'exfoliation	41
2.5.5	Microscopie électronique à balayage (MEB)	43
2.5.6	Microscopie électronique en transmission (MET)	43
3	Absorption d'humidité et hydrolyse des résines thermodurcissables	45
3.1	Phénomènes de diffusion et de dégradation des polymères	45
3.1.1	Loi de Fick	45
3.1.2	Caractérisation de la diffusion	47
3.1.3	Phénomènes de dégradation	48
3.1.4	Caractérisation de la résistance à l'hydrolyse	50
3.1.5	Résistance aux rayonnements UV	52
3.1.6	Résistance au feu : Test de propagation de flamme	53
3.2	Amélioration des propriétés barrières	55
4	Interface polymère/fibre	57
4.1	Étude de l'interface	57
4.1.1	Caractérisation des fibres	59
4.1.1.1	Étude de la microstructure des fibres par microscopie électronique à balayage	59
4.1.1.2	Étude de la tension superficielle des fibres	59
4.1.1.3	Essai de traction sur tissu et mono-filament	60
4.1.2	Caractérisation de l'interface	60
4.1.2.1	Test mécanique en flexion	60
4.1.2.2	Test mécanique en traction sur les composites	61
4.1.2.3	Test d'arrachement	64
4.2	Traitement de surface des fibres	66
4.2.1	Silanisation des fibres	66
4.2.2	Traitements physiques des fibres	69
4.3	Nanorenforcement de l'interface	70
5	Amélioration de la durabilité des résines VE à l'aide de nanoargiles modifiées	73

5.1	Avant-propos	73
5.2	Abstract	75
5.3	Introduction	76
5.4	Experimental	80
5.4.1	Materials	80
5.4.2	Composite processing	80
5.4.3	XRD	80
5.4.4	Tensile properties	81
5.4.5	DSC	81
5.4.6	Moisture absorption	81
5.4.7	Sample conditioning	82
5.4.8	FTIR	82
5.4.9	SEM	83
5.4.10	TEM	83
5.5	Results and discussion	83
5.5.1	Characterization of nanoclay	83
5.5.2	Characterization of the nanoclay/VE intercalation	85
5.5.3	Moisture absorption	88
5.5.4	FTIR	90
5.5.5	Thermal analysis	92
5.5.6	Tensile test	93
5.6	Conclusion	96
6	Amélioration des propriétés thermomécaniques et barrières du vinylester à l'aide de graphène oxydé	98
6.1	Avant-propos	98
6.2	Abstract	100
6.3	Introduction	101
6.4	Experimental	104
6.4.1	Materials	104
6.4.2	Elemental analysis	105
6.4.3	Composite processing	105
6.4.4	Thermal and Dynamic Mechanical Properties	106
6.4.5	Three Point Flexural Test	106
6.4.6	Differential Scanning Calorimetry	106
6.4.7	Moisture absorption	106

6.4.8	Scanning Electron Microscope (SEM)	107
6.4.9	Transmission Electron Microscope (TEM)	107
6.5	Results and discussion	108
6.5.1	Oxidation of graphite flakes	108
6.5.2	Silanization of graphene oxide	110
6.5.3	Dynamic mechanical properties	113
6.5.4	Mechanical properties	113
6.5.5	Barrier properties	115
6.5.6	Thermal properties before and after conditioning	118
6.6	Conclusion	120
7	Étude de l'interface des PRF basalte/Vinylester	121
7.1	Avant-propos	121
7.2	Abstract	123
7.3	Introduction	124
7.4	Experimental work	127
7.4.1	Materials	127
7.4.2	Silanization of silica fume	127
7.4.3	Characterization of modified silica fume	128
7.4.4	Dispersion of silica fume and fiber functionalization	130
7.4.5	Microscopic characterization of fiber functionalization (SEM)	131
7.4.6	Preparation of Composites	132
7.4.7	Interlaminar shear strength (ILSS)	132
7.4.8	Tensile Properties	133
7.5	Experimental results	134
7.5.1	Thermal Analyses	134
7.5.2	Interlaminar shear strength	134
7.5.3	Tensile test	135
7.5.4	Fractography and microstructural Analysis	137
7.6	Discussion	140
7.6.1	Effect of coatings on intrinsic properties of BF	140
7.6.2	Effect of coatings on interface properties	141
7.7	Conclusion	142
8	Caractérisation d'enrobages nano-renforcés sur les fibres de bambou et leurs bénéfices à l'interface de PRF bambou/bio-époxy	144
8.1	Avant-propos	144

8.2	Abstract	146
8.3	Introduction	147
8.4	Experimental work	152
8.4.1	Materials	152
8.4.2	Coating of the bamboo fibers.....	152
8.4.3	Composite processing	153
8.4.4	Wettability test.....	154
8.4.5	Tensile properties of fibers and composites.....	154
8.4.6	Flexural properties of composites.....	155
8.4.7	Scanning Electron Microscope (SEM)	155
8.5	Results and discussion.....	156
8.5.1	Microstructural analysis of fibers	156
8.5.2	Fiber wettability	159
8.5.3	Mechanical characterization of fibers.....	160
8.5.4	Mechanical characterization of composites	163
8.5.5	Microstructural analysis of composites after failure.....	167
8.6	Conclusion.....	168
9	Conclusions et recommandations	170
9.1	Introduction	170
9.2	Amélioration de la durabilité des résines VE à l'aide de nanoargiles modifiées 173	
9.3	Amélioration des propriétés thermomécaniques et barrières du vinylester à l'aide de graphène oxydé	174
9.4	Étude de l'interface des PRF basalte/Vinylester	176
9.5	Caractérisation d'enrobages nano-renforcés sur les fibres de bambou et leurs bénéfices à l'interface de PRF bambou/bio-époxy	177
9.6	Recommandations et travaux futurs.....	179
10	Références.....	182

Liste des tables

Table 2-1 : Composition des fibres de verre et de basalte	9
Table 2-2 : Propriétés intrinsèques de différentes fibres [15, 20-22]	12
Table 2-3 : Propriétés mécaniques de résines thermodurcissables courantes	19
Table 2-4 : Liste des synthèses historiques du graphène oxydé	36
Table 3-1 : ILO de polymères thermodurcissables usuels [98]	54
Table 4-1 : Détail des silanes et leurs compatibilités avec différents polymère [78]	68
Table 5-1 : Coefficient of diffusion and the moisture content at equilibrium M_{∞}	89
Table 5-2 : Nanoclay's moisture content at equilibrium	90
Table 5-3 : FTIR analysis of reference samples and conditioned samples in NaOH at 50°C	91
Table 5-4 : DSC analysis of reference samples and conditioned samples in NaOH at 50°C	92
Table 6-1: Identification of composite samples	104
Table 6-2 : Elemental analysis of graphite and GO powder	109
Table 6-3 : EDS mapping of GO	109
Table 6-4 : DMA results	113
Table 6-5 : Flexural tests results	114
Table 6-6 : Coefficient of diffusion, absorption rate and moisture content at equilibrium.	116
Table 6-7 : Tg of carbon-based composite measured by DSC before and after conditioning	119
Table 7-1 : Properties of different fibers	125
Table 7-2 : Experimental mechanical properties of different BFRP	135
Table 8-1 : list of conventional synthetic and natural fibers	147
Table 8-2 : Material identification	152
Table 8-3 : Measured wetting angle of untreated and coated BF	159
Table 8-4 : Water absorption measurements of uncoated and epoxy-coated BF after 60 seconds in two medium (water or oil)	162

Liste des figures

Figure 2-1 : Classification des fibres naturelles en fonction de leur origine [14]	10
Figure 2-2 : Structure d'une fibre cellulosique [16]	11
Figure 2-3 : Structure chimique d'une résine polyépoxyde	13
Figure 2-4 : Réaction de polyaddition avec un amorceur amine	14
Figure 2-5 : Schématisation de la réticulation d'une résine époxy	14
Figure 2-6 : Structure chimique d'une résine polyester	15
Figure 2-7 : Structure chimique d'une résine vinylester	16
Figure 2-8 : Mécanisme réactionnel d'un polymère vinylester par un peroxyde [25]	17
Figure 2-9 : Synthèse du polyfuran à partir de l'alcool furfurylique [28]	19
Figure 2-10 : Différentes structures possibles des composites	22
Figure 2-11 : Structure cristalline des phyllosilicates	23

Figure 2-12 : Exfoliation des différentes argiles organiques [44]	26
Figure 2-13 : Exemple de structure du graphène oxydé [55].....	29
Figure 2-14 : Structure de l'amidon.....	31
Figure 2-15 : Mode opératoire de la synthèse des nanocristaux d'amidon.....	32
Figure 2-16 : Réaction de greffage du silane (APTMS) sur la silice [68]	34
Figure 2-17 : Intercalation de chaîne de différentes longueurs entre les plaquettes [69] .	35
Figure 2-18 : Synthèse du graphène oxydé via la méthode de Tour [74].....	37
Figure 2-19 : Synthèse et silanisation du graphène oxydé.....	38
Figure 2-20 : Diffractogrammes de différents mélanges de nano-feuillets [81].....	42
Figure 2-21 : Microscopies réalisées sur deux types de fumée de silice synthétisées par méthode Stöber [83].....	43
Figure 2-22 : Comparaison en TEM d'un composite intercalé et exfolié [81].....	44
Figure 3-1 : Hydrolyse des esters.....	49
Figure 3-2 : Caractérisation de la formation de groupes carboxylates par rapport au temps de conditionnement [92].	51
Figure 3-3 : Microscopie après 4000 h d'irradiation de : a) composite fibre de verre/polyester et b) composite fibre de verre/polyester enrobé d'un film mica- ODA/vinylester	53
Figure 3-4 : Schématisation de l'effet barrière des nano feuillets [102]	55
Figure 3-5 : Évolution de la perméabilité relative du Nylon 6 avec l'ajout de Montmorillonite [39].	56
Figure 4-1 : Schématisation de l'interphase dans un PRF [104]	58
Figure 4-2 : Schématisation de différents angles de contact à la surface d'une fibre [106]	60
Figure 4-3 : Exemple d'essai de flexion sur les composites bambou/époxy.....	61
Figure 4-4 : Contrainte appliquée sur un composite découpé à 45°	62
Figure 4-5 : Représentation d'une courbe de traction pour un matériau PRF	63
Figure 4-6 : Délaminage de fibres de carbone par cisaillement dans une matrice époxy [111]......	64
Figure 4-7 : Clichés MEB sur des tests d'arrachement.....	65
Figure 4-8 : Diffusion de l'interface fibre/matrice [113].....	66
Figure 4-9 : Schématisation du procédé d'ensimage sur une fibre [114].....	67
Figure 4-10 : Post-ensimage d'une fibre à l'aide d'un enrobage nanorenforcé [119]	71
Figure 4-11 : Schématisation de la méthode de mélange UDMM.....	72
Figure 5-1 : Characteristic structure of 2:1 layered silicates [134].....	77
Figure 5-2 : Schematic illustration of the three main classes of polymer/organosilicate composites [137].....	78
Figure 5-3 : Mechanism of hydrolysis in alkaline solution	82
Figure 5-4 : XRD analysis of the two different nanoclay powder.....	84
Figure 5-5 : SEM micrographs of a) UN and b) OMN.....	85
Figure 5-6 : XRD diffractogram of UN before and after mixing with VE	86
Figure 5-7 : XRD analysis of the OMN powder before and after mixing with VE.....	86
Figure 5-8 : TEM micrograph of a) UN in VE polymer at 3500x magnification and b) : OMN in VE polymer at 4000x magnification.	87

Figure 5-9 : Moisture uptake versus time of five different samples: VE/UN properly-mixed (a) and hand-mixed (b); VE/OMN properly-mixed (d) and hand-mixed (c); VE (e)	88
Figure 5-10 : FTIR spectra of Neat VE sample before and after hydrolysis showing the –OH and –CH stretching band	91
Figure 5-11 : Measured ultimate tensile strength of different composites before and after conditioning	94
Figure 5-12 : Measured Young’s modulus of different composites before and after conditioning	94
Figure 5-13 : UN/VE composite after tensile test. Stress concentration is observable at the fracture	95
Figure 6-1 : Schematic structure of graphene oxide	102
Figure 6-2 : TEM micrograph of GO-Si (0.5 w%) in VE polymer at high magnification	105
Figure 6-3 : Oxidation mechanism with Tour Method	108
Figure 6-4: EDS analysis of GO	110
Figure 6-5: Silanization mechanism according to Yan-Jun Wan methodology [77]	110
Figure 6-6 : EDS analysis of silanized GO	111
Figure 6-7 : SEM micrograph of GO-Si powder	112
Figure 6-8 : EDS mapping of GO-Si	112
Figure 6-9 : SEM micrograph after failure of VE/GF composite	114
Figure 6-10 : Thermoset polymer loaded with nonfunctionalized and functionalized 2D-nanoparticles such as nanoclay, GF or GO	115
Figure 6-11 : Moisture uptake versus square root of time of three different samples: VE (red) ; VE/GO-Si (green) and VE/GF (blue)	116
Figure 6-12 : evolution of the coefficient of diffusion as function of time	117
Figure 7-1 : Silanization mechanism on glass substrate	128
Figure 7-2 : Thermogram of raw silica fume (1) and functionalized silica fume (2)	129
Figure 7-3 : FTIR spectra of raw silica fume (1), functionalized silica fume (2) and APTMS on glass substrate (3)	130
Figure 7-4 : SEM micrographs of a) uncoated reference fiber, b) epoxy coated fiber, c) epoxy/SiO ₂ coated fiber, d) epoxy/grafted SiO ₂ coated fiber	131
Figure 7-5 : Material coordinate system and material axes	133
Figure 7-6 : Relative increases of mechanical properties of different BFRP	135
Figure 7-7 : Macroscopic mode of failure after ILSS test	137
Figure 7-8 : Micrographs of fractured zones of BFRP samples after short beam shear tests	137
Figure 7-9 : Micrographs of fracture zones of BFRP samples after tensile testing	139
Figure 8-1 : Structure of natural fibre [16]	148
Figure 8-2 : Natural fiber schematization depicted by Liu (2012) [214]	149
Figure 8-3 : schematic illustration of the coating	153
Figure 8-4 : SEM micrographs of bamboo fibers before and after coating: (a) Raw-BF ; (b) BF-Ep ; (c) BF-StN ; (d) BF-SiO ₂	156
Figure 8-5 : Cross-section micrographs of Raw BF (a), BF-Ep (b) and BF-SiO ₂ (c) at two magnifications (x 3000 and x 35000)	157

Figure 8-6 : SEM micrograph of SiO ₂ dispersed in the epoxy coating with its EDS mapping.....	158
Figure 8-7 : Young's modulus of uncoated and coated bamboo fibers	160
Figure 8-8 : ultimate tensile strength of uncoated and coated bamboo fibers	161
Figure 8-9 : Flexural modulus of bamboo fiber composites.....	163
Figure 8-10 : Measured flexural strength of bamboo fiber composites.....	164
Figure 8-11 : Measured Young's modulus of bamboo fiber composites.....	165
Figure 8-12 : Measured Tensile strength of bamboo fiber composites	165
Figure 8-13 : SEM micrographs of the failure area after flexion of :(a) EP/Raw-BF ; (b) EP/BF-Ep ; (c) EP/BF-StN ; (d) EP/BF-SiO ₂	167

1 Introduction

1.1 Contexte

Depuis des années, l'utilisation des polymères renforcés de fibres (PRF) est devenue courante dans le domaine du génie civil. Ces matériaux composites, associant une matrice polymère et un renfort de fibres, possèdent d'excellentes caractéristiques physiques et mécaniques, comme des propriétés spécifiques élevées (résistances et modules), ainsi qu'une grande résistance chimique à la corrosion, le tout pour des densités nettement inférieures à celles des matériaux traditionnels comme l'acier. Les applications sont alors nombreuses, compte tenu des bonnes propriétés du matériau, notamment dans les structures en béton armé où les barres d'armatures en acier peuvent être remplacées par des barres en PRF à fibre de verre.

Si la matrice polymère utilisée en génie civil est très majoritairement thermodurcissable, le type de fibre utilisé est très varié : fibre de verre (E ou S), fibre de carbone ou encore fibre de basalte. De plus, la multiplication des études menées sur les fibres naturelles permet d'imaginer des applications visant le génie civil en utilisant ce type de renfort. Toutes ces fibres ont différents avantages et inconvénients qui restreindront leur utilisation dans des domaines précis. Ainsi, les fibres de carbone, coûteuses mais possédant un très haut module d'élasticité, sont utilisées industriellement dans des composites hautes performances, alors que la fibre de verre, moins coûteuse mais possédant tout de même d'excellentes propriétés comme un bon allongement à la rupture, est plus facilement exploitable dans des composites pour le bâtiment.

1.2 Problématique

Les matériaux composites ont donc d'énormes avantages pouvant être exploités aujourd'hui. Cependant, ils ont aussi des défauts, comme une faible affinité entre la fibre et la matrice ou encore leur dégradation interne due à l'absorption d'humidité. C'est un ensemble de paramètres qu'il faut savoir maîtriser pour pouvoir utiliser correctement les matériaux composites en génie civil.

Une des problématiques des PRF à matrice polymère est la durabilité de ces matériaux. En effet, si les polymères sont inertes à la corrosion électrochimique, ils subissent d'autres phénomènes de dégradation. Cette dégradation peut être due à l'eau, aux rayonnements UV ou encore à la température. Ces phénomènes sont plus ou moins importants selon le type de polymère étudié. Les polyesters sont peu résistants tandis que les vinylester le sont beaucoup plus. La dégradation de la matrice limite l'utilisation des PRF dans le temps. Une dégradation de la matrice entraînera une chute des propriétés thermiques et mécaniques du matériau, qui sera critique quand la dégradation atteindra l'interface fibre/polymère. La dégradation des polymères est liée à leurs propriétés barrières. Ce sont elles qui caractérisent la perméabilité à l'eau ou aux gaz des matériaux. Ces propriétés sont bien connues dans l'industrie de l'emballage ou les applications médicales pour la protection contre une contamination extérieure comme l'eau, les gaz ou l'oxygène. Cette barrière dans les polymères peut être utilisée à bon escient dans les matériaux composites en génie civil, pour des applications nécessitant une grande résistance à l'humidité.

L'interface fibre/polymère est une composante essentielle afin d'assurer de bonnes propriétés au composite. En effet, c'est le transfert de charges, via l'interface, qui assure une bonne distribution des contraintes appliquées de la matrice à la fibre. La nature hydrophile des fibres synthétiques généralement utilisées dans les PRF (fibre de verre, fibre de carbone...) n'est pas compatible avec les matrices polymères hydrophobes. Ces phénomènes sont d'autant plus vrais avec les matériaux cellulosiques bio-sourcés, très hydrophiles. Cette mauvaise affinité entre les deux constituants du matériau empêche les

interactions des chaînes polymères avec les fibres, limitant considérablement le transfert de charges. Les producteurs de fibres industrielles ont généralement recours à des traitements de surface (ensimage) permettant l'amélioration de l'adhésion entre les fibres et la matrice, mais ces procédés ne sont pas encore utilisés pour tous les types de fibres.

De nombreux renforts, notamment les matériaux bio-sourcés comme les fibres naturelles ou les autres produits dérivés de la cellulose, ne sont pas utilisés en génie civil à cause de ces problématiques. Il est donc essentiel d'y répondre afin d'ouvrir la voie à de nouveaux matériaux en génie civil.

1.3 Objectifs

L'objectif général de cette thèse est d'étudier l'impact du nanorenforcement sur des composites polymères therm durcissables. Les deux objectifs principaux de cette thèse sont : (1) Augmenter les propriétés barrières des vinylesters pour augmenter la durabilité de cette matrice dans les PRF et (2) améliorer l'interface dans les PRF à matrice therm durcissable en utilisant des fibres non-synthétiques. Les sous-objectifs de la thèse sont :

- Réaliser la synthèse et la modification de surface des nanoparticules utilisées dans les composites. Les renforts ayant une mauvaise interface avec les polymères, comme la fumée de silice, le graphène ou encore les nanocristaux d'amidon, seront alors modifiés par un aminosilane ou un méthacrylate-silane, suivant le type de résine utilisé. Pour permettre l'insertion de la matrice polymère entre les nanoparticules lamellaires, comme le graphite ou les nanoargiles, des traitements seront effectués pour augmenter l'interstice entre les feuillets.
- Investiguer l'impact de différents types de nanoparticules en tant que renforts dans les matrices polymères en sélectionnant les études les plus pertinentes déjà publiées sur ce sujet. Les propriétés des nanorenforts sont différentes selon leurs morphologies, tailles ou encore leurs voies de synthèse. Une étude approfondie

sur différents nanorenforts applicables dans des matériaux nanocomposites en génie civil sera réalisée.

- Étudier la durabilité des résines vinylesters, supposées être les plus durables dans la famille des thermodurcissables. Afin d'améliorer leur résistance à la diffusion d'humidité, ces résines seront nanorenforcées avec des phyllosilicates de types montmorillonite, dans le but d'induire un phénomène de tortuosité qui pourra limiter la diffusion et la dégradation de la matrice. Les échantillons seront conditionnés afin d'évaluer la perte des propriétés mécaniques, thermiques ou barrières causée par le conditionnement.
- Réaliser une étude des propriétés mécaniques, thermiques et barrières d'un nanocomposite vinylester/graphène oxydé, dans le but d'utiliser un renfort « 1D » plus hydrophobe que les renforts traditionnels tels que les nanoargiles ou la nanosilice. La synthèse et la modification du graphite en graphène oxydé seront réalisées, ainsi que la dispersion du graphène dans la résine, afin de mouler des nanocomposites. Les différentes propriétés de ces matériaux seront étudiées pour comparer l'impact du graphène oxydé par rapport aux autres types de renforts plus traditionnels.
- Étudier et optimiser l'amélioration de l'interface dans des PRF basalte/vinylester. La méthode investiguée sera un enrobage de la fibre par une résine diluée. De la fumée de silice, brute ou silanisée, sera aussi ajoutée au mélange pour venir nanorenforcer l'interface, et ainsi étudier le bénéfice du traitement de la silice sur sa dispersion dans des matrices polymères. Des essais mécaniques forçant la délamination des fibres donneront une réponse indirecte sur la résistance de l'interface fibre/matrice.
- Améliorer la structure et la morphologie des fibres de bambou, afin de les utiliser dans les PRF, en homogénéisant leur surface détériorée, tout en essayant de les rendre moins hydrophiles. Une méthode d'enrobage dans un polymère dilué sera

étudiée. Des nanoparticules pourront être dispersées dans cette résine, comme de la fumée de silice ou des nanocristaux d'amidon. Une fois les fibres traitées, des PRF entièrement biosourcés seront moulés, grâce à une résine bio-époxy. Les essais mécaniques et microscopiques se focaliseront sur l'amélioration de l'interface, souvent problématique dans les polymères à renfort de fibres naturelles (PRFN).

1.4 Organisation de la thèse

Cette thèse est présentée sous forme d'une thèse par articles, exposant quatre articles et abordant différents aspects du nanorenforcement des matériaux composites. Elle est divisée en deux parties, une qui fait un état de l'art sur le sujet, et l'autre présentant la méthodologie et les résultats.

La partie A fait un bilan de la bibliographie réalisée pour cette thèse et comporte trois chapitres. Le chapitre 1 fait un état de l'art des matériaux composites en génie civil, en traitant des PRF et des renforts nanométriques utilisables. Les chapitres 2 et 3 introduisent respectivement les phénomènes de dégradation des polymères thermodurcissables, ainsi que la problématique à l'interface entre les fibres et les matrices polymères thermodurcissables. Cette revue de littérature traite des avancées dans ces domaines de recherche, ainsi que des moyens de caractériser ces phénomènes.

La partie B présente les résultats expérimentaux obtenus sur le sujet. Les chapitres 4 et 5 explorent des solutions pour améliorer la durabilité des polymères vinylesters à l'aide deux types de nanoparticules dispersées dans la matrice, les nanoargiles et le graphène. Ces chapitres sont issus de deux articles, publiés ou soumis pour publication, se concentrant sur une étude de la diffusion d'humidité et son influence sur les propriétés mécaniques ou thermiques des composites. Les chapitres 6 et 7 traitent du nanorenforcement à l'interface dans le cadre de PRF chargés de fibres minérales et naturelles. Deux articles scientifiques étudiant différents aspects du nanorenforcement,

comme les modifications structurales et mécaniques des fibres ou l'étude de l'interface dans les PRF, composent ces chapitres.

Enfin, la dernière partie de la thèse est une conclusion résumant l'ensemble des chapitres, énonçant les résultats obtenus dans ces études ainsi que les recommandations pour des projets similaires.

2 Matériaux composites en génie civil

Dans cette thèse, deux types distincts de matériaux composites sont étudiés : les polymères renforcés de fibres (PRF) et les nanocomposites. La première partie de cette étude porte donc sur le type de fibres utilisé dans les PRF, ainsi que sur les différentes matrices thermodurcissables intéressantes pour les matériaux composites utilisés en génie civil. Enfin, les différents types de nanocomposites potentiellement utilisables en génie civil seront présentés.

2.1 Polymères renforcés de fibres (PRF)

Les PRF sont des composites contenant des fibres enrobées dans un polymère. Ce sont les fibres qui jouent le rôle de renfort et qui apportent les bonnes caractéristiques mécaniques du matériau.

L'enduction de matrice polymère sert alors au transfert de charges, car, si les charges appliquées au composite ne peuvent pas être transmises de la matrice aux fibres, les propriétés mécaniques du matériau seront grandement diminuées [1]. Le second rôle important de la matrice est de protéger chimiquement les fibres grâce à la nature inerte des polymères utilisés. Les propriétés mécaniques du matériau dépendront alors du type de fibres utilisées, de leurs traitements chimiques avant utilisation ou encore du tissage du textile utilisé dans le composite. La matrice aura un effet à l'interface avec la fibre sur les propriétés mécaniques intrinsèques du composite.

Comme les fibres apportent la majeure partie des propriétés mécaniques du composite formé, elles doivent être choisies en fonction de leur module d'élasticité ou de leur élongation à la rupture. De plus, bien qu'en partie protégées par la matrice du milieu extérieur, les fibres doivent elles aussi posséder une bonne résistance chimique, thermique ou à l'humidité, afin de pouvoir être utilisées dans le domaine du génie civil. Plusieurs types de fibres sont utilisés dans les matériaux composites : des fibres minérales

comme le verre, le basalte ou le carbone, des fibres polymères telle l'aramide, ou encore de nombreuses autres fibres d'origine naturelle comme le lin, le chanvre, le coton ou le coco [2]. L'ensemble de ces matières premières est utilisable dans les matériaux composites, mais leurs propriétés physiques, tout comme leur résistance chimique ou leur coût, rendront difficile l'utilisation de certaines, notamment dans un domaine comme le génie civil où le cahier des charges est impératif à respecter vu l'existence de plusieurs codes de standardisation [3, 4].

2.1.1 Fibres minérales

Les fibres minérales sont utilisées et étudiées depuis des décennies [5]. Synthétisées à partir de produits inorganiques plus ou moins complexes (corps pur, oxyde, roche directement extraite), elles sont souvent homogènes et leurs procédés de mise en forme sont aujourd'hui parfaitement maîtrisés. Voici une brève liste des fibres minérales utilisées dans les PRF.

2.1.1.1 Fibres de verre

Grâce à leur prix modeste, leurs bonnes propriétés et leur bonne compatibilité avec la matrice polymère après traitement, les fibres de verres ont été abondamment utilisées dans les composites lors des dernières décennies. Aujourd'hui, on les retrouve non seulement dans des matrices polymères, mais aussi dans le ciment, le plâtre et le bitume pour différentes applications du génie civil. Leurs propriétés dépendent de leur composition et de leur pureté. De plus, la question de l'impact sur l'organisme a déjà été posée, comme pour tous les matériaux minéraux utilisés en génie civil. Selon Hesterberg et al., la bio-persistance des fibres de verre n'est pas assez importante pour provoquer des cancers, ce qui permet d'éviter les problèmes rencontrés avec des matériaux comme l'amiante [6]. Les propriétés mécaniques des fibres de verre de type E et S sont résumées dans la Table 2-2.

2.1.1.2 Fibres de carbone

Les fibres de carbone sont très peu utilisées en génie civil compte tenu de leur prix. Ces fibres possèdent un module élastique extrêmement élevé permettant la réalisation de matériaux composites techniques très rigides. Leur utilisation est plus adéquate pour des applications particulières nécessitant des matériaux résistants à des conditions extrêmes (béton renforcé, câbles de précontrainte des ponts, réhabilitation externe...). Les propriétés mécaniques des fibres de carbone sont résumées dans la table 2-2.

2.1.1.3 Fibres de basalte

Depuis plusieurs années, les fibres de basaltes sont de plus en plus utilisées dans le domaine des composites. Leur structure, proche de celles des fibres de verre ou de carbone [7] (voir Table 2-1), et leurs bonnes propriétés en font un renfort de choix dans ces matériaux [8-10].

Table 2-1 : Composition des fibres de verre et de basalte

Composants	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	Na₂O	TiO₂	K₂O	B₂O₃	F
Basalte (% m)	53	17	10	8	4	2.5	1.1	0.8	-	-
E-Glass (% m)	55	15	0.3	18	3	0.8	-	0.2	7	0.3

Le basalte étant un matériau issu des roches volcaniques, son excellente résistance thermique lui permet d'être utilisé dans de nombreuses applications [11]. Le principal problème des fibres de basalte est leur interface avec la matrice. En effet, même après ensimage industriel, la compatibilité avec le polymère est faible et les propriétés mécaniques du composite sont très inférieures aux valeurs théoriques attendues. Une étude de Yund et al. sur les fibres de verre d'origine basaltique montre que le problème ne vient pas de la structure minérale riche en silice hydrophile de la fibre, mais de la surface très irrégulière des fibres de basalte [12]. Les propriétés mécaniques des fibres de basalte sont résumées dans la Table 2-2.

2.1.2 Fibres naturelles

Contrairement aux fibres minérales, les fibres naturelles sont des fibres organiques d'origine végétale ou animale (Figure 2-1). Dans l'industrie des composites, les fibres naturelles sont très intéressantes car non seulement elles possèdent des propriétés mécaniques conformes aux applications du génie civil, mais elles permettent aussi la revalorisation des ressources agricoles locales de fibres naturelles. De plus, leur très faible densité peut diminuer le poids des structures et ceci est un élément clé dans l'utilisation de PRF. Une étude de Ticoalu et al. en 2010 fait le point sur l'utilisation des polymères à renfort de fibres naturelles (PRFN), montrant leurs usages en tant que poutres, toitures, citernes ou encore en ponts pour piétons [13].

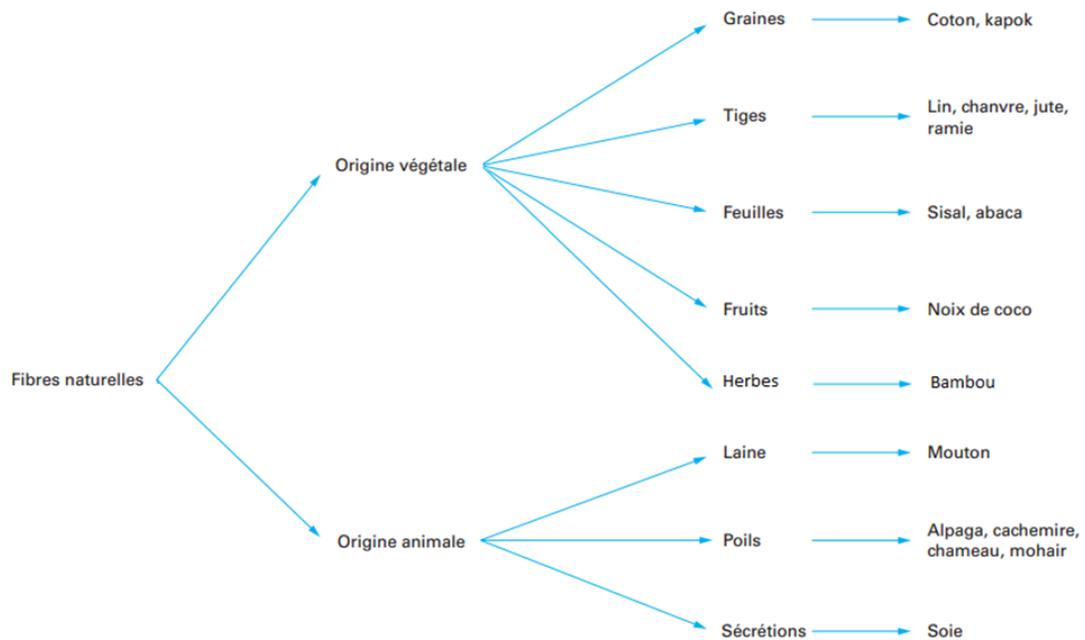


Figure 2-1 : Classification des fibres naturelles en fonction de leur origine [14]

Les fibres naturelles sont elles-mêmes des composites formés de microfibrilles cellulosiques dans une matrice d'hémicellulose et de lignine. Les ponts hydrogènes entre l'ensemble de ces fibrilles assurent la cohésion de la fibre et lui donnent sa rigidité [15]. La Figure 2-2 présente la structure des fibres cellulosiques.

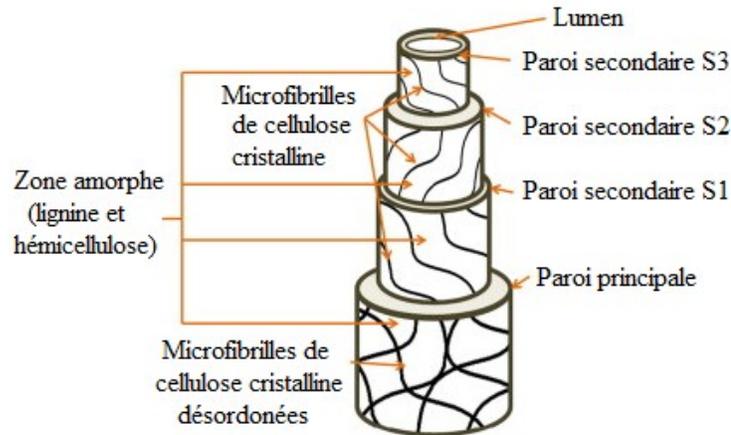


Figure 2-2 : Structure d'une fibre cellulosique [16]

De plus, certaines études prouvent que l'impact sur l'environnement de l'utilisation de fibres naturelles, par rapport aux fibres de verre, serait très bénéfique, non seulement après dégradation mais aussi lors de la conception [17], ce qui est très intéressant dans une conjoncture où la préservation de l'environnement est très importante dans tous les domaines, y compris le génie civil. Un des avantages des fibres naturelles est leur provenance : en effet, des fibres cellulosiques peuvent être extraites de nombreux matériaux comme le lin, le chanvre, le bambou ou même les tiges de banane. Leurs compositions en cellulose et en lignine varient en fonction de l'extraction, impactant leurs propriétés mécaniques et physiques, ce qui rend chaque type de fibre naturelle unique [18].

Cependant, le principal problème de ces fibres est leur résistance quasi-nulle aux environnements extérieurs, ce qui limite les applications [16]. En effet, ces fibres sont très hydrophiles, absorbant l'humidité environnante, ce qui entraîne des gonflements pouvant causer d'importants dommages au matériau. De plus, l'hydrophilicité des fibres est incompatible avec les résines polymères organiques et hydrophobes, ce qui résulte en une très faible interface fibre/matrice.

Toutefois, différents traitements ont déjà été élaborés afin de limiter l'impact de l'humidité des solutions alcalines sur les propriétés de la fibre [19]. Ces traitements peuvent être de nature physique, comme le plasma à effet Corona ou physico-chimique comme les traitements de surface par enrobage « *dip-coating* ». La Table 2-2 ci-dessous regroupe différentes propriétés mécaniques des fibres étudiées.

Table 2-2 : Propriétés intrinsèques de différentes fibres [15, 20-22]

Fibres	Module de Young E (GPa)	Élongation A (%)	Résistance à la traction (Mpa)	Densité (g/cm ³)
Fibres inorganiques				
Fibres de verre type E	70-73	4,5	2000-3500	2,6
Fibres de verre type S	86-93	5,5	4000-4400	2,5
Fibres de carbone	230-650	1,5-2,0	3530-4000	1,7-1,9
Fibres de basalte	80-90	3	4500-4800	2,8
Fibres naturelles				
Lin	12-85	1-4	600-2000	1,53-3,2
Chanvre	35	1,6	389-900	1,07
Sisal	9-22	3-7	350-700	1,45
Ramie	61,4-128	1,2-3,8	400-938	1,56
Jute	26,5	1,5-1,8	393-773	1,44
Noix de coco	4-6	15-40	131-175	1,15
Cotton	5,5-12,6	7-8	287-800	1,5-1,6
Bambou	11-32	2,5-3,7	140-800	0,6-1,1

2.2 Matrice polymère thermodurcissable

Dans cette thèse, seules les matrices thermodurcissables sont étudiées. En effet, les polymères thermoplastiques ne rencontrent pas certaines exigences, notamment à cause de leur faible tenue structurale, pour des applications en génie civil (ex. tenue au feu, fluage).

D'après la norme IUPAC « *Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials* » [23], un polymère thermodurcissable est un composé

polymère à l'état solide ou visqueux qui, après réticulation, se transforme irréversiblement en un réseau polymère réticulé insoluble et infusible. Ces composés sont constitués d'un ensemble de macromolécules disposées dans les trois directions et formant un réseau tridimensionnel. Plus ce réseau est dense, plus il est rigide. Dans le cadre du moulage d'un matériau composite, les résines thermodurcissables sont utilisées à l'état visqueux dans le but de mieux imprégner les fibres. Lors de la mise en œuvre de la résine, la réaction de réticulation s'initie grâce à la présence d'un catalyseur (généralement un peroxyde organique) et, certaines fois, d'un accélérateur (sels métalliques servant d'initiateurs à la réaction de décomposition du peroxyde, actifs en dessous de la température normale de décomposition) qui, sous l'action de la chaleur et de la pression, transformeront irréversiblement la résine en solide infusible.

En industrie, de très nombreux polymères thermodurcissables sont utilisés. Néanmoins, notre étude porte sur quelques résines seulement, à savoir les principales utilisées en génie civil : polyesters, vinylesters et époxydes. De plus, dans l'optique d'étudier des matériaux écologiquement supérieurs, quelques polymères thermodurcissables bio-sourcés sont aussi étudiés.

2.2.1 Polyépoxydes

Un polyépoxyde, plus communément appelé une « résine époxy », est un composé comprenant plus d'un groupement époxyde par molécule en moyenne (Figure 2-3). Si plusieurs types de résines époxy existent, la plus répandue est à base de bisphénol A (A pour acétone) et d'épichlorhydrine.



Figure 2-3 : Structure chimique d'une résine polyépoxyde

La grande réactivité de la résine lui permet de réagir avec de nombreux types de durcisseurs pour amorcer la réticulation : par exemple, les groupements époxydes réagiront avec des durcisseurs contenant des amines (les plus courants) ou encore les groupements hydroxyles, présents au milieu du motif de répétition, réagiront avec les anhydrides d'acides.

La réaction de polyaddition qui a lieu (par exemple avec une amine comme le montre la réaction Figure 2-4 ci-dessous) n'induit aucune perte d'eau ou d'un autre corps et amorcera une réticulation entre deux sites époxydes pour chaque groupement amine, expliquant le réseau 3D dense caractéristique de cette résine (Figure 2-5) [24].

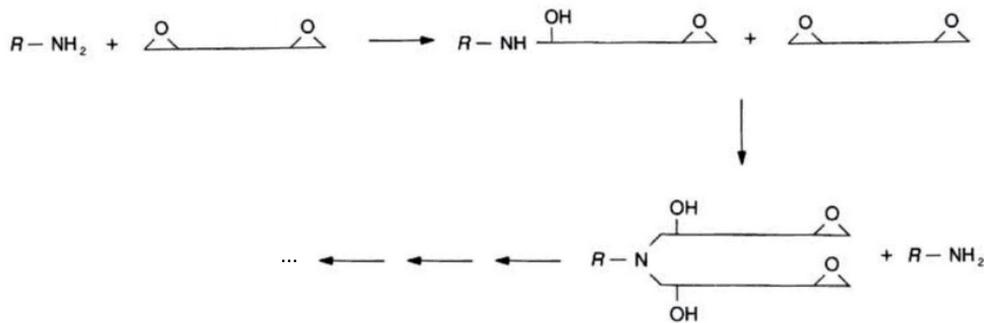


Figure 2-4 : Réaction de polyaddition avec un amorceur amine

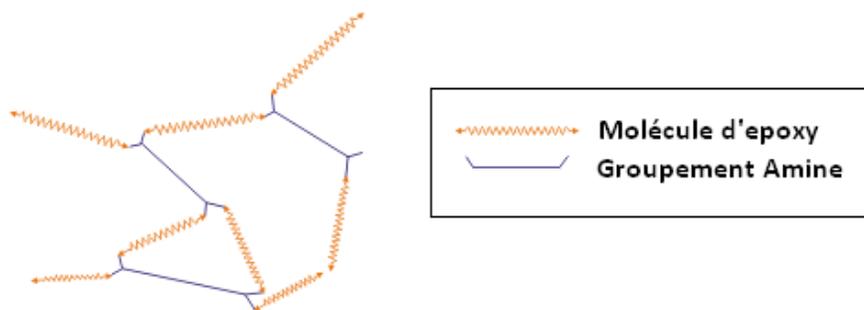


Figure 2-5 : Schématisation de la réticulation d'une résine époxy

Ce réseau dense dans toutes les directions explique la grande dureté du matériau. Les résines époxy sont très utilisées en génie civil grâce à leurs bonnes résistances chimique

et thermique, mais surtout pour leurs propriétés mécaniques excellentes, dues à la forte concentration de groupements réactifs et à la réticulation qu'ils induisent. Ces polymères sont utilisés dans de très nombreuses applications, notamment en génie civil où les époxyes sont les matrices les plus utilisées dans les barres d'armatures en PRF.

2.2.2 Polyester

Une résine polyester est un polymère composé d'une ou plusieurs fonctions ester dans le motif de répétition (Figure 2-6).



Figure 2-6 : Structure chimique d'une résine polyester

La présence de nombreuses fonctions ester n'est pas favorable contre les attaques chimiques : en effet, c'est généralement le site préférentiel d'une dégradation chimique. Les propriétés mécaniques de cette résine sont bien moins élevées que celles observées avec les polyépoxydes car les chaînes sont moins réticulées et le réseau moins dense en trois dimensions. Cependant, son coût, nettement plus faible, permet une utilisation de ce type de matériau pour des applications qui n'ont pas la nécessité de composites hautes performances ni de contact avec un milieu extérieur.

2.2.3 Vinylester

Les polyvinylesters, dit « vinylesters », sont obtenus par addition d'un acide carboxylique à une résine époxyde, puis par dissolution dans un solvant réactif, généralement le styrène (Figure 2-7).

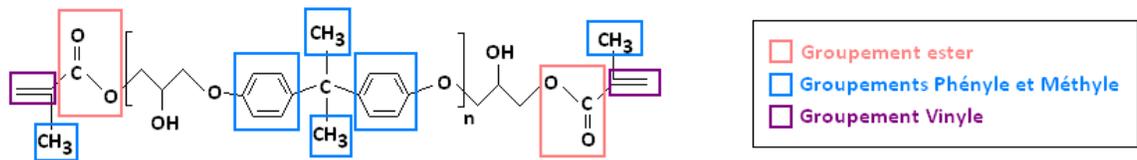


Figure 2-7 : Structure chimique d'une résine vinylester

Ce type de résine est aussi très utilisé en génie civil car c'est une parfaite alternative entre les résines époxy et les résines polyesters. Les propriétés mécaniques sont moins bonnes que celles des polyépoxydes, mais supérieures aux polyesters. En effet, la structure des vinylesters est différente de celle des polyesters, présentant des insaturations en bout de chaîne (groupement vinyle).

Il n'y a pas de branchage d'une chaîne à une autre après réticulation et c'est toute la chaîne moléculaire qui est disponible pour absorber les chocs, expliquant la bonne résistance thermique et mécanique de ce type de matériau. De plus, ces résines possèdent une excellente résistance chimique due à leur structure : par exemple, les groupements méthyles et aromatiques empêcheront, grâce à l'encombrement stérique, les attaques chimiques des groupements esters tandis que les groupements hydroxyles permettront de nombreuses liaisons hydrogènes entre la résine et la fibre, augmentant l'adhérence du système.

Les résines vinylesters sont alors un choix très intéressant comme matrice dans les matériaux composites, car elles pourront non seulement protéger le renfort du milieu extérieur et garantir une bonne durée de vie du matériau, mais aussi avoir une bonne adhérence avec des fibres traitées.

La réticulation des vinylesters se fait suivant le mécanisme décrit Figure 2-8 ci-dessous :

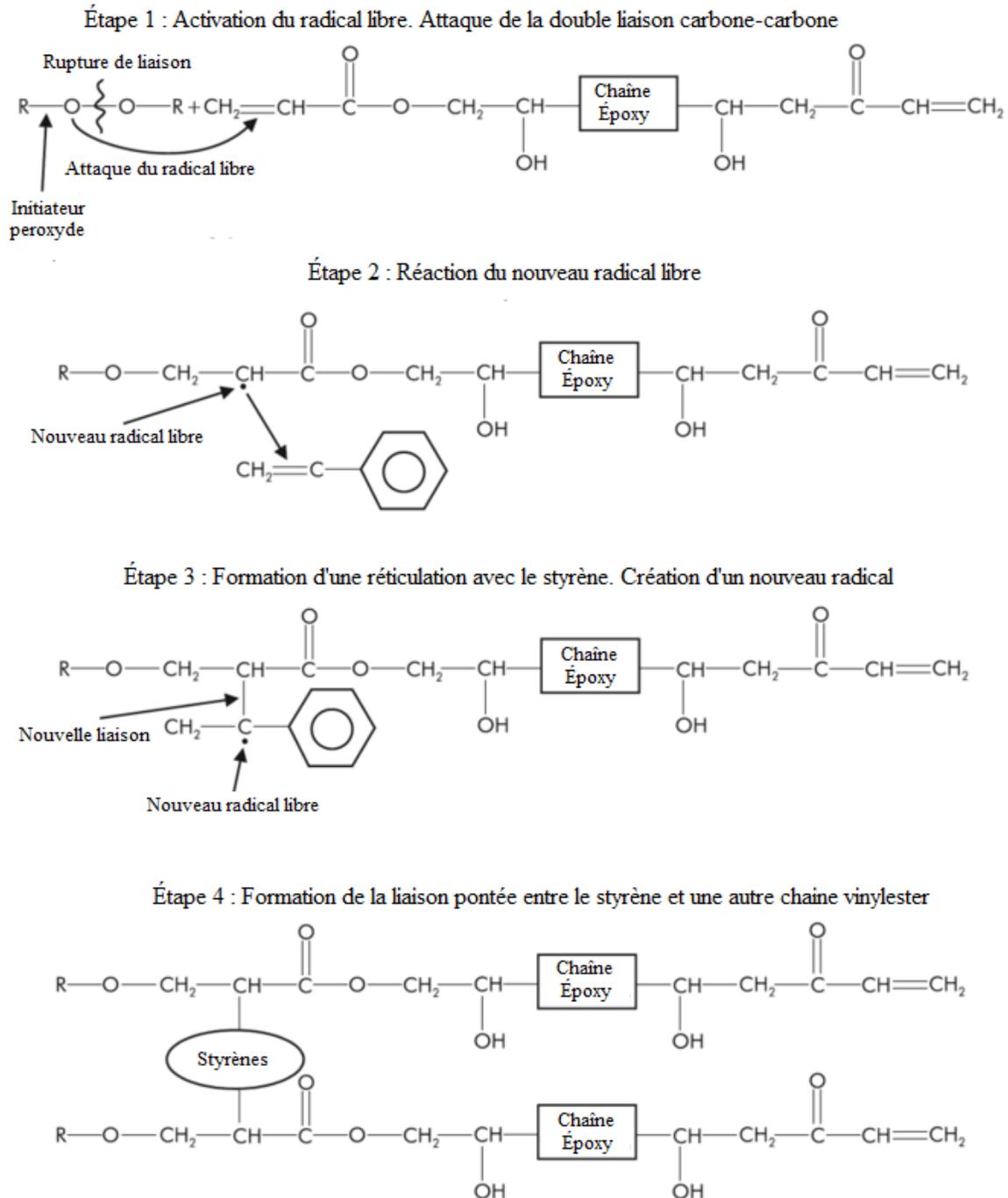


Figure 2-8 : Mécanisme réactionnel d'un polymère vinylester par un peroxyde [25]

2.2.4 Polymère thermodurcissable bio-sourcé

Dans une optique de développement durable, la recherche se tourne de plus en plus vers des résines bio-sourcées. Un polymère est dit bio-sourcé lorsque les réactifs de sa synthèse sont de source organique renouvelable. A l’opposé, les résines thermodurcissables conventionnelles sont dites « pétro-sourcées », car leurs synthèses utilisent des produits issus du pétrole. Le terme bio-sourcé ne doit pas être confondu avec « biodégradable » qui signifie que la matière peut être décomposée dans l’environnement par des micro-organismes, ou encore « biocompatible » qui signifie que le matériau n’interfère pas dans le milieu biologique où il est implanté.

Aujourd’hui, de nombreux polymères thermoplastiques bio-sourcés ont été étudiés, comme l’acide polylactique (PLA), notamment utilisé dans les emballages alimentaires [26]. Cependant, les polymères thermodurcissables bio-sourcés ont reçu moins d’attention. En voici deux exemples :

2.2.4.1 Bio-Époxy

Les résines bio-époxy ont une structure identique aux résines époxy conventionnelles. La seule différence vient de leur synthèse qui, au lieu d’utiliser des produits chimiques pétro-sourcés, se tournera vers des huiles végétales, comme par exemple l’huile de Karanja, afin de produire les réactifs usuels (comme le bisphenol-A) à partir de produits bio-sourcés [27]. Une fois synthétisées, les résines bio-époxy ont des propriétés identiques aux résines époxy traditionnelles. C’est pourquoi leurs applications sont semblables.

2.2.4.2 Polyfuran

Les résines polyfuran sont synthétisées grâce à la polymérisation de l'alcool furfurylique (Figure 2-9), produit de réduction du furfural, obtenu à partir de la canne à sucre.

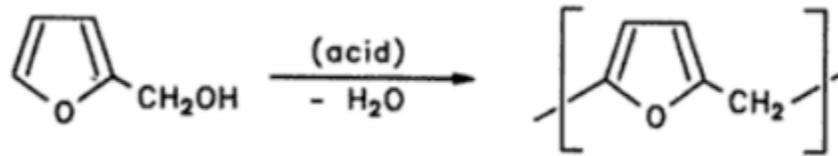


Figure 2-9 : Synthèse du polyfuran à partir de l'alcool furfurylique [28]

Des études ont déjà été réalisées avec ce type de polymère [29] mais ses utilisations dans les matériaux composites sont limitées à cause de sa faible résistance à l'hydrolyse [30]. Cependant, de nombreuses applications utilisent les polyfuran, surtout dans les domaines utilisant des polymères conducteurs tels, par exemple, les condensateurs à électrolyte solide [31].

Le Table 2-3 résume les propriétés mécaniques des différentes résines polymères étudiées, après réticulation complète du matériau.

Table 2-3 : Propriétés mécaniques de résines thermodurcissables courantes

Polymère	E (GPa)	Rm (MPa)	Af (%)	Références
Polyester	1,0	60	5,0	[32]
Vinylester	3,5	60	4,0	[33]
Époxy	4,0	90	1,5	[34]

2.3 Matériaux nanocomposites

Par définition, un nanocomposite est un système composé d'au moins une phase (la phase de renfort) aux dimensions nanométriques. Il existe donc plusieurs types de matériaux nanocomposites. Cependant, dans notre étude, seuls les nanocomposites à matrice polymère sont considérés. L'intérêt de ces composés est d'améliorer les propriétés d'un polymère thermodurcissable en le renforçant avec des charges nanométriques : la surface spécifique d'une particule nanométrique est très importante (de 100 à 1 000 m².g⁻¹) et les différentes caractéristiques de ces charges auront un impact conséquent sur les propriétés intrinsèques du matériau. Ces propriétés sont aussi très affectées par le degré de mélange des renforts dans la matrice, car l'agglomération de ces derniers diminuera considérablement leur surface spécifique, ce qui peut mener à une baisse des propriétés du polymère nano-renforcé. De plus, l'agglomération des nanoparticules peut amener la création de zones de concentration de contrainte au sein du matériau, initiant la rupture de façon prématurée.

2.3.1 Type de nanocomposite

Le type de renfort nanométrique utilisé définira le type de nanocomposite. Un grand nombre de renforts peut être utilisé dans les nanocomposites, suivant plusieurs familles. On retrouve en premier lieu des renforts en trois dimensions, sous forme de sphère comme les billes de silice amorphe qui, bien mélangées à une résine, augmentent significativement les propriétés mécanique du composite [35].

Ensuite, les renforts de type deux dimensions sont très utilisés. Les plus connus étant les nanotubes de carbones et les whiskers cristallins, en carbure de silicium ou cellulose. On les nomme « 2D » car seules deux des trois directions sont à l'échelle nanométrique, la dernière étant généralement plus grande. Les exceptionnelles propriétés mécaniques de ces composés augmentent considérablement les propriétés du matériau [36, 37] et en font des renforts très étudiés ces dernières années.

La dernière famille de nanorenforts est nanométrique sur une dimension, sous forme de feuillets dont l'épaisseur est d'une dizaine de nanomètre, comme les nanoargiles, le graphène ou certains alliages synthétisés de façon spécifique [38]. Historiquement ce sont les premiers renforts utilisés dans les nanocomposites, notamment avec les argiles [39].

Aujourd'hui, les travaux sont encore très importants sur cette famille de nanocomposites. En effet, si le mélange de n'importe quel type de renfort est très important pour l'impact qu'il aura sur les propriétés du matériau, le mélange des plaquettes est indispensable. L'objectif est que chaque feuillet composant le renfort, comme l'argile ou le graphène, soit exfolié puis dispersé aléatoirement dans la matrice.

Les différentes propriétés des nanocomposites multiplient les applications possibles. En effet, l'augmentation des propriétés mécaniques [40], de la résistance au feu [41] mais aussi des propriétés barrières [39] en font des matériaux de choix pour des applications spécifiques en génie civil. Ainsi, afin d'améliorer les propriétés barrières pour limiter la diffusion au sein du matériau, la solution la plus adaptée est un renfort de charge « 1D ».

2.3.2 Nanocomposite renforcé de nano-plaquettes

Selon la dispersion des nanoparticules « 1D », il existe alors trois grandes familles de composites nanorenforcés : les composites chargés conventionnels, les composites intercalés et les composites exfoliés (Figure 2-10).

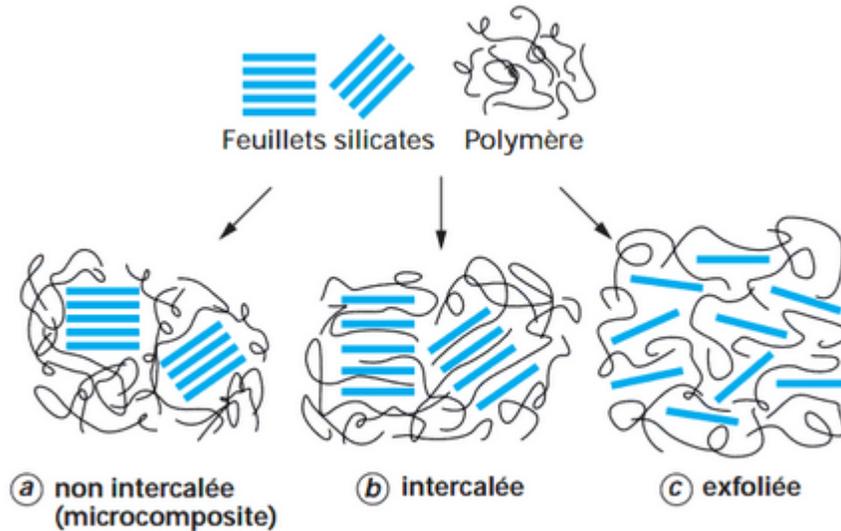


Figure 2-10 : Différentes structures possibles des composites

Dans le premier type de composite, la dispersion des charges n'est pas la clé de l'amélioration des propriétés mécaniques. Ces charges sont utilisées pour la réalisation de matériaux peu coûteux, en améliorant de manière simple et efficace certaines propriétés d'un polymère (comme la résistance au feu). Le renfort formera des agglomérats et le polymère ne s'intercalera pas entre les feuillets, on parle alors d'un matériau microcomposite.

Pour ce qui est des composites intercalés, les plaquettes sont dispersées dans la matrice tout en gardant un certain ordre. Elles respectent l'empilement qu'on retrouve dans les composites traditionnels. Toutefois, la matrice s'infiltrera entre les feuillets, préservant l'empilement ordonné des plaquettes grâce au greffage de longue chaîne carbonée permettant d'espacer les plaquettes et ainsi laisser la place à la résine polymère. Cet empilement se nomme alors tactoïde.

Pour le dernier genre de composites, les nanocomposites exfoliés ou délaminés, la dispersion est plus importante. Dans le but de briser les empilements de feuillets et de tous les placer à distance équivalente dans la matrice, des procédés de greffage permettront d'espacer les plaquettes pour diminuer les liaisons faibles avant que des

techniques de mélanges mécaniques et ultrasoniques brisent ces dernières. Cette configuration est la plus intéressante car la quasi-totalité de la surface des feuillets est concernée. C'est cette dernière morphologie qu'il est intéressant d'étudier car elle permet une interaction optimale entre la matrice et le renfort.

Différents types de charges 1D peuvent être utilisés dans les nanocomposites. Elles peuvent être d'origine géologique, comme les silicates, ou synthétique, comme le graphène.

2.3.3 Les phyllosilicates

Les phyllosilicates, plus couramment nommé « silicates » ou « argiles cationiques », sont composés de trois couches comprenant une couche octaédrique, occupée par des cations (Al, Mg, Fe, Ti et autres atomes durs), et deux couches hexagonales de tétraèdre de silice (Figure 2-11).

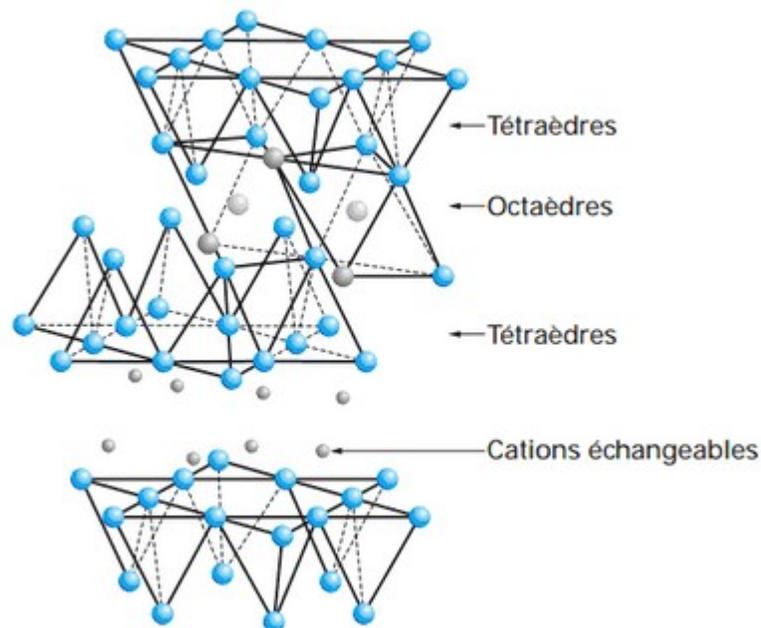


Figure 2-11 : Structure cristalline des phyllosilicates

Les aluminosilicates sont un type de silicate très utilisé pour réaliser des nanocomposites. Certains tétraèdres (SiO_4) de la structure sont remplacés par des tétraèdres (AlO_4), formant ces minéraux particuliers. Cependant, la structure chimique de ces composés pose problème, car la présence de cations hydratés (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) neutralisant les charges négatives rend la structure trop hydrophile pour qu'une molécule organique, comme un polymère, puisse s'intercaler entre les feuillets.

Il faut alors réaliser un échange de cation, remplaçant les cations alcalins et alcalino-terreux, très durs et hydrophiles, par des cations organiques à longue chaîne, qui sont bien plus lipophiles et favorisent l'affinité avec le polymère. Le phénomène est assez simple à mettre en place grâce à la facilité des silicates d'échanger les cations. On appelle d'ailleurs cette propriété la capacité d'échange cationique. Les cations s'adsorbent sur les surfaces externes et internes du silicate et les ions les plus présents dans la solution jouent le rôle de contre-ions dans la structure du matériau. On utilise des surfactants composés d'une chaîne alkyl et d'une terminaison ammonium (ou plus rarement phosphonium) primaire, secondaire ou tertiaire [42].

Pourtant, bien que les feuillets de silicate aient une dimension nanométrique intéressante pour effectuer le rôle de barrière, les phyllosilicates sont inefficaces si les couches hexagonales de silice ne sont pas séparées de la couche centrale cationique. On appelle ce procédé l'exfoliation, qui consiste à briser les liaisons entre les couches afin d'obtenir des mono-feuillets. Le mélange des silicates à la matrice sans utiliser de solvant organique a été montré par Vaia et al. [43]. Cette étude a relancé l'utilisation des silicates dans les composites et, aujourd'hui, l'exfoliation de ces composés dans n'importe quel type de matrice est possible.

Plusieurs types de phyllosilicates ont été étudiés dans le passé, comme l'hectorite ou la saponite, mais nous allons nous intéresser aux deux types de composés les plus étudiés ces dernières années : les micas et une smectite particulière, la montmorillonite (MMT).

2.3.3.1 Les micas

Le mica est une roche cristalline très présente sur terre : en effet, elle est une des composantes majoritaires du granite qu'on retrouve en grande concentration dans les massifs montagneux du monde entier. Il existe deux grandes familles de micas : les muscovites, riches en aluminium $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, et les phlogopites, riches en magnésium, de formule $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Ces deux grandes familles regroupent un grand nombre de sous-composés.

En industrie, les micas sont principalement utilisés en tant qu'isolants diélectriques dans les condensateurs haute tension et haute fréquence ou dans l'industrie cosmétique et les peintures comme agent lustrant. Cependant, ils peuvent aussi être utilisés dans des nanocomposites exfoliés, en exploitant leurs propriétés de phyllosilicate. Effectivement, Maiti et d'autres chercheurs font une comparaison de l'utilisation du mica et d'autres silicates ou argiles dans des composites à matrice PLA (acide polylactique) [44]. Les micas, qui forment des plaquettes plus grandes que les autres phyllosilicates, sont plus difficiles à exfolier.

Cependant, l'utilisation de cations à chaînes organiques permettra la formation d'argile dite « organique » (« organoclay ») augmentant la distance entre les plaquettes et l'affinité avec la matrice polymère (Figure 2-12). L'utilisation des micas est très intéressante dans l'amélioration des propriétés barrières compte tenu de leur hydrophobie, plus importante que les autres silicates plus communément utilisés.

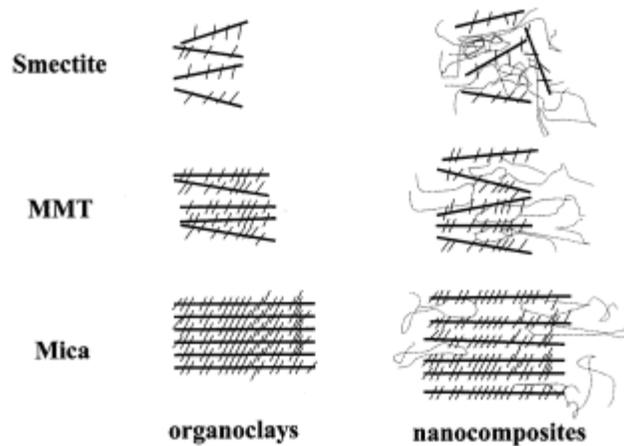


Figure 2-12 : Exfoliation des différentes argiles organiques [44]

Plusieurs études ont porté sur l'utilisation de micras dans les polymères, notamment dans le but d'augmenter la perméabilité du matériau. En 2011, Robert et al. ont démontré que l'addition de 3% de mica modifié diminue de moitié le coefficient de diffusion des résines vinylisters, tout en augmentant certaines propriétés mécaniques comme le module élastique (+ 29 %), la résistance maximale à la traction (+ 26 %) ou encore le module de flexion (+ 21 %) [45].

2.3.3.2 La montmorillonite

La montmorillonite (MMT) est un phyllosilicate du groupe des smectites de formule générale $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. C'est un silicate très utilisé dans des applications diverses et variées, tant dans les domaines de la santé (extraction de métaux lourds dans le corps humain ou dans l'environnement) qu'en chimie catalytique, cosmétique ou encore en hydrologie grâce à sa grande capacité à absorber l'eau. La montmorillonite naturelle possède une morphologie ou une cristallinité aléatoire, due à la contamination de la source naturelle. Plusieurs procédés existent pour purifier la MMT [46]. Dans le domaine des nanocomposites, la MMT est aussi un composé très utilisé. Historiquement, les premières études sur l'utilisation des argiles dans les polymères se sont portées sur la montmorillonite, comme le démontrent les travaux du groupe de recherche de Toyota Motors sur les composites Nylon-6/Montmorillonite (N-6/MMT)

qui illustrent l'augmentation significative des propriétés mécaniques et thermiques du composite pour une faible fraction de MMT (jusqu'à 5 % en poids) de respectivement 30 % pour la résistance maximale à traction, 83 % pour le module de Young et de 152 % de la température de déformation à chaud (HDT) [47].

De plus, l'étude du nanorenforcement des matrices dans les PRF montre de très bons résultats : comme l'indique Mahesh en 2011, des composites formés à base de fibres de verre dans une matrice vinylester renforcée à l'aide de MMT auront de bien meilleures propriétés mécaniques et thermiques. En effet, 4% de MMT dans la matrice augmente la résistance au cisaillement interlaminaire et induit une augmentation de plus de 30% des propriétés mécaniques en traction et en flexion. La propagation de flamme est aussi diminuée, ainsi que le nombre de cycles de fatigue nécessaires à la rupture du matériau [48].

2.3.4 Le graphite et ses dérivés

Le graphite cristallin est un empilement de feuillets hexagonaux non compacts de carbone sp^2 . Sous forme de flocons, il a été utilisé dans le renforcement de polymères, notamment pour améliorer les propriétés mécaniques des résines thermodurcissables [49]. Une étude de Kaushik et al. montre que 10% de graphite augmente de 40% le module élastique d'un polyester, ainsi que de plus de 50% sa conductivité.

Cependant, les feuillets de graphite ont une taille micrométrique, ce qui ne les classe pas dans la catégorie des nanorenforts. De plus, sa faible compatibilité avec les polymères réduit encore l'intérêt du graphite qui, à l'instar du noir de carbone, sera souvent utilisé dans des applications très spécialisées, notamment en tant que charge dans les caoutchoucs [50]. En revanche, le graphite peut être utilisé pour synthétiser un nanorenfort très intéressant : le graphène.

2.3.4.1 Graphène oxydé

Le graphène est composé d'un seul feuillet de graphite, détaché du reste de sa structure. Le graphène a une surface spécifique très importante : son feuillet est très fin (quelques nanomètres) ce qui en fait un très bon type de nanoparticules 1D. Ses propriétés mécaniques, thermiques et électriques sont exceptionnelles et certaines études montrent que, testés par indentation instrumentée avec un microscope à force atomique (AFM), les feuillets de graphène ont un module de Young de 1 TPa, ainsi qu'une résistance ultime de 130 GPa, faisant du graphène le matériau le plus résistant et rigide jamais testé [51]. Andre Geim et Konstantin Novoselov ont reçu le prix Nobel de physique en 2010 grâce à leurs avancées sur le graphène [52].

Le graphène est difficile à synthétiser. Plusieurs techniques ont été développées ces dernières années. Les synthèses par dépôt chimique en phase vapeur ou par arrachement mécanique des feuillets de graphène permettent d'obtenir des feuillets homogènes dont la morphologie est parfaitement contrôlée. Cependant, ces méthodes ont des rendements faibles et nécessitent des équipements complexes [53]. Les méthodes chimiques par oxydation du graphite se révèlent une autre solution pour former du graphène à partir du graphite [54]. Une forte oxydation entraîne la formation de groupements -O-, =O, -OH et COOH à la surface des feuillets. Ces groupes créent une gêne stérique entre les feuillets, augmentant la distance inter-feuillets, ce qui permet la séparation de la forme oxydée du graphène (Figure 2-13).

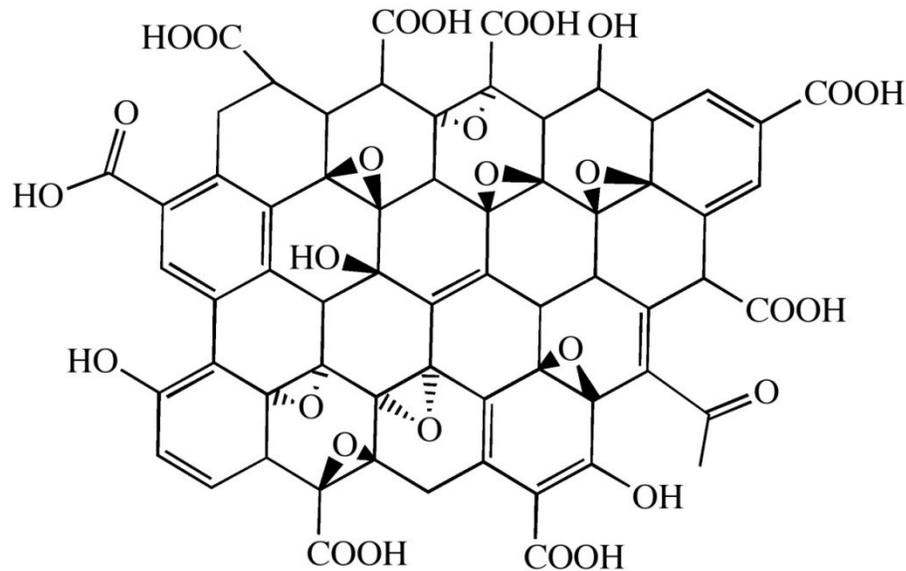
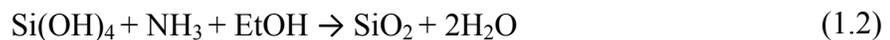


Figure 2-13 : Exemple de structure du graphène oxydé [55]

La grande surface spécifique du graphène oxydé est très intéressante pour son utilisation dans les matériaux composites. De plus, la présence de groupements oxygène à la surface permet un greffage ultérieur des feuillets, dans le but d'augmenter l'affinité des nanoparticules avec une matrice polymère. Plusieurs études ont été conduites dans le but d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques des polymères thermodurcissables en ajoutant une faible quantité de graphène oxydé. Rohini et al. résumant en 2015 les différents bénéfices du graphène dans les composites [56] : à très faible chargement (0.1 % en poids), l'addition de graphène fonctionnalisé augmente de 18% le module de Young et de 22% le module de flexion dans une résine époxy. De plus, les graphènes fonctionnalisés augmentent énormément la ténacité des époxy (+ 30-1000 %). En 2012, Kim et al. étudient plus en détail les propriétés thermiques des époxy renforcés au graphène oxydé. Avec 3% de graphène oxydé, le module de conservation augmente de 36 % et la Tg augmente de plus de 30°C [57].

2.3.5 Fumée de silice

La principale source de renfort des résines de post-ensimage vient des nanoparticules « 3D » comme la fumée de silice, sous-produit amorphe de la manufacture du silicium et déjà utilisée dans les bétons comme renfort [58]. Peu coûteuses et faciles d'utilisation, les nanoparticules de silice peuvent aussi être synthétisées par méthode sol-gel dans le but d'obtenir des particules parfaitement sphériques et respectant une bonne mono-dispersité dont la taille est contrôlée, ce qui n'est jamais le cas de la fumée de silice commerciale. Cette méthode dite de « Stöber » d'après son auteur, Werner Stöber [59], repose sur l'hydrolyse et la condensation du tétraéthoxysilane dans un mélange eau/éthanol et permet d'obtenir des particules entre 50 et 200 nm. Les équation (1.1) et (1.2) ci-dessous détaillent cette réaction [60] :



La haute surface spécifique des nanoparticules de silice en fait un renfort de choix dans les matériaux composites. Les propriétés mécaniques des résines polymères sont améliorées avec l'ajout de la nano-silice. Par exemple, Zhang et al. ont montré que l'addition de silice (entre 1 et 14 %) proprement dispersée dans une résine époxy augmente les propriétés mécaniques en traction et en flexion de plus de 30% [61].

2.3.6 Nano-cristaux d'amidon

L'amidon est une molécule de réserve présente dans la majeure partie des végétaux, notamment dans les organismes botaniques tels que les céréales, les tubercules ou les légumineuses. L'amidon est une matière première abondante, bio-renouvelable et biodégradable. Il est disponible commercialement sous forme de poudre micrométrique. De plus, extrait généralement du maïs, matière première abondante et abordable, l'amidon est peu coûteux.

A l'instar des poudres synthétiques et/ou minérales utilisées dans les composites polymères en tant que charge ou en tant que renfort, l'amidon peut être utilisé pour les mêmes applications. L'amidon est un polymère naturel composé de chaîne de molécule de D-glucose (Figure 2-14).

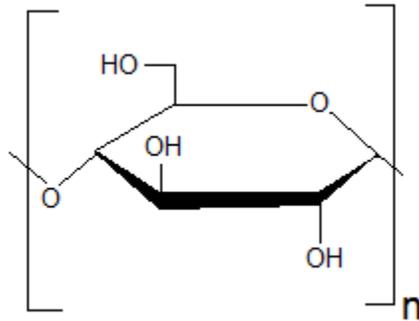


Figure 2-14 : Structure de l'amidon

L'amidon étant généralement semi-cristallin, il est possible par hydrolyse acide de venir détruire les parties amorphes du polymère pour récupérer uniquement les parties cristallines, et ainsi former des cristaux d'amidon, comme le décrivait Peterlin dès 1975 [62]. Suivant les paramètres de l'hydrolyse, le rendement, la morphologie et la granulométrie des cristaux varient. Pour les matériaux composites, les nanocristaux d'amidon, formant des sphères ou des lamelles nanométriques, sont des renforts très intéressants grâce à leur biocompatibilité et leur faible impact environnemental [63].

La synthèse des nanocristaux d'amidon est réalisée à partir de l'hydrolyse acide de l'amidon de maïs commercial [64]. La réaction est schématisée Figure 2-15 ci-dessous, d'après les travaux de Tehfe et al. sur la synthèse et l'utilisation de nanocristaux d'amidon pour amorcer la polymérisation du ϵ -caprolactone [65].

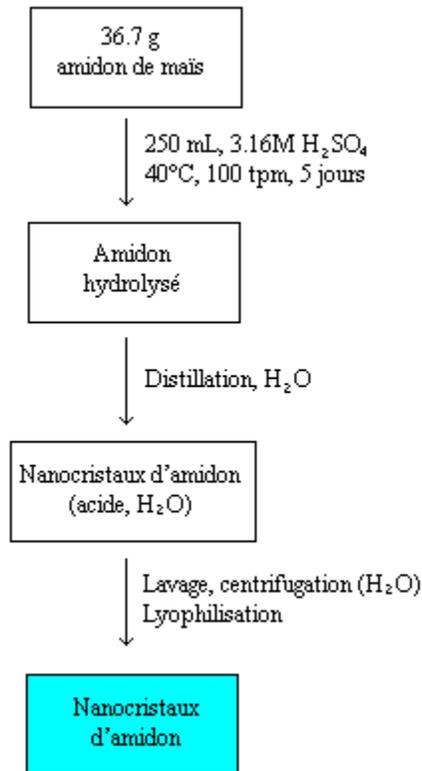


Figure 2-15 : Mode opératoire de la synthèse des nanocristaux d'amidon

L'hydrolyse acide permet d'attaquer les parties amorphes de la cellulose. Étant moins denses que les parties cristallines, elles seront plus réactive à l'attaque acide, libérant ainsi les parties cristallines de l'amidon, sous forme de nanocristaux. Les particules sont ensuite rincées et séchées puis conservées à 4°C. Les paramètres de l'hydrolyse ont un impact sur la morphologie des nanocristaux.

2.4 Modification du nanorenforcement

Le nanorenforcement des polymères est efficace uniquement si les nanoparticules sont bien dispersées dans la matrice. Pour permettre une bonne intercalation des chaînes polymères entre les nanoparticules et ainsi éviter les agrégats, des modifications structurales sont effectuées.

2.4.1 Modification de la silice

Qu'elles soient synthétisées par méthode sol-gel ou obtenues industriellement, les particules de silice, tout comme les fibres de verre ou de basalte, sont hautement hydrophiles, à cause des groupements silanol Si-OH présents en surface. De ce fait, tout comme pour les fibres minérales, un traitement au silane peut être envisagé afin d'améliorer l'affinité de la silice avec la résine.

La silanisation des particules de silice fonctionne avec le même mécanisme que la fonctionnalisation des fibres de verre étant donné que les groupements en surface sont identiques. Le mécanisme de silanisation sur la silice a été démontré par Sagiv [66] et fut largement étudié par la suite, notamment dans les travaux de dépôt de mono-couche de silane sur substrat de verre [67]. La méthode consiste à hydrolyser un alkylsiloxane afin de créer des ponts siloxane (Si-O-Si) entre la molécule et le substrat, qui est, dans ce cas, une nanoparticule de silice (Figure 2-16).

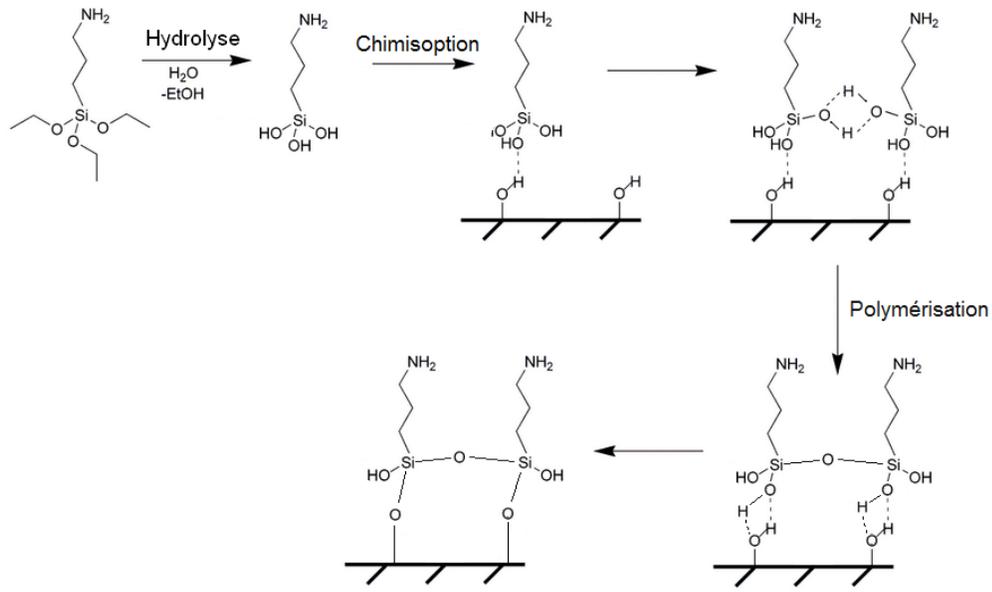


Figure 2-16 : Réaction de greffage du silane (APTMS) sur la silice [68]

La queue organique hydrophobe de la molécule permettra la bonne affinité avec la résine. Cette technique a été très utilisée pour augmenter la compatibilité des fibres de verre avec les matrices polymères.

2.4.2 Modification des nanoargiles

Le greffage des nanosilicates est réalisé avec un aminosilane de type (3-aminopropyl)-triméthoxysilane (APTMS) ou un octadécylamine (ODA), pour greffer une longue chaîne carbonée possédant un cation NH_4^+ et ainsi augmenter l'espace interfoliaire (ou espace basal) pour exfolier les plaquettes dans la matrice qui, dans notre étude, est composée d'une résine polyester ou vinylester.

L'échange cationique est la méthode la plus utilisée car elle est à la fois simple et très efficace. La Figure 2-17 montre l'effet de l'intercalation de chaînes carbonées de différentes tailles entre les plaquettes, augmentant la distance basale et permettant à la résine de pénétrer entre les chaînes après le greffage.

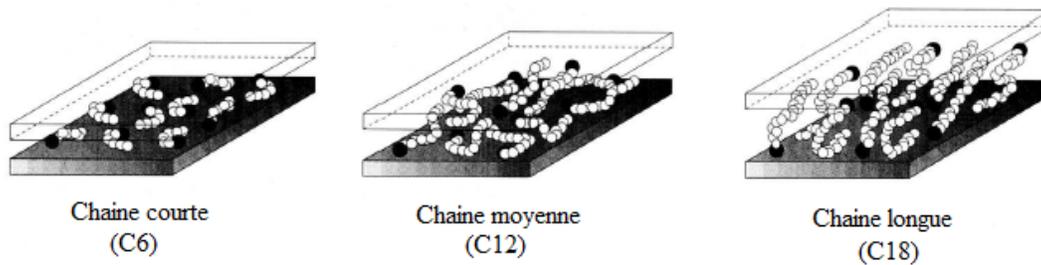


Figure 2-17 : Intercalation de chaîne de différentes longueurs entre les plaquettes [69]

Comme le démontre Vaia en 1993, les chaînes à 18 carbones permettent un espacement optimal des plaquettes [69]. C'est pour cela que le cation ODA est le plus utilisé encore aujourd'hui.

Yano et al. ont démontré dès 1997 que la modification par un cation organique comme l'ODA augmente significativement la distance entre les plaquettes, permettant l'exfoliation du polymère entre les plaquettes [70]. Ce phénomène permet alors une meilleure dispersion des plaquettes et une plus grande surface spécifique des silicates. Par la suite, de nombreuses études utilisant des silicates modifiés ont montré que la bonne intercalation des chaînes polymères entre les plaquettes augmente significativement les propriétés mécaniques ou barrières des composites.

En effet, quand les nanoargiles sont exfoliées, le nombre d'interaction entre les plaquettes et le polymère augmente, signifiant une plus grande tortuosité dans le matériau. Alix et al. ont par exemple montré en 2012 que l'exfoliation de la montmorillonite modifiée dans un polyamide 6 augmente significativement les propriétés barrières des composites formés, réalisés par extrusion. L'ajout de 12% de montmorillonite modifiée exfoliée diminue la perméabilité du polyamide à l'azote de 3 fois et à l'eau de près de 4 fois, prouvant l'intérêt de l'exfoliation des nanoargiles dans les polymères [71].

2.4.3 Synthèse et greffage du graphène oxydé

La synthèse du graphène oxydé est réalisée à partir de l'exfoliation du graphite par oxydation. Différentes méthodes existent et sont détaillées dans la Table 2-4 ci-dessous.

Table 2-4 : Liste des synthèses historiques du graphène oxydé

Méthode	Année	Réactifs
Staudenmaier	1898	KCl + HNO ₃
Hummers	1958	NaNO ₃ + H ₂ SO ₄ + KMnO ₄
Tour	2010	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄ + KMnO ₄ + H ₂ O ₂

Il y a plus de cent ans, Staudenmaier est le premier à avoir mis en évidence la formation d'une forme oxydée du graphite [72]. Le mélange de l'acide nitrique et du chlorure de potassium, extrêmement exothermique, permet une violente oxydation du carbone sp² qui sera la base de la chimie du graphène oxydé. Soixante ans plus tard, Hummers fait évoluer cette synthèse.

Ce nouveau procédé reste à ce jour le plus utilisé pour la formation du graphène oxydé [73]. A l'instar de la méthode de Staudenmaier, cette réaction est très violente et peut former des gaz toxiques et explosifs.

Plus récemment, une nouvelle méthode plus douce a été publiée [74]. La méthode de Tour remplace l'acide nitrique par de l'acide phosphorique et termine l'oxydation par l'ajout de peroxyde d'hydrogène. Le schéma réactionnel est détaillé Figure 2-18.

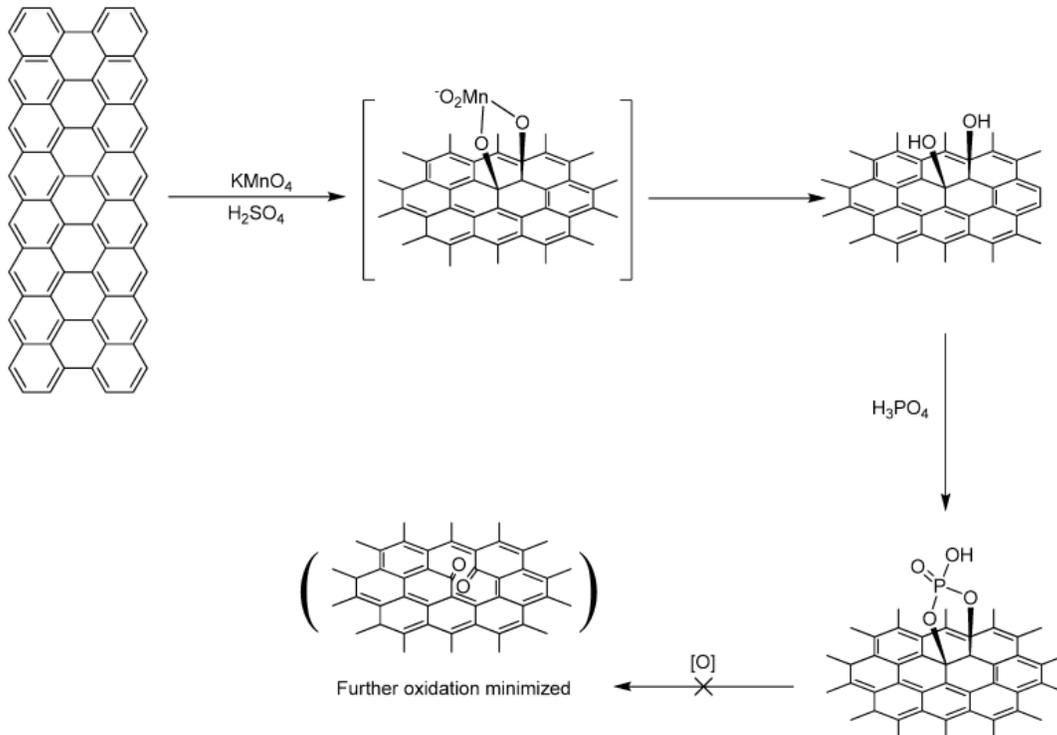


Figure 2-18 : Synthèse du graphène oxydé via la méthode de Tour [74]

Cette méthode, moins dangereuse et plus contrôlable, a été choisie pour réaliser la synthèse du graphène oxydé dans cette étude.

A l'instar des nanotubes de carbone, les graphènes ont une très faible affinité avec les matrices polymères et ont une plus grande tendance à s'agglomérer entre eux que la silice ou que les silicates. Si la forme particulière des nanotubes de carbone (CNT) fait qu'en solution ils s'entourent les uns les autres et forment des agrégats très difficilement cassables, les graphènes oxydés, dérivés du graphène, seront difficiles à exfolier. L'exfoliation ultrasonique est alors utilisée pour briser l'emboîtement des plaquettes [75]. De plus, certains traitements chimiques avec des surfactants, comme le Sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) peuvent réduire l'agglomération comme le montrent Yamamoto et al. en 2008 [76].

Pour améliorer leur affinité avec la résine, les graphènes oxydés peuvent être fonctionnalisés par un silane selon la méthodologie de Yan-Jun Wan [77]. Le mode opératoire est présenté Figure 2-19 ci-dessous :

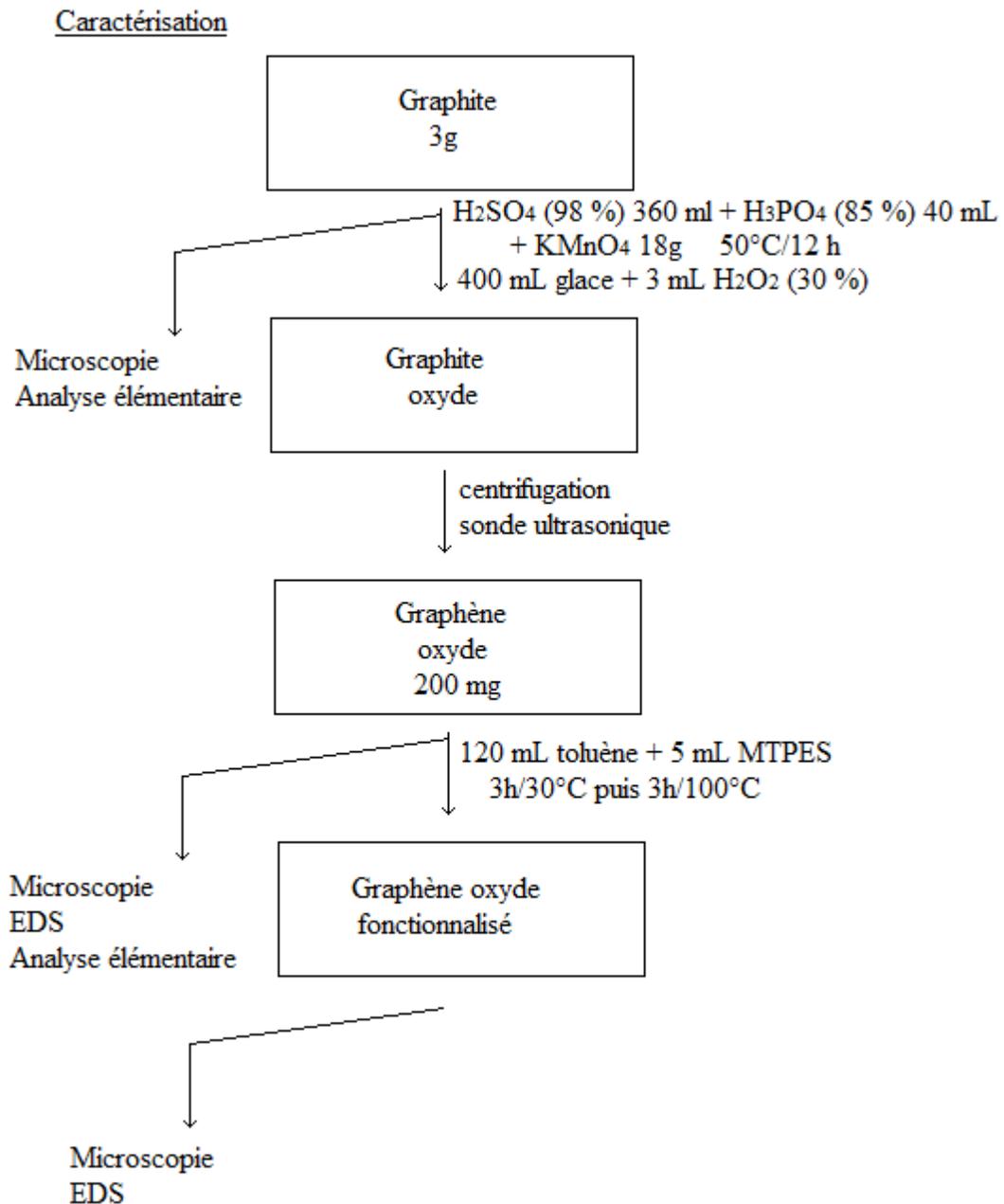


Figure 2-19 : Synthèse et silanisation du graphène oxydé

Le silane utilisé est un méthacrylate, pour augmenter l'affinité des graphènes avec les polymères vinyloxy. En effet, la terminaison du silane est identique à la terminaison des chaînes vinyloxy, à savoir une fonction méthacrylate. De plus, la réticulation amorcée par les peroxydes ouvre la double liaison carbone-carbone du méthacrylate, qui s'ouvrira aussi sur le silane, insérant ainsi le graphène fonctionnalisé dans le réseau tridimensionnel [25, 78].

2.5 Caractérisation des nanoparticules

Plusieurs techniques sont utilisées pour caractériser les nanoparticules ainsi que l'intercalation ou l'exfoliation des nanoplaquettes avec la matrice polymère. Cela permet de vérifier le procédé de greffage et de connaître la distance entre deux plaquettes. Le mélange des nanoplaquettes est une étape clé dans la réalisation de matériau composite. En effet, une bonne exfoliation des plaquettes est la seule solution pour maximiser la surface spécifique des argiles cationiques. C'est pour cela que la caractérisation de l'intercalation ou de l'exfoliation est très importante car le type de nanocomposite moulé déterminera les propriétés du matériau.

2.5.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR pour l'anglais *Fourier Transform Infrared spectroscopy*) est une technique d'analyse spectrométrique permettant d'obtenir des spectres d'absorption, d'émission, de photoconductivité ou de diffusion Raman. Dans notre cas, ce sont les spectres d'absorption qui sont intéressants dans le but de caractériser les fonctions chimiques de nos composés et ainsi de vérifier le greffage. Par exemple, l'utilisation de la FT-IR pour caractériser la silanisation de nanoparticules est très répandue, surtout quand les particules sont minérales (silice, oxydes métalliques). Comme le montre Ma et al. sur des nanoparticules de Fe_3O_4 , la chaîne carbonée du silane s'observe facilement [79]. Deux pics intenses à 2971.8 et 2925.5 cm^{-1} sont observables, caractéristiques des liaisons C-H. En l'absence de liaison C-H sur ce type de nanoparticule, ces signaux sont donc liés au silane.

2.5.2 Mesure du potentiel zêta

Le potentiel zêta est une valeur représentative de la charge globale d'une particule en solution par rapport aux ions qui l'entourent. Cette valeur est mesurée par spectroscopie via le Zeta-Nanosizer. Cette technique spectroscopique mesure la taille des particules dans un liquide en observant son mouvement Brownien dans le milieu. Cette méthode est aussi appelée « diffusion dynamique de la lumière » car la taille et la dispersion des particules sont mesurées en analysant la diffusion de la lumière du laser par les particules. Mais le nanosizer peut aussi mesurer le potentiel zêta : en insérant des électrodes dans la solution, puis en appliquant un certain potentiel, les particules chargées sont attirées vers l'électrode du signe opposé, mesurant ainsi une différence de potentiel entre les deux électrodes qui est le potentiel zêta. Le potentiel zêta permettra de voir si la particule a bien été greffée ou non. En effet, les charges électrostatiques autour de la silice sont négatives (Si-O^-) tandis qu'après le greffage, les charges en surfaces sont positives (NH_4^+). De ce fait, suivant le signe du potentiel zêta, nous allons pouvoir vérifier si le greffage a été correctement réalisé.

2.5.3 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est une méthode de caractérisation chimique permettant d'évaluer la quantité d'un élément chimique de manière très précise (quelques ppm). Ces méthodes peuvent être par plasma (ICP), par spectroscopie d'absorption ou encore par évaluation de la masse. Cette dernière méthode est la plus simple à appliquer pour doser des éléments simples comme le carbone, l'oxygène ou l'azote.

2.5.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Une autre technique très utilisée dans la caractérisation des nanocomposites est la DRX [80] et, plus particulièrement, la diffraction aux grands angles (WAXD). La distance

entre l'échantillon et le détecteur est plus grande et cela permet de balayer une plus large gamme d'angle.

2.5.4.1 Caractérisation du greffage

La DRX est une technique répandue pour connaître la cristallinité des polymères. La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation des matériaux cristallins. D'après la loi de Bragg décrite ci-dessous dans l'équation (2.4), le processus de la diffraction des radiations sur un cristal peut être interprété :

$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda \quad (2.4)$$

d est la distance inter-réticulaire entre deux plans cristallins.

θ est l'angle de Bragg qui correspond au demi-angle de déviation.

n est l'ordre de diffraction. Pour une réflexion au premier ordre, $n = 1$.

λ est la longueur d'onde du faisceau monochromatique des rayons X.

Dans le cas du greffage, c'est la distance inter-basale, d , qui est intéressante : en effet, cette valeur définit la distance entre deux plans cristallins et donc, deux plaquettes. Lors du greffage, nous augmentons cette taille donc, sur le diffractogramme, nous allons pouvoir savoir si le greffage a été réalisé ou non.

2.5.4.2 Caractérisation de l'exfoliation

La DRX est la principale technique de caractérisation pour connaître l'intercalation des nanoargiles avec les matrices polymères. Le procédé est très semblable à la caractérisation du greffage. La Figure 2-20 est un exemple de différents cas de figure pour différents degrés d'exfoliation des silicates dans des résines thermodurcissables, d'après les travaux de Ray en 2003 sur différents types de nanocomposites à base de silicate [81].

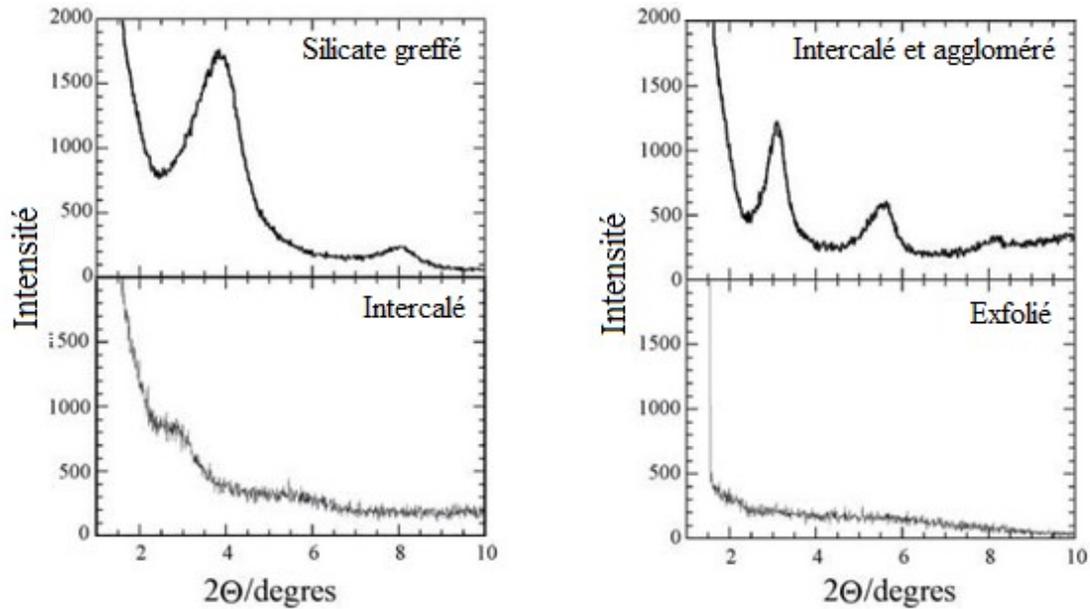


Figure 2-20 : Diffractogrammes de différents mélanges de nano-feuillets [81]

Dans le cas du silicate greffé (1), un pic est visible à environ $2\theta = 3.9^\circ$ et avec la relation de Bragg, la distance inter-réticulaire est déterminée. Une fois que le silicate commence à être intercalé (2), plusieurs pics sont observés. Le premier, qui représente les plaquettes de silicate, est décalé sur la gauche car d a augmenté et donc 2θ a diminué ($2\theta = 3.0^\circ$). Un second pic est observé à $2\theta = 5.0^\circ$, ce qui correspond à une agglomération de silicate compacte et donc avec un d faible (ce pic était d'ailleurs déjà visible sur le diffractogramme (1), mais avec une intensité très faible car la dispersion était bonne). Une fois que l'intercalation est complètement réalisée (3), les pics ont une intensité très faible. Cependant, on distingue encore les deux pics précédents, à $2\theta = 3.0^\circ$ et 5.0° , preuve qu'il existe encore des traces de plaquettes non intercalées dans le mélange. Enfin lorsque le mélange est parfaitement exfolié (4), il n'y a plus aucun ordre dans le mélange et plus aucun pic cristallin n'est visible sur le diffractogramme.

L'exfoliation des nanoplaquettes est un phénomène difficilement caractérisable car l'absence d'ordre cristallin signifie une absence de signal. Il est alors difficile de différencier un artefact ou du bruit d'un vrai mélange exfolié. Et comme les pics observables sont à bas angle, le détecteur se trouve face à la source, ce qui augmente le bruit du diffractogramme. Cependant, il existe de nombreuses études traitant de la

caractérisation de l'exfoliation par diffraction. En 2003, Park détaille la caractérisation de mélanges époxy avec différentes argiles telles que la montmorillonite, l'hectorite ou la vermiculite, modifiées avec des organocations [82]. L'étude montre que selon les renforts et les paramètres de réticulation du polymère, l'exfoliation est atteinte ou non.

2.5.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie qui permet d'obtenir des images topographiques de l'ordre du nanomètre, grâce à un faisceau d'électrons focalisé par des lentilles électromagnétiques et balayant la surface d'un échantillon. Cependant, les échantillons doivent être secs et métallisés, afin de les rendre conducteurs.

Cette méthode permet de réaliser des études morphologiques en surface des échantillons. Sa haute résolution permet de caractériser des matériaux nanométriques comme le montre la Figure 2-21, montrant des silices nanométriques par mesure des électrons secondaires.

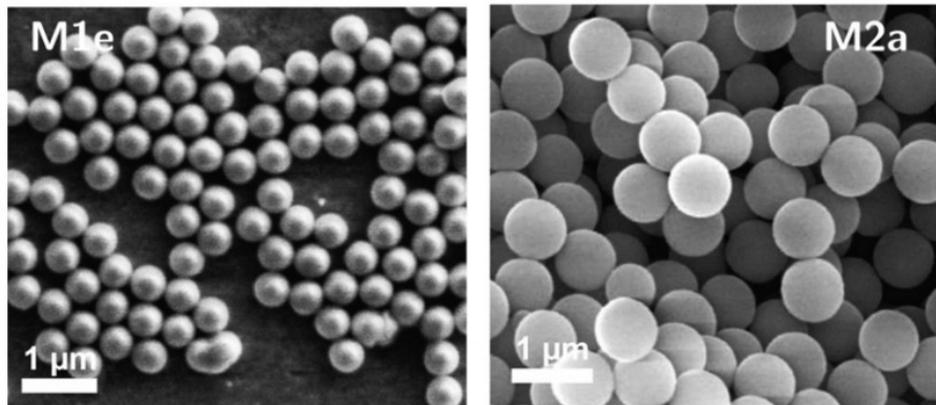


Figure 2-21 : Microscopies réalisées sur deux types de fumée de silice synthétisées par méthode Stöber [83].

2.5.6 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie électronique utilisée dans la caractérisation des matériaux. Contrairement au MEB, le

faisceau d'électrons traversera l'échantillon très mince et une image par contraste entre les éléments lourds et légers sera obtenue sur un écran phosphorescent.

Dans le cas d'une analyse microstructurale des nanocomposites, le MET permet de voir, avec une très haute résolution et un bon contraste, les plaquettes dans la résine. La Figure 2-22 ci-dessous montre deux clichés de mélanges silicate/époxy, l'un intercalé et l'autre exfolié.

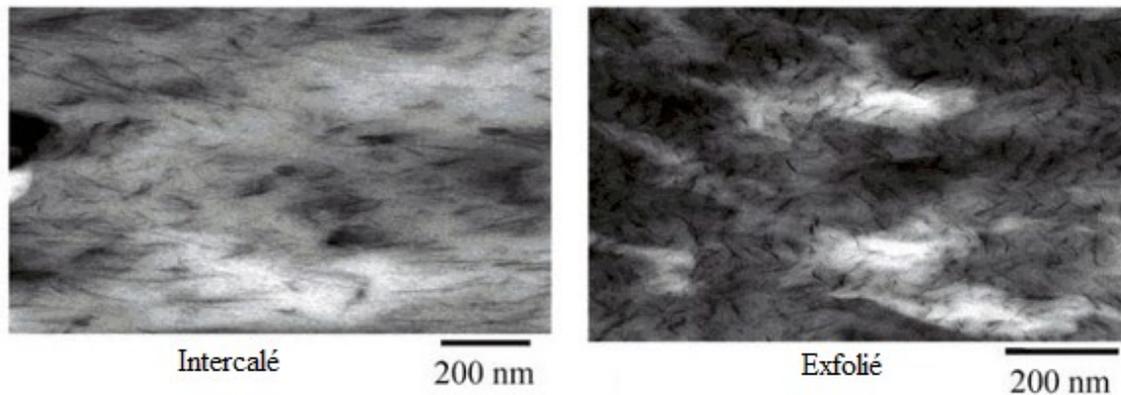


Figure 2-22 : Comparaison en TEM d'un composite intercalé et exfolié [81]

Dans le premier cas, la dispersion des plaquettes est visible sur l'ensemble de la matrice mais un ordre, qu'on ne retrouve pas lors de la totale exfoliation, subsiste. De plus, une agglomération des plaquettes est observée, ce qui réduit l'impact des nano-charges dans la matrice. En effet, si la résine polymère n'est pas intercalée, alors la surface de contact de chaque feuillet composant l'argile cationique n'est pas prise en compte car seule la surface de l'agrégat sera en contact avec le polymère, limitant ainsi les interactions et les bénéfices des nanoargiles. Dans le second cas, les plaquettes ne respectent plus aucun ordre et couvrent donc une plus grande surface.

3 Absorption d’humidité et hydrolyse des résines thermodurcissables

Les matériaux composites, particulièrement dans le domaine du génie civil, sont très affectés par les milieux extérieurs. Le vieillissement, la température ou encore l’humidité sont des facteurs qui doivent être maîtrisés afin de garantir les propriétés mécaniques du matériau dans le temps. Dans ce chapitre, il sera question des phénomènes de diffusion et de dégradation des polymères et leurs caractérisations, ainsi que les moyens de contrer ces phénomènes grâce à l’utilisation de nanorenforts.

Selon Weitsman [84], plus un matériau polymère absorbe l’eau, plus sa température de transition vitreuse diminue et plus le fluage augmente. L’humidité peut aussi induire un gonflement du matériau qui peut créer des contraintes internes en diminuant drastiquement les propriétés mécaniques du polymère. En effet, le gonflement entraîne des microfissures internes servant d’amorce à de plus larges fissures agissant comme concentrations de contraintes et menant à la rupture prématurée du matériau. Ce phénomène est problématique en génie civil où tout composite en contact avec l’eau peut, suivant l’absorption d’humidité, ne plus pouvoir supporter les contraintes imposées.

3.1 Phénomènes de diffusion et de dégradation des polymères

Un des mécanismes importants à comprendre pour étudier l’absorption d’humidité dans un composite est la diffusion. De nombreux fluides pourront s’insérer entre les chaînes polymères et, par conséquent, diffuser à travers le matériau. Selon le fluide absorbé par le matériau, les polymères subiront des dégradations, réversibles ou non.

3.1.1 Loi de Fick

Afin de prédire la quantité d’humidité qu’une plaque de composite peut absorber, des études menées par Shen en 1976 appliquant les lois de diffusion de Fick permettent de déterminer l’équation (3.1) [85].

$$G = \frac{m - m_i}{m_m - m_i} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \exp \frac{-(2j + 1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{h^2}}{(2j + 1)^2} \quad (3.1)$$

Où m_i est la masse d’humidité initiale, m_m la masse d’humidité à saturation et h , l’épaisseur de la plaque. La partie linéaire de cette courbe représente le coefficient de diffusion, D , qui peut être déterminé grâce aux équations (3.2) et (3.3), représentant le gain de poids du composite : M_a et M_b représente deux mesure de poids aux temps t_a et t_b .

$$D = \pi \left(\frac{h}{4m_m} \right)^2 \times pente^2 \quad (3.2)$$

$$pente = \frac{M_b - M_a}{\sqrt{t_b} - \sqrt{t_a}} = \frac{4M_m}{h\sqrt{\pi}} \times \sqrt{D} \quad (3.3)$$

En mesurant deux fois la masse à deux moments différents de l’expérience, le coefficient de diffusion peut être déterminé. Le coefficient de diffusion est une propriété physico-chimique qui permet de caractériser le déplacement d’un composé dans un matériau. Connaissant ces valeurs pour différents types de nanocomposites, il est alors possible de les comparer et ainsi connaître l’impact des modifications sur la diffusion.

De nombreuses études ont porté sur les phénomènes d’absorption d’humidité dans les polymères. Par exemple, Shah et al. ont étudié en 2002 la diffusion d’humidité au sein des résines vinylesters. Cette étude montre que ces polymères, hydrophobes, absorbent peu d’humidité (< 1% à saturation) avec un faible coefficient de diffusion (0.9×10^6 mm²/s). Pourtant, le nanorenforcement de ces polymères permet de diminuer ce coefficient de diffusion de près de 10 fois avec 5% de mica (0.1×10^6 mm²/s) [86].

3.1.2 Caractérisation de la diffusion

La caractérisation de l’absorption d’humidité est réalisée en suivant la norme ASTM D 570 [87] en s’assurant que les échantillons conditionnés soient placés dans de l’eau désionisée, afin de ne pas caractériser une quelconque oxydation. Le gain en masse est alors mesuré à intervalle de temps régulier jusqu’à saturation. La saturation est définie, d’après la norme, lorsque moins de 5 mg (ou 1 %) de gain en masse est mesuré lors de 3 pesées successives.

Le gain en masse est calculé suivant l’équation (3.4), où M_c est la masse après absorption et M_i la masse initiale avant le test :

$$\%M = \frac{100 \times (M_c - M_i)}{M_i} \quad (3.4)$$

Le coefficient de diffusion, D , représente le gain en masse par unité de temps. Il est calculé en traçant le gain en masse en fonction du temps suivant l’équation (3.5), où h est l’épaisseur, t le temps, M_t le gain de masse au temps t et M_{max} le gain de masse à l’équilibre :

$$D = \frac{\pi \times h^2}{4t} \times \left(\frac{M_t}{M_{max}} \right)^2 \quad (3.5)$$

L’addition de nanoplaquettes dans la résine polymère change les propriétés barrières du matériau. Comme le démontrent de nombreuses études [45, 71, 88], l’addition de nanoargile modifiée diminue le coefficient du polymère pur de 2 à 9 fois. Les nanoplaquettes restreindront l’eau à leur surface, diminuant M_t et par conséquent D . Aussi, la nature hydrophile de ces renforts augmentera la masse absorbée à saturation, ce qui entraînera une diminution de D . En effet, d’après l’équation (3.5), le coefficient de diffusion dépend de deux paramètres : le taux de diffusion du liquide (dans le cas de diffusion d’humidité, ce sera l’eau) dans le composite et la quantité d’eau pour atteindre la saturation. Or un matériau absorbant deux fois plus à saturation aura un coefficient de

diffusion 4 fois plus faible. Cela signifie qu’un coefficient de diffusion faible peut aussi signifier que le matériau absorbe beaucoup d’eau. Or c’est l’absorption à saturation qui induira du gonflement et de la plastification dans le polymère. Ghorbel et Valentin ont étudié en 1993 les évolutions des propriétés thermiques des résines réticulées polyester et vinylester après saturation dans de l’eau à 60°C, observant une chute de la Tg de respectivement 28 et 14°C des deux polymères à cause de la plastification induite par les molécules d’eau entre les chaînes polymères [89].

De plus, comme le décrivent Shirangi et Michel, le gonflement de la matrice conduit à une augmentation de la porosité dans le matériau, donc des sites disponibles pour le fluide diffusé. Ainsi, le matériau absorbera plus d’eau que sa saturation, conduisant à un comportement de diffusion non-Fickienne [90].

Aussi, toujours d’après l’équation (2.5), il n’y a pas un mais plusieurs coefficients de diffusion. En effet, M_t augmente avec le temps mais pas linéairement. Foruzanmehr et al. ont montré, dans une étude comparant la durabilité de deux résines (biosourcée et pétrosourcée), le comportement du coefficient de diffusion par rapport au temps [30]. Ce dernier décroît avec le temps dans le cas d’une résine pétrosourcée alors qu’il est plus linéaire avec le polymère biosourcée, ce qui a pour conséquence un changement de comportement après 300h où la résine biosourcée diffuse finalement moins que celle pétrosourcée car cette dernière ne suit pas complètement une loi Fickienne de diffusion. Ce phénomène est à prendre en compte lorsque le coefficient de diffusion est étudié.

3.1.3 Phénomènes de dégradation

Selon le fluide absorbé par le polymère, divers phénomènes de dégradation du matériau ont lieu. En effet, l’absorption d’humidité va induire du gonflement et une plastification de la matrice car l’eau permet aux chaînes de glisser entre elles, diminuant la rigidité du système. Ces phénomènes sont réversibles : après la désorption de l’eau, les propriétés mécaniques retrouvent leurs valeurs initiales.

Cependant, si le fluide absorbé est un acide ou une base, des phénomènes de dégradation irréversible ont lieu. La Figure 3-1 : Hydrolyse des esters représente l’hydrolyse des esters composant notamment certains thermodurcissables comme les polyesters ou les vinylesters.

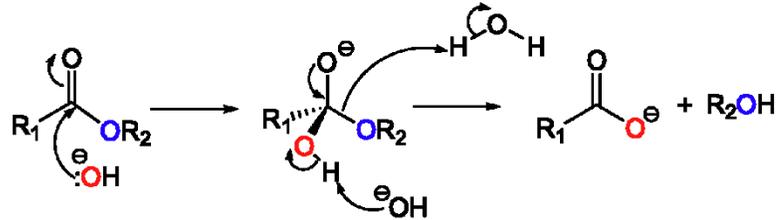


Figure 3-1 : Hydrolyse des esters

La solution alcaline brise la fonction ester en deux, cassant alors le réseau tridimensionnel formé lors de la réticulation du polymère. Les propriétés mécaniques, comme la rigidité, diminuent significativement lorsque le polymère est hydrolysé. Même si certains polymères thermodurcissables ont une très bonne résistance à l’hydrolyse, la dégradation sera longue mais elle aura irréversiblement lieu si le polymère absorbe une solution à fort pH.

Plusieurs études ont démontré la dégradation des polymères par l’hydrolyse. Ghorbel et Valentin, toujours en 1993, ont étudié les phénomènes d’hydrolyse causés par l’eau, notamment sur les polymères vinylester et polyester. Les vinylesters, par leur formulation, absorbent moins d’eau et résistent mieux à l’hydrolyse que les polyesters. La saturation est atteinte autour des 1000 h et avant 2500 h de conditionnement, les seuls phénomènes observables sont liés à la plastification de la matrice polymère. Après 4000 h, les premiers signes d’hydrolyse apparaissent, correspondant à une chute exponentielle de la Tg. Cette étude montre aussi que la présence de fibres dans la matrice augmente le nombre d’interfaces et par conséquent les sites disponibles pour l’eau, augmentant alors la plastification et l’hydrolyse dans le matériau. De plus, autour de 550 h, une augmentation de Tg était observable. Ce phénomène est lié à la réticulation du polymère dans la solution à 60°C, contrebalançant la faible hydrolyse à ce moment de l’expérience [91].

L’ajout de nanoplaquettes dans un polymère thermodurcissable a essentiellement pour but d’augmenter les propriétés barrières du matériau. Ainsi, différents tests sont réalisés afin de déterminer la modification du comportement du composite vis-à-vis du milieu extérieur.

3.1.4 Caractérisation de la résistance à l’hydrolyse

La rupture irréversible des liaisons composant le réseau tridimensionnel de la matrice change les propriétés mécaniques et thermiques du matériau. En effet, la rigidité du matériau diminuant, le module de Young ainsi que la Tg diminuent lorsque les chaînes sont coupées. Cependant, l’hydrolyse des polymères est plus facilement contrôlable que quantifiable.

Comme Helbling et Karbhari l’ont étudié dans leur ouvrage, des analyses thermiques par DSC peuvent facilement montrer la modification de la Tg du matériau testé [91]. Si cette dernière diminue irréversiblement, il y a eu une hydrolyse de la matrice. Pourtant, cette chute, bien que significative, ne donne pas d’informations sur la quantité de polymère hydrolysé.

Des analyses chimiques par FT-IR, réalisées en transmission à travers l’échantillon ou en surface par réflectance diffuse, peuvent donner des informations semi-quantifiables ou quantifiables du taux d’hydrolyse. Partini et Pantani ont étudié la caractérisation des polyesters aliphatiques en 2007 [92]. Ils ont montré par FT-IR que l’hydrolyse forme des ions carboxylates qui ne sont pas présents sur les polymères non conditionnés, comme le montre l’équation bilan de l’hydrolyse de l’ester présentée Figure 3-2. Le pic caractéristique des groupements COO^- se trouve à 1570 cm^{-1} (Figure 3-2). En normalisant l’aire du pic par rapport à l’épaisseur de l’échantillon, le taux d’hydrolyse est connu.

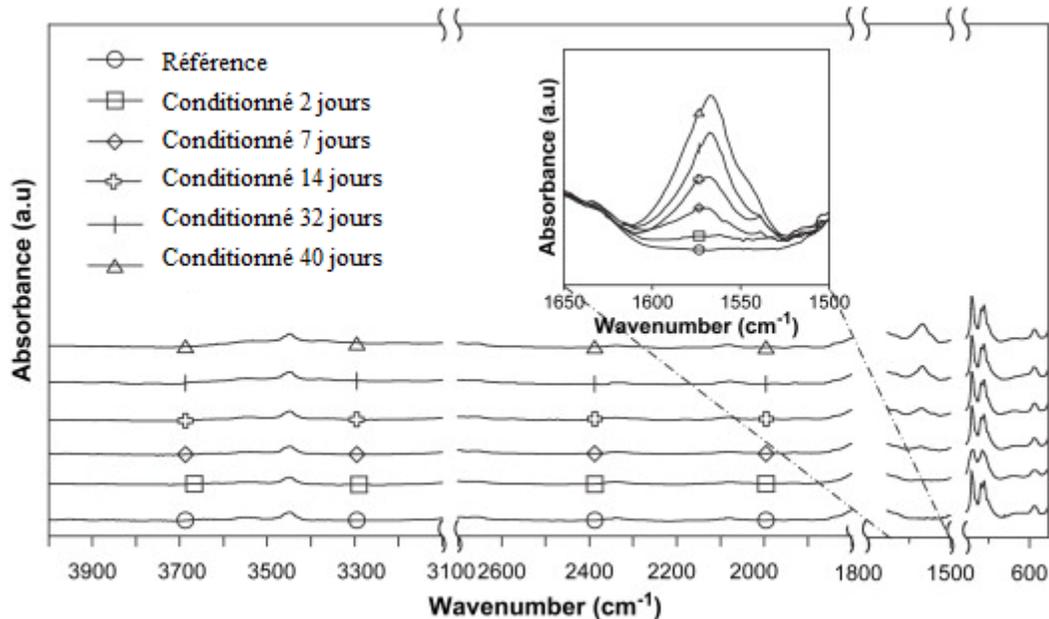


Figure 3-2 : Caractérisation de la formation de groupes carboxylates par rapport au temps de conditionnement [92].

Malheureusement ce type d’analyse n’est pas possible sur les résines insaturées telles que les vinylesters. En effet, autour de 1500 cm^{-1} , de nombreux pics parasites sont présents notamment à cause des groupements phényles ($1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$). Cependant, une étude similaire peut être conduite en analysant les pics caractéristiques des liaisons -OH . L’hydrolyse forme aussi des fonctions alcool et en mesurant le signal de la liaison -OH par rapport à une référence, qui ne sera pas hydrolysée, la quantité d’ester perdu peut se retrouver sur le nombre de fonction -OH formée. Cette référence peut être les chaînes carbonées du polymère, à savoir les liaisons C-C.

Une autre méthode pour mesurer indirectement l’hydrolyse des polymères est d’étudier l’impact de cette dégradation sur les propriétés mécaniques du matériau. De nombreuses études ont été conduites sur l’évolution des propriétés mécaniques de PRF immergés dans des solutions alcalines, dans le but de simuler leur comportement dans le béton. Par exemple, Chin et al. ont conduit une étude sur l’impact d’une solution alcaline sur les propriétés mécaniques des PRF à matrice vinylester et polyester [93]. À pH 13.5, les essais réalisés en cisaillement interlaminaire montrent une diminution significative des

propriétés mécaniques : de - 40 % à température ambiante jusqu’à - 80 % à 80°C pour les PRF à matrice vinyloxyester et de - 60 à - 90 % pour les PRF à matrice polyoxyester, après seulement 2000h de conditionnement. L’hydrolyse de la matrice atteint l’interface et diminue alors le transfert de charges entre la matrice et les fibres, diminuant considérablement les propriétés mécaniques du composite.

3.1.5 Résistance aux rayonnements UV

Si les propriétés barrières des polymères sont généralement associées à la perméabilité à l’eau ou à certains gaz, la dégradation provenant de l’irradiation aux rayons UV est aussi importante. De bonnes propriétés barrières aux UV, notamment en surface, peuvent protéger le matériau. Le rayonnement ultra-violet réduira fortement les propriétés d’un matériau polymère utilisé en extérieur sous le rayonnement du soleil. Les UV créeront des radicaux libres dans la matrice, qui réagiront avec l’oxygène ambiant pour former des cétones. La présence de ces fonctions affaiblit la chaîne, que ce soit mécaniquement (la chaîne carbonée est brisée par endroit) ou chimiquement (les cétones sont réactives et donc des attaques chimiques peuvent être possibles sur ces fonctions). La FT-IR peut être utilisée pour vérifier la présence ou non de cétone dans la matrice (pic fin et intense à 1750 – 1680 cm^{-1}).

Afin de caractériser l’impact des UV sur les propriétés mécaniques du polymère, une irradiation est maintenue à 0.35 W/m^2 à une longueur d’onde de 340 nm. Afin d’évaluer l’impact de cette exposition aux UV, des tests mécaniques sont réalisés avant et après plusieurs jours d’exposition intensive aux UV, simulant des années d’utilisation en milieu extérieur. L’addition de nanoplaquettes doit augmenter la résistance aux rayonnements UV car elles agissent comme des « scavenger » vis-à-vis des UV, limitant la dégradation à la surface du composite. Des techniques microscopiques électroniques, comme le MEB, sont alors très utiles pour visualiser les fissures créées en surface.

Robert et al. ont étudié la dégradation de composites fibre de verre/polyoxyester face aux rayons UV, ainsi que des méthodes de protection à l’aide d’un dépôt en surface de

l'échantillon d'une résine vinylester nanorenforcée (mica et montmorillonite modifiés avec de l'ODA) [45]. Après 4000h d'irradiation, les échantillons bruts voient leurs propriétés mécaniques significativement diminuer, avec une chute de plus de 40% du module de flexion. L'addition d'une couche nanorenforcée en surface limite la dégradation de la matrice, réduisant la perte des propriétés mécaniques du composite (seulement -14 % sur le module de flexion). De plus, la microscopie en surface montre très clairement que les échantillons enrobés n'ont subi aucune dégradation (Figure 3-3-a) alors que les échantillons bruts à matrice polyester montrent de larges fissures causées par l'irradiation (Figure 3-3-b).

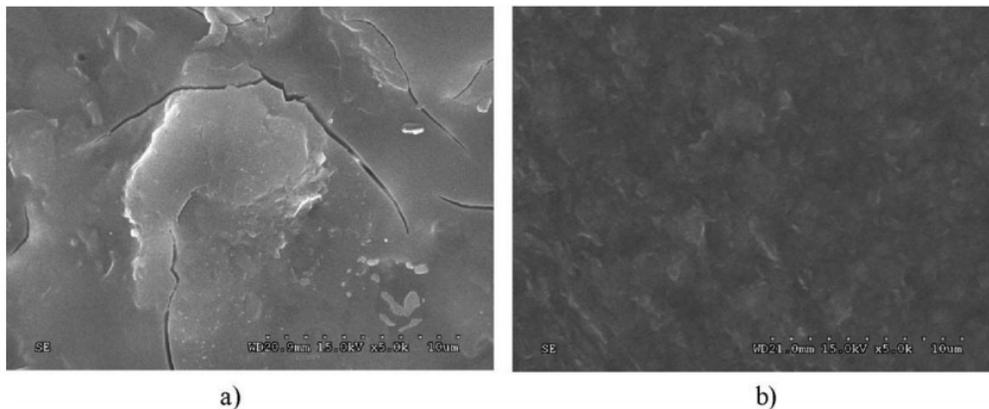


Figure 3-3 : Microscopie après 4000 h d'irradiation de : a) composite fibre de verre/polyester et b) composite fibre de verre/polyester enrobé d'un film mica-ODA/vinylester

3.1.6 Résistance au feu : Test de propagation de flamme

L'utilisation d'une matrice thermodurcissable est très intéressante en génie civil car ce matériau ne fondra pas ou ne se dégradera pas à cause d'une forte température. Cependant, même si la résistance au feu de ces polymères est plus importante que pour les résines thermoplastiques, la très forte température dégrade très rapidement la matrice.

La barrière du polymère et sa dégradation par rapport à la température sont des phénomènes très étudiés dans la littérature. Par exemple, Fenimore et Matrin ont montré en 1965 l'inflammabilité de plusieurs polymères thermoplastiques, démontrant que les

groupements halogénés ou sulfurés limitent la propagation de flamme [94]. En 1975, Van Krevelen a étudié la décomposition des polymères par la température pour mieux comprendre le mécanisme d’inflammabilité. Il démontre une corrélation entre la résistance du polymère et son nombre équivalent de carbone par motif de répétition du polymère [95].

Afin de caractériser le phénomène de propagation de flamme, des essais sont réalisables selon la norme ISO 11925-2 [96] utilisant des éprouvettes en position verticale sous une flamme, déterminant, en fonction du temps, l’inflammabilité du composite et la propagation des flammes. De plus, des tests appelés « Indice limite d’oxygène » (ILO), suivant la norme ASTM D2863 [97] caractérisant la fraction volumique minimale de dioxygène d’un mélange O₂/N₂ nécessaire à la combustion de l’échantillon, est calculé selon l’équation (3.6) ci-dessous :

$$ILO = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \quad (3.6)$$

Plus l’ILO est élevé, meilleure est la résistance à la combustion du matériau. Sous les 21%, correspondant à la teneur moyenne en dioxygène dans l’air, le matériau est dit inflammable. La Table 3-1 résume l’ILO de plusieurs résines thermodurcissables :

Table 3-1 : ILO de polymères thermodurcissables usuels [98]

Polymère	ILO (%)
Polyuréthane	21-22
Polyester	20-22
Vinylester	20-23
Époxy	23

Plusieurs méthodes existent pour protéger les polymères. L’addition d’agent de retard de flammes est un procédé très utilisé. Pearce décrit en 2012 de très nombreux agents halogénés, qui se décomposent généralement entre de 180° et 250°, créant des gaz inertes comme H₂O, CO₂ ou NH₃ stoppant la combustion du matériau [99].

Une autre solution est l’utilisation de nanoplaquettes minérales dispersées dans la matrice. Étant inertes, leur ajout au polymère augmente la résistance au feu. Les plaquettes de taille nanométrique couvrant une grande surface dans la matrice, le feu est rapidement bloqué car une couche carbonée se crée en surface, empêchant l’oxygène d’alimenter la combustion et permettant ainsi de la stopper. Song et al. ont décrit ce phénomène avec l’ajout de 2% de montmorillonite mixée ou non à des agents de retard de flamme (hydroxyde de magnésium et phosphore) dans un nylon 6 [100]. Les 2 % de nanoargile ne change que très peu la ILO, qui reste au alentour de 20%. En revanche, les échantillons formés de montmorillonite mixée avec des agents de retard de flamme montrent une meilleure résistance à la combustion, augmentant l’ILO jusqu’à 31 %, même avec très peu d’agent chimique (5 %). Si les nanoargiles n’ont pas un impact direct sur la résistance à la combustion du matériau, elles procurent une très bonne synergie avec d’autres agents de retard de flamme, qui pourront être utilisés en bien plus faible quantité (5% au lieu de 30 à 60% traditionnellement [101]).

3.2 Amélioration des propriétés barrières

Dans le but d’améliorer la durabilité des polymères, des nano-feuillets dispersés dans la matrice peuvent agir comme une barrière en limitant la diffusion. Tel qu’expliqué précédemment, les propriétés barrières sont, comme leur nom l’indique, la capacité d’un composite à limiter la diffusion d’un milieu extérieur (ex. milieu aqueux, organique, gaz) grâce à la barrière induite par les renforts ou sa structure. Ce phénomène est expliqué par le principe de tortuosité, décrit Figure 3-4.

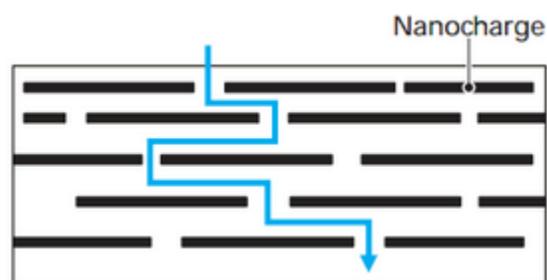


Figure 3-4 : Schématisation de l'effet barrière des nano feuillets [102]

Les nanoplaquettes dispersées dans le matériau rendent le chemin du gaz ou du liquide plus important, car ils devront contourner les obstacles que constituent les charges. La perméabilité du nanocomposite devient donc plus faible [103]. Plusieurs études montrent que l’effet de tortuosité des renforts permet d’augmenter l’impermeabilité à de nombreux gaz (ex. CO₂, He, vapeur d’eau ou de composés organiques) tout en diminuant le coefficient d’expansion thermique [39]. Les nanoplaquettes empêchent une diffusion linéaire du gaz à travers le matériau, diminuant la diffusion. Les chaînes polymères sont bloquées par les renforts, augmentant la rigidité du système et ainsi diminuant son coefficient d’expansion thermique. Ces études montrent aussi que les silicates, et plus particulièrement les phyllosilicates, sont très intéressants dans le rôle de renfort. Par exemple, Yano et al. ont étudié en 1993 la perméabilité du nylon 6 avec et sans renfort. Cette étude montre que l’addition de montmorillonite diminue significativement la perméabilité à la vapeur d’eau du polymère (Figure 3-5). 2 à 8 % de montmorillonite dans le polymère diminue sa perméabilité de plus de 5 fois [39].

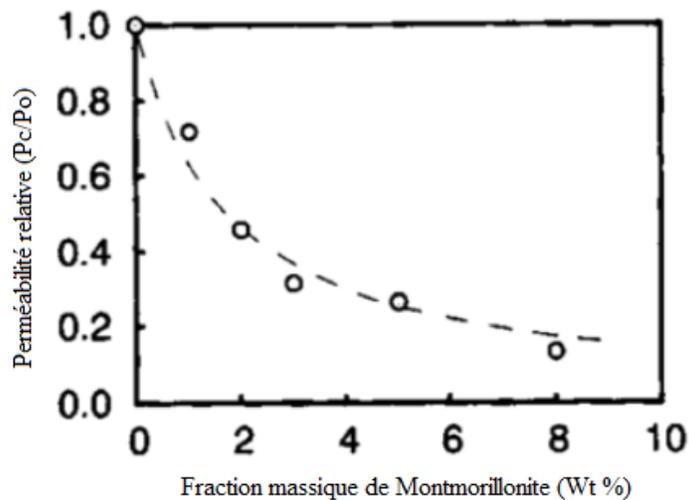


Figure 3-5 : Évolution de la perméabilité relative du Nylon 6 avec l’ajout de Montmorillonite [39].

4 Interface polymère/fibre

Dans les PRF, le transfert de charges entre la fibre et la matrice est très important, car si ce transfert est déficient alors le renfort ne joue pas son rôle de manière optimale. De nombreuses études ont porté sur l'amélioration mais aussi la caractérisation de l'interface. Ce chapitre résume ce qui peut être trouvé dans la littérature à propos de ces deux points.

4.1 Étude de l'interface

L'interface fibre/matrice est un phénomène plus facile à schématiser qu'à caractériser : En effet, lorsque les fibres sont utilisées dans un composite, l'ensemble des propriétés mécaniques mesurées sont en lien avec la qualité de l'interface.

Dans un PRF, les fibres assurent le renfort tandis que la matrice polymère protège les fibres d'une dégradation extérieure et assure le transfert de charges. Ce transfert de charges a lieu à l'interface, zone de contact entre les deux constituants du matériau. Les fibres et les matrices polymères ont souvent des natures très différentes. Les fibres de verre sont hydrophiles alors que les matrices époxy sont hydrophobes. Ces différences entre la matrice et le renfort empêchent la création d'interaction, limitant donc le transfert de charges caractérisé par une mauvaise interface du PRF. Cette interface est en réalité une interphase, car cette zone de contact entre les deux constituants est tridimensionnelle, d'une épaisseur non nulle et pouvant atteindre les 10 μm . Cette interphase est caractérisée par Bergeret et Krawczak en 2006 comme le montre la Figure 4-1 ci contre [104]. La morphologie de la fibre, l'homogénéité des potentiels traitements de surface ou/et ensimage, ainsi que le type de matrice polymère, auront un impact sur la qualité de cette interface.

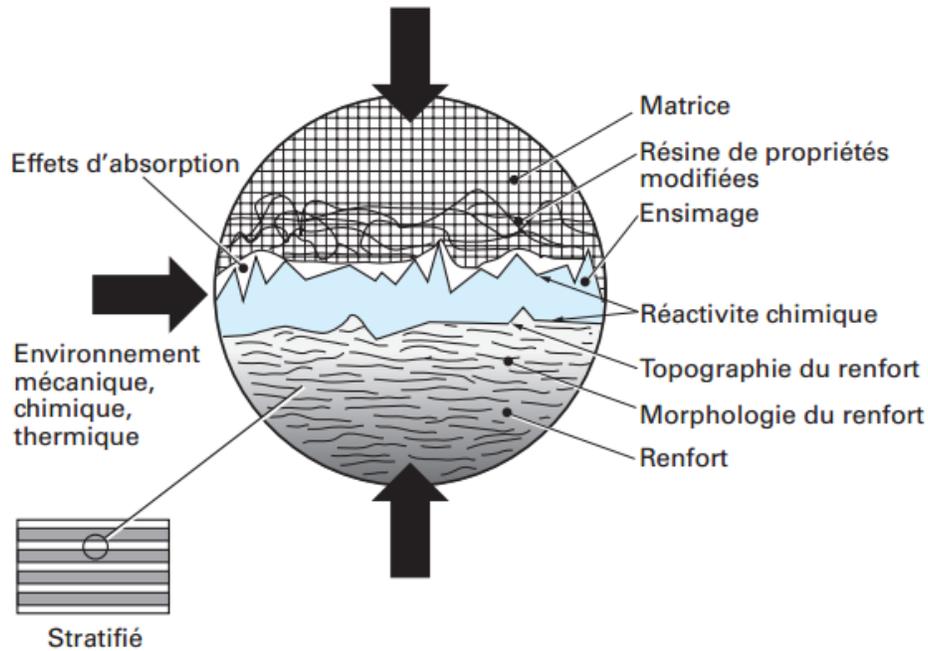


Figure 4-1 : Schématisation de l'interphase dans un PRF [104]

Quand l'interface est mauvaise, les valeurs expérimentales des propriétés mécaniques d'un matériau peuvent être largement inférieures aux valeurs théoriques de ces dernières. Cette compatibilité fibre/matrice est une problématique majeure dans les PRF. Di Benedetto a étudié en 2001 les interfaces entre les fibres de verre et les matrices polymères, ainsi que les moyens de les améliorer. Une des meilleures solutions pour résoudre ce problème est de compatibiliser la fibre avec la matrice polymère, en réalisant un traitement à la surface de la fibre, changeant la nature de cette dernière [105].

L'étude expérimentale de l'interface passe par une caractérisation qui est difficile à réaliser. Cette section traite de la caractérisation de l'interface par mesure indirecte, c'est-à-dire en mesurant les propriétés mécaniques de PRF, mais aussi de la caractérisation des fibres pour connaître la modification des propriétés physiques et mécaniques après traitement mais avant d'être utilisées dans les PRF.

4.1.1 Caractérisation des fibres

Une étude des propriétés physicomécaniques des fibres est importante afin d'étudier ultérieurement leurs interfaces avec la matrice.

4.1.1.1 Étude de la microstructure des fibres par microscopie électronique à balayage

Cette méthode permet d'étudier la surface des fibres et de caractériser l'enduction et la dispersion de la silice le long de la fibre. De plus, une coupe transversale de la fibre post-ensimée peut être réalisée pour caractériser visuellement l'épaisseur de la couche d'époxy en surface.

4.1.1.2 Étude de la tension superficielle des fibres

La tension superficielle d'une fibre est mesurée grâce aux angles de contact d'un fluide par rapport à cette fibre. L'angle de sorption ainsi que l'angle de désorption sont mesurés à l'aide d'un tensiomètre. La fibre est plongée dans un fluide et une microbalance mesure le poids du liquide soulevé par la fibre. Les angles de contact sont mesurés grâce à la loi de Young-Dupré (4.1) où γ_{sv} , γ_{sl} et γ_{lv} sont les tensions superficielles des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur et θ_Y représente l'angle de contact statique.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \times \cos \theta_Y \quad (4.1)$$

Les angles de contact dynamiques sont calculés d'après l'équation (4.2) ci dessous où γ_l est la tension de surface du liquide, P le périmètre immergé de la fibre et F le poids du liquide soulevé.

$$F = \gamma_l \times P \times \cos \theta \quad (4.2)$$

Un angle de sorption mesuré inférieur à 90° signifie que la fibre est hydrophile. Inversement, un angle supérieur à 90° signifie que la fibre est hydrophobe (Figure 4-2).

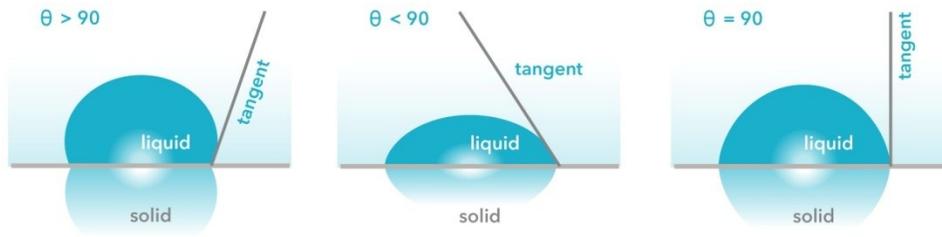


Figure 4-2 : Schématisation de différents angles de contact à la surface d'une fibre [106]

Ces essais, qui caractérisent la fibre et non l'interface, sont tout de même très pertinents pour caractériser une potentielle interface polymère/fibre. En effet, les natures hydrophile des fibres et hydrophobe de la matrice sont un des principaux problèmes de compatibilité fibre/matrice. La mouillabilité des fibres donne donc des informations sur le comportement de ces dernières dans un polymère.

4.1.1.3 Essai de traction sur tissu et mono-filament

Le test de traction sur tissu ou sur mono-filament est une méthode pour caractériser les propriétés mécaniques de la fibre. En effet, lors des tests de tractions sur les composites moulés, le calcul du module d'élasticité donne une information sur les propriétés mécaniques de la fibre (car, à ce moment de l'essai, les charges sont directement appliquées aux fibres). Des essais de traction sur des tissus de fibre ou directement sur des mono-filaments sont réalisables, grâce par exemple à la norme ASTM D2343 [107]. Cependant, l'incertitude sur la mesure du diamètre des fibres, qui ne sont pas toujours cylindriques, et la très faible contrainte mesurée (< 100 N pour les tissus, < 5 N pour les mono-filaments) rend la mesure difficile.

4.1.2 **Caractérisation de l'interface**

4.1.2.1 Test mécanique en flexion

Les essais de cisaillement sont réalisés par flexion 3-points. Suivant l'écart entre les deux points extérieurs, on parle de flexion ou de cisaillement interlaminaire (*Short Beam Shear*). Ces tests mécaniques visent à étudier la résistance au cisaillement interlaminaire des composites, en testant les fibres parallèles à la pointe amovible (Figure 4-3). Les tests en cisaillement sont très pertinents pour étudier l'interface fibre/résine car le cisaillement et la déformation du composite tendront à tirer les fibres perpendiculairement et ainsi tester leur adhésion à la résine. Les échantillons de cisaillement interlaminaire sont coupés selon la norme ASTM D2344 [108] et ceux en flexion selon la norme ASTM D790 [109], afin d'augmenter la contrainte de cisaillement par rapport à la contrainte de flexion et ainsi favoriser une rupture par cisaillement interlaminaire, plus significative de l'interface fibre/résine.

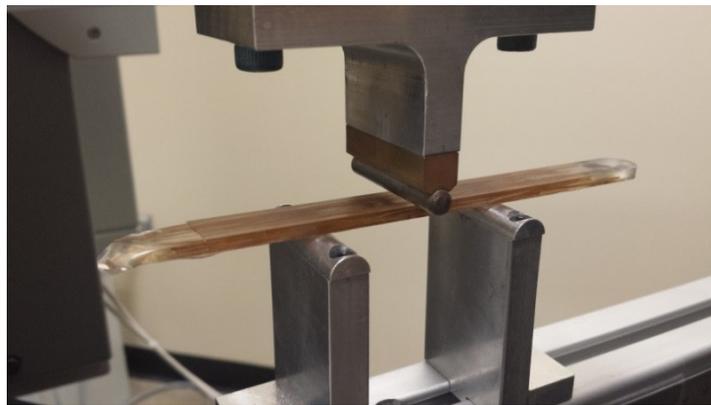


Figure 4-3 : Exemple d'essai de flexion sur les composites bambou/époxy

4.1.2.2 Test mécanique en traction sur les composites

L'essai de traction est un test mécanique fondamental qui permet de déterminer des propriétés intrinsèques au matériau composite comme le module de Young (E), la limite d'élasticité (Re) ou la résistance maximale à la traction (Rm). Cependant, pour avoir une meilleure caractérisation de l'interface, il faut que l'essai force la rupture de l'échantillon par la délamination des fibres. La norme ASTM D3039 [110] propose d'avoir des échantillons découpés en diagonale, à 45° : en effet, l'interface est mieux étudiée car les fibres tendront à s'étirer dans la direction de la contrainte (Figure 4-4).

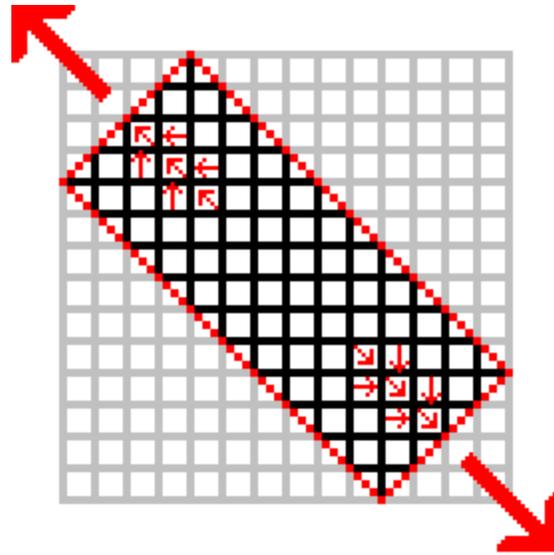


Figure 4-4 : Contrainte appliquée sur un composite découpé à 45°

La Figure 4-5 ci-dessous schématise un essai de traction selon cette norme. Les valeurs E et Re représentent respectivement le module d'élasticité du composite et sa limite de transition. Dans le cas d'un PRF, Re ne va pas traduire une limite d'élasticité mais un changement de comportement lors de l'essai. En effet, les fibres commenceront à se détacher de la résine et détruire l'interface. Les matériaux utilisés dans le PRF sont fragiles, pourtant un comportement plastique est observé. Ce phénomène n'est pas lié à la ductilité de l'échantillon mais à la délamination irréversible des fibres par rapport à la matrice. La résistance maximale à la traction, R_m , caractérisera la délamination de l'ensemble des fibres composant le PRF.

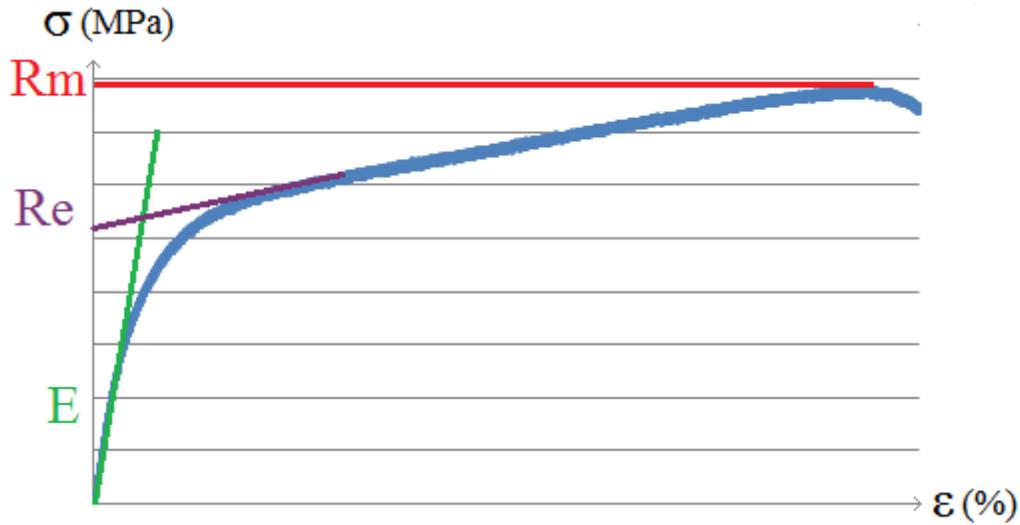


Figure 4-5 : Représentation d'une courbe de traction pour un matériau PRF

De plus, une fois que l'essai mécanique a été réalisé, un échantillon peut être coupé au niveau de la fracture, afin d'étudier par MEB le mécanisme de rupture entre les fibres et la matrice, et ainsi d'en connaître davantage sur la qualité de l'interface. Purslow décrit en 1986 l'utilisation du MEB sur des fractures de PRF fibres de carbone/époxy. Il démontre que l'ensemble des phénomènes mécaniques de rupture sont visibles et qu'une bonne ou mauvaise interface est caractérisable [111]. La Figure 4-6 montre le phénomène de délaminement des fibres dans la résine, laissant des marques appelées « masques » montrant un détachement complet des fibres, caractérisant une mauvaise interface.

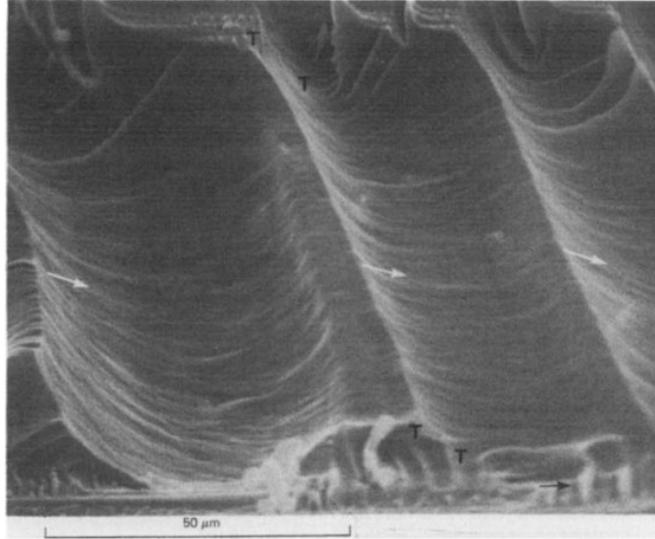


Figure 4-6 : Délaminage de fibres de carbone par cisaillement dans une matrice époxy [111].

4.1.2.3 Test d'arrachement

La réalisation de « tests d'arrachement », est une technique utilisée pour caractériser l'interface des PRF, entre une fibre et une résine polymère. Chou et al. ont expliqué cette méthode en 1994, avec un mono-filament de kevlar placé dans une goutte de résine époxy réticulée. Cette dernière est curée puis bloquée dans la partie fixe de la presse, tandis que la fibre est arrachée en étant fixée à la partie mobile. Cette méthode est la plus directe pour mesurer l'interface, car on réalise un essai mécanique sur un modèle représentant l'interface.

Des analyses microstructurales permettent d'analyser les résultats. En effet, si l'interface entre la fibre et la matrice est mauvaise (Figure 4-7-a), le polymère en contact avec la lame se délaminera entièrement de la fibre. En revanche, si l'interface est bonne (Figure 4-7-b), le polymère adhérerà à la fibre et seule une partie superficielle de la matrice se détachera.

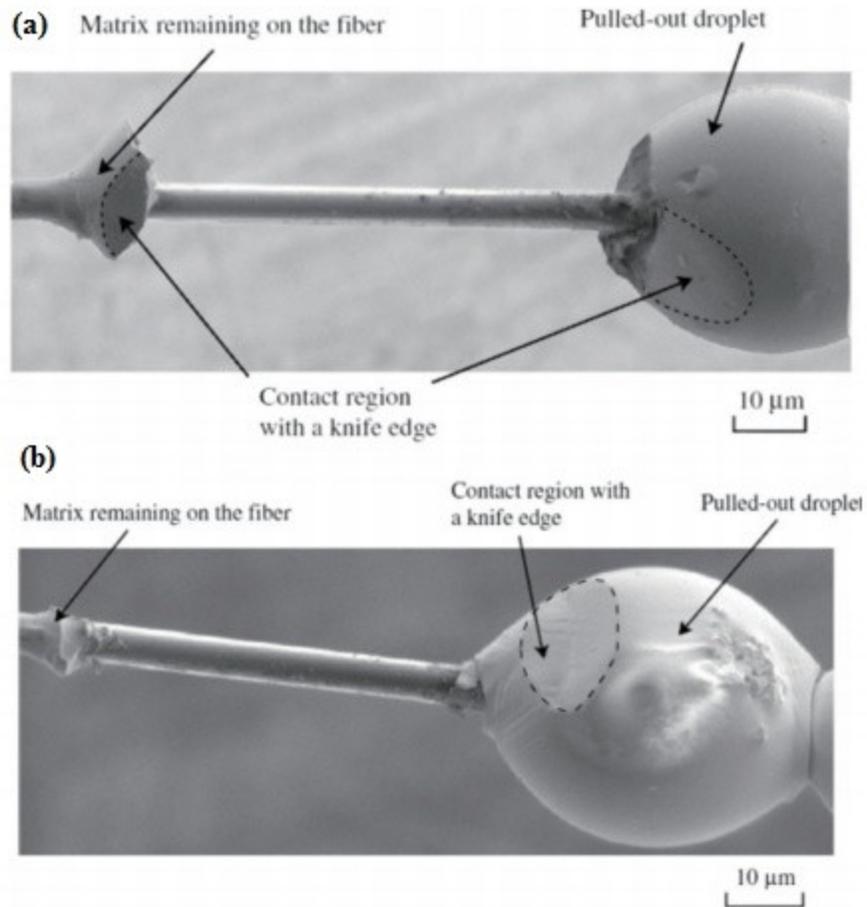


Figure 4-7 : Clichés MEB sur des tests d'arrachement

En plus des essais d'arrachement traditionnels, des caractérisations mécaniques sur des mono-filaments dans des résines polymères peuvent être effectuées afin d'avoir d'autres informations sur l'interface. C'est le cas des tests de fragmentation, comme le montrent Johnson et al. en 2012 [112]. Un mono-filament de fibre de verre de type E est placé dans une résine époxy réticulée puis les échantillons sont alors testés en traction. Lors de la rupture fragile de la matrice époxy, la fissure se propagera dans l'échantillon, atteignant l'interface. Si cette interface est bonne, alors les fissures se propageront sur la fibre, qui étant elle-même fragile, se brisera en plusieurs morceaux. En revanche, quand l'interface est mauvaise, les fissures se dissipent à l'interface ne brisant pas la fibre. L'interface est alors caractérisée par le nombre de fragments de fibre ainsi que les longueurs critiques de fissure.

4.2 Traitement de surface des fibres

La méthode la plus étudiée pour résoudre la problématique de l'interface fibre/matrice est un traitement de surface sur les fibres, augmentant leur compatibilité avec les polymères.

4.2.1 Silanisation des fibres

Les fibres de verre ont été énormément utilisées dans le génie civil ces dernières années. Lorsqu'il a fallu utiliser ces renforts dans les PRF, la silanisation via les travaux de Sagiv, expliqués lors du chapitre 1, a été transposée aux fibres. La Figure 4-8 schématise l'ensimage et l'interface diffuse qu'il crée entre la fibre et la matrice polymère [113].

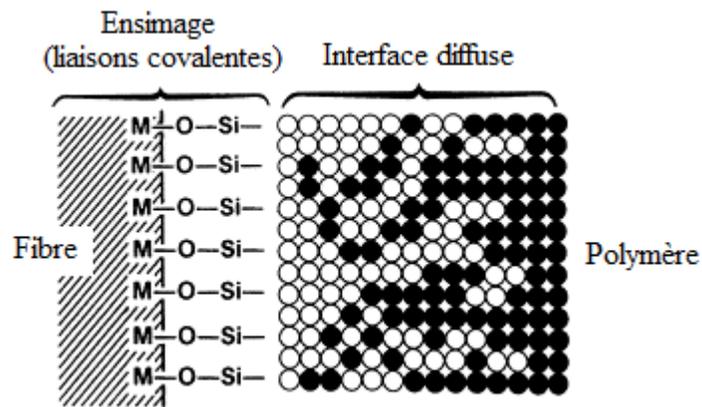


Figure 4-8 : Diffusion de l'interface fibre/matrice [113].

Lors de leur fabrication à partir de verre fondu, les fibres sont directement ensimées avec un silane afin d'améliorer la liaison avec la matrice polymère (Figure 4-9). Ainsi, la fibre de verre hautement hydrophile peut se lier avec une résine polymère hydrophobe.

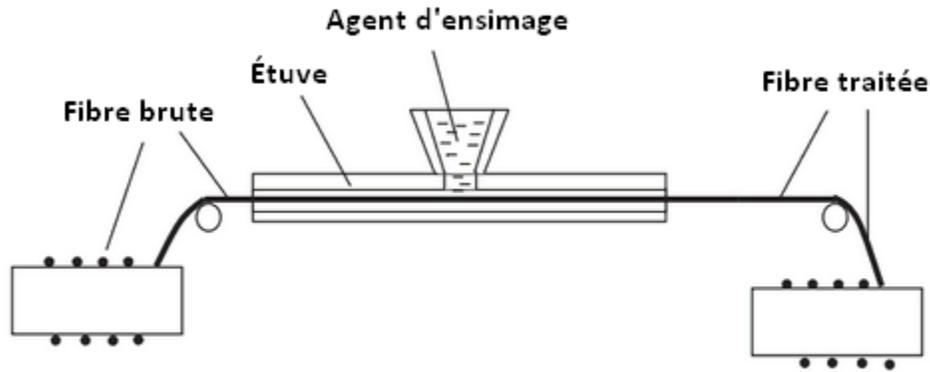


Figure 4-9 : Schématisation du procédé d'ensimage sur une fibre [114]

De plus, de nombreux silanes existent et, selon les fonctions présentes à la queue de la molécule, les propriétés seront différentes. Xie et al. ont réalisé en 2010 un résumé de la compatibilité de différents types de silanes avec différents polymères, dans le cadre des polymères à renfort de fibres naturelles. La Table 4-1 ci-contre résume cette étude.

Table 4-1 : Détail des silanes et leurs compatibilités avec différents polymère [78]

Structure du silane	Fonction en queue	Abréviation	Matrices compatibles
$(RO)_3Si(CH_2)_3NH_2$	Amino	APS	Époxy Polyéthylène Caoutchouc Polyacrylate PVC
$(RO)_3SiCHCH_2$	Vinyl	VTS	Polyéthylène Polypropylène Polyacrylate
$(RO)_3Si(CH_2)_3OOC(CH_3)CCH_2$	Methacryl	MPS	Polyéthylène Polyester
$(RO)_3Si(CH_2)_3SH$	Mercapto	MRPS	Caoutchouc PVC
$(RO)_3Si(CH_2)_3OCH_2CHCH_2O$	Glycidoxy	GPS	Époxy Caoutchouc Polysulfure
R_2SiCl_2	Chlorine	DCS	Polyéthylène PVC
$(RO)_3SiR''N_3b$	Azide	ATS	Polypropylène Polyéthylène Polystyrène
$(RO)_3Si(CH_2)_{15}CH_3$	Alkyl	HDS	Polyéthylène Caoutchouc

Cependant, si les fibres de verre sont utilisables après ensimage, ce n'est pas forcément le cas de fibres moins étudiées et dont les procédés de fabrication sont parfois plus complexes. On retrouve ce phénomène avec les fibres qui ne sont pas synthétisées mais directement produites à partir d'une ressource minérale (basalte, amiante) ou naturelle (fibres cellulosiques). Pour résoudre cette problématique, des traitements physiques complémentaires à la silanisation ont été étudiés.

4.2.2 Traitements physiques des fibres

Des dépôts en couche mince sur les fibres ont été envisagés dans le but de protéger la fibre. Une attention particulière a été portée aux fibres naturelles dans ce domaine car elles ont une très faible résistance thermique et chimique ainsi qu'une faible interface avec les polymères. Foruzanmehr a étudié un procédé sol-gel par « *dip-coating* » qui permet de déposer un film céramique épais de 100 nm de TiO₂. Ce dernier augmente les propriétés mécaniques des fibres de plus de 13% tout en apportant une surface plus homogène aux fibres [115]. L'avantage de cette technique est le contrôle de la couche mince déposée sur la fibre. En effet, selon la viscosité de la « sol », l'épaisseur de la couche mince variera de 40 nm à une viscosité de 5000 cPs jusqu'à 100 nm pour une viscosité de 10000 cPs, comme le montre l'étude paramétrique de Sonawane en 2003 [116].

De nombreuses voies physiques ont aussi été étudiées pour modifier physiquement la surface des fibres naturelles. Une des solutions envisagées a été de séparer l'ensemble des fibrilles composant la fibre pour les transformer en filaments individuels par explosion de vapeur d'eau (*steam explosion*). Kessler et al. ont montré que cette méthode fonctionne très bien pour des fibres de lin [117]. Après plusieurs cycles de traitement par explosion de vapeur d'eau, des extractions successives permettent d'éliminer la pectine et l'hemicellulose afin d'obtenir des fibres courtes très pures, utilisables dans les PRF.

Une autre voie physique mise à l'étude est le traitement par plasma ou effet Corona, dans le but d'augmenter l'affinité des fibres avec les matrices polymères. Gassan et Gutowskib ont étudié le sujet en 2000 avec les fibres de jute. Si le traitement fonctionne très bien sur des mono-filaments, l'impact est moindre sur les tissus. En effet, le traitement de surface par Corona est plus simple à appliquer sur une surface plane que sur un objet tridimensionnel complexe comme un tissu de jute. En définitive, après optimisation de la méthode, une augmentation de 30% des propriétés mécaniques en flexion a été mesurée sur des composites contenant les fibres traitées [118].

Enfin, des dépôts d'une couche de résine diluée à la surface des fibres ont été explorés dans le but d'enrober les défauts de surface et d'améliorer les propriétés des fibres dans un composite. La mise en place est simple, que ce soit à l'échelle expérimentale comme à l'échelle industrielle. De plus, non seulement l'interface matrice/fibre est améliorée, mais le film déposé en surface des fibres semble avoir un effet positif sur les propriétés mécaniques de la fibre elle-même.

C'est ce que démontrent Wei et al. dans deux études successives portées sur l'amélioration de la surface et des propriétés des fibres de basalte [114, 119]. Un dépôt d'époxy nanorenforcé à la surface de la fibre augmente les propriétés mécaniques des composites de plus de 30 %. De plus, un autre avantage de cette méthode est qu'elle peut être appliquée à tout type de fibre, y compris les fibres naturelles. Néanmoins, les procédés d'enrobage comportent des étapes où les fibres tremperont dans des solvants organiques. Cette étape peut dissoudre les fibres qui ont une très mauvaise résistance à l'hydrolyse [120].

4.3 Nanorenforcement de l'interface

Les travaux de Wei et al. ont montré l'impact significatif du nanorenforcement à la surface des fibres sur les propriétés des PRF. En revanche, ils n'ont pas étudié en détail l'interface des PRF moulés : si les propriétés mécaniques des composites augmentent après l'enrobage des fibres, c'est surtout parce que l'interface est meilleure. L'étape de post ensimage peut être utilisée afin d'améliorer les propriétés mécaniques des fibres mais surtout l'interface grâce aux renforts nanométriques (Figure 4-10).

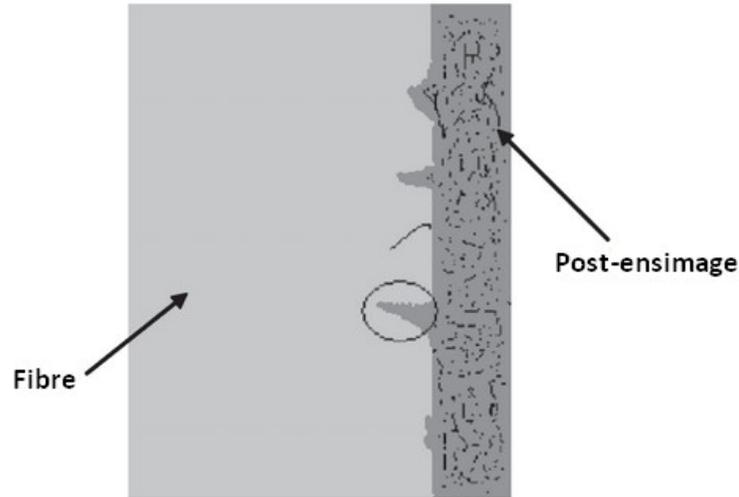


Figure 4-10 : Post-ensimage d'une fibre à l'aide d'un enrobage nanorenforcé [119]

Cependant, cette méthode implique de nouvelles problématiques, propres aux nanocomposites comme la dispersion ou le mélange. Le composé est généralement sous forme de poudre et la résine, certes diluée, est encore très visqueuse, ce qui rend le procédé de dispersion difficile.

4.3.1 Mélange et dispersion

Halder et Ghosh ont étudié l'effet du mélange et de la dispersion sur des particules de silice dans une résine époxy [121]. Les mélanges mécaniques, ultrasoniques et les deux combinés (UDMM : *Ultra Dual Mode Mixing* schématisé sur la Figure 4-11) ont été comparés par microscopie électronique et des tests mécaniques sur les composites ont été effectués. Il a été démontré que la méthode UDMM est la plus efficace mais l'étude prouve que les ultrasons ont un impact bien plus important que le mélange mécanique sur la dispersion des particules. En effet, la taille nanométrique rend toute méthode cisailant la suspension inefficace et la sonde ultrasonique est assez énergétique pour briser les agrégats formés entre plusieurs particules de silice qui ont tendance à s'agglomérer. D'après la méthode d'optimisation dite de Taguchi [122], les paramètres de mélange les mieux adaptés sont les suivants : 1 heure, 50% d'amplitude, 5 pulsations par seconde, 1:4 en volume de solvant, 300 tours par minute.

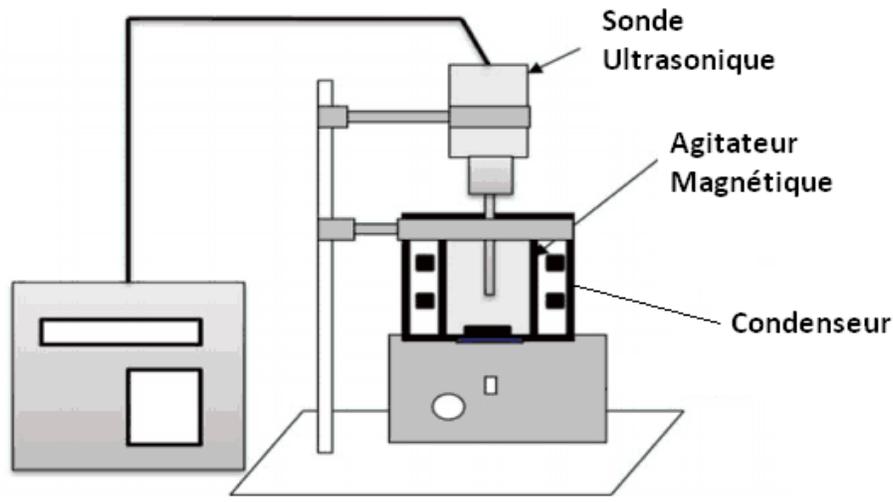


Figure 4-11 : Schématisation de la méthode de mélange UDMM

La dispersion de nanoparticules à l'interface est moins étudiée. Wei et al., qui ont réalisé des nanorenforcements à la surface des fibres de basalte, n'ont pas jugé pertinent l'étude de la dispersion, se concentrant sur des études microscopiques de la morphologie de la fumée de silice et son agglomération avant et après modification de surface [114].

Pourtant, une mauvaise dispersion mène à des agrégats qui entraînent des zones de concentration de contrainte. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans les nanocomposites, comme Mohanty et al. qui ont montré une diminution de la ténacité des PNC lorsque les nanoparticules étaient mal dispersées [123]. A l'interface, ce phénomène peut être dramatique car si une zone de concentration se forme, la rupture sera facilitée en ce point-ci.

Il est dommage de constater que les études traitant du nanorenforcement des polymères sont souvent très floues sur le type de mélange et peu pointilleuses sur la caractérisation de la dispersion, alors que cette étape est très importante.

5 Amélioration de la durabilité des résines VE à l’aide de nanoargiles modifiées

5.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation:

A. Florent Gauvin: étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

B. Mathieu Robert : professeur adjoint, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Date d'acceptation: 13 Septembre 2015

État de l'acceptation: version finale publiée

Revue: Polymer Degradation and Stability

Référence : [124]

Titre français: Étude de la durabilité des composites vinylester/phyllosilicates pour des applications visant le génie civil.

Résumé français:

La durabilité des polymères à renfort de fibres (PRF) dans des milieux en contact avec des solutions aqueuses ou alcalines est un facteur très important, surtout lorsque ces matériaux sont utilisés sous contrainte en génie civil. Une des solutions pour protéger ces matériaux est de limiter l'absorption d'humidité. L'ajout de renfort inorganique, tel que les phyllosilicates (nanoargile), peut améliorer diverses propriétés des PRF, comme la résistance à la propagation de flamme, les propriétés barrières ou encore les propriétés mécaniques et thermiques. Le présent travail vise à étudier l'effet des nanoargiles sur la durabilité de composites ayant comme matrice polymère une résine vinylester. Afin de répondre à cette hypothèse, des nanocomposites contenant 5% de nanoargile non-traitée et modifiée avec un cation organique sont étudiés à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) et en microscopie électronique à transmission (MET). La diffusion et l'absorption d'humidité est mesurée en immergeant les composites dans un bain d'eau à 50°C. Les propriétés barrières sont déterminées en mesurant l'absorption à saturation des échantillons, ainsi qu'en calculant le taux d'absorption et les coefficients de diffusion. Des échantillons sont aussi conditionnés dans une solution alcaline à 50°C dans le but d'étudier l'hydrolyse de la matrice. Des essais de traction et des analyses en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sont effectués avant et après conditionnement, pour évaluer la dégradation de la matrice vinylester. Les résultats expérimentaux montrent que l'ajout de nanoargile modifiée augmente considérablement les propriétés barrières en diminuant le coefficient de diffusion pour une absorption à saturation constante, tout en permettant une meilleure rétention des propriétés mécaniques et thermiques.

**Durability Study of Vinylester/Silicate Nanocomposites for Civil Engineering
Applications**

5.2 Abstract

The durability of fiber-reinforced polymer (FRP) composite materials in humid and harsh environments is an important consideration for acceptance of these materials in civil engineering applications. Reducing the moisture ingress may improve the durability of FRPs. The addition of modified inorganic powder, such as silicate nanoparticles, may improve several important properties of polymers, such as barrier properties, fire retardancy, dimensional stability and mechanical strength. The present work aims to evaluate the effect(s) of the addition of silicate nanoparticles on the durability-related properties of vinylester polymer used as matrix for FRPs in civil engineering applications. To conduct this preliminary study, nanocomposites containing 5% organo-modified or untreated silicate were characterized by using X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The diffusivity of moisture was measured by immersing samples in a 50°C water bath. Barrier properties were determined by measuring the maximum water uptake, water absorption rate and coefficient of diffusion. Aging was performed by complete immersion of nanocomposites samples in a NaOH solution at 50°C. Scanning Electron Microscopy (SEM), tensile tests and Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) analyses were performed before and after conditioning to evaluate the matrix degradation. Experimental results show that the use of organo-silicate leads to an improvement of barrier properties characterized by a decrease of the coefficient of diffusion. It also increases mechanical properties and leads to a significant decrease of chemical degradation.

5.3 Introduction

Polymer nanocomposites (PNC) are multiphase solid materials containing a component with one, two or three dimensions of less than 100 nanometers dispersed in a thermoset or thermoplastic matrix [125]. This new family of materials has drawn great attention from scientific community because of their high thermal [126], mechanical [41] and barrier properties [127]. Nowadays, the use of nanocomposites increases in many industrial sectors, such as automotive, marine transportation, sports and leisure or civil engineering [128]. In this sector, polymer nanocomposites can be used in structural restoration and rehabilitation of existing damaged structures [129]. Moreover, the inert character of several polymer matrixes makes PNC very good anticorrosive materials [130] which can be used as protective surface coating. The improvement of knowledge in nanotechnologies leads to the development of new cost-effective and more performing polymer nanocomposites material [81]. There are three categories of nanocomposites, according to the type of filler:

- (1) Spherical or three-dimensional nanoparticles, such as silica fume, which is extensively used in PNC [35] ;
- (2) Two-dimensional nanoparticles such as carbon nanotubes, nanowires or crystalline whiskers, which provide outstanding mechanical and thermal properties [36, 131] ;
- (3) One-dimensional nanoparticles constituted of stacks of 1 nm thick platelets.

Because of their nanometric thickness, the one-dimensional fillers such as phyllosilicates, offer a very large specific surface area, which magnifies the interaction with the resin chains and therefore leads to a significant improvement of the resin properties such as diffusion barrier or mechanical properties [132]. Phyllosilicates are constituted of stacks of tetrahedral Si_2O_5 layers between alumina or magnesia octahedral layers [133] (Figure 5-1).

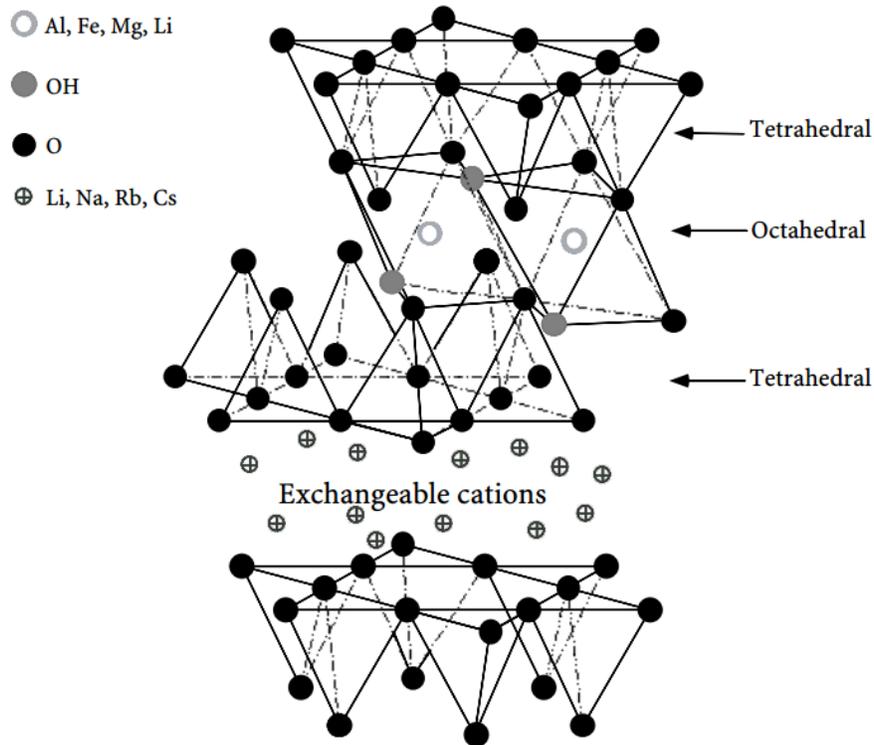


Figure 5-1 : Characteristic structure of 2:1 layered silicates [134]

Among them, montmorillonite [47], mica [45], hectorite [135] and many other smectite-type clays have been studied as reinforcement in polymer, especially for gas permeability applications [103]. Previous study has shown that the mechanical properties of thermoset polymer are improved by adding up to 5 wt% of nanoclay. Above 5 wt%, properties decreased because the mixture itself became too viscous, thereby forming pores during the polymerization process [136].

One of the most interesting properties of silicates is their high capacity to exchange cations, which allow the substitution of small cations, such as sodium ion, by organic salts [69]. The grafting of large hydrophobic organic molecules between silicate platelets increases the basal spacing, i.e. the spacing between two platelets. Therefore, it improves their affinity with the polymeric chains, which can diffuse between these platelets and consequently enhances their dispersion [43].

A previous study has shown that grafting of octadecylammonium (ODA), C18 carbon chain terminated by an ammonium group, at the surface of nanosilicate seems to be the most promising way to intercalate layered silicate [69]. Depending on the degree of dispersion in the polymeric matrix, three types of polymer composites can be obtained (Figure 5-2):



Figure 5-2 : Schematic illustration of the three main classes of polymer/organosilicate composites [137]

- i) Conventional composite or micro/macro-composite in which the basal spacing is too small to allow polymer chains to diffuse between the platelets [138].
- ii) Intercalated nanocomposite in which the polymers chains diffuse between platelets and increase the interlayer basal spacing without separating the platelets [139].
- iii) Exfoliated nanocomposite. In the case of exfoliated nanocomposites, the stacked structure is destroyed and platelets are no longer bonded together.

Exfoliated structure is the optimized layered nanocomposite because the specific area of the silicate platelets is extensively increased leading to more interactions between platelets and polymer matrix. Therefore, several properties of the composite are greatly enhanced such as stiffness, glass transition temperature and storage modulus [140, 141].

Epoxy polymers and their derivatives are essentially used for molding micro- and nanocomposite materials [142, 143]. Many studies have been conducted on different nanoclay/epoxy systems with successful intercalation or exfoliation [144] whereas polyester or vinylester-based thermoset resins, generally used in civil engineering

applications, did not receive the same attention. Epoxys are thermoset resins with very high mechanical and thermal properties as a result of their very dense network [145]. Vinylesters (VE) are epoxy-type polymers with a methacrylate termination and provide slightly lower thermal and mechanical properties than epoxy [146]. However, VE are widely used in civil engineering because of their low ester content and the presence of protecting organic groups, such as methyls or phenyls, which provides a higher chemical resistance than any other thermoset [147].

Apart from being used as mechanical reinforcement and barrier materials, nanoclays may be used for improving durability performance of composites. Coupled with a corrosion resistant matrix, such as VE, these materials would offer great resistance against hydrothermal ageing. Most of the durability studies are focused on epoxy systems [148] while vinylester systems, which are more resistant to corrosion, do not benefit from the same attention. Durability studies have been previously performed, focusing on civil engineering application such as concrete nanocomposite pipes [149], structures rehabilitation [150] or nanoclay-GFRP composite [151]. Most of these works have used nanoclay to improve the resistance of the material against environmental degradation.

In the present study, a vinylester resin was selected to study its durability in terms of i) moisture diffusion, ii) chemical degradation, and, iii) tensile properties retention after addition of unmodified (UN) and lab-made ODA-modified nanoclays (OMN). First, UN and OMN particles were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) to evaluate the basal spacing [(001) layer spacing] [39]. Scanning Electron Microscopy (SEM) was performed to determine their morphology. Then, particles were added to the polymer and dispersed using a high shear mixer and an ultrasonic probe. The dispersion/level of exfoliation of UN and OMN particles in VE was then studied by XRD and Transmission Electron Microscopy (TEM). Molded samples were also immersed in water to measure the coefficient of diffusion. Finally, the nanocomposites were conditioned in a NaOH solution to evaluate their chemical resistance through tensile test and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis.

5.4 Experimental

5.4.1 Materials

Two types of nanoclay were used in the present study: 1) Untreated nanoclay (UN) which is synthetic fluorinated silicate mica named Somasif ME100 and provided by Co-op chemical co. (Japan); and, 2) ODA-Modified nanoclay (OMN) which is a commercial Montmorillonite modified with Octadecylamine (25-30 wt. %) from Sigma-Aldrich. Vinylester resin (F 010-CNM-00) was supplied by Vipel. Methylethylketone peroxide (MEKP) was used as initiator. The cross-linking reaction occurs at 100°C.

5.4.2 Composite processing

5 wt% nanoclay and 1.5% MEKP were added to VE. The systems were sonicated by Q-sonica ultrasonic probe alternating 2 seconds on-pulse and 10 seconds off-pulse to cool off the probe during 2 minutes at 70% amplitude and then, mixed using a Dispermat high shear mixer at 3000 rpm during 20 minutes. This process is described as “high shear mixed” in the manuscript as compare to “hand-mixed” which illustrates a straightforward mixing process with a glass stirring rod.

The entrapped air bubbles were removed for the polymer system under vacuum for several hours. The composite was finally poured and cured in an aluminum mold at 130°C for 2 hours and then post cured at 100°C overnight. DSC measurements have confirmed that molded composites were fully cured.

5.4.3 XRD

XRD was performed on powders to characterize nanoclay modification and on molded nanocomposites to characterize the matrix intercalation using a Philips X'Pert X-ray Diffractometer, from $2\theta = 2^\circ$ to 10° . Angles and layer spacing values are related through the Bragg's law (5.1):

$$\lambda = 2d \times \sin \theta \quad (5.1)$$

Where λ is the emission wavelength ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.541\text{\AA}$), d the layer spacing between the planes in the atomic lattice and θ the measured diffraction angle.

5.4.4 Tensile properties

Tensile tests were carried out on casted nanocomposites before and after conditioning in NaOH solution according to ASTM D3039 (without tab and following the specimen geometry recommendation with a dimension of 175 x 25 x 3 mm) using a Zwick/Roell z050 testing machine equipped with a 30 kN load cell. The tests were conducted by controlling the displacement using a crosshead speed of 1 mm/min. The Young modulus (E) and Ultimate tensile strength (UTS) of molded composites were determined and the elongation using a Zwick multiXtens Extensometer. More than five samples of each composition were tested.

5.4.5 DSC

Differential scanning calorimetry (DSC) was performed to measure the glass transition temperature T_g using a TA Instruments Q10 calorimeter. Twenty to thirty milligram specimens were placed in an aluminum pan and heated up to 200°C at a rate of 10 °C/min.

5.4.6 Moisture absorption

Water absorption measurements were performed according to ASTM D 570 by immersing nanocomposites in deionized water at 50°C. Specimens were shaped as 20 x 20 mm square, with an approximate weight from 1.5 to 2 g. Five samples of each composition were periodically removed from water, dried and weighed immediately, until full saturation. Moisture uptake was calculated using (5.2), where $\%M$ is the mass gain due to moisture uptake, M_{cond} the mass after conditioning and M_{dry} the mass before conditioning.

$$\%M = \frac{100 \times (M_{cond} - M_{dry})}{M_{dry}} \quad (5.2)$$

The coefficient of diffusion was calculated using (5.3) by plotting the mass gain as a function of time according to Fick's theory of diffusion. At short times, Fick's law is given as:

$$D = \left(\frac{\pi\lambda^2}{4t}\right) \times \left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)^2 \quad (5.3)$$

Where D is the coefficient of diffusion, 2λ the thickness, t the time, M_t the mass of absorbed water at time t , and M_∞ the mass gain at equilibrium.

5.4.7 Sample conditioning

Samples were soaked in a 3.2g/L NaOH solution (pH = 12.9) at 50°C (Figure 5-3).

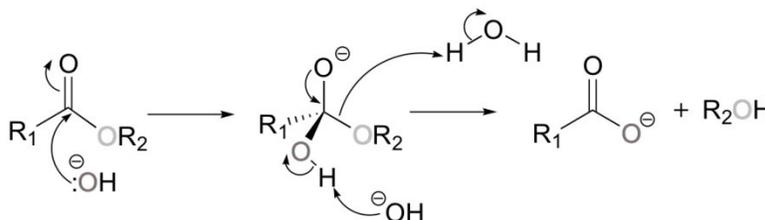


Figure 5-3 : Mechanism of hydrolysis in alkaline solution

Conditions were set to simulate application conditions according to a chemical resistance guide edited by Owens Corning [152]. Samples were removed, dried and tested after 100 days which is corresponding to the moisture absorption at saturation of all composite samples.

5.4.8 FTIR

FTIR spectra were recorded using a Nicolet Magna 550 spectrometer equipped with a diffuse reflectance device. 24 scans were acquired with an optical retardation of 0.25 cm and a resolution of 4 cm^{-1} from $800\text{ to }4000\text{ cm}^{-1}$.

The intensity of –OH and –CH absorption bands was then calculated and compared to study the hydrolysis of the composite.

5.4.9 SEM

SEM analysis was performed on unmodified and modified nanoclay to study the structural modification using a Hitachi S-3000N with back scattering at 10 kV. All specimens were cut, polished, and sputtered with a gold–platinum alloy before analysis.

5.4.10 TEM

TEM analysis was carried out to study the nanoclay/VE dispersion and intercalation using a Hitachi H-7500 operated at 80 kV in imaging mode with a digital camera 4K x 4K AMT 16000M. Prior to analysis, samples were sliced into ultrathin layer of 80 nm thickness.

5.5 Results and discussion

5.5.1 Characterization of nanoclay

Figure 5-4 shows the X-ray diffraction pattern of untreated and UN and OMN powders.

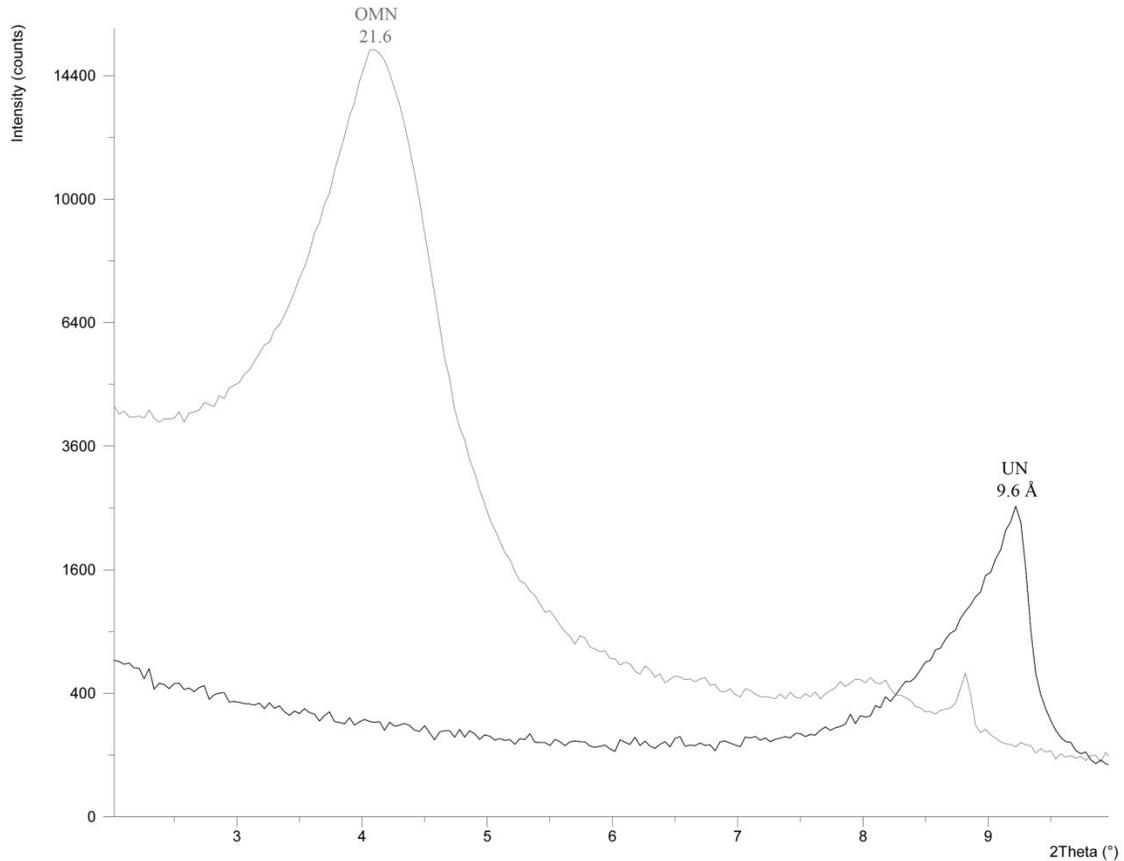


Figure 5-4 : XRD analysis of the two different nanoclay powder.

Before modification, UN, like conventional phyllosilicates, shows a d spacing of 9.5 Å. Following the cationic exchange, d-spacing increases when small cation, such as Na⁺ or K⁺, are substituted by an organocation such as ODA. OMN shows a d spacing of 21.6 describing a significant increase.

SEM micrographs of UN (a) and OMN (b) confirm the increasing of d-spacing (Figure 5-5).

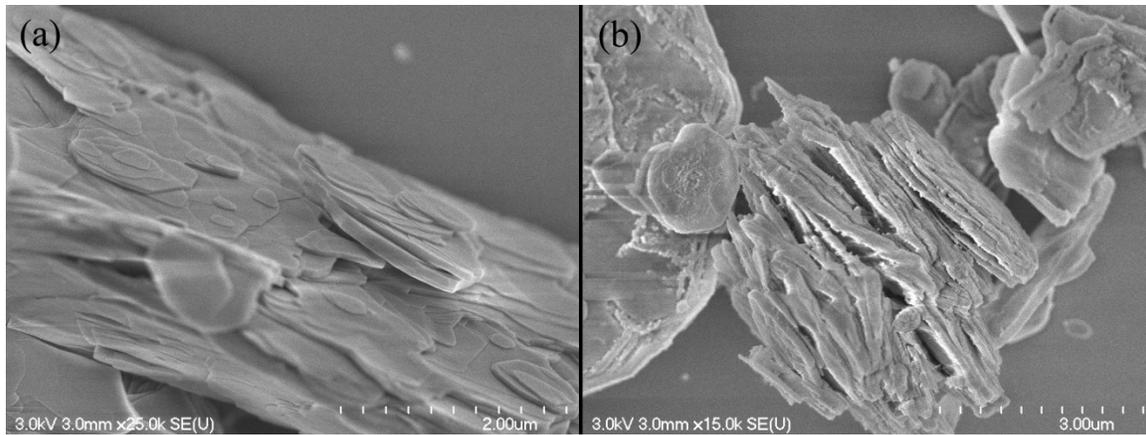


Figure 5-5 : SEM micrographs of a) UN and b) OMN

UN platelets are stacked while OMN are more tear off. This expansion of the silicate platelets, which is a key-step to obtain a proper dispersion of clay particles, may lead to a better polymer intercalation.

5.5.2 Characterization of the nanoclay/VE intercalation

Figure 5-6 shows the X-ray diffraction pattern of UN before and after mixing with VE. A shift of the basal spacing from 9.5 to 12.6 Å is observed with mixed nanoclay. Figure 5-7 shows the X-ray diffraction pattern of OMN before and after mixing with VE. A shift of 15.3 Å of the basal spacing is observed.

CHAPITRE 5 – AMÉLIORATION DE LA DURABILITÉ DES RÉSINES VE À L'AIDE DE NANOARGILES MODIFIÉES

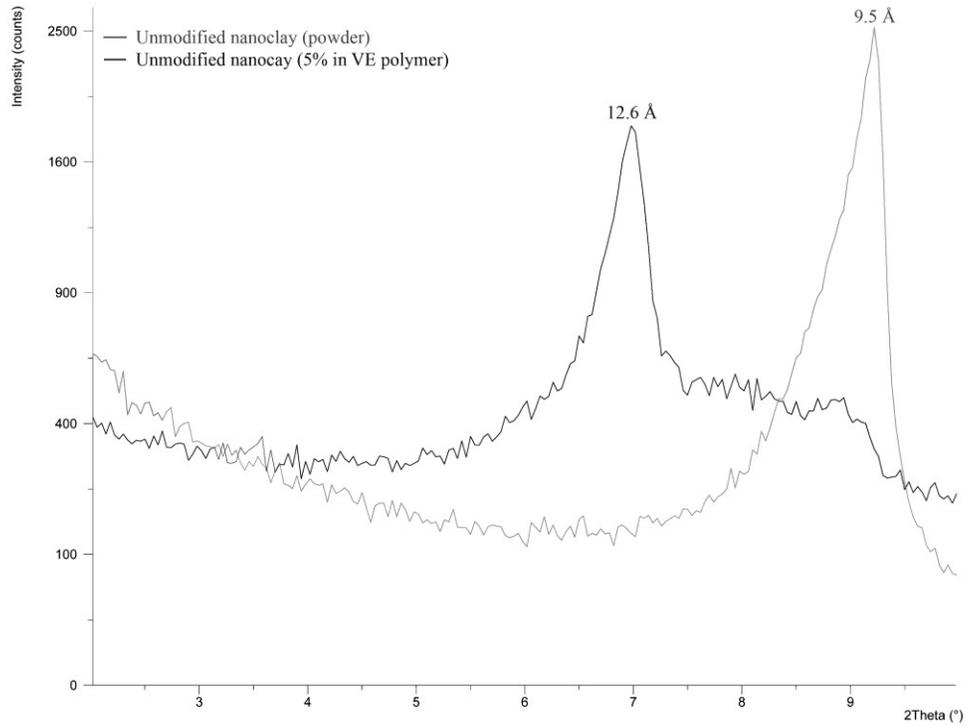


Figure 5-6 : XRD diffractogram of UN before and after mixing with VE

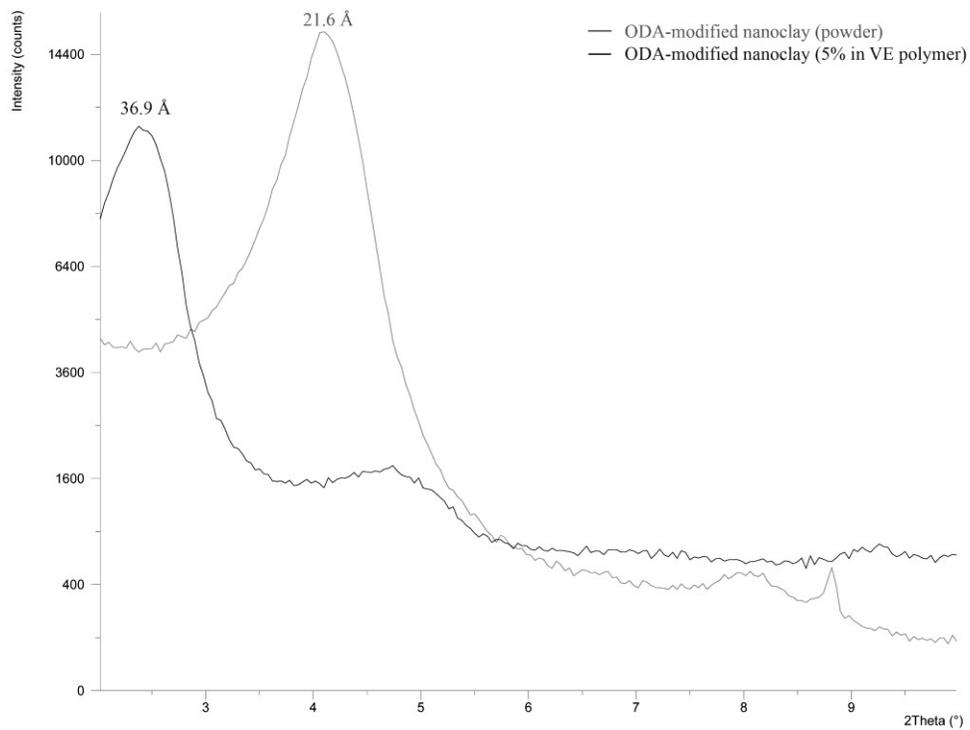


Figure 5-7 : XRD analysis of the OMN powder before and after mixing with VE.

Before modification, the spacing between two silicate platelets is too narrow to allow the polymer to intercalate. Thus, when mixed with the VE resin, the basal spacing of UN does not significantly increase. However, when the nanoclay is modified by an octadecylamine cation, the inter-layer between two silicate platelet is significantly increased (9.5 to 21.6 Å) and polymers chains are able to go through the silicate crystalline structure leading to an increase of the basal spacing (21.6 to 36.9Å). In order to corroborate the XRD observed results, TEM was performed on UN and OMN based composite to evaluate the nanoparticle scattering. Figure 5-8 shows the micrographs of UN/VE at a magnification of 3500x (a) and ODA-modified/ VE at x4000 magnification (b).

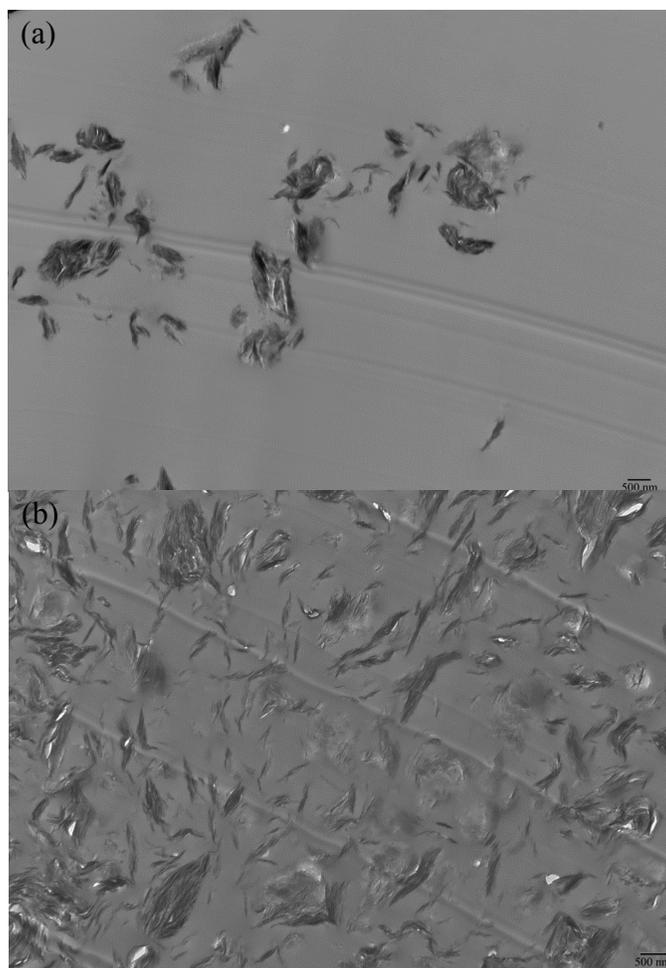


Figure 5-8 : TEM micrograph of a) UN in VE polymer at 3500x magnification and b) : OMN in VE polymer at 4000x magnification.

In micrograph (a), UN is not exfoliated or even intercalated, since large silicate clusters are visible. Dispersion is very poor which means no tortuous path is formed and it cannot improve barrier properties. Worst, the silicate clusters may act as stress risers in the composite and weaken the material.

Micrograph (b) shows OMN scattered in the matrix. Silicate layers are randomly orientated and positioned in the matrix. However, most of the silicate layers are not completely debonded, which corresponds to the X-ray diffraction pattern showing a peak at 36.9 Å.

5.5.3 Moisture absorption

Figure 5-9 presents the water uptake at 50°C of neat VE resin and nanocomposite specimens as a function of time.

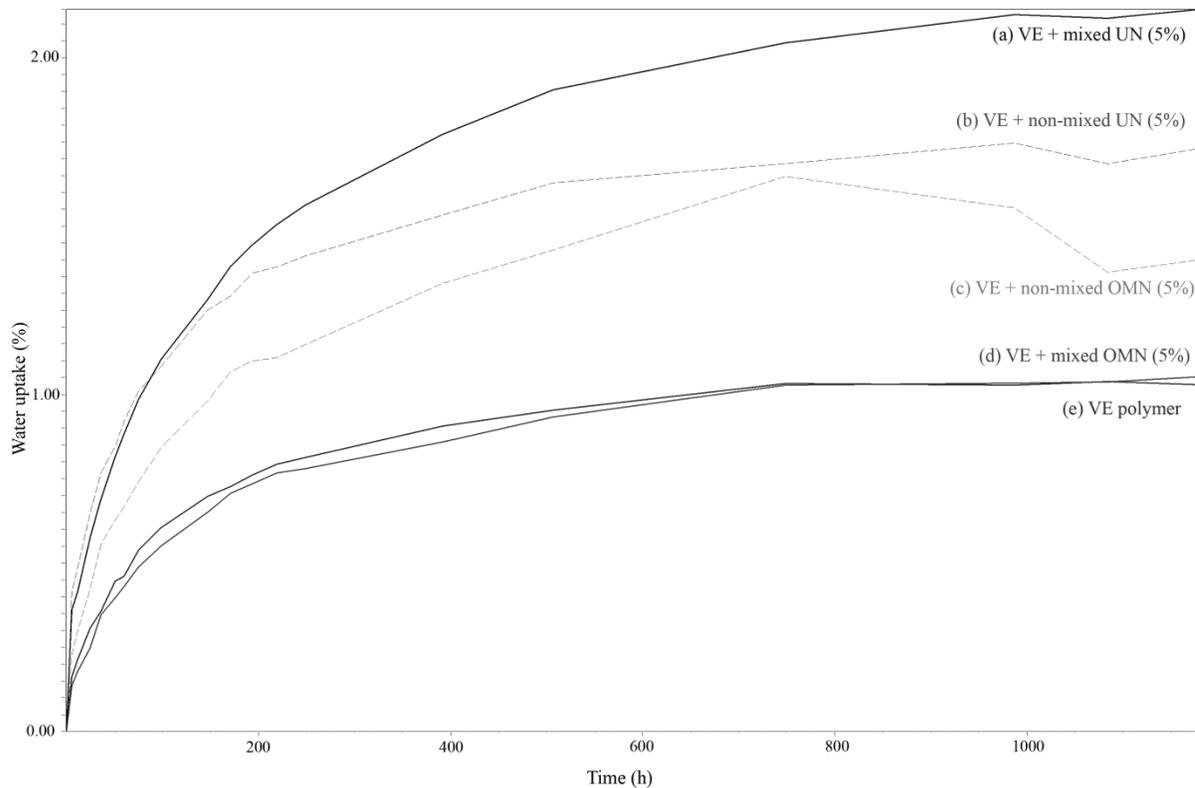


Figure 5-9 : Moisture uptake versus time of five different samples: VE/UN properly-mixed (a) and hand-mixed (b); VE/OMN properly-mixed (d) and hand-mixed (c); VE (e)

CHAPITRE 5 – AMÉLIORATION DE LA DURABILITÉ DES RÉSINES VE À
L'AIDE DE NANOARGILES MODIFIÉES

Composite samples were prepared by mixing thoroughly 5% UN and OMN with VE. Stirring was achieved by hand or using a high shear blender. Table 5-1 summarizes the mass gain at equilibrium M_{∞} and the coefficient of diffusion D , calculated from the Fick's equation (3) of different samples.

Table 5-1 : Coefficient of diffusion and the moisture content at equilibrium M_{∞}

Sample	Mixing method	$D \times 10^{-6}$ (mm ² /s)	M_{∞} (%)
VE	-	11	1,0
VE + 5% UN	hand mixed	13	1,7
	high shear mixed	9	2,1
VE + 5% OMN	hand mixed	8	1,4
	high shear mixed	7	1,1

For UN, M_{∞} is two times higher than neat VE which was expected because non modified nanoparticles are hydrophilic. Hand mixed OMN samples present a higher M_{∞} (1.4 to 1.0 %) than high shear mixed samples because the intercalation of the polymer chains is possible inside OMN platelets.

The mass gain at saturation (M_{∞}) of high shear mixed OMN composites is almost identical to the one of neat VE (1.1 % to 1.0 %), which shows that ODA modification decreases the moisture absorption by making the nanoclay more hydrophobic.

Besides, the coefficient of diffusion of high-sheared mixed OMN composites is lower than UN composites and neat VE polymer (7 vs 9-13 vs 11 x 10⁻⁶mm².s⁻¹ respectively) because of the lower hydrophilicity and better dispersion of OMN particles, which provides an efficient tortuous path reducing moisture displacement through the material [153].

Table 5-2 summarizes the moisture absorption at saturation (M_{∞}) of the nanoparticle itself which gives good information about the hydrophobicity of the particles before and after modification.

Table 5-2 : Nanoclay’s moisture content at equilibrium

Sample	Mixing method	M_{∞} (%)
VE	-	1.0
UN	hand mixed	13,6
	high shear mixed	21,8
OMN	hand mixed	7,2
	high shear mixed	0,2

UN is very hydrophilic and absorbs more than 15 times more water than neat VE polymer. OMN is more hydrophobic than but it soaks 7 times more water than VE, even though when dispersed, the moisture absorption is almost non-existent.

When nanoclay is dispersed and intercalated with the polymer matrix, the specific area increases therefore the water is restricted at the surface of the particle. It is observable with the well mixed OMN/VE sample which explains why the moisture absorption is almost non-existent.

5.5.4 FTIR

Since polymers containing ester units may be hydrolyzed by alkalis, a FTIR analysis was performed on nanocomposite samples conditioned in alkaline solution. Hydrolysis reaction forms alcohol and carboxylic groups from ester units. These new groups may be detected by an increase of the hydroxyl stretching band at $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$.

The variation of intensity of the OH band was calculated by measuring the $[\text{OH}]/[\text{CH}]$ ratio, $[\text{OH}]$ and $[\text{CH}]$ being the area of the hydroxyl stretching band and the alkane stretching band at $3115\text{-}3670$ and $2800\text{-}3085$ respectively. $-\text{CH}$ groups are not affected by hydrolysis and their intensity remaining therefore constant may be used as a reference.

Figure 5-10 shows FTIR spectrum between 4000 and 2600 cm^{-1} of the surface of VE sample before conditioning (spectrum A). The $[\text{OH}]/[\text{CH}]$ ratio is equal to 1. Spectrum B corresponds to the same sample after conditioning. In this case, The $[\text{OH}]/[\text{CH}]$ ratio increased to 1.84. Table 5-3 summarizes the results.

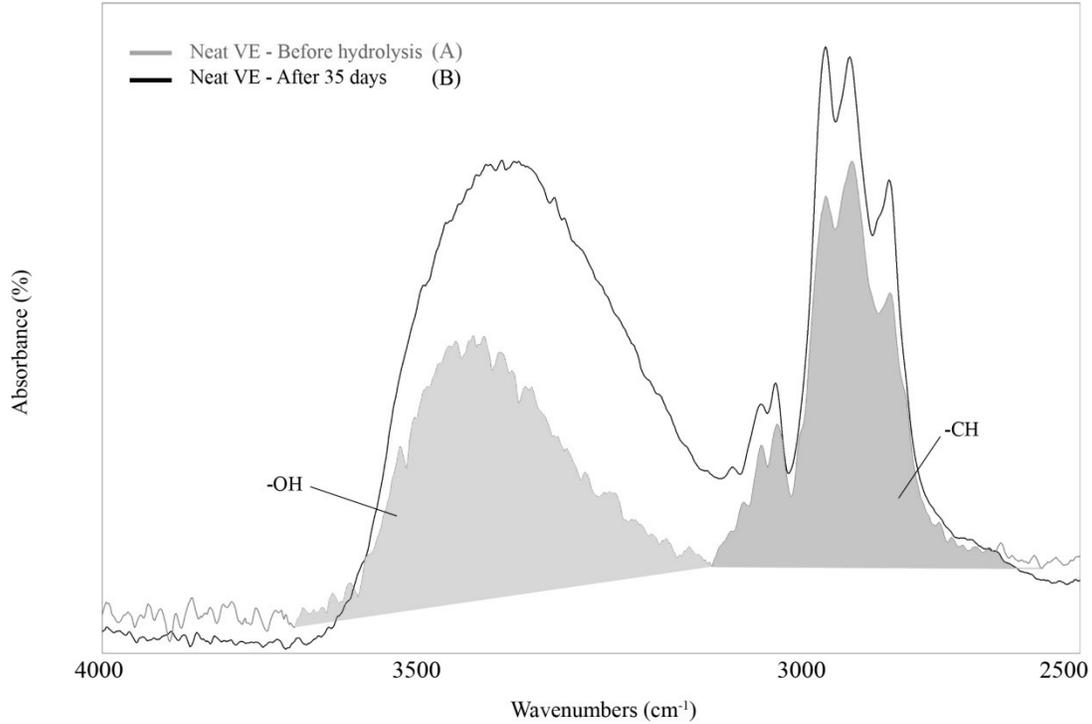


Figure 5-10 : FTIR spectra of Neat VE sample before and after hydrolysis showing the –OH and –CH stretching band.

Table 5-3 : FTIR analysis of reference samples and conditioned samples in NaOH at 50°C

Sample	Ratio -OH/-CH	
	Before conditioning	After conditioning
VE	1,00	1,84
VE + 5% UN	1,00	1,23
VE + 5% OMN	0,99	1,02

Neat VE polymer is significantly affected by hydrolysis. The –OH/–CH ratio doubles (+84%) after conditioning. Nothing protects the polymer and therefore it becomes highly hydrolysed at the surface. After conditioning, UN-based composites are less hydrolyzed (+23%) than neat VE polymer (+84%) which means that addition of UN provides a barrier protection. Despite the high moisture absorption of hydrophilic UN, the water and NaOH are sequestered at the particles core thereby protecting the matrix from chemical degradation.

OMN based composites show no sign of hydrolysis at the surface and inside the sample after conditioning. The tortuous path induced by the VE intercalation in OMN structure limits the diffusion of NaOH through the material. The good dispersion of the nanoclay in the polymer matrix creates a homogenous protection and act as a shield at the surface of the composite.

5.5.5 Thermal analysis

DSC tests were performed on Neat VE, VE/UN (5%) and VE/OMN (5%) before and after conditioning in order to measure the Tg. Two runs were recorded after the conditioning, to remove thermal history of the polymer. Results are listed in the Table 5-4.

Table 5-4 : DSC analysis of reference samples and conditioned samples in NaOH at 50°C

Sample	Tg (°C) before hydrolysis		Tg (°C) after hydrolysis	
	Run 1	Run 1	Run 1	Run 2
VE	101	94	103	
VE + 5% UN	123	100	116	
VE + 5% OMN	125	124	126	

When nanoclay is added to VE, polymers chains movement is restricted by the nanoparticle and the Tg of UN and OMN based composites significantly increases (+ 18%)

After conditioning, a decrease of the Tg can be explain by two phenomena: i) irreversible hydrolysis of the matrix, and, ii) reversible swelling or plasticization of the matrix [154]. It means that variation of the Tg during the first DSC run is related to the plasticization of the polymer and variation of the Tg during the second DSC run is caused by the hydrolysis.

Neat VE polymer is affected by swelling according to the decrease of its Tg during the first run (101°C to 94°C). VE is highly hydrophobic but its water uptake at saturation is 1,0 % inducing the plasticization of the polymer. After the second run, the Tg is back to the initial value which means that no hydrolysis occurs. Despite the FTIR analysis has pointed out the hydrolysis of the VE polymer, it was only at the surface. Thermal analysis such as DSC gives information at the core of the material, which is not irreversibly degraded in this case.

DSC shows that UN/VE is significantly affected by the plasticization. The Tg shifts from 123° to 100°C. This result can be explained by the fact that UN/VE composite is very hydrophilic according to the moisture absorption results. After the second run, the Tg is below the original value (123°C to 116°C), showing hydrolysis inside the composite, decreasing the stiffness of the composite and therefore the Tg.

DSC performed on OMN/VE composite shows no sign of swelling or hydrolysis since the Tg stays at 125°C, which is the higher value of all the samples.

5.5.6 Tensile test

Tensile testing was performed on three samples: Neat VE, VE/UN (5%) and VE/OMN (5%) to evaluate the effect of nanoclay on the strength (UTS) and modulus (E) before and after conditioning in alkaline solution. Figure 5-11 and Figure 5-12 present the data before and after conditioning.

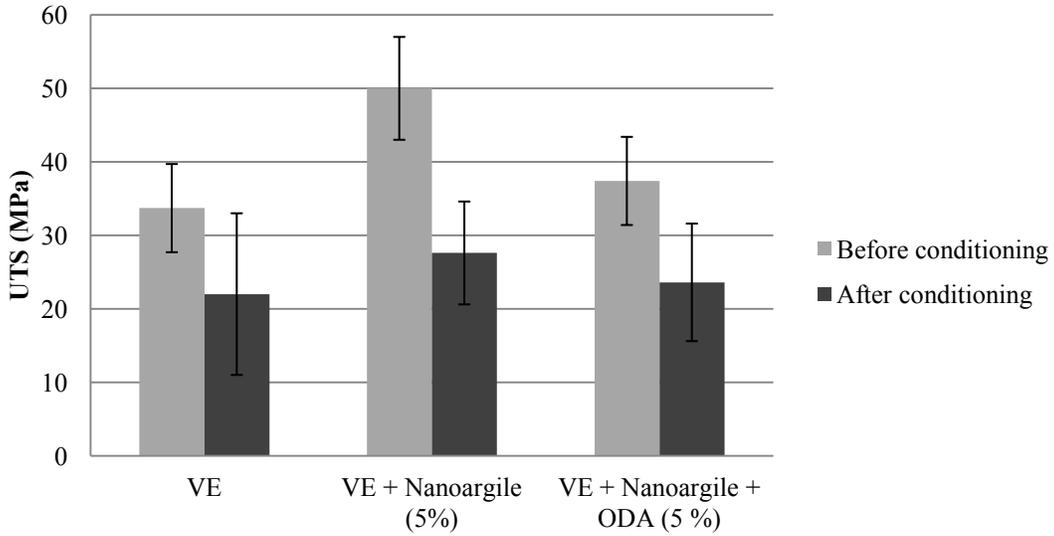


Figure 5-11 : Measured ultimate tensile strength of different composites before and after conditioning

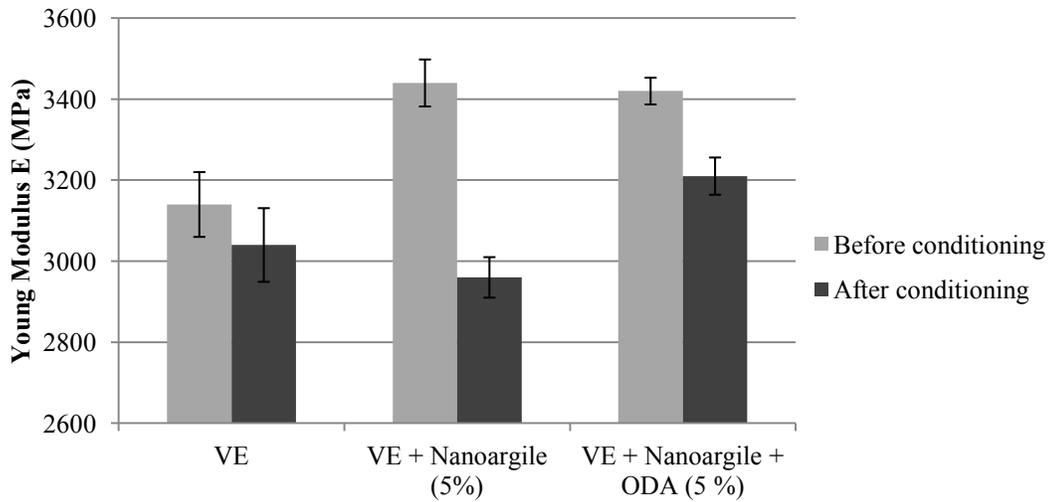


Figure 5-12 : Measured Young's modulus of different composites before and after conditioning

Before conditioning, the addition of nanoclay enhanced mechanical properties. An improvement of 10% of the Young's modulus and 15-40% of the UTS is observed, due to the interaction of nanoparticles with polymer chains, which reduces their mobility under loading [155, 156]. A good nanoclay/VE dispersion and exfoliation may also improve the toughness of the composite [157].

After conditioning, UTS of all samples are highly affected. An important loss (30-45%) is recorded for all samples. With or without nanoclay, hydrolysis induces matrix destruction, leading to porosity inside the material and therefore stress concentration in the matrix. Figure 5-13 shows an example of a significant stress raiser, facilitating the fracture (black squares).

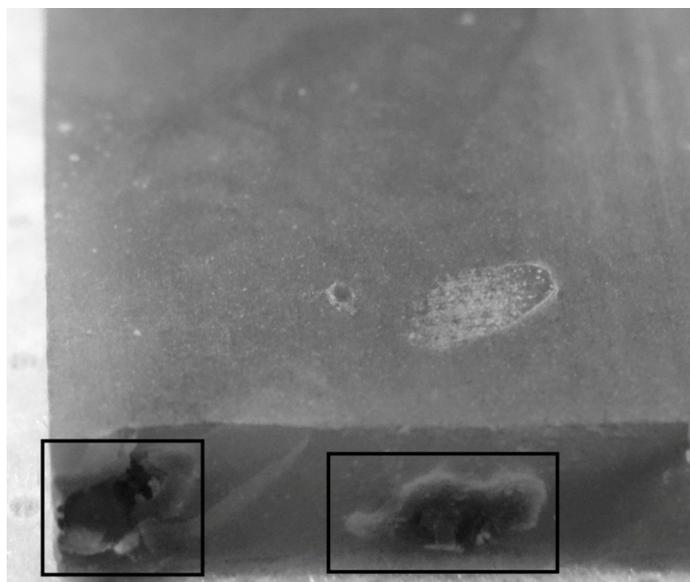


Figure 5-13 : UN/VE composite after tensile test. Stress concentration is observable at the fracture.

Stiffness, characterized by the Young's modulus, is significantly affected by hydrolysis or plasticization of the VE polymer. Whereas the Young's modulus of raw VE was not particularly modified by the conditioning (-3%), the one of composite containing UN was considerably affected (-15%), which is below values obtained with raw VE before conditioning (2960 MPa).

The hydrophilic nature of UN leads to important moisture diffusion through the material thereby inducing swelling and hydrolysis inside the composite. Neat VE polymer is certainly hydrolyzed as it was assumed after the FTIR analysis, but only at the surface since VE is hydrophobic and shows almost no sign of mechanical properties reduction, which means that the cross-linked polymer network is undamaged.

OMN-based composites show a slight decreases of the Young's modulus (-5 %) which is an unexpected result since FTIR and DSC had enlightened no sign of hydrolysis or swelling of the polymer matrix. A hypothesis is that Water and NaOH solutions are confined in the nanoclay particles and at the particle's surface, may slightly decreases the interaction between the nanoclay and the polymer.

5.6 Conclusion

In this study, molded nanocomposites were prepared from VE resin and lab-made nanoclays. The samples were soaked in water and alkaline solution to study moisture diffusion and chemical degradation. Tensile tests were performed to characterize the effect of conditioning on mechanical properties such as ultimate tensile strength and Young's modulus. XRD analysis and TEM micrographs of nanoclay particles modified with ODA show an enhanced intercalation as compared to unmodified one.

OMN particles not only create a tortuous path through the resin which reduces water diffusion (these particles are also more hydrophobic), but also decreases the moisture absorption at saturation of the composite. Moreover, since a good intercalation between the polymer and the OMN is achieved, a significant decrease of the coefficient of diffusion was observed.

FTIR and DSC analyses have been carried out on the surface of composite samples after conditioning. Neat VE polymer samples were highly hydrolyzed whereas the surface of OMN and UN composites were not degraded. Hydrophilic nanoclays have absorbed the NaOH solution, retaining the alkali solution inside the nanoparticle.

But UN induced important swelling subsequently decreasing the Tg of the composite which eventually hydrolyzed the polymer matrix.

Mechanical characterization has shown that the addition of untreated or ODA-modified nanoclay improve the UTS of raw VE by 30% and the Young's modulus by 10%.

After conditioning, addition of UN decreases, considerably, the elastic modulus whereas OMN offers good protection and limits the decrease in stiffness. It can be explained by the fact that neat VE polymer and OMN-based composites are not as hydrophilic as UN-based nanocomposite and almost no swelling or hydrolysis occurs inside the material.

Overall, VE nanocomposites containing 5% of ODA-modified nanoclay have shown a huge resistance against both water diffusion and surface hydrolysis which makes them a perfect candidate for durability application.

6 Amélioration des propriétés thermomécaniques et barrières du vinylester à l'aide de graphène oxydé

6.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation:

- A. Florent Gauvin: étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.
- B. Patrice Cousin : associé de recherche, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.
- C. Mathieu Robert : professeur adjoint, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Date de soumission : 22 Février 2016

État de l'acceptation: version soumise

Revue: Journal of Composite Materials

Titre français: Effet du graphène oxydé modifié sur les propriétés thermomécaniques et barrières du vinylester

Résumé français:

Le graphène, feuillet composé d'une couche de graphite, a été beaucoup étudié ces dernières années compte tenu de ses propriétés exceptionnelles. Le développement de nouvelles voies de synthèses a facilité la production à large échelle du graphène et permet ainsi d'utiliser ce renfort dans les nanocomposites polymères (PNC). L'ajout d'une faible quantité de graphène (< 1 %) dans une résine polymère augmente considérablement ses propriétés thermiques et mécaniques. Mais la morphologie des feuillets de graphène pourrait aussi permettre d'induire un phénomène de tortuosité dans le polymère, et ainsi augmenter les propriétés barrières du matériau. Le graphène serait alors une bonne alternative aux nanorenforts conventionnels comme les argiles. Dans cette étude, du graphène oxydé (GO) a été synthétisé à partir de lamelles de graphite selon la méthode de Tour. Le GO a été ensuite silanisé pour améliorer sa dispersion dans une résine vinylester. Des PNC composé de vinylester et de 0.5 % de GO ont été moulés. D'autres types de PNC ont été fabriqués avec d'autres renforts conventionnels comme les nanoargiles, le graphite ou la fumée de silice. Des analyses mécaniques et thermomécaniques ont permis de mettre en évidence les bénéfices des renforts sur les propriétés physiques et mécaniques du polymère. Les échantillons ont été conditionnés dans de l'eau à 50°C afin d'étudier l'absorption des différents PNC. Des analyses thermiques ont été réalisées avant et après conditionnement, afin d'étudier les potentiels phénomènes de plastification et d'hydrolyse pouvant être causés par l'eau absorbée. Les résultats expérimentaux montrent qu'avec seulement 0.5 % de GO, les propriétés mécaniques et thermiques du polymère augmentent significativement, dépassant les valeurs obtenues pour des PNC contenant 5% de nanoargiles. L'ajout de GO ne permet pas de diminuer la diffusion au sein du polymère mais il réduit l'absorption à saturation et protège le polymère des phénomènes de plastification à long terme.

**Effect of Modified Graphene Oxide on Mechanical, Thermal and Barrier Properties
of Vinylester**

6.2 Abstract

Graphene, which is a one atom thick layer of graphite, has been considerably studied in the past decade due to its extraordinary physical properties. The development of new routes of synthesis facilitates the use of graphene in polymer nanocomposite (PNC). The addition of very small amounts ($< 1\%$) of graphene in a polymer matrix does not only significantly increase its thermal and mechanical properties, but it would enhance permeability, by limiting the diffusion of water through the material. Graphene-PNC would be an interesting alternative to conventional PNC such as nanoclay-PNC. In this study, graphene oxide was synthesized from graphite flakes, following the Tour method, and silanized to improve its compatibility with the polymer. PNC made from vinylester resin and 0.5 wt% graphene oxide was prepared along several types of typically used PNC such as graphite flake, silica fume or nanoclay based composite. Samples were soaked in a water bath to study the water absorption of these nanocomposites. Mechanical property measurements were performed to evaluate the benefit of using graphene oxide. Thermal analyses were conducted before and after saturation to determine the effect on the durability of the composite. Results show a significant enhancement of mechanical and thermal properties with a graphene oxide content ten times lower than the one needed with conventional nanoparticles. Barrier properties are not particularly improved but unlike nanoclay based PNC, graphene oxide does not increase water absorption at saturation.

6.3 Introduction

A polymer nanocomposite (PNC) is a multiphase solid material where one of the phase has at least one dimensions less than 100 nanometers (nm) and the second phase is a thermoset or a thermoplastic polymer, acting as matrix. In recent years, the interest of the scientific community towards PNC has grown considerably [158]. PNC based on silica fume [159], carbon black nanopowder [50], carbon nanotube [160], nanosilicates [81] have been studied for decades to improve mechanical [36], thermal [126, 161], electrical [162] and diffusion barrier properties [154] of polymer material. Nowadays, the use of PNC grows in many industrial sectors, such as sports and leisure, marine applications, and transportation or civil infrastructure [163-165]. The resistance to chemical degradation of the polymer matrix combined to the appropriate filler properties depending of the targeted application, make PNC a new cost-effective and performing material [166].

Graphene is a two-dimensional sheet of graphite composed by a single layer of sp² carbon atoms set in a honeycomb lattice. Graphene has been studied for many years for its extraordinary thermal and electrical properties [167], [52], but it is only recently that single layer carbon structure materials, such as carbon nanotube (CNT), fullerenes (buckyballs) or graphene have been used for their mechanical properties in composite materials [55, 168]. Tested by nanoindentation in an atomic force microscope (AFM), graphene monolayer showed a Young modulus of 1 TPa and an intrinsic strength of 130 GPa, which makes graphene the strongest material ever tested [51].

Graphene can be prepared using different methods. The first methods are based on chemical vapor deposition (CVD). These bottom-up syntheses, as compare to mechanical cleavage methods, lead to clean and defect-free graphene monolayers [53]. Depending on the CVD method, physical properties of graphene, such as size or thickness, can be easily controlled. However, the weak yield, the specific equipment requirement and the cost of production are major drawbacks of CVD techniques.

Graphene may also be prepared by exfoliation of graphite. Monolayer of high quality graphene are extracted from tri-dimensional graphite particles by physical cleavage [167]. This economical method can produce very small amounts of graphene, which is a problem for PNC applications. Finally, graphene can be produce by exfoliation and reduction of oxidized graphite flakes. This method is the most interesting for PNC applications because it can produce large amounts of graphene. Moreover, the carbon present at the surface (Figure 6-1) being modified, functionalization, such as silanization, can be carried out to improve the compatibility with polymer matrixes [169].

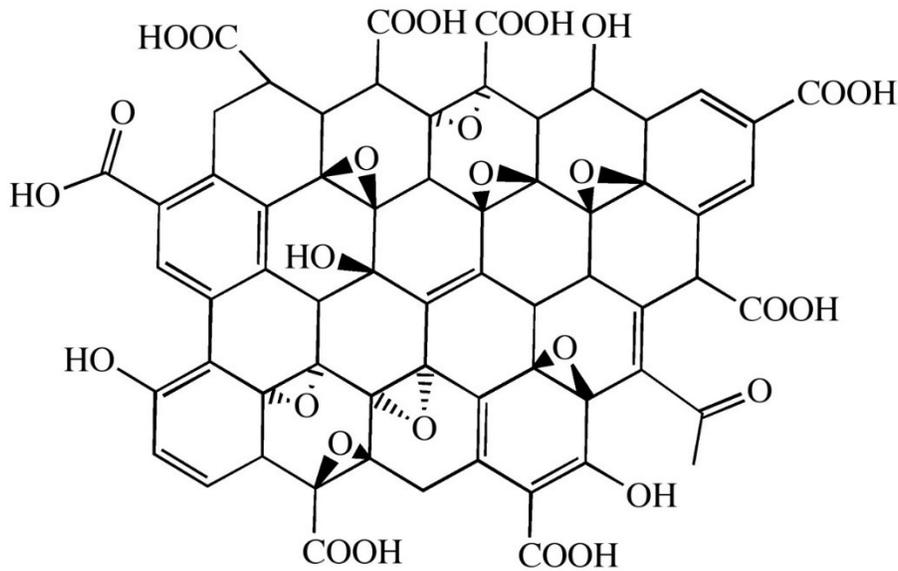


Figure 6-1 : Schematic structure of graphene oxide

Brodie was the first to detail graphite oxidation [54]. Then, different procedures have been developed, such as the Staudenmaier [72], the Hummers [73] or more recently, the Tour method [74].

In the past five years, a lot of researches have been conducted on PNC containing graphene to enhance mechanical or thermal properties of thermoset composite [77, 170]. These studies have shown that 0.1-0.5% graphene increases thermal and mechanical properties of thermoset polymer. Thermoplastic resins have also been used with graphene

and significant enhancements of both stiffness and toughness of matrixes have been observed [171]. However, barrier properties have not been extensively investigated. Only few studies have been recently performed to investigate gas permeability in PNC containing small amounts of graphene [172, 173]. Only very few studies focusing on the permeability or water diffusion through graphene-based composites have been done yet.

Graphene has a structure close to nanoclay (NC) such as layered silicates, which have been exceedingly used to decrease moisture diffusion [88] and protect the resins from hydrolysis or other degradation [174]. It may therefore be assumed that graphene should offer similar properties since its extraordinary aspect-ratio could provide a very good tortuous path [175]. Moreover, due to its large aspect ratio and surface area, only a very small volume of graphene is needed to improve mechanical or thermal properties of PNC. For instance, the percolation threshold of nanoclay composite is around 5% [176]. Similar study has been performed about graphite flakes composite, with a loading between 5 and 15% [49]. On the other hand, the optimal weight fraction of graphene oxide has been characterized between 0.1 wt% and 1 wt% [177].

One of the big disadvantage of carbon-based nanoparticles is their bad ability to be dispersed in a polymer. Their functionalization, such as silanization, is then needed to improve their compatibility [178, 179]. Both thermoplastics and thermoset polymers have been used to mold graphene-containing nanocomposites [56, 180]. Thermoset polymers offer higher properties, such as thermal and mechanical properties, a better chemical resistance and an easier handling. At the present time, epoxy resins are commonly used because of their high stiffness and mechanical properties [181]. However, vinylesters (VE) are more and more used in application targeting the improvement of barrier properties, especially for civil engineering applications, because of their high resistance to hydrolysis [182].

In the present study, graphite flakes (GF) were oxidized following the Tour method and exfoliated using an ultrasonic process. Silanized graphene oxide (GO-Si) was prepared by modifying graphene oxide (GO) with methacrylatesilane 0.5 wt% GO-Si, graphite flakes,

layered-silicates and silica fume was then added to VE. Samples were conditioned and analyzed to compare the effect of the different nanoparticles on the mechanical and diffusion barrier properties of the material.

6.4 Experimental

6.4.1 Materials

Graphite flakes (100 meshes, 150 μm or more in lateral size) and 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate (MPTES) were supplied by Graphene Supermarket and Sigma-Aldrich, respectively. Nanoclay modified with octadecylamine was purchased from Sigma-Aldrich and Silica fume functionalized with H_2SO_4 (98%) and H_3PO_4 (85%) by EMD Millipore. H_2O_2 (30 %) and KMnO_4 were supplied by Anachemia and JT Baker, respectively. Vinylester resin (F 010-CNM-00) was purchased from Vipel. Methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) was used to cure vinylester. Synthesized nanoparticles and composites are listed in Table 6-1.

Table 6-1: Identification of composite samples

Name	Description
GF	Commercial Graphite Flakes
GO	Graphene Oxide, synthesized from GF oxidation
GO-Si	Silanized Graphene Oxide, synthesized from GO silanization
SiO_2 -Si	Silanized Silica Fume
NC	Octadecylamine-Modified Nanoclay
VE/GF	Composite made of vinylester resin and GF
VE/GO-Si	Composite made of vinylester resin and GO-Si
VE/ SiO_2 -Si	Composite made of vinylester resin and Silica fume
VE/NC	Composite made of vinylester resin and Nanoclay

6.4.2 Elemental analysis

The oxidation of graphene was characterized by elemental analysis using a Leco TCH 600 Nitrogen/Oxygen/Hydrogen Determinator. The device was calibrated and standardized with a JK 37 steel alloy.

6.4.3 Composite processing

0.5 w% GO-Si, 0.5 w% SiO₂ or 5 w% nanoparticle (GF or NC) were added to 10 mL styrene. The mixture was sonicated during 2 minutes (2 seconds on-pulse; 10 seconds off-pulse) at 70% amplitude. Then, the mixture was added to 80 mL VE and 1.5% MEKP and mixed until homogeneity. The composite was finally cured in an aluminum mold at 100°C for 2 hours under vacuum and post cured at 130°C overnight. TEM was performed on the composite to evaluate the nanoparticle scattering. Figure 6-2 shows the GO structure inside the composite. Well dispersed layered GO nanoparticles are clearly visible.

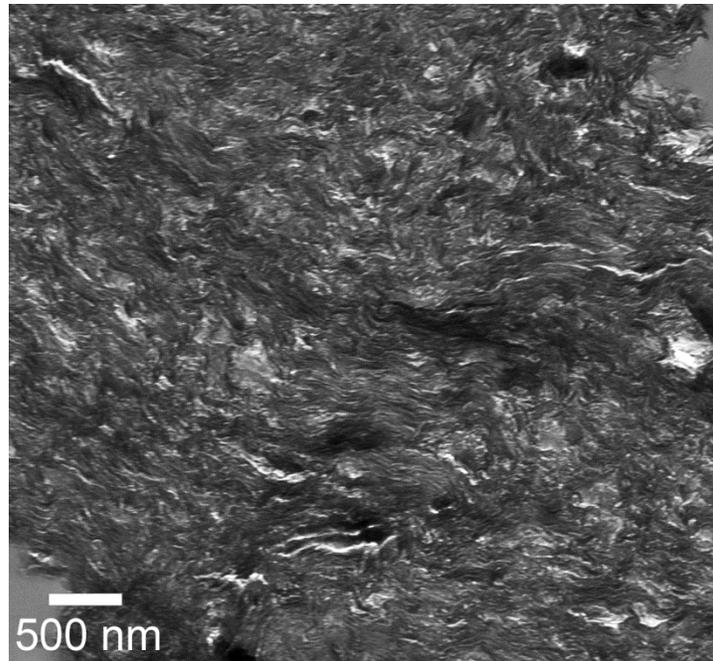


Figure 6-2 : TEM micrograph of GO-Si (0.5 w%) in VE polymer at high magnification

6.4.4 Thermal and Dynamic Mechanical Properties

Composite specimens were tested by Dynamical Mechanical Analysis (DMA). All the tests were carried out using a PerkinElmer DMA D8000 equipped with a three-point bending device between 25 and 150°C. The storage modulus (E') was recorded for each conditions.

6.4.5 Three Point Flexural Test

Flexural tests were carried out on GF and GO-Si composites along VE polymer using a Zwick/Roell z050 testing machine equipped with a 30 kN load cell. The tests were conducted by controlling the displacement using a crosshead speed of 1 mm/min according to ASTM D790. The span-to-depth ratio was 10:1. The flexural modulus (E_f) and flexural strength (σ_f) were recorded.

6.4.6 Differential Scanning Calorimetry

The glass transition temperature, T_g , was determined by Differential scanning calorimetry (DSC) using a TA Instruments Q100 calorimeter. Twenty to thirty milligram specimens were placed in an aluminum pan and heated up for two runs to 200°C at a rate of 10 °C/min. Two heating runs were performed on each sample to evaluate the reversible effect, i.e. plasticization, of water on the mobility of polymer chains.

6.4.7 Moisture absorption

Water absorption measurements were performed according to ASTM D 570 by immersing nanocomposites in deionized water at 50°C. Specimens (20 x 20 mm) were cut. Six samples of each condition were periodically removed from water, dried and weighed immediately, until full saturation (constant mass). Moisture uptake was calculated using equation (6.1), where $\%M$ is the mass gain due to moisture uptake, M_{cond} the mass after conditioning and M_{dry} the mass before conditioning.

$$\%M = \frac{100 \times (M_{cond} - M_{dry})}{M_{dry}} \quad (6.1)$$

The coefficient of diffusion was calculated using equation (6.2) by plotting the mass gain as a function of time according to Fick's theory of diffusion. At short times, Fick's law is given as:

$$D = \left(\frac{\pi\lambda^2}{4t}\right) \times \left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)^2 \quad (6.2)$$

Where D is the coefficient of diffusion, λ the thickness, t the time, M_t the mass of water absorbed at time t , and M_∞ the mass gain at equilibrium, measured at saturation.

6.4.8 Scanning Electron Microscope (SEM)

SEM analysis was performed on nanocomposite cross-sections using a Hitachi S-3000N (back scattering mode at 10 kV). All specimens were cut, polished, and sputtered with a gold-platinum alloy before analysis. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was coupled to SEM for element mapping.

6.4.9 Transmission Electron Microscope (TEM)

TEM analysis was carried out using a Hitachi H-7500 operated at 80 kV. Prior to analysis, samples were sliced into ultrathin layer of 80 nm thickness.

6.5 Results and discussion

6.5.1 Oxidation of graphite flakes

Graphite flakes were oxidized using the Tour method. This method is safer than the Hummers method, with no toxic gases and an easily controlled temperature. Unlike traditional Hummers or Staudenmeier methods, the Tour method involves the use of a second weaker acid, such as H_3PO_4 , to limit the oxidation of sp^2 carbon into a diol [183] (Figure 6-3).

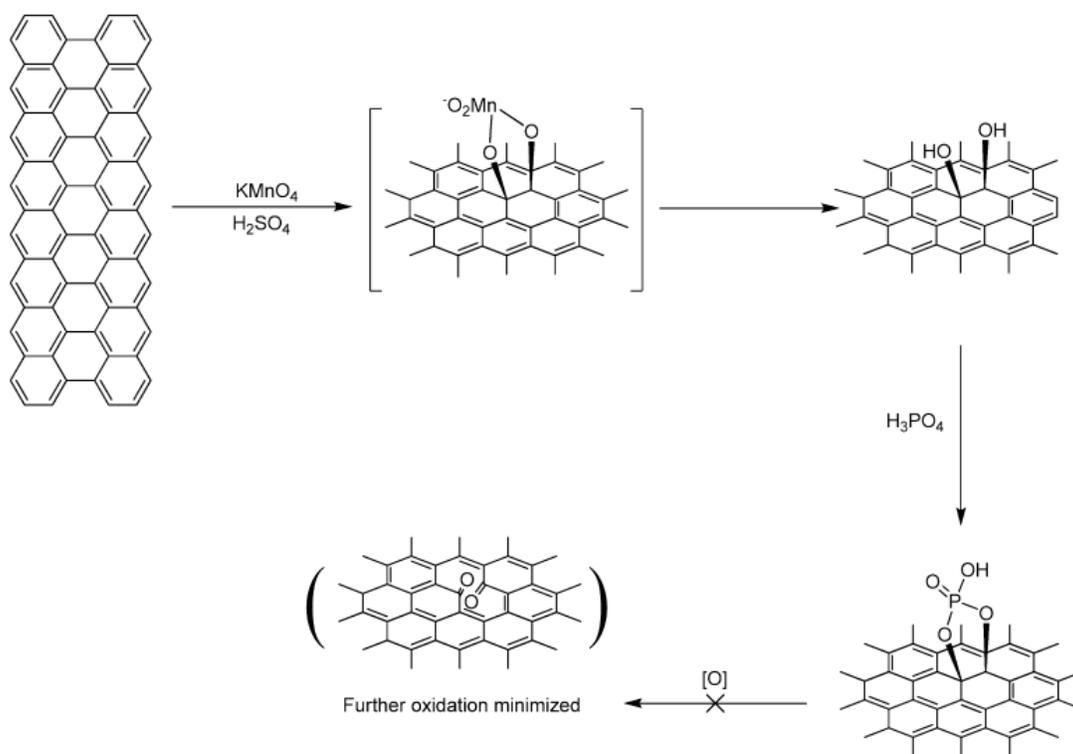


Figure 6-3 : Oxidation mechanism with Tour Method

In an ice bath, 360 mL H_2SO_4 (98%) was mixed to 40 mL H_3PO_4 (85%) and poured into a beaker containing 3g of graphite flakes and 18g KMnO_4 . Once the mixture homogeneous, the ice bath was removed and the mixture heated at 50°C for 12h.

The solution was then cooled down to room temperature and poured into a beaker containing 400 mL of ice with 3 mL H₂O₂ (30%). The suspension was then centrifuged several times and rinsed with ethanol and deionized water to remove impurities. Finally, the collected graphene oxide was exfoliated in deionized water with a Q-sonica ultrasonic probe during 6h and vacuum-dried with a VirTis SP scientific Sentry 2.0 freeze dryer for 48 hours.

To validate the oxidation process of the particles, elemental analysis was performed on both GF and GO to determine the oxygen content. Table 6-2 summarizes the data obtained. Neat GF and CO contained 2.4% and 49.7 wt % oxygen, respectively.

Table 6-2 : Elemental analysis of graphite and GO powder

Sample	Oxygen (w %)	SD (w %)
Graphite flakes	2.4	0.08
Graphene oxide	49.7	3.29

SEM coupled with EDS was performed to evaluate the oxygen distribution (Table 6-3).

Table 6-3 : EDS mapping of GO

Element	Weight %	Atomic %
C	52.85	60.27
O	45.67	39.1
Si	0.17	0.08
P	0.18	0.08
S	0.9	0.39
K	0.23	0.08

An average of 40 wt% oxygen is measured at the surface. Less than 1% contaminant from the reactants is detected. Figure 6-4 shows that the oxygen is well distributed at the surface. White dots show Carbon in micrograph (a) and Oxygen in micrograph (b).

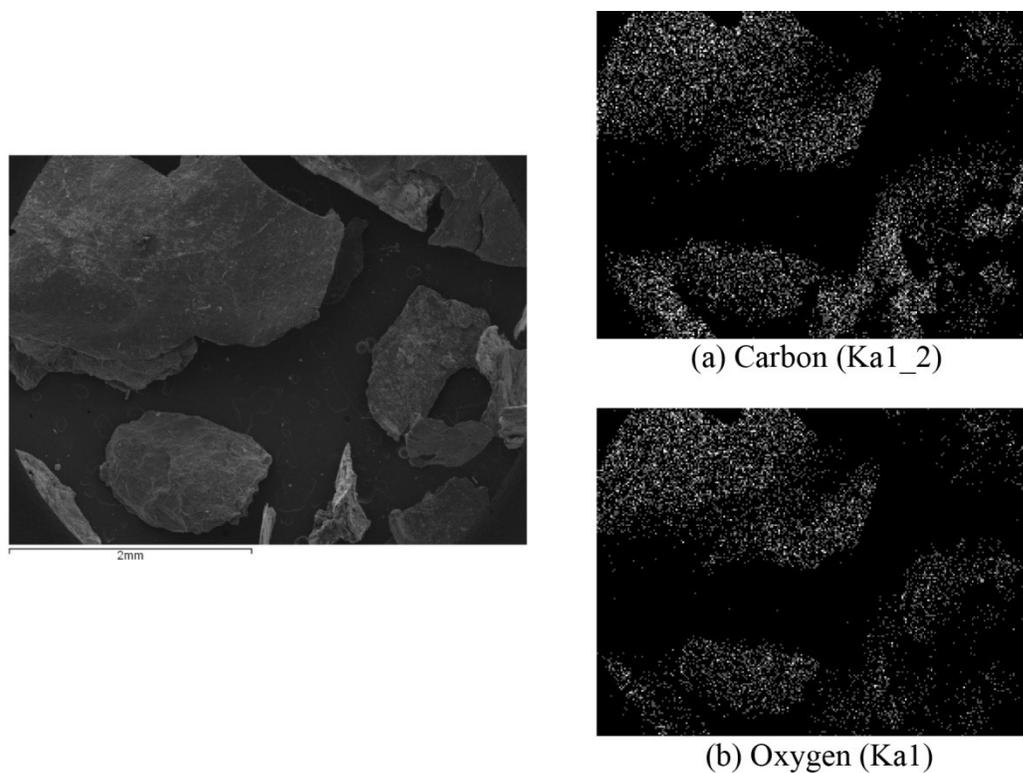


Figure 6-4: EDS analysis of GO.

6.5.2 Silanization of graphene oxide

The silanization of graphene oxide was performed following the Yan-Jun Wan methodology [77] (Figure 6-5).

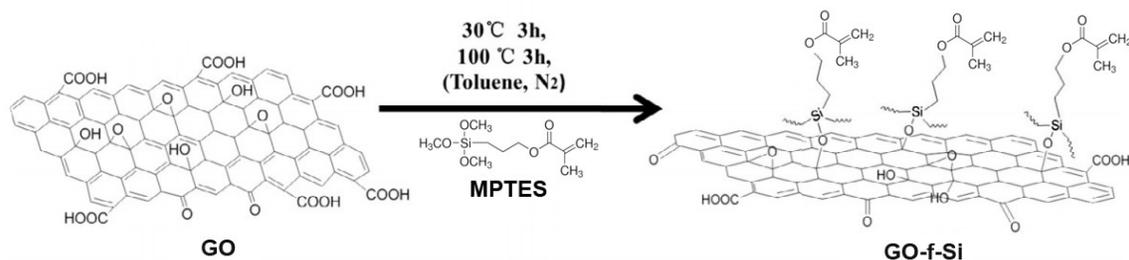


Figure 6-5: Silanization mechanism according to Yan-Jun Wan methodology [77]

CHAPITRE 6 – AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS THERMOMÉCANIQUES ET BARRIÈRES DU VINYLESTER À L'AIDE DE GRAPHÈNE OXYDÉ

In a three-neck flask, 200 mg graphite oxide was added to 120 mL toluene. The suspension was sonicated for 30 minutes and 5 mL MPTES was added to the solution. The mixture was stirred for 3h at 30°C and during 3h at 100°C under nitrogen. The mixture was then flushed with toluene and ethanol to remove any silane residue adsorbed at the surface. The solution was finally centrifuged several times before to be vacuum-dried for 48 h.

The functionalization was characterized by EDS (Figure 6-6) by calculating the carbon/silicon ratio after binarization of the micrograph: Black dots display the carbon (corresponding to the graphene oxide) and white dots the silicon of the silane.

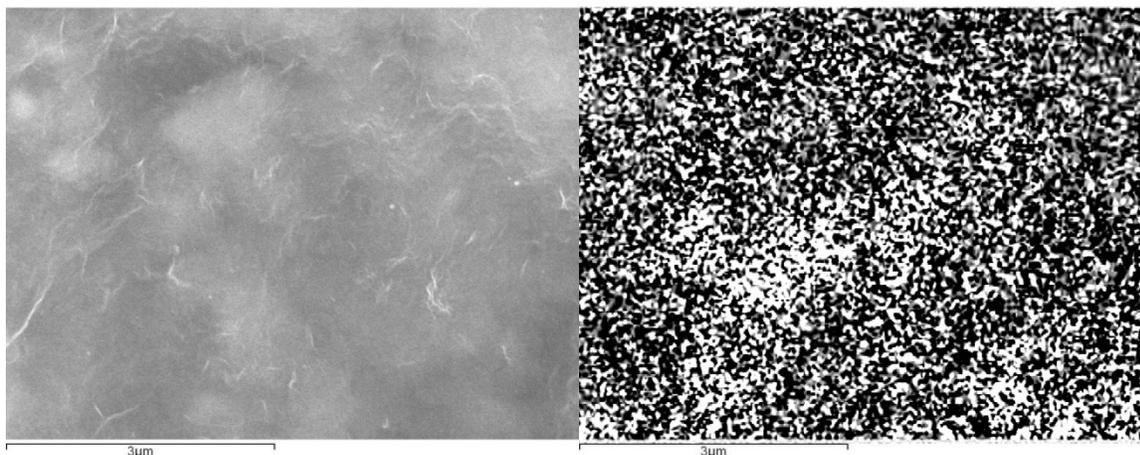


Figure 6-6 : EDS analysis of silanized GO.

The carbon/silicon ratio is 2.1, showing that the silane is physically bonded to the graphene oxide. The SEM micrograph of graphene oxide presented in Figure 6-7 shows the layered structure of graphene and the gap between the nanometric layers.

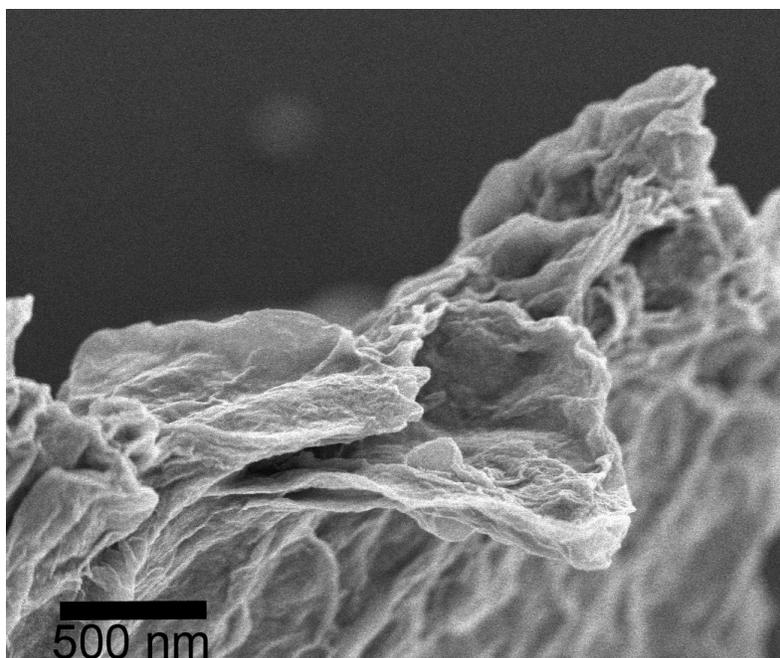


Figure 6-7 : SEM micrograph of GO-Si powder

The coupled EDS spectrum shown in Figure 6-8 confirms the uniform distribution of the silane.

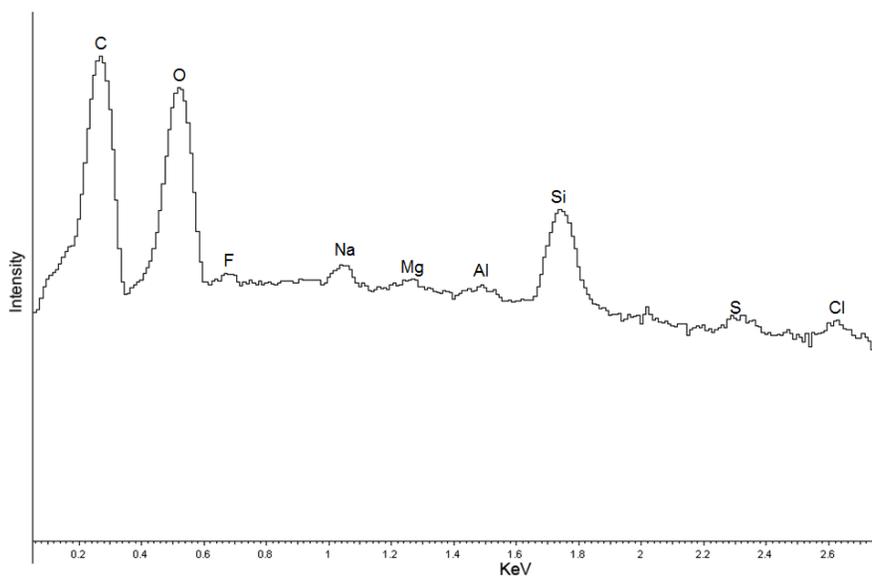


Figure 6-8 : EDS mapping of GO-Si

6.5.3 Dynamic mechanical properties

In order to evaluate the benefit of nanoparticles on dynamic mechanical properties, DMA measurements were performed on the composites. Table 6-4 sums up the storage modulus values (E') measured using 3-points bending clamps.

Table 6-4 : DMA results

Samples	E' (GPa)	E' (%)
VE	2.9	-
VE/SiO ₂ (0,5 w%)	3.2	+ 10%
VE/NC (5 w%)	3.5	+ 21%
VE/GF (5 w%)	3.6	+ 24%
VE/GO-Si (0,5 w%)	3.5	+ 21%

The addition of any nanoparticle significantly increases the E' by 21 to 24%. This increase resulted from the nanoparticles restraining the polymer chains movement, increasing the stiffness of the PNC. GO-Si-containing composites containing 0.5 w% GO-Si are as performant as composites containing 5.0 w% nanoclay. This result is caused by the graphene high aspect ratio which increases the number of interactions between nanoparticles and the matrix.

6.5.4 Mechanical properties

The flexural modulus (E_s) and flexural stress (σ_f) of composites was determined to evaluate the effect of the addition of GF and GO-Si.

Table 6-5 shows that the addition of 5 w% GF does not improve the flexural modulus but improve the flexural resistance by 11%.

Table 6-5 : Flexural tests results

	E_f (MPa)	E_f (%)	σ_f (MPa)	σ_f (%)
VE	2710	-	45	-
VE/GF (5 w%)	2740	+ 1 %	50	+ 11 %
VE/GO-Si (0,5 w%)	3020	+ 12%	48	+ 7 %

The high content of large clusters/flakes reinforces the VE matrix, increasing the flexural resistance, but has no effect on the stiffness, since VE matrix is clearly not well bonded to the GF. The micrograph of Figure 6-9 shows a micrometric graphite flake of VE/GF composite after failure. A free gap between the non fonctionnalized GF and the VE matrix is visible, showing a poor bonding at the interface.

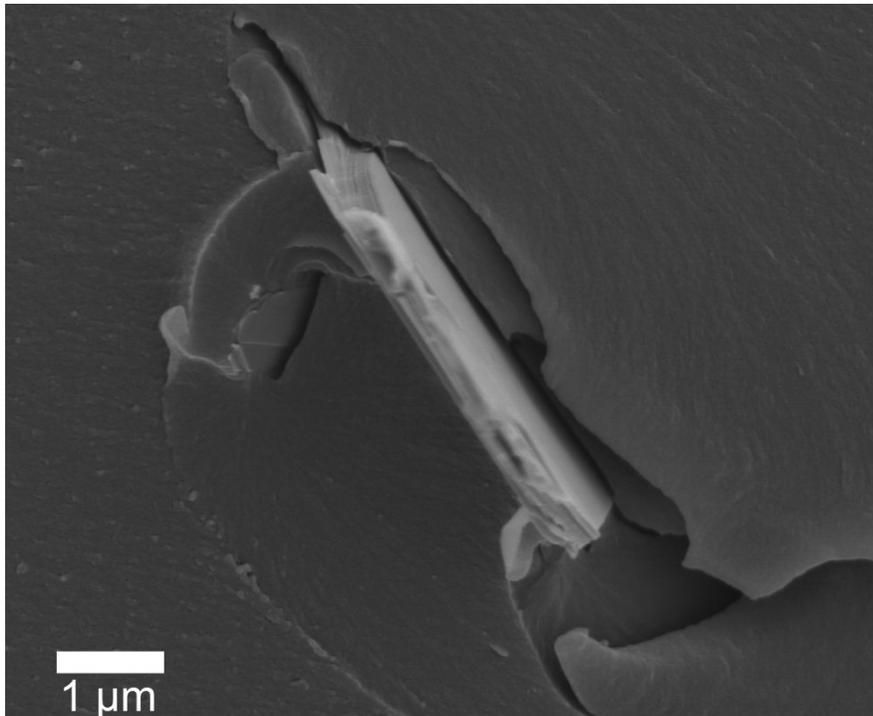


Figure 6-9 : SEM micrograph after failure of VE/GF composite

The load transfer between the reinforcement and the matrix being therefore very poor, the addition of GF does not increase the stiffness of the material. However, a bad interface may increase the toughness of a material: Crack propagation is affected by the interaction

of the propagating crack with the reinforcement [184]. A poor interface stops the crack and dissipates the energy.

The addition of 0.5 w% GO-Si significantly increases the flexural modulus (+ 11%) and slightly the flexural stress (+ 7%). As seen by DMA, the stiffness of the material has been increased even at low GO-Si content (0.5 %). The functionalization of GO-Si nanoparticles leads then to the creation of covalent bonds with the matrix (Figure 6-10), which restricts the polymer chain mobility and increases the flexural modulus and resistance.

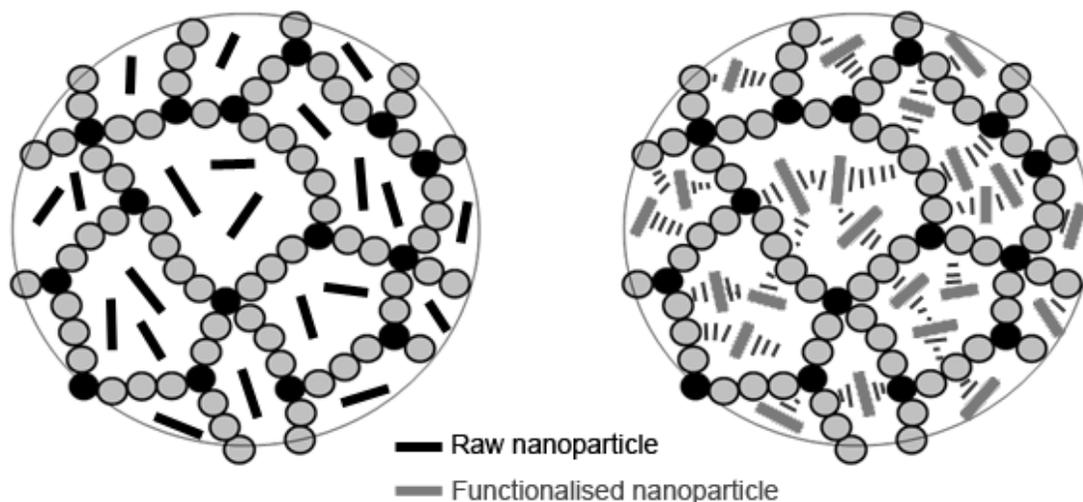


Figure 6-10 : Thermoset polymer loaded with nonfunctionalized and functionalized 2D-nanoparticles such as nanoclay, GF or GO

6.5.5 Barrier properties

Water uptake of VE and the composite specimens containing GF and GO-Si was determined at 50°C to accelerate the diffusion process. The absorption rate plotted as a function of the square root of time shows a steady water uptake followed by a plateau, characteristic of Fickian behavior (Figure 6-11 and Table 6-6). Three parameters were calculated: (1) The water absorption rate (v), corresponding to the slope at the initial stage of the curves; (2) The moisture absorption at saturation (M_{∞}), corresponding to the

absorption when the curve is steady; and (3) The coefficient of diffusion (D), calculated from equation (2).

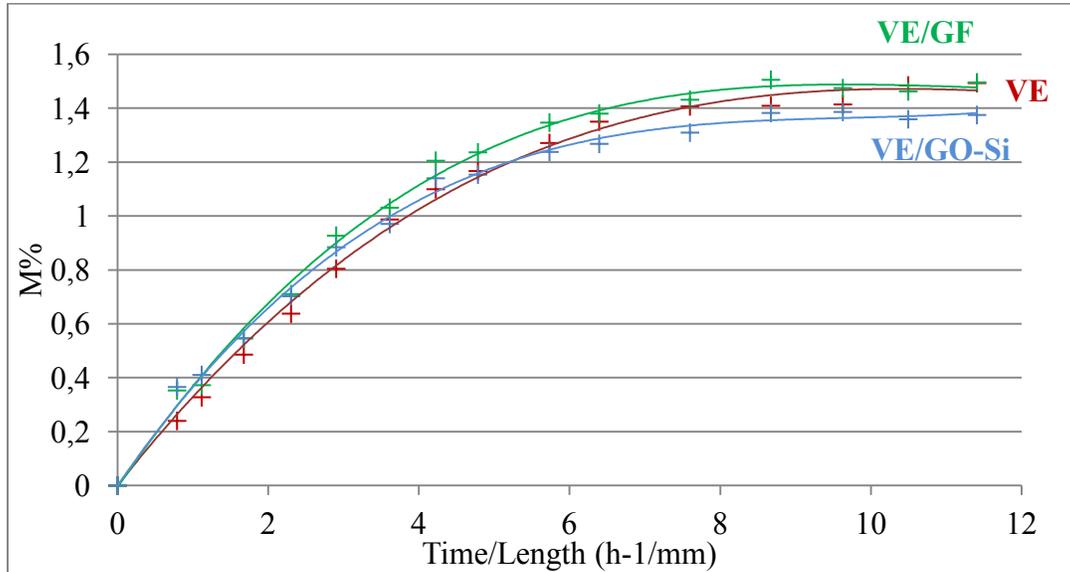


Figure 6-11 : Moisture uptake versus square root of time of three different samples: VE (red) ; VE/GO-Si (green) and VE/GF (blue)

Table 6-6 : Coefficient of diffusion, absorption rate and moisture content at equilibrium.

	$D \times 10^{-6}$ (mm ² /s)		$v \times 10^{-6}$ (M ₀ /s)	M_{∞} (%)
	< 100 h	> 200 h		
VE	7.9	3.9	2	1.49
VE/GF (5 w%)	10.5	3.7	2.2	1.49
VE/GO-Si (0,5 w%)	12.2	3.6	1.9	1.37

Even at high loading (5 w%), GF does not have a significant effect on the barrier properties of the composite which is expected because of the weak bonding at the interface between the GF and the polymer matrix, which allows water to penetrate at the interface (Figure 6-9).

The water absorption rate corresponds to the initial speed of diffusion of the material. The addition of 5% GF leads to a slight increase of the water absorption rate, whereas the addition of carbon-based nanoparticles (GO-Si) does not bring any changes ($\approx 2 \times 10^{-6}$ M₀/s).

Addition of low amount of graphene oxide in the matrix (0.5 w%) decreases the moisture absorption at saturation (-8%). The presence of hydrophobic nanoparticles in the bulk polymer prevents the ingress of water, thereby reducing the water uptake inside the material.

Coefficient of diffusion (D) are displayed Table 6-6. The initial high value D for GF composites ($10.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$) and GO-Si ($12.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$) is related to the saturation of the carbon-based particles which are more hydrophilic than the polymer matrix ($7.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$). It can also be noted that the initial value of D is higher for GO-Si composites as compared to GF composites as the grafted surface of GO-Si particles is more hydrophilic than GF surface [185]. As D is function of the gradient of concentration of the diffusing water, D decreases when approaching the saturation, so when the time increases. This phenomenon is clearly shown for all the different samples in Figure 6-12, which presents the evolution of D as a function of time.

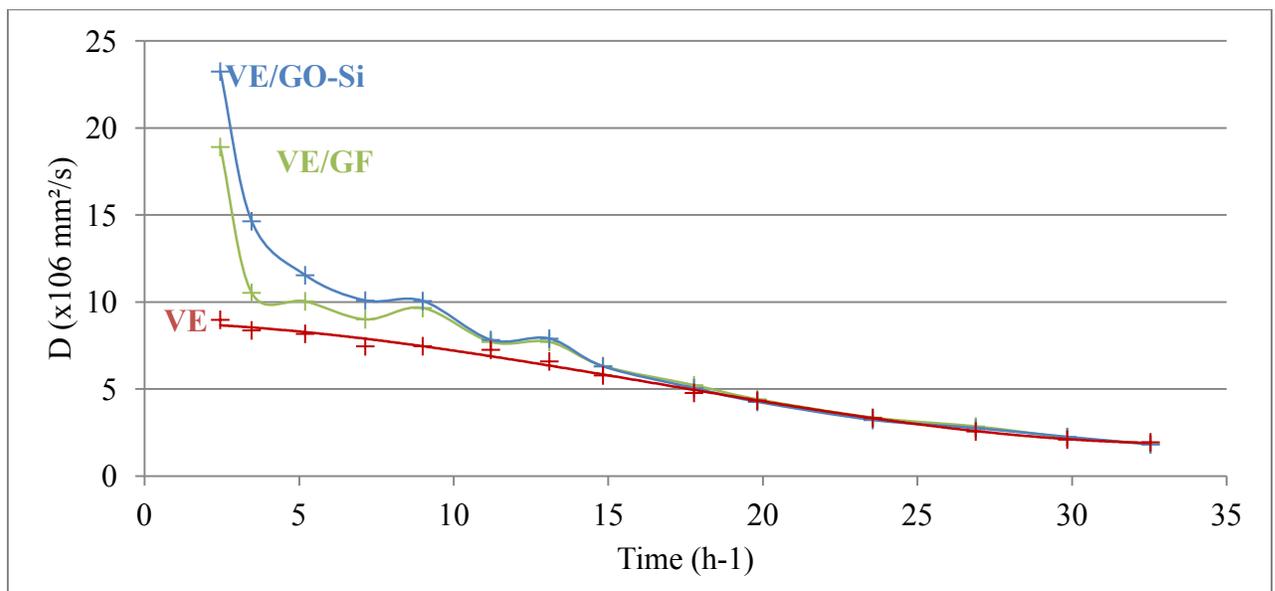


Figure 6-12 : evolution of the coefficient of diffusion as function of time

Pure VE polymer shows a quasi-linear loss of D with time, which can be explained by a homogeneous diffusion up to the saturation since the sample is only made of hydrophobic polymer.

On the other hand, the evolution of D for carbon based-composite (GF and GO-Si) can be divided into two steps: 1) the initial steep drop of D at short time ($t < 100$ hours), and 2) the homogeneous diffusion similar to pure VE resin at long time ($t > 200$ hours). As the carbon particles are quickly saturated, D significantly decreases during the first 100 hours to reach the value of D for pure resin ($\approx 3.9 \times 10^{-6}$ mm²/s) at around 200 hours of immersion. After 200 hours of immersion, the evolution of D is homogenous and similar to pure resin confirming that the diffusion phenomenon is similar.

Overall, addition of low fraction of GO-Si does not increase water permeability of the vinylester polymer but it slightly decreases the water uptake of the vinylester.

The major part of the literature dealing with the water diffusion of PNC was focused on the use of NC. In these studies, functionalized NC decreases D by significantly increasing the water uptake since NC are highly hydrophilic, even with high NC and/or modified NC loading (up to 5 w%) [45]. Absorbed water leads to swelling, plasticization and hydrolysis of the polymer matrix, affecting the durability of the polymer whereas GO prevents these phenomena without affecting the initial rate of diffusion or D at long time [124].

6.5.6 Thermal properties before and after conditioning

Thermal properties were measured by DSC on three samples (VE, VE/GF (5 w%) and VE/GO-Si (0.5 w%)) before and after immersion in water at 50°C during 1000h. It is well known that absorbed moisture can plasticize a polymeric material. This reversible effect affects the T_g of the polymer. Once dried, the materials recover their original T_g as much as no irreversible mechanism occurs in the polymer. To evaluate this phenomenon, a second heating run was recorded. Before conditioning, no difference is recorded, between the first and the second run whatever the sample is (Table 6-7).

Table 6-7 : Tg of carbon-based composite measured by DSC before and after conditioning

Sample	Tg (°C) before conditioning		Tg (°C) after conditioning	
	Run 1	Run 2	Run 1	Run 2
VE	116	116	86	115
VE/GF (5 w%)	117	118	91	118
VE/GO-Si (0,5 w%)	122	123	100	123

However, the addition of 0.5% functionalized graphene oxide slightly increases Tg (Tg = 122°C), whereas graphite flakes do not have any effect (Tg = 117°C). These results can be explained by the strong bonds between GO-Si particles and VE resin, which restrict the polymer chain mobility in the vicinity of GO-Si particles. After conditioning, the Tg of the first heating run decreases by 30, 27 and 20°C for VE, GF and GO-Si samples, respectively. After the second run, the Tg recovers its initial value for the three samples, confirming an reversible phenomena. It can be seen that the composite molded with graphene oxide exhibits the highest Tg at saturation, which corresponds to the lower moisture absorption at saturation. Therefore, it may be assumed that GO-Si particles reduce the resin plasticization and improve the protection of the material against potential swelling or degradation.

6.6 Conclusion

In this study, graphene oxide was synthesized and functionalized with methacrylate silane. Nanocomposites were prepared from VE resin and 5 w% of graphite flakes or 0.5 w% silanized-graphene oxide. The following conclusions can be drawn:

- The GO-Si-based composite offers the highest thermomechanical properties with an 21% increase of storage modulus (E') and the highest flexural modulus (E_f) (+ 11%) with lower loading. 0.5 w% silanized graphite oxide offer a better performance than 5 w% nanoclay or graphite flakes.

As water absorption is concerned, GO-Si-based composites show the lowest water uptake as equilibrium (-8 %) and the lowest decrease of T_g among the different samples immersed in water (mica/montmorillonite/silica fume/graphite flakes PNC). Addition of GO has no effect on the diffusion meaning that 0.5 w% of GO in the polymer does not increase barrier properties.

GO is a promising reinforcement for PNC applications. With only 0.5 w%, which is ten time less than conventional materials such as nanoclay or silica fume, GO increases significantly mechanical and thermomechanical properties of a vinylester polymer. Moreover, GO does not increase water uptake of the polymer contrary to nanoclay thereby limiting plasticization or polymer hydrolysis phenomena.

7 Étude de l'interface des PRF basalte/Vinylester

7.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation:

A. Florent Gauvin: étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

B. Patrice Cousin : associé de recherche, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

C. Mathieu Robert : professeur associé, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Date d'acceptation: 23 Octobre 2014

État de l'acceptation: version finale publiée

Revue: Fibers and Polymers

Référence : [186]

Titre français: Amélioration de l'interface des PRF fibres de basalte/Vinylester par post-ensimage nano-renforcé.

Résumé français:

Les polymères à renfort de fibre de basalte (PRFB) sont des composites performants, pouvant être de bons candidats pour remplacer les PRF à fibre de verre pour les applications en génie civil. Ces fibres ont une grande résistance thermique et à la corrosion tout en ayant d'excellentes propriétés mécaniques. Pourtant, certaines études démontrent une très faible interface entre les fibres de basalte et les matrices polymères, telle que les résines vinylester, dans les PRFB. Pour résoudre ce problème, cette étude porte sur l'utilisation d'un procédé de post-ensimage nano-renforcé des fibres de basalte. Le revêtement post-ensimage est composé de nanoparticules de silice dispersées dans une résine époxy diluée. Trois types d'ensimages sont étudiés : (1) la résine seule, (2) la résine renforcée de nanosilice brute et (3) la résine renforcée de nanosilice fonctionnalisée à l'aide de silane. La silice est caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse thermogravimétrique (ATG) et par nano-sizer. Les fibres sont ensuite plongées dans une solution fortement diluée époxy/acétone puis caractérisées par microscope électronique à balayage (MEB). Les composites de PRFB sont moulés par compression. Des essais de traction ainsi que des essais de flexion 3-points sont réalisés sur les différents PRFB. Les résultats préliminaires montrent une amélioration de 5 à 25% des propriétés mécaniques selon le type d'ensimage utilisé.

Improvement of the Interphase Between Basalt Fibers and Vinylester by Nano-Reinforced Post-Sizing

7.2 Abstract

Basalt fiber reinforced composites are innovative materials which may be used as an alternative to glass fiber-based composites in civil engineering applications. They exhibit high temperature resistance, corrosion resistance, low cost and excellent mechanical properties. However, according to previous studies, weak interfaces between the basalt fiber and the thermoset resin, such as polyvinylester, could be a problem for the use of basalt fibers reinforced polymers (BFRP) for civil engineering applications. To solve this problem, this study investigates the improvement of properties of basalt fibers coated with silica nano-reinforced epoxy resin. Three types of coatings were tested: epoxy resin, epoxy resin treated with fumed silica, and epoxy resin treated with silane-treated fumed silica. Silica nanoparticles were characterized by Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and micro-electrophoresis (Zeta-Nanosizer). Basalt fibers were dip-coated in diluted solutions/suspensions of epoxy coatings in acetone and analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM). Basalt fibers/vinylester (VE) composites were then prepared by compression molding. Tensile tests and interlaminar shear tests (ILSS) were performed on the different molded BFRP. Preliminary results show a 5-25 % improvement in mechanical properties depending on the type of coating. The presence of nanosilica at the interface between the basalt fiber and VE matrix leads to a significant enhancement of interlaminar and ultimate tensile strength.

7.3 Introduction

Nowadays, the use of composites as replacements of conventional materials is increasing in many industrial sectors, such as aeronautics, sports and leisure, transportation and construction materials. Composites for civil engineering applications are typically constituted of continuous fibers (glass, carbon or aramid fiber) and thermoset resins (epoxy, vinylester, polyester) [8]. However, the market still requires the technical and the scientific communities to develop more cost-effective and higher performing systems.

Recent development in fiber manufacturing technologies has allowed the production of new innovative composite materials made of basalt fibers (BF). BF is an inorganic fiber directly produced from basalt rock, a natural mineral material, through a melting process similar to glass fiber production. Unlike glass fiber production, it does not reject secondary materials such as sodium sulfate, boric acid or sulfur oxides [187]. BF chemical composition is highly dependent of the initial basalt mining site. It is slightly different from glass fiber, with a less complex composition and less metallic oxide contents [188]. Basalt fiber reinforced polymer (BFRP) can be used to produce different kinds of materials for civil engineering, such as bars for internal reinforcement of concrete [189], sheets for external reinforcement of structures [190] or rock bolts [191]. BF offers good thermal performance, high tensile strength, great electromagnetic properties and vibration, abrasion and impact loading resistance. It is inert and resistant to acids, radiations and UV light [192]. BFRP products are available in a variety of shapes, such as straight rods, loops, two-dimensional mesh, and spirals.

Furthermore, the high mechanical properties of BF make possible the lightening of glass-fiber based structures [193]. BF offers a higher tensile strength than glass fiber and larger ultimate strain than carbon fiber [194]. Table 7-1 presents comparative characteristics for different types of fibers. Moreover, its low price and good compatibility with other materials, such as metals or plastics make it an outstanding candidate for reinforcing polymer composites [195] [196].

Table 7-1 : Properties of different fibers

Properties	Basalt	E-glass	S-glass	Carbon
Tensile strength (MPa)	4840	3400	4580	3500-4000
Elastic modulus (GPa)	89	72	85	240-650
Elongation at break (%)	3.1	4.7	5.6	1.5-2.0
Diameter of filament (μm)	06-21	06-21	06-21	0.5-1.25
Density (g/cm ³)	2.8	2.6	2.5	1.75-1.95
Price (year 2007) (USD/kg)	2.5	1.1	1.5	30

Epoxy and polyvinylester (VE) matrixes are more and more used in composite materials. VE is extensively used in civil engineering applications [197]. Its mechanical properties are slightly lower than epoxy but its chemical resistance is far higher because of the presence of several large organic functions, such methyl or phenyl groups protecting the whole matrix from hydrolysis or acid attack by shielding weaker groups [146]. Epoxy offers very high mechanical and thermal properties as a result of the dense network formed during the polymerization process [145].

Mechanical properties of composite materials containing BF are much lower than expected because of surface defects of BF [7], which significantly affect the bonding to resin matrixes [12]. To address this problem, polymer coatings can be used to smooth out surface defects and therefore increase mechanical damage protection [198]. Interfacial coatings reduce crack initiation between the matrix and fiber and improve several chemical properties, such as moisture diffusion and alkali resistance [199].

Furthermore, interfacial nano-reinforcement may also be used to increase physicochemical and mechanical properties of different types of fiber [19]. Thermal properties of cotton fiber composite are significantly increased by adding carbon nanotube (CNT) [200], whereas cellulose damaged by moisture absorption can be protected by thin films of conjugated polymers [201]. E and S-glass fibers can be strengthened with silane treated CNT to improve tensile strength by changing the fracture mechanism [202].

BF, as well, can be reinforced by a thin layer of epoxy containing silica fume to provide a better adhesion to polymer matrices. It reduces stress concentration on the surface flaws by blunting crack tips (healing effect) and thereby enhances fiber strength [119]. The epoxy will improve the interface toughness and may also acts as a crosslink to the matrix [184].

The main problem encountered by researchers with nano-reinforced interphases is particle dispersion. The high viscosity of epoxy and nanoparticle agglomeration makes the mixing process difficult to achieve.

Most of the time, the dispersion of SiO₂ particles at fiber surface is poor. To fix this problem, silica fume is functionalized with a silane agent [66], which improves particle affinity and provides a better dispersion [114]. Mechanical stirring techniques, such as magnetic stirring or high shear mixing, partially disperse nanoparticles in the matrix. However, only ultrasonic probe seems to be efficient enough to break clusters and properly disperse nanoparticles. Coupled mixing/stirring techniques greatly improve particle dispersion [121].

In the present study, BF roving and fabrics have been treated with epoxy and silica fume-reinforced epoxy. Silica fume has been functionalized to improve its compatibility with resin. In order to analyze the benefit of coating, several composite materials have been mold with different types of BF. Mechanical and physicochemical analyses have been performed to point out fiber improvement.

7.4 Experimental work

7.4.1 Materials

BF yarn and unidirectional fabrics were supplied by GBF Fiber (China). The average diameter of BF according to SEM analysis was approximately 15 μm . Fibers were previously treated with an amino-silane-based sizing agent by the fibers manufacturer to improve the affinity with epoxy resin fiber's coating. Epoxy resin and silica fume (average diameter = 70 nm) used to post-size BF were purchased from West System and Sigma-Aldrich, respectively.

3-aminopropyl-trimethoxysilane (APTMS; Sigma-Aldrich) was used to functionalize silica particles. Epoxy resin being miscible in vinylester, the small amount of non-crosslinked epoxy molecular chains at the fiber's surface (less than 1% in weight) will have a restricted mobility inside the dense network of crosslinked vinylester resin in the vicinity of the fibers (i.e. creation of an interphase) [203].

Vinylester resin (F 010-CNM-00) was supplied by Vipel. Methylketone peroxide (MEKP) hardener and Cobalt Catalyst 510 accelerator supplied by OM Group were used to cure the vinylester based composites. To avoid any confusion, nanosilica and fumed silica are used indistinctly to identify silica fume.

7.4.2 Silanization of silica fume

4 g silica fume were treated with 100 mL H_2SO_4 (10 % per vol.), centrifuged and washed several times with ethanol. Silica particles were mixed with 0.6 mL of APTMS in 30 mL Ethanol/Water (1:1 ratio) and stirred during 4 hours at 50°C. Then, particles were thoroughly washed with ethanol and acetone and dried at 80°C. Silanization mechanism is depicted in Figure 7-1 [68].

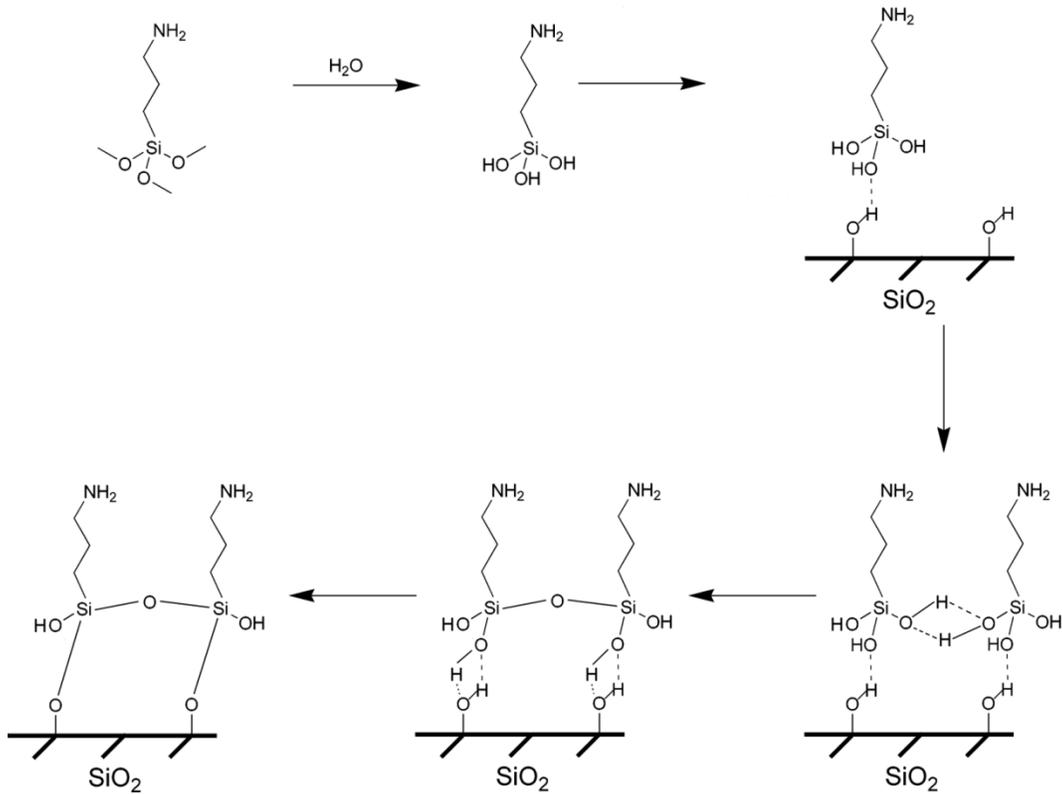


Figure 7-1 : Silanization mechanism on glass substract

Average grain size was characterized by dynamic light scattering using a Malvern ZetaNano-sizer. SiO₂ fume has an average grain size diameter of 70 nm. The average diameter obtained by light scattering analysis, is around 200 nm after sonification, which shows that nanosilica tends to agglomerate in solution. Grafted nanosilica showed a similar average diameter (200-250 nm).

7.4.3 Characterization of modified silica fume

TGA (Q600 from TA instrument) and FTIR (Nicolet Magna 550 spectrometer equipped with an attenuated total reflectance device) were used to characterize the silanization. Measurements were carried out at a heating rate of 20°C/min up to 800°C. Dry silica fume did not exhibit any mass loss below 800°C, whereas fume silica grafted with an organic material, such as APTMS, would present a mass loss around 400°C.

As expected, the thermogram of silica fume does not show any loss, whereas grafted silica fume shows several mass losses for a total amount of 21.57 % mass loss (Figure 7-2).

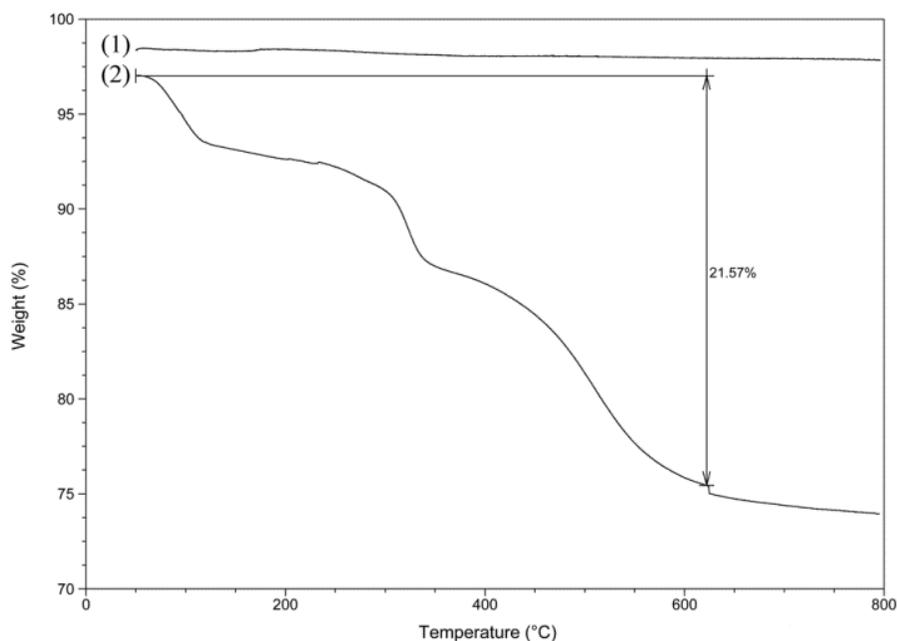


Figure 7-2 : Thermogram of raw silica fume (1) and functionalized silica fume (2)

FTIR analysis (50 scans; optical retardation: 0.25 cm; resolution: 4 cm^{-1}) was performed to correlate TGA results by identifying the presence of organic compounds on the particle surface.

Figure 7-3 shows the FTIR spectra recorded for the three characterized samples: 1) silica fume, 2) functionalized silica fume and 3) a thin film of APTMS applied on a glass substrate as reference.



Figure 7-3 : FTIR spectra of raw silica fume (1), functionalized silica fume (2) and APTMS on glass substrate (3)

Raw and functionalized silica fume spectra both show absorption bands at 830 and 1150 cm^{-1} corresponding to the stretching of Si-O-Si bond. The large band around 3300 cm^{-1} corresponds to Si-O-H. APTMS spectrum shows the presence of a strong absorbance band at 2920 and 2850 cm^{-1} corresponding to the C-H bond stretching of propyl units and a couple of bands at 1450 and 1550 cm^{-1} corresponding to the C-H bond bending.

These bands are not detected with raw SiO_2 powder but clearly visible on the spectrum of grafted nanosilica, which means that nanoparticles are covered with APTMS.

7.4.4 Dispersion of silica fume and fiber functionalization

Mechanical and ultrasonic (magnetic rod and ultrasonic probe) methods were used to disperse nanoparticles in the epoxy/acetone mixture. Three bathes of acetone were prepared containing: 1) epoxy; 2) epoxy treated with silica fume; and 3) epoxy treated with functionalized silica fume.

Epoxy/acetone and SiO₂/epoxy ratios were 1:50 and 1:20 (by weight), respectively. Continuous BF roving was dip-coated in the different bathes and air-dried. Unidirectional BF fabrics (200 g/m²) were also treated using the same technique for molding composite material.

7.4.5 Microscopic characterization of fiber functionalization (SEM)

Scanning electron microscopy (SEM) analysis of treated fibers was performed by using a Hitachi S-4700 microscope (acceleration voltages: 3 kV) to evaluate the coating and dispersion of silica fume on the fiber surface. Four samples of fiber were studied: (1): uncoated, (2): epoxy coated, (3) epoxy/silica fume coated and (4) epoxy/functionalized silica fume coated. All specimens were coated with a thin layer of gold-palladium before analysis. Micrographs (a) to (d) presented in Figure 7-4 show the surface of samples 1 to 4, respectively.

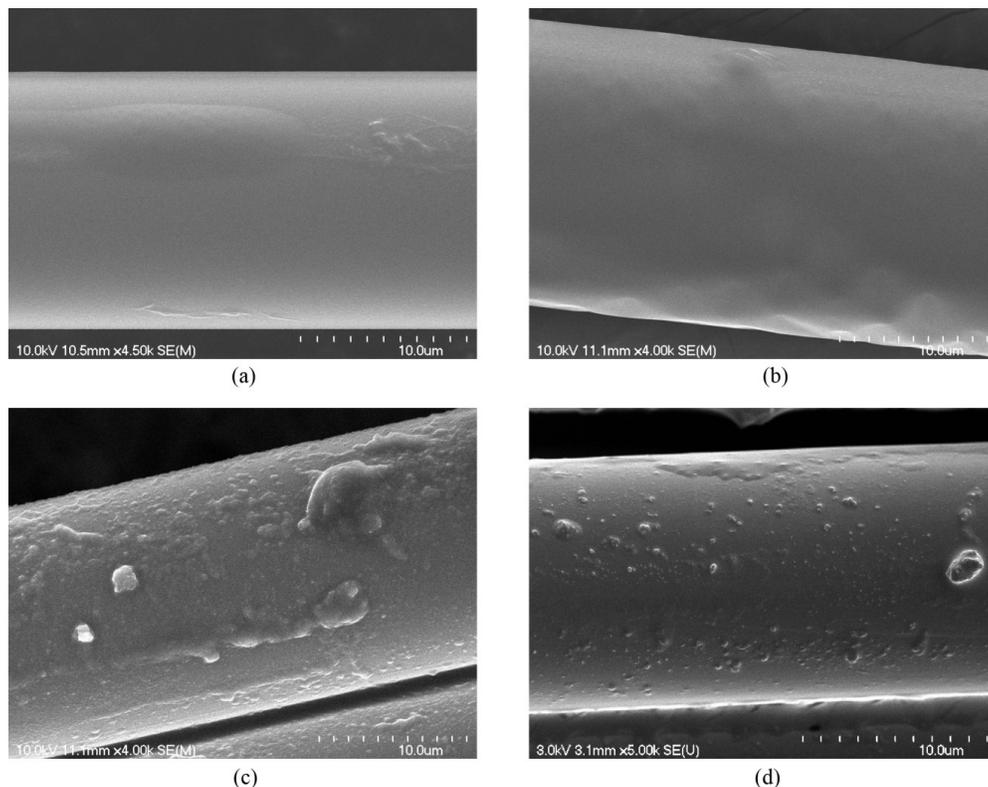


Figure 7-4 : SEM micrographs of a) uncoated reference fiber, b) epoxy coated fiber, c) epoxy/SiO₂ coated fiber, d) epoxy/grafted SiO₂ coated fiber

The surface of sample 2 is smooth and uniform with no lump. However, sample 3 shows significant variations of the coating thickness and large aggregates/lumps corresponding to silica fume clusters. The surface of sample 4 is more uniform and covered with better scattered silica particles since much less large clusters are observed.

It may then be assessed that the epoxy layer can potentially improve the quality of the fiber surface and consequently the adhesion to resin by creating an interphase both compatible with the hydrophilic BF surface and the hydrophobic polymer matrix. It is expected that the addition of well dispersed nanosilica particles could act as reinforcing agent to improve the mechanical properties of the composites.

7.4.6 Preparation of Composites

BFRP materials were molded from unidirectional BF fabric of. Twelve unidirectional plies were positioned in a way that each ply was perpendicular to the next one (0/90°) with plane symmetry in the middle of the specimen's thickness. VE resin was mixed with 1.5% peroxide hardener and 0.1% cobalt naphthenate accelerator. The composite was molded under compression by using a hot pressure plate press and fully cured at 100°C during 4 h. BFRP samples were 2.5 mm thick and contained 85% fiber by weight.

7.4.7 Interlaminar shear strength (ILSS)

Several tests have been developed to characterize the interlaminar shear strength of composite material. The short beam shear (SBS) method is the simplest and most frequently used. The specimen is set on two cylindrical stands and a cylindrical head is moved down toward the center of the sample. The load at failure is recorded to characterize the apparent ILSS of the sample. The span-to-thickness ratio in the short beam shear test was set at 4. The short beam shear (three-point bending) test was conducted on an INSTRON 4482 universal testing machine equipped with a 50 kN load cell. The crosshead speed was 1 mm/min according to ASTM D2344.

More than five samples for each composition were used for testing. This method determines the short-beam strength of high modulus FRP such as glass fiber/VE or BF/VE composite.

7.4.8 Tensile Properties

Tensile test technique is very useful to characterize material properties with uniaxial tensile test equipment. All the tensile tests were performed using a MTS 810 Materials Test System equipped with a MTS 647 hydraulic wedge grip and a 100 kN cell according to ASTM D3039. The BFRP material shape is limited to +/- 45° laminate tested toward the x-axis direction according to the ASTM D3518 as shown in Figure 7-5 [204].

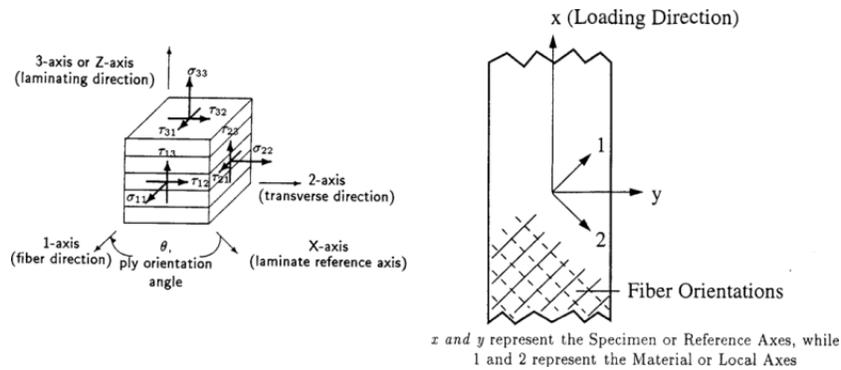


Figure 7-5 : Material coordinate system and material axes

Tensile tests were conducted in displacement control with a crosshead speed of 1 mm/min. Elongation of the tested composites was measured using MTS 634.12F-24 extensometer. More than three samples of each composition were tested.

7.5 Experimental results

Mechanical characterization has been performed to measure the increase of mechanical properties of BFRP composites molded with BF with different coatings. Microstructural analyses have been performed after mechanical test to study the interface between BF and VE matrix after failure.

7.5.1 Thermal Analyses

Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermomechanical Analysis (TMA) were performed using to characterize physicochemical properties of molded composites. Molded BFRP material has an average Tg of 110°C and the coefficient of thermal expansion is approximately around 40 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ whatever the fiber treatment is. It may be concluded that the fiber physicochemical properties are not affected by the coating.

7.5.2 Interlaminar shear strength

During the test, fiber tends to debond from the polymeric matrix, which leads to the formation of microcracks at the interface, showing that shear strength is highly related to the interface failure. Table 7-2 summarizes the ILSS results and Figure 7-6 compares the data with respect to the type of coating.

Table 7-2 : Experimental mechanical properties of different BFRP

Conditions	Young's modulus (GPa)		Yield strength (MPa)		Ultimate strength (MPa)		Shear strength (MPa)	
	Average	STD	Average	STD	Average	STD	Average	STD
1. Uncoated	12.4	0.76	54	1.16	77.8	1.77	13.8	0.72
2. Epoxy	15.6	0.95	59	1.73	82.2	1.01	15.6	0.45
3. Epoxy/SiO ₂	12.8	1.04	60	4.62	85.6	8.83	15.9	0.37
4. Epoxy/grafted SiO ₂	14.1	0.71	63	1.53	92.7	1.99	16.7	0.22

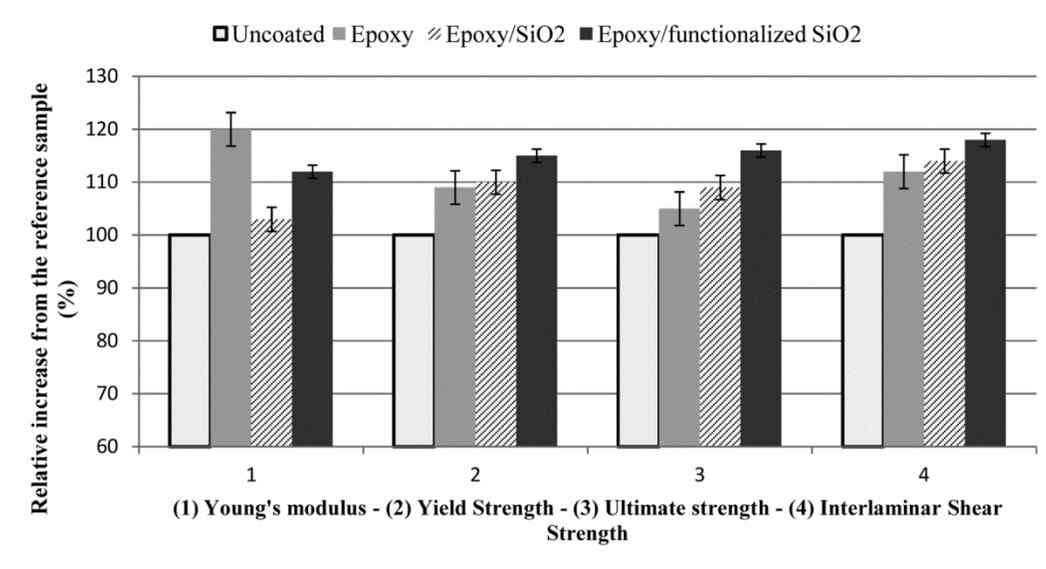


Figure 7-6 : Relative increases of mechanical properties of different BFRP

The interlaminar shear strength of sample 2 has been increased by 12%. Sample 3 and 4, containing respectively raw silica fume and silane grafted silica fume show a 14 and 18% increase, respectively. Therefore, the presence of reinforcing nanoparticles on the BF surface improves significantly the interface with the resin matrix.

7.5.3 Tensile test

Table 2 presents the results of Young's modulus, yield strength (related to delamination process within FRP which is a permanent strain) and ultimate tensile strength (UTS) respectively. Figure 7-6 presents the relative values as compare to the reference. The

coating of BF with epoxy (sample 2) improves significantly all the BFRP tensile properties. As seen with interlaminar shear strength, the polymer coating improves the adhesion, the interface and therefore mechanical properties of the material. A significant increase in the modulus of elasticity (+ 20%) also shows that the fibers have been strengthened (Table 2).

The experimental Young's Modulus of epoxy coated fibers samples is inconsistent with the other results. This experimental result can be taken as an outlier value as the extensometer used for the measurement of Young's modulus has clearly slipped during the tensile test of two specimens of composites containing epoxy coated fibers leading to a possible overestimation of the modulus. Addition of raw silica fume (sample 3) slightly improves most of the properties. However, the elastic modulus is negatively affected by the addition of untreated silica (-17% as compare to sample 2). Young's modulus of sample 3 is similar to the one of the reference uncoated BF (sample 1) showing that the addition of non-grafted SiO₂ particles inhibits the increase of properties due to the epoxy coating.

According to SEM pictures (figure 7-4c), raw silica fume is poorly dispersed and clusters lead to critical stress concentration along the fiber, which can explained the lower effect of the addition of raw silica fume to the epoxy coating on the tensile elastic modulus of BF.

The addition of functionalized silica fume to epoxy coating improves yield strength (+15%) and UTS (+16%) of BF but the Young's modulus is still lower (-8%). These results can be explained by the technique of dispersion of silica particles in the epoxy coating, which leads to the formation of agglomerates, as seen in SEM.

7.5.4 Fractography and microstructural Analysis

SEM observation has been performed on the fractured areas of short beam tested samples to evaluate the effect of fiber treatments on the level of bonding between fiber and VE matrix. Macroscopic mode of failure after ILSS test is shown Figure 7-7.



Figure 7-7 : Macroscopic mode of failure after ILSS test

Typical micrographs obtained from samples containing untreated and treated fibers are presented in Figure 7-8 : a) uncoated reference fiber, b) epoxy coated fiber, c) epoxy/SiO₂ coated fiber, d) epoxy/grafted SiO₂ fiber.

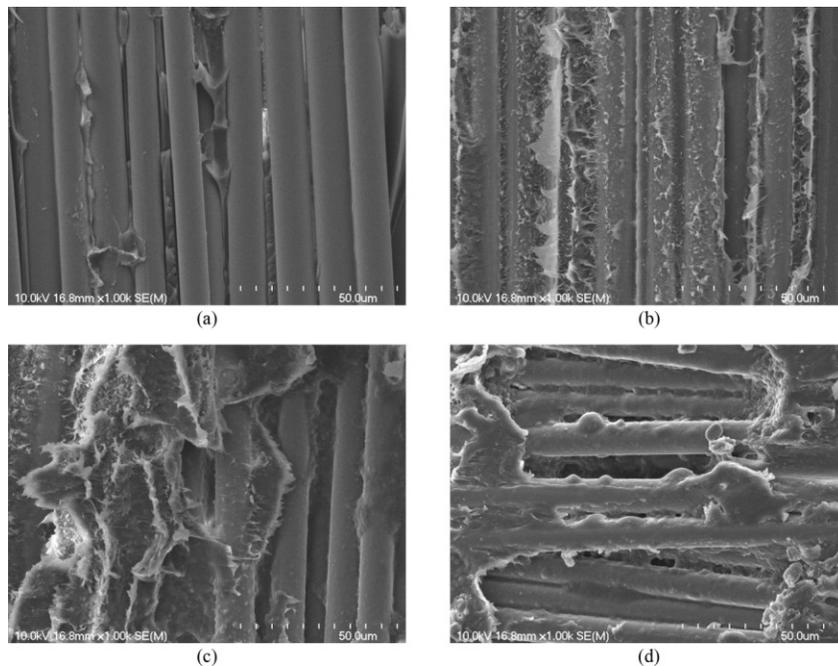


Figure 7-8 : Micrographs of fractured zones of BFRP samples after short beam shear tests

These micrographs show that the fiber adhesion, which may be related to the amount of resin still bonded to fibers after rupture, highly varies in the same sample, regardless the fiber treatment is.

Both fully uncovered BF and fully covered BF are present in each sample. Partly covered fibers are also observed. However, the ratio of coated fibers over poorly coated or uncoated fibers increases from sample 1 to sample 4, which means that the degree of bonding at the interface, and therefore, the mechanical strength, also increases. It has to be noted that the molded materials have been hand molded by using basic equipment, and may present a lack of homogeneity and therefore variation of the adhesion between fibers and resin or porosities. These factors may affect the SEM analysis.

To confirm these observations, a second set of micrographs have been taken on samples ruptured during tensile testing. The orientation of the BF plies being 45° with respect to the direction of the tensile load, the rupture area combines (1) delaminated zones parallel to the sample plane, as observed with short beam tests, and (2) zones with rupture fibers perpendicular to the sample plane. Figure 7-9 presents typical micrographs of the rupture zone for the different tested BFRP samples : a) uncoated reference fiber, b) epoxy coated fiber, c) epoxy/SiO₂ coated fiber, d) epoxy/grafted SiO₂ fiber, and e) epoxy/grafted SiO₂ fiber at high magnification.

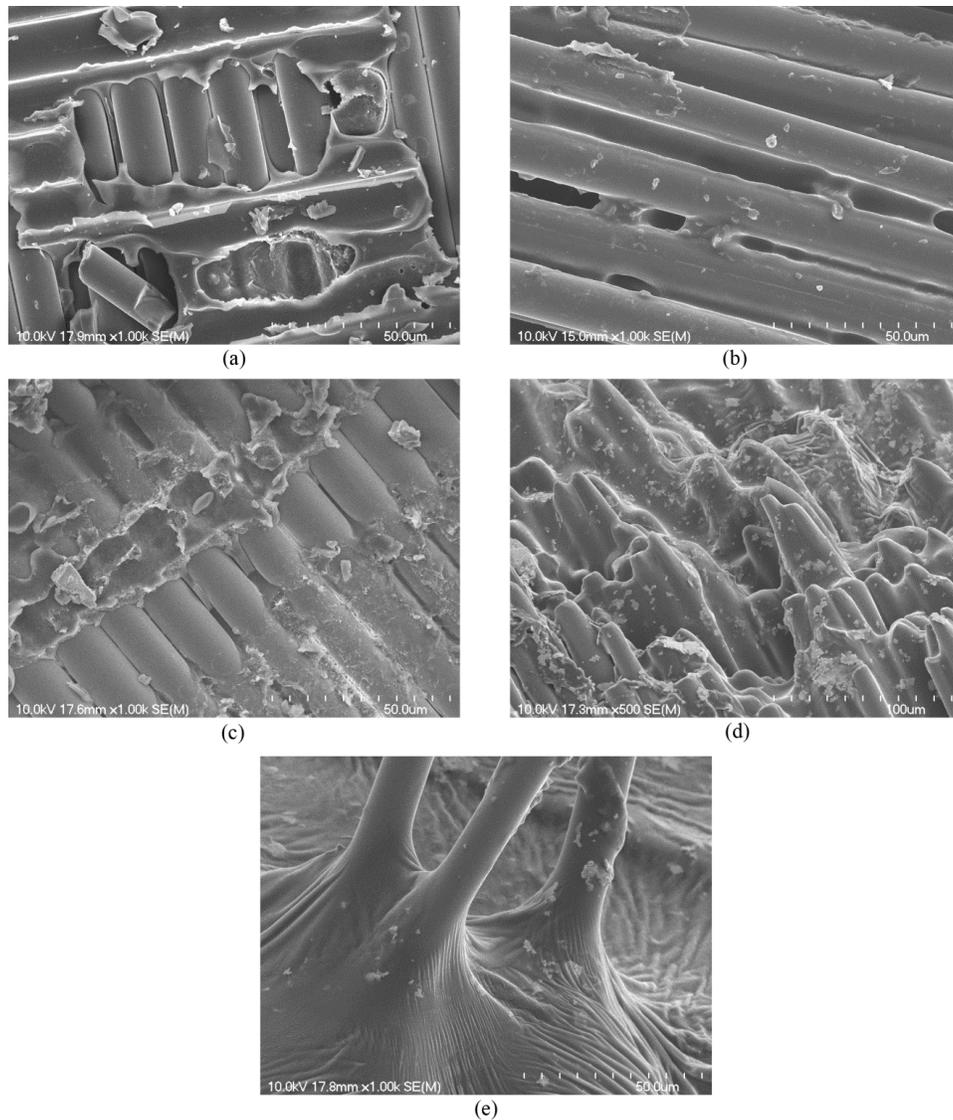


Figure 7-9 : Micrographs of fracture zones of BFRP samples after tensile testing

Micrographs 7-8a, b, and c show that the mode of rupture for uncoated, epoxy coated and epoxy/SiO₂ coated BF, respectively, is more related to the delamination of BF than by the rupture of BF, showing that rupture occurred at the interface.

On the other hand, the analysis of the rupture zone of epoxy/grafted SiO₂ BF sample (figure 7-9d) shows that the number of ruptured BF is more important than the delaminated zones, showing an improvement of the interface.

The micrograph of figure 7-9e shows that, even after rupture, the polymer matrix is still well bonded to the BF, which shows that nano-reinforced BF can strongly adhere to the resin matrix and consequently improved the mechanical performance of BFRP materials. However, it has to be mentioned that as for short beam specimens, variations in the degree of fiber bonding occur in each sample, whatever the fiber treatment is.

7.6 Discussion

The experimental results give information about the effect of different types of BF coating on mechanical properties of molded BFRP. Moreover, these mechanical properties can be split in two large groups.

7.6.1 Effect of coatings on intrinsic properties of BF

The first group gives information on intrinsic properties of the fiber. Elastic modulus is far more linked to the fiber because the modulus of the fiber is significantly higher than the modulus of the matrix, and also because of the high fiber content (85%). It reveals the elastic behavior of a material submitted to a regime of stress. Consequently, the improvement of the modulus with epoxy coating strengthens the fibers. Poorly dispersed nanoparticles may induce stress concentration and due to localized notch effect on the surface, the more agglomerated the particles are, the worst the mechanicals properties are [205]. The addition of nanoparticles to epoxy coating does not have any significant effect on elastic modulus of BF.

The presence of defects in the coating would create preferential sites for crack propagation [206]. However, this problem can be fixed with better nanoparticle dispersion in the epoxy layer, via particle functionalization [207]. The organic chain of silane (-CH₂-CH₂-CH₂-NH₃) at the particle surface improves its affinity with the hydrophobic polymer matrix. However, even when the particle is grafted with silane, it tends to agglomerate. A proper mixing, such as ultrasonic mixing, is essential to obtain expected properties.

7.6.2 Effect of coatings on interface properties

The other mechanical properties, interlaminar shear strength, yield strength and ultimate strength, are mostly linked to the interface between coated BF and vinylester resin. The state of the interface strongly affects interlaminar shear data. Yield strength, which corresponds to the transition from elastic to plastic deformation, is also affected. In composite material, plastic deformation is related to the delamination of fibers and starts when the first fiber debonds from the matrix up to full delamination. Once delamination completed, there is no more load transfer between fibers. Applied load exceeds the tensile strength of the fibers and leads to the rupture of the composite (ultimate tensile strength). Interface is enhanced by two ways. Because of the interaction between VE and epoxy through Van der Waals bonds, the epoxy layer improves affinity and load transfer between matrix and fiber. The restricted mobility of non-cross-linked epoxy molecular chains leads to a slight decrease of the stiffness at the interface but it will also increase the interface toughness [208]. A tougher interface can reduce crack initiation or propagation between the matrix and fiber (i.e. delamination).

Secondly, the use of well dispersed nanoparticles reduces movements of the epoxy chains, which increases the stiffness of the epoxy layer and reinforces the strength at the interface. Moreover, nanoparticles can inhibit crack propagation by releasing the energy of propagation. These assessments may explain why epoxy coating and nano-reinforcement improve load transfer, regardless silica dispersion, while fiber intrinsic properties may decrease with the presence of nanosilica cluster and stress concentration.

7.7 Conclusion

In this study, the effects of BF surface modification to enhance vinylester/BF composite material were investigated. Nano-reinforcement of the interphase between sized BF and resin was achieved, whereas mechanical and physicochemical properties of BFRP composites were determined. The following conclusions can be drawn from the present study:

- 1) TGA and FTIR analyses of APTMS-modified nanosilica show that APTMS has been grafted on silica fume nanoparticles leading to a better dispersion of nanoparticles in the epoxy coating.
- 2) Epoxy coating improves BF intrinsic properties, such as Young's modulus (+ 20%), and its affinity with VE matrix. Thus, the interface and mechanical properties (ultimate, yield and shear strength) of BFRP material are also improved (+ 5-11 %).
- 3) Addition of untreated nanosilica in the epoxy coating improves mechanical properties as compared to raw BF (+ 4-14%). The dispersion of these particles has to be controlled. A poor dispersion leads to the formation of clusters and stress concentration at the interface, which in turn inhibits the positive effects of the epoxy coating.
- 4) The use of APTMS-modified silica fume as nano-reinforcement of the interphase leads to a significant improvement of all the mechanical properties of molded BFRP samples (+ 15-20 %).
- 5) SEM observation clearly confirms the improvement of the interface between BF and VE resin by using functionalized silica nano-reinforcement. Less debonded fibers have been observed in epoxy/grafted SiO₂ samples after rupture under shear

stress and tension when compared to uncoated BF, epoxy coated BF, and epoxy/non grafted SiO₂ samples.

From this study, it may be concluded that mechanical properties of BFRP composites may significantly benefit from the nano-reinforcement of the interface between BF and VE resin by using epoxy resin and grafted nanosilica. The use of inexpensive commercial silica fume rather than other nanoparticles is interesting because of their availability and ease to functionalize. However, mixing step must be improved to enhance these advantages. The mixing method used here (mechanical and ultrasonic) is not sufficient to properly eliminate and disperse agglomerated particles in the coating. More sophisticated methods should be tested.

8 Caractérisation d'enrobages nano-renforcés sur les fibres de bambou et leurs bénéfices à l'interface de PRF bambou/bio-époxy

8.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation:

- A. Florent Gauvin: étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.
- B. Clément Richard : étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.
- C. Mathieu Robert : professeur associé, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil.

Date de soumission : 23 Février 2016

État de l'acceptation: version soumise

Revue: Polymer composites

Titre français: Modification de l'interface entre des fibres de bambou et un polymère bio-époxy par enrobages nanorenforcés

Résumé français :

Cette étude porte sur l'amélioration de l'interface entre les fibres de bambou et une résine bio-époxy. Les fibres sont enrobées par une couche d'époxy bio-sourcée nanorenforcée à l'aide de deux types de nanoparticules : (1) un d'origine minérale, la fumée de silice, et (2) un autre d'origine cellulosique, les nanocristaux d'amidon. L'étude de l'impact des revêtements sur les propriétés physiques, mécaniques et microstructurales des fibres a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB), par essai de traction ainsi qu'en tensiométrie de surface. Des composites contenant 15 % volumique de fibres unidirectionnelles dans la résine bio-époxy sont aussi moulés pour étudier les propriétés mécaniques en traction et en flexion du composite dans le but de caractériser l'interface. Les résultats expérimentaux montrent que le revêtement polymérique augmente significativement l'hydrophobicité des fibres (l'angle de contact dépassant les 90° après enrobages nanorenforcés) et accroît la rigidité et la résistance des fibres de plus de 30 %. Dans les composites, le nanorenforcement augmente les propriétés en flexion de plus de 25 %, variation expliquée par une meilleure interface observée lors des microscopies réalisées après rupture.

**Modification of Bamboo Fibers/Bio-based Epoxy Interface by Nano-Reinforced
Coatings**

8.2 Abstract

This study investigates the improvement of the interface between bamboo fibers and a bio-based epoxy polymer by coating the surface of bamboo fibers with nanoparticles. Unidirectional bamboo fibers were dip-coated with three different types of coating: bio-based epoxy, bio-based epoxy containing silanized silica fume, and bio-based epoxy containing starch nanoparticles. Scanning electron microscopy and dynamic contact angle tensiometry were performed to characterize the fiber surface. Tensile tests were conducted to study the benefit of the coating on the fiber properties. Bio-based epoxy/bamboo fiber composites were molded and both tensile and flexural tests were conducted in order to study the fiber/matrix interface. Experimental results show that coated bamboo fibers are more hydrophobic and up to 30% stiffer and resistant than untreated fibers. The nano-reinforced interface enhances the flexural stress and modulus up to 25% and 20%, respectively, depicting a better fiber/matrix interface.

8.3 Introduction

Nowadays, most of the fiber-reinforced polymer (FRP) production is based on synthetic fiber, with mineral or petrochemical origins such as glass, carbon or aramid. In recent years, interest about renewable materials in industry has increased significantly. For instance, natural fibers (NF) have a lot of advantages: They offer a lower density than conventional synthetic fibers and suitable mechanical properties, which make them a potential alternative to glass fiber in FRP [209].

The low environmental impact of natural fibers and their biodegradability are required characteristics to create environmental friendliness [210]. Furthermore, the development of natural fibers in FRP stimulates the regional agriculture along the activity of textile industries, allowing to help the decrease of production costs [211]. Table 8-1 depicts conventional natural fiber properties along conventional synthetic fiber properties [15, 20-22].

Table 8-1 : list of conventional synthetic and natural fibers

Fibers	Young's Modulus E (GPa)	Ultimate Elongation A (%)	Tensile strength (Mpa)	Density (g/cm ³)
Synthetic fibers				
E-Glass	70-73	3	2000-3500	2.54
Carbon	230-240	1.4-1.8	3530-4000	1.7-1.9
Aramid	63-124	2.9-3.7	3000-3620	1.4-1.44
Natural fibers				
Flax	12-85	1-4	600-2000	1.53-3.2
Hemp	35	1.6	389-900	1.07
Sisal	9-22	3-7	350-700	1.45
Ramie	61.4-128	1.2-3.8	400-938	1.56
Jute	26.5	1.5-1.8	393-773	1.44
Coconut	4-6	15-40	131-175	1.15
Cotton	5.5-12.6	7-8	287-800	1.5-1.6
Bamboo	11-32	2.5-3.7	140-800	0.6-1.1

CHAPITRE 8 – CARACTÉRISATION D'ENROBAGES NANO-RENFORCÉS SUR LES FIBRES DE BAMBOU ET LEURS BÉNÉFICES À L'INTERFACE DE PRF BAMBOU/BIO-ÉPOXY

Tensile strength and Young's modulus of natural fibers are lower than E-glass fiber but their density, such as the one of hemp, coconut, or bamboo, is 2 to 3 times lower.

Bio-sourced and bio-based composites are suitable for many applications. Because of their good mechanical properties and excellent biocompatibility [212], bio-based composites have already been used for many medical applications, such as bone, tooth and cartilage reparation or implants [212, 213]. In the industry, natural fiber-based composites have become more and more popular for applications not facing potential environmental attack, such as interior parts of automobiles (interior trims for doors, dashboard, rear shelves, trims etc). An example of natural fiber microstructure is depicted in Figure 8-1, [16] and its cross-section modeled in Figure 8-2 [214]. It shows the complex structure of NF which is a composite made of cellulose, lignin and hemicelluloses with porosity called lumens.

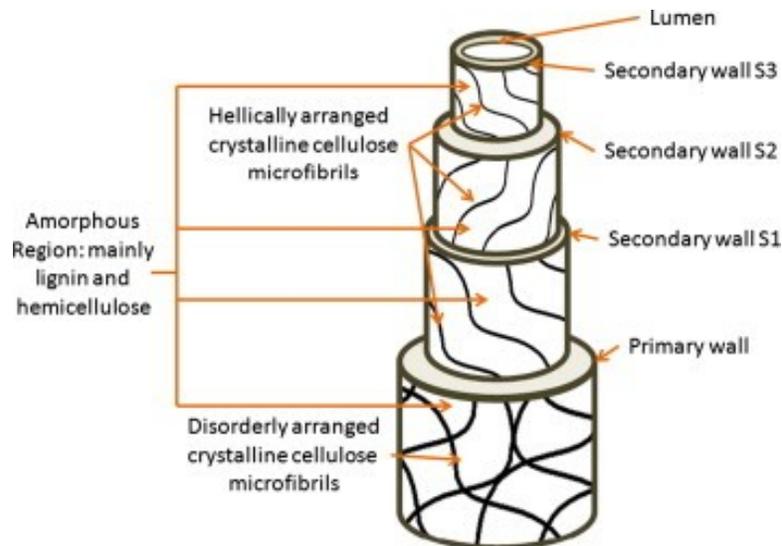


Figure 8-1 : Structure of natural fibre [16]

CHAPITRE 8 – CARACTÉRISATION D'ENROBAGES NANO-RENFORCÉS SUR
 LES FIBRES DE BAMBOU ET LEURS BÉNÉFICES À L'INTERFACE DE PRF
 BAMBOU/BIO-ÉPOXY

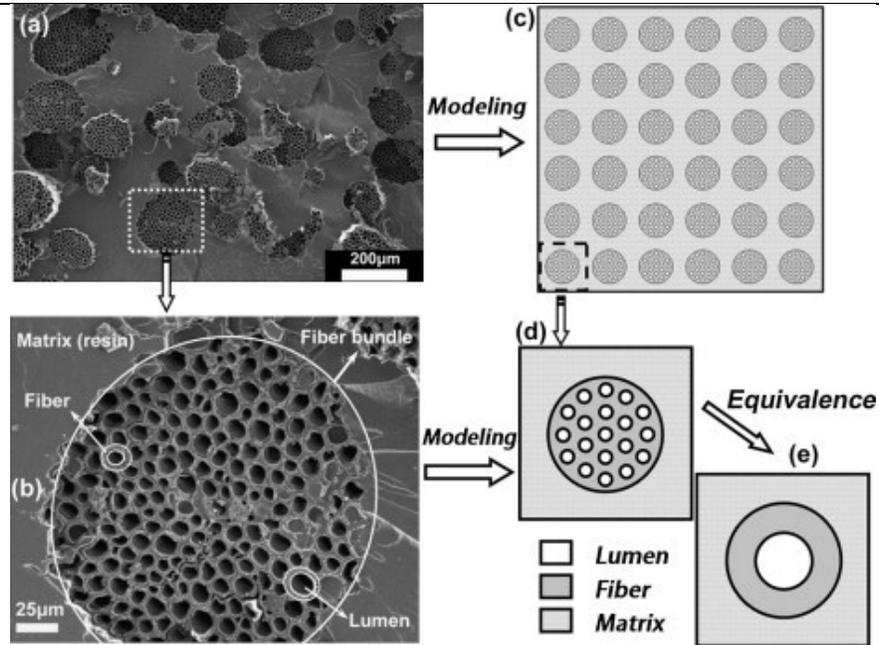


Figure 8-2 : Natural fiber schematization depicted by Liu (2012) [214]

Among the natural fibers, bamboo is one of the most competitive and suitable fibers for bio-based FRP composite materials: Bamboo fibers (BF) exhibit good mechanical properties [215] for an extremely low density [216]. It is the fastest growing plant in the world, an invasive plant, generating huge amount of waste [217]. The use of bamboo fiber would also reduce the bamboo destruction by combustion, which generates greenhouse effect gases.

There are roughly 1000 species of bamboo worldwide, mostly harvested in Asia [218]. As most of cellulosic fibers, bamboo fibers are constituted of cellulose, hemicelluloses and lignin (> 90 weight %) among other constituents such as protein, pectin or ashes (< 10 weight %). Moreover, bamboo structure is unique among natural fibers with an unidirectional arrangement in tissues and the cell wall leading to fully unidirectional fibers, extremely well suited for FRP applications [219]. However, there are some major drawbacks limiting the application of natural fibers. Due to the growing and harvest conditions, natural fibers, and in particular bamboo, have inhomogeneous properties along their surface [19]. Because of their nature, cellulosic fibers are highly hydrophilic and therefore have a poor interaction with polymer matrices [220].

This results in the creation of a weak interface between the fibers and the matrices in addition to an uneven dispersion of the fibers [221]. The fiber/matrix interface controls the load transfer between the fiber and the matrix and therefore tailors the mechanical properties of the whole composite. The interface also influences the water uptake of the material, which can pave the way for swelling and decrease of the mechanical properties [222]. Furthermore, cellulosic fibers are irreversibly damaged by the hydrolysis of water [223]. Natural fibers also have a low thermal resistance, which limits their use in high-temperature processing, such as those used with thermoset polymers [224, 225].

This weak interfacial bonding between bamboo fibres and hydrophobic polymers leads researchers to try to overhaul natural fiber reinforced polymers (NFRP) by different interfacial treatments [226]. These treatments can be physical [227], chemical (such as silane [78] and alkali treatments [224]) or physico-chemical such as plasma chemical vapor deposition (CVD) [228]. Still, most of these treatments are not able to completely fix natural fiber weaknesses [22].

Coatings are another way to improve the interface. Different studies have already been conducted on the coating of fibers for FRP applications, using different approaches: For example, flax fibers have been grafted with a homogenous TiO_2 , 100 nm-thick film using a Sol–Gel technique resulting in more hydrophobic fibers and better mechanical properties of the composites [115].

Organic coatings, such as polymeric coatings, have also been studied to enhance properties of natural and synthetic fibers. The Addition of nanoparticles such as carbon nanotubes [202] or silica fume [120] in a fiber coating leads to a significant enhancement of the inter-laminar and ultimate tensile strength of composites. These particles increase the toughness at the interface, stopping the crack propagation [186].

A nano-reinforced coating would be appropriate for bamboo due to its high concentration of flaws and irregularity along the fiber. The coating would heal the surface of the fiber while nanoparticles would fill flaws and holes [119].

Furthermore, according to previous studies, it would significantly improve interfacial properties and mechanical properties. Nano-reinforcement with inorganic nanoparticles such as spherical silica fume (SiO_2 amorphous nanoparticle) are well known and studied and should be appropriate for bamboo. However, the use of innovating natural nanoparticles, such as cellulosic nanoparticles, would be an even more suitable solution to create a fully bio-based composite [229]. Starch nanocrystals (StN) are very interesting bio-sourced nanoparticles obtained from raw starch extracted from staple foods, such as potatoes, wheat and corn. During the last decade, StN became a good alternative as nano-reinforcement because of their low cost and simple synthetic process [230].

Unfortunately, non-functionalized StN are highly hydrophilic and their mechanical properties are lower than those of synthetic nanoparticles [63, 231]. However, a proper treatment combined with a good dispersion would make them excellent for improving interfacial properties of bamboo fibers.

This study focuses on the development of a fully bio-based composite material made of bamboo fibers and bio-epoxy matrix with an improved interface. Bio-based epoxy polymer was used as a replacement of conventional Epoxy (EP), which is one of the main thermoset resins used in FRP composite manufacturing [232]. A bio-based epoxy polymer has the same structure as standard epoxies where its only difference is its renewable, bio-based source [27].

Bamboo fibers have been coated with bio-based epoxy, silica fume-reinforced epoxy and starch nanocrystals-reinforced epoxy. Then, the tensile properties of uncoated and coated fibers were determined and related to contact angle measurements. Finally, flexural properties were determined on the bamboo fiber reinforced bioepoxy composites to investigate the interfacial properties.

8.4 Experimental work

8.4.1 Materials

Bamboo fibers with an average diameter of $250 \pm 50 \mu\text{m}$ were supplied by Sunstrand, USA. Fibers have already been pre-treated by the manufacturer. The bio-based epoxy resin and fast hardener were supplied by SuperSap. Silanized silica fume with an average diameter of $100 \pm 50 \text{nm}$ was provided by Cabot. Spherical starch nanoparticles with an average diameter of $200 \pm 50 \text{nm}$ were synthesized from raw starch according to Tehfe methodology [65]. The fibers are listed in Table 8-2.

Table 8-2 : Material identification

Name	Description
Raw-BF	As-received bamboo fiber
BF-Ep	Epoxy coated bamboo fiber
BF-StN	Starch nanocrystal/epoxy coated bamboo fiber
BF-SiO ₂	Silanized silica fume/epoxy coated bamboo fiber

8.4.2 Coating of the bamboo fibers

Five weight percent of nanoparticles were dispersed in the bio-based epoxy resin using a high shear mechanical mixer at 1500 rpm during 30 minutes. Once homogenous, the bio-epoxy/nanoparticles mixture was diluted in a large volume of acetone (1:50 weight ratio).

Addition of SiO₂ or StN to bio-based epoxy significantly increases the viscosity of the system. To characterize this phenomenon, viscosity measurements were performed on both bio-based epoxy and bio-based epoxy containing nanoparticles (SiO₂ or StN) with a Brookfield viscometer equipped with a 04 spindle at 30 rpm. The viscosity of neat bio-epoxy and nano-reinforced bio-epoxy is 2200 cPs and 8500 cPs, respectively.

CHAPITRE 8 – CARACTÉRISATION D'ENROBAGES NANO-RENFORCÉS SUR LES FIBRES DE BAMBOU ET LEURS BÉNÉFICES À L'INTERFACE DE PRF BAMBOU/BIO-ÉPOXY

Bamboo fibers were then dip-coated in the solution for 30 seconds and acetone was evaporated at room temperature, leading to the formation of a thin film on the fiber surface (Figure 8-3).

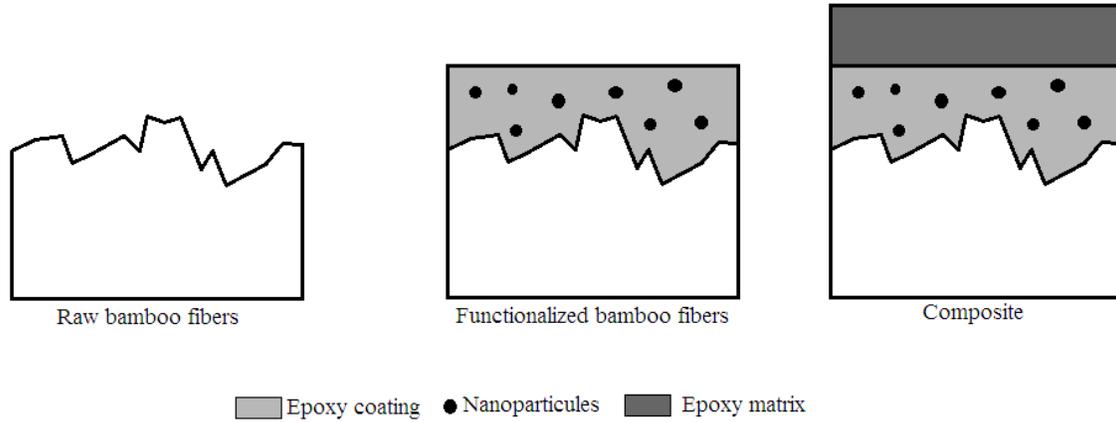


Figure 8-3 : schematic illustration of the coating

Fibers were weighed before and after being coated in order to measure the coating content. Measurements have shown that fibers are coated with approximately 10 wt % polymer. The presence of nanoparticles does not affect this content.

8.4.3 Composite processing

Composites were molded with the same bio-based epoxy and 50 phr of hardener. The samples were cast at room temperature in a 110 x12 x 3 mm Teflon mold. Selected fibers were weighed and aligned in the mold before pouring the resin. The samples contained approximately 25 % fiber by volume.

The glass transition temperature and the residual enthalpy of polymerization were determined by DSC using a TA Instruments DSC Q2000 calorimeter at a rate of 10 °C/min.

The T_g of the four samples is equal to $57 \pm 1^\circ\text{C}$ and the samples fully cured. Each molded composites have therefore the same amount of crosslinks, which should not

affect the mechanical properties. Consequently, any increases would be related to the reinforcement.

8.4.4 Wettability test

The wetting angle of fibers in distilled water was obtained by a Dynamic Contact Angle Tensiometer (DCA-100F). Contact angle can be calculated from Young equation (8.1), where γ_{sv} , γ_{sl} and γ_{lv} are the interfacial tensions and θ_Y the Young contact angle.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \times \cos \theta_Y \quad (8.1)$$

From equation (8.1), the dynamic contact angles (wetting and receding angle) can be measured and calculated with equation (8.2) where γ_l is the surface tension of the liquid and P the perimeter of the fiber.

$$\text{Wetting force} = \gamma_l \times P \times \cos \theta \quad (8.2)$$

The fiber diameter was calculated by taking the average of several measurements along the fiber. Fiber was inserted into the spring loaded immersion clip. A 5 mm immersion/extraction depth was selected and the test was conducted at a speed of 0.1 mm/s. An average surface tension of 72.3 mN/m at 21°C was considered for distilled water. More than ten samples of each composition were tested.

8.4.5 Tensile properties of fibers and composites

Tensile tests were carried out according to ASTM D2343 standard to determine the Young's modulus (E) and Ultimate tensile strength (UTS) of fibers. Originally used to study glass fibers, this standard was modified to characterize bamboo fibers. All the tensile tests were performed using a Zwick/Roell z050 testing machine equipped with a 100 N load cell. Tensile tests were conducted in displacement control with a crosshead speed of 1 mm/min. More than forty samples of each composition were tested.

Tensile tests were also carried out on composite according to ASTM D3039 standard. Fibers were oriented toward the loading direction. All the tests were performed using the same testing machine equipped with a 30 kN load cell and 8404 clamps. Tensile tests were conducted in displacement control with a crosshead speed of 0.5 mm/min. More than five samples of each composition were tested.

8.4.6 Flexural properties of composites

Flexural tests were carried out according to ASTM D790 standard to determine the flexural modulus (E_f) and the flexural strength (σ_f). The span-to-thickness ratio was set at 16:1. All the flexural tests were conducted on Zwick/Roell z050 testing machine equipped with a 30 kN load cell. The crosshead speed was 1 mm/min. More than five samples for each composition were used for testing.

8.4.7 Scanning Electron Microscope (SEM)

To study the microstructure of the fibers, SEM analyses were performed using a Hitachi S-3000N with the back scattering mode at 10 kV. The adhesion of the fiber to the resin was also investigated by analyzing ruptured samples. All specimens were sputtered with a thin layer of gold-platinum before analysis. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was coupled to SEM for element mapping. This technique was used to characterize SiO_2 scattering at the interface.

8.5 Results and discussion

8.5.1 Microstructural analysis of fibers

Microstructural analyses were conducted on raw and coated fibers. Figure 8-4 shows the fiber surface through the longitudinal axis before and after treatments: (a) Raw-BF; (b) BF-Ep; (c) BF-StN; (d) BF-SiO₂.

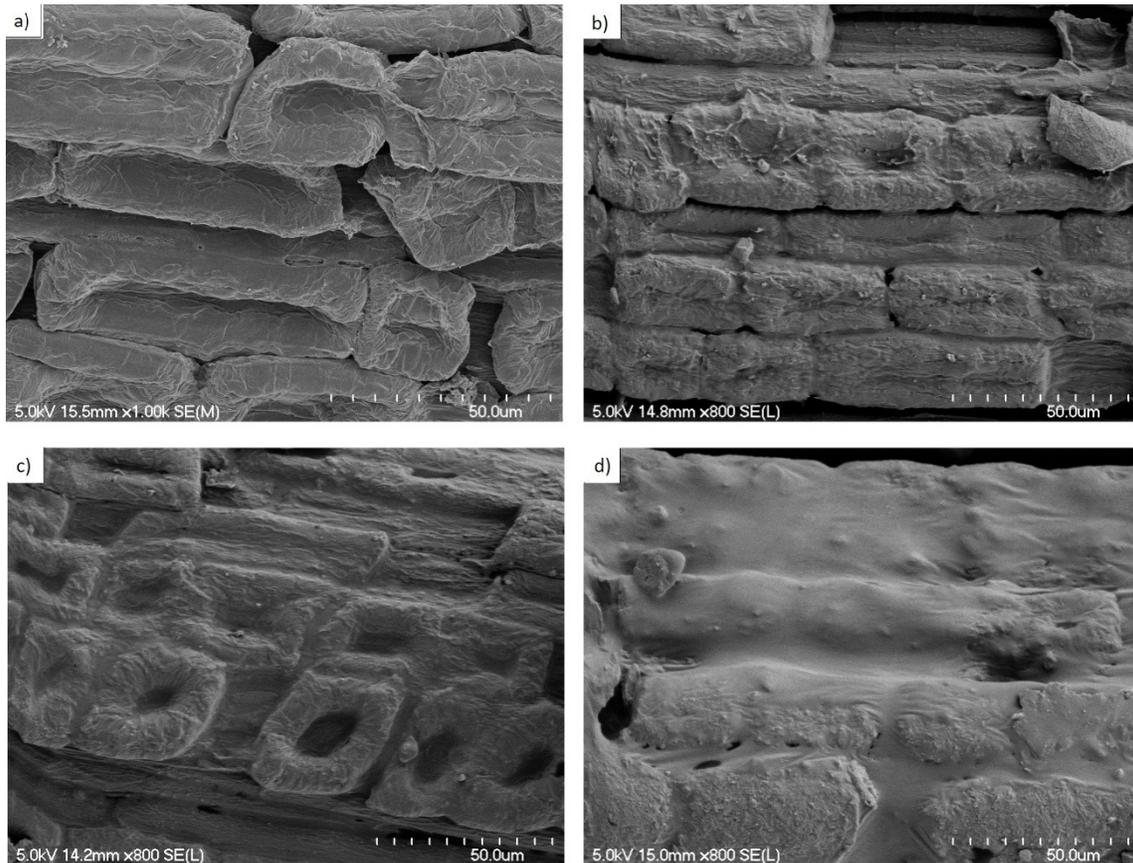


Figure 8-4 : SEM micrographs of bamboo fibers before and after coating: (a) Raw-BF ;
(b) BF-Ep ; (c) BF-StN ; (d) BF-SiO₂

Flaws and voids are visible on the surface of raw fibers (Micrograph 8-4-a). These defects are partially filled with the epoxy layer (Micrograph 8-4-b). When SiO₂ and StN are added to the epoxy, the surface coating becomes more uniform and thicker than with neat epoxy (Micrographs 8-4-c and 8-4-d).

CHAPITRE 8 – CARACTÉRISATION D'ENROBAGES NANO-REINFORCÉS SUR
LES FIBRES DE BAMBOU ET LEURS BÉNÉFICES À L'INTERFACE DE PRF
BAMBOU/BIO-ÉPOXY

The viscosity and density of the epoxy significantly increase with the addition of nanoparticles leading to a decrease of the diffusion of the epoxy inside the lumens of the fibers. Cross-sectional micrographs of Raw-BF, BF-Ep and BF-SiO₂ have been performed (Figure 8-5).

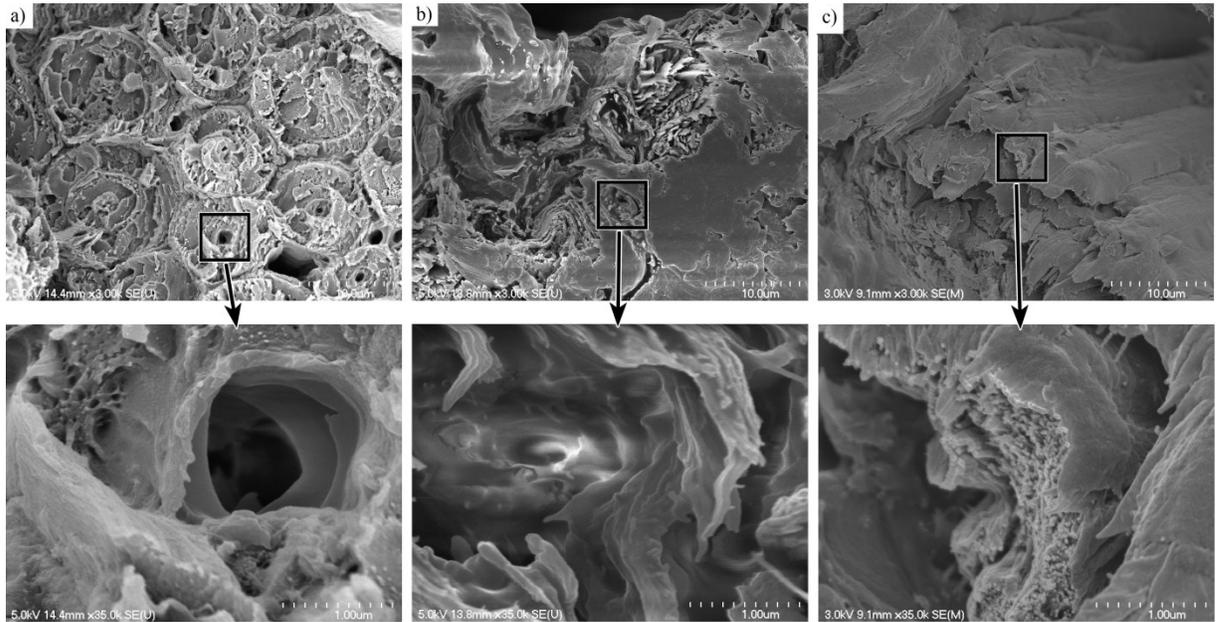


Figure 8-5 : Cross-section micrographs of Raw BF (a), BF-Ep (b) and BF-SiO₂ (c) at two magnifications (x 3000 and x 35000)

Figure 8-5-a depicts the raw BF. At lower magnification, several fibrils are observable and seem porous. At higher magnification, many lumens are noticeable, forming pores in the fiber. Figure 8-5-b depicts the epoxy coated BF. No holes are visible and the fiber's cross section is clean compared to the raw BF.

At higher magnification, only the epoxy layer is visible as it fills the lumen. Figure 8-5-c depicts the BF coated with a nanoreinforced coating (SiO₂). Fibrils are similar to the figure 8-5-b but at higher magnification, some very small lumens are not filled with the coating. The nanoreinforced coating is too viscous to enter through micro-porosity such as lumens.

CHAPITRE 8 – CARACTÉRISATION D'ENROBAGES NANO-RENFORCÉS SUR
LES FIBRES DE BAMBOU ET LEURS BÉNÉFICES À L'INTERFACE DE PRF
BAMBOU/BIO-ÉPOXY

In order to characterize the nanoparticle dispersion in the polymer coating, SEM was performed on the SiO₂/Epoxy blend at higher magnification. Figure 8-6 depicts the micrograph of SiO₂ nanoparticles dispersed in epoxy and the EDS mapping, highlighting the silicon from silica fume.

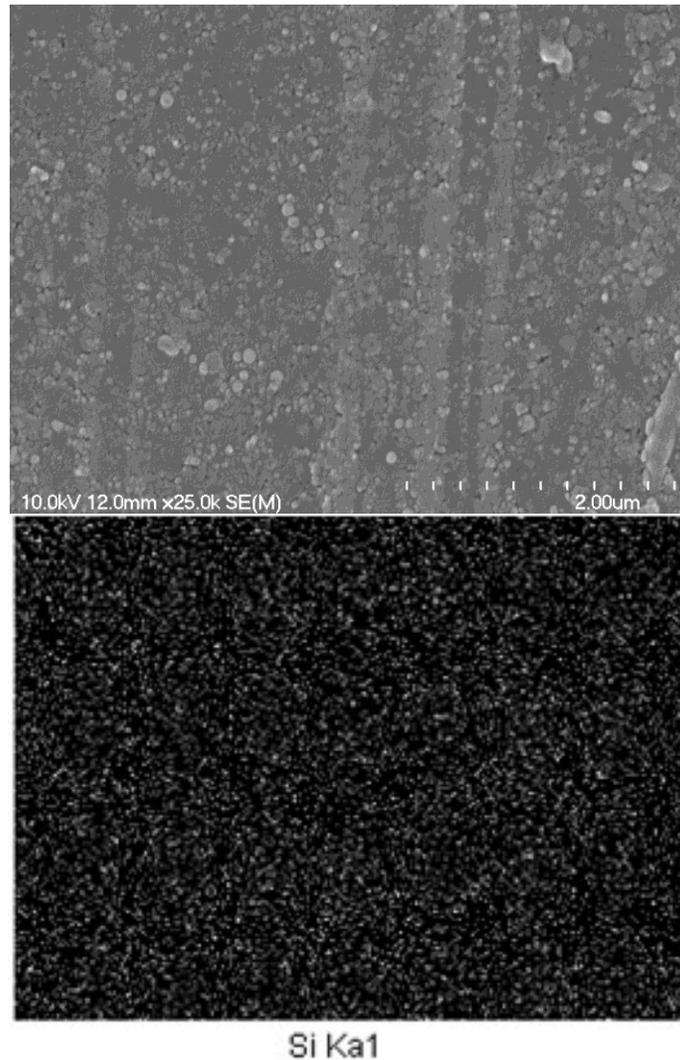


Figure 8-6 : SEM micrograph of SiO₂ dispersed in the epoxy coating with its EDS mapping.

Micrograph shows that the silica fume has an average diameter of 70-170 nm and is well dispersed in the polymer matrix. The good dispersion is confirmed by EDS spectra.

CHAPITRE 8 – CARACTÉRISATION D'ENROBAGES NANO-RENFORCÉS SUR
LES FIBRES DE BAMBOU ET LEURS BÉNÉFICES À L'INTERFACE DE PRF
BAMBOU/BIO-ÉPOXY

The same analysis has been performed on Epoxy-StN blend. However, the chemical composition of starch nanocrystal is too close to the polymer to produce an appropriate contrast. So the dispersion of nanostarch could not be characterized.

8.5.2 Fiber wettability

In order to characterize the effect of surface modification on fiber wettability, contact angles were measured (Table 8-3). A wetting angle over 90° means that the surface is said to be non-wetting with that liquid. In this case, the nanoreinforced surface is hydrophobic, and the more hydrophobic the fiber is, the better the compatibility would be with a polymer matrix.

Table 8-3 : Measured wetting angle of untreated and coated BF

<u>Samples</u>	<u>Wetting angle (°)</u>
Raw-BF	42 ± 13
BF-Ep	70 ± 12
BF-StN	90 ± 10
BF-SiO₂	97 ± 05

The average wetting angle of raw BF is 42°, corresponding to a hydrophilic material. When BF is coated with bio-based epoxy, the wetting angle raises to 70° since epoxy is hydrophobic.

The addition of nanoparticles (SiO₂ and StN) increases the wetting angle to 90° and 97° respectively. Theoretically, the addition of SiO₂ and StN does not modify the hydrophobicity of fibers, but increases the density of the coating at the fiber's surface. Microstructural characterization has highlighted that nanoreinforced coatings are well deposited at the fiber's surface. The thicker hydrophobic layer at the fiber surface explains this increase.

8.5.3 Mechanical characterization of fibers

Tensile tests were conducted on BF before and after coating. Figure 8-7 and Figure 8-8 show the Young's modulus (E) and the Ultimate tensile strength (UTS) of the four different samples.

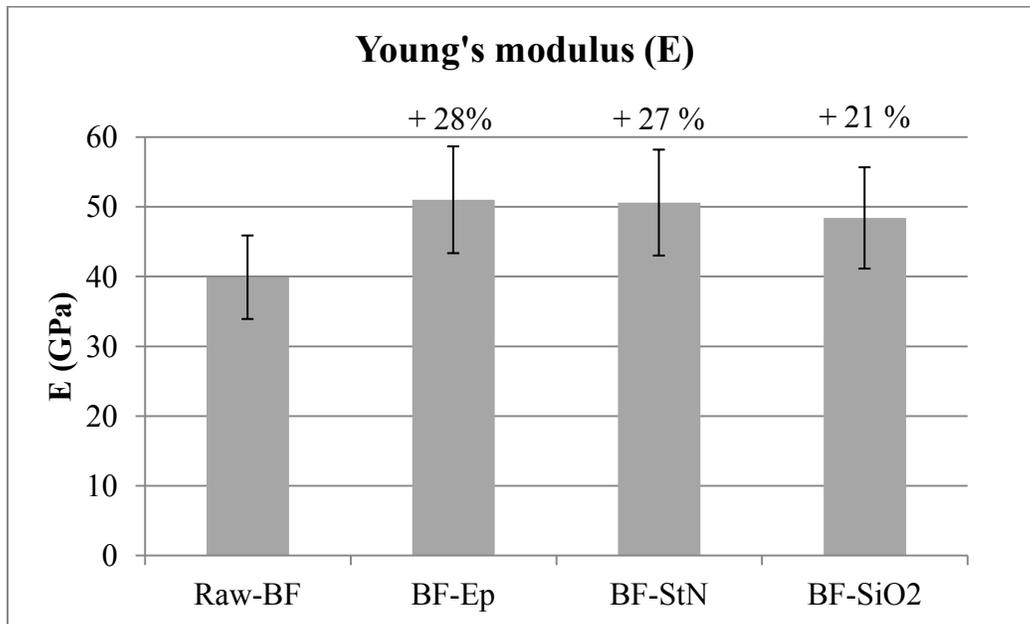


Figure 8-7 : Young's modulus of uncoated and coated bamboo fibers

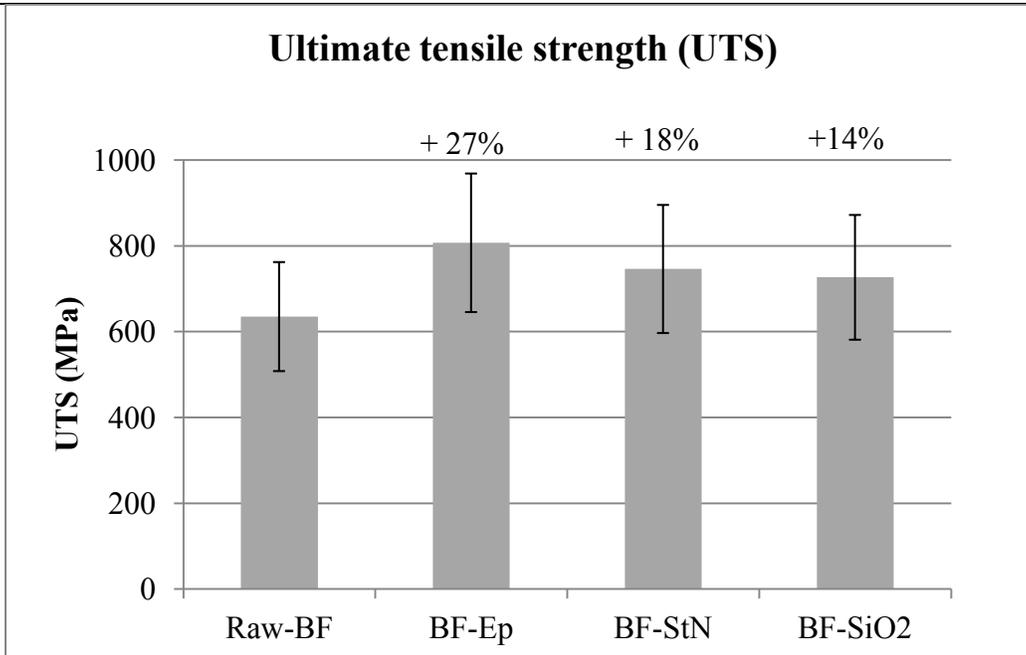


Figure 8-8 : ultimate tensile strength of uncoated and coated bamboo fibers

The Young's modulus increases by 20 to 30% independently of the type of coating. The same observation can be made for the tensile strength, which also increases after any coating of the fiber. In this case, the addition of nanoparticles could even slightly reduce the benefit brought by the neat epoxy.

Epoxy or nanoreinforced coating should not improve mechanical properties of BF because the coating does not change the structure of the fiber. It is to be noted that the Young's moduli's and UTS' increases can be only linked to the tested BF, which is a bundle of fibers. A natural fiber is a very complex system, constituted of micro-fibrils, containing a number of porous lumens.

These lumens may be filled by the epoxy coating. When the mechanical properties of the BF are measured by tensile test, the fiber is considered to be a cylinder, which is not true because the fiber is heterogeneous and porous. By filling most of the pores with the epoxy coating, the BF's cross-section increases, allowing the fiber to sustain a higher

CHAPITRE 8 – CARACTÉRISATION D’ENROBAGES NANO-RENFORCÉS SUR
LES FIBRES DE BAMBOU ET LEURS BÉNÉFICES À L’INTERFACE DE PRF
BAMBOU/BIO-ÉPOXY

stress. It also increases cohesion between the micro-fibrils composing the BF because the coating acts as a matrix inside the fiber which can be considered as a composite. The tested coated-BF has greater mechanical properties, even if the fiber itself still has the same structure and therefore the same mechanical behavior as the raw BF.

This phenomenon explains why mechanical properties slightly drop with the addition of nanoparticle in the coating: the coating may be denser at the fiber’s surface but the epoxy/nanoparticle blend is too viscous to enter through small pores. Therefore, the bundle of fibrils composing the BF is more porous and the structure of the BF is closer to the raw BF. When these fibers are tested, the inaccuracy made when the cross section is measured is more pronounced because of the presence of voids inside the BF.

To confirm the hypothesis that epoxy fills the lumens in the BF, absorption tests have been performed on coated and uncoated fiber. Fibers have been immersed into water or oil for 60 seconds and the resulting mass gain was measured with the microbalance of the DCA. Results are presented in Table 8-4.

Table 8-4 : Water absorption measurements of uncoated and epoxy-coated BF after 60 seconds in two medium (water or oil)

	Mass gain (%)	
	Water	Oil
Raw BF	18	13
BF-Ep	7	5

Uncoated fibers absorb more than twice as much water as those that are coated. The same behavior is observed in oil meaning that even more hydrophobic fibers absorb more. The water is diffused in the BF’s core by capillarity through the lumens. The epoxy fills the lumens, preventing the diffusion of liquid through the fiber and it creates a seal at the surface of the fiber.

8.5.4 Mechanical characterization of composites

Composites were characterized by three-point flexural and tensile tests.

Since composites are manufactured by the alignment of unidirectional BF perpendicular to the beam, flexural testing tears up fibers, forcing delamination of the fibers. The reinforcement comes from the fibers meaning that the better the interface is, the better the flexural properties are. Figure 8-9 and Figure 8-10 depict the results for the four samples under flexion.

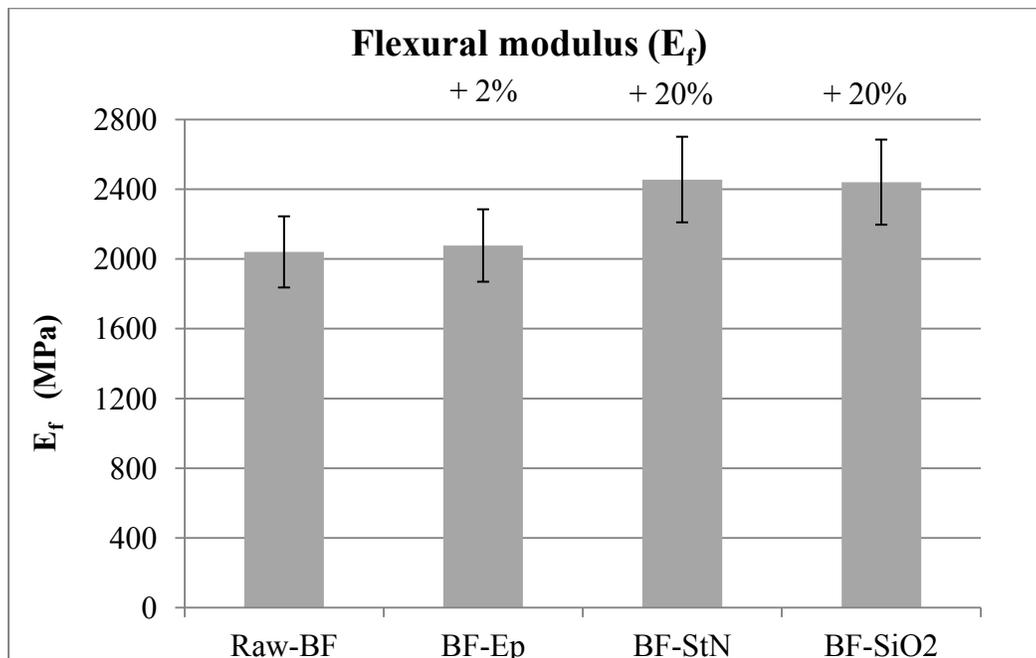


Figure 8-9 : Flexural modulus of bamboo fiber composites

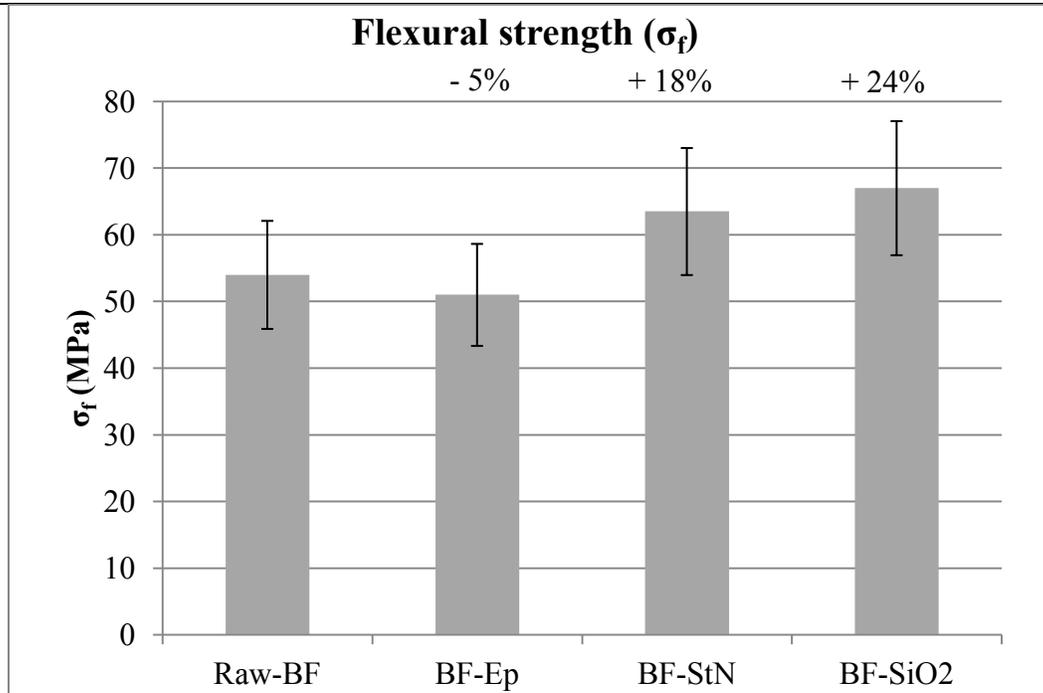


Figure 8-10 : Measured flexural strength of bamboo fiber composites

The flexural modulus remains constant when the fiber is coated with neat epoxy, whereas it significantly increases when a thicker nano-reinforced coating is applied on the fibers (up to + 20 %). A similar pattern is observed for the flexural resistance with an increase of the flexural strength of up to 24% when SiO₂ or StN are added at the interface.

Figure 8-11 and Figure 8-12 depict the results for the four samples under tension.

CHAPITRE 8 – CARACTÉRISATION D'ENROBAGES NANO-RENFORCÉS SUR
LES FIBRES DE BAMBOU ET LEURS BÉNÉFICES À L'INTERFACE DE PRF
BAMBOU/BIO-ÉPOXY

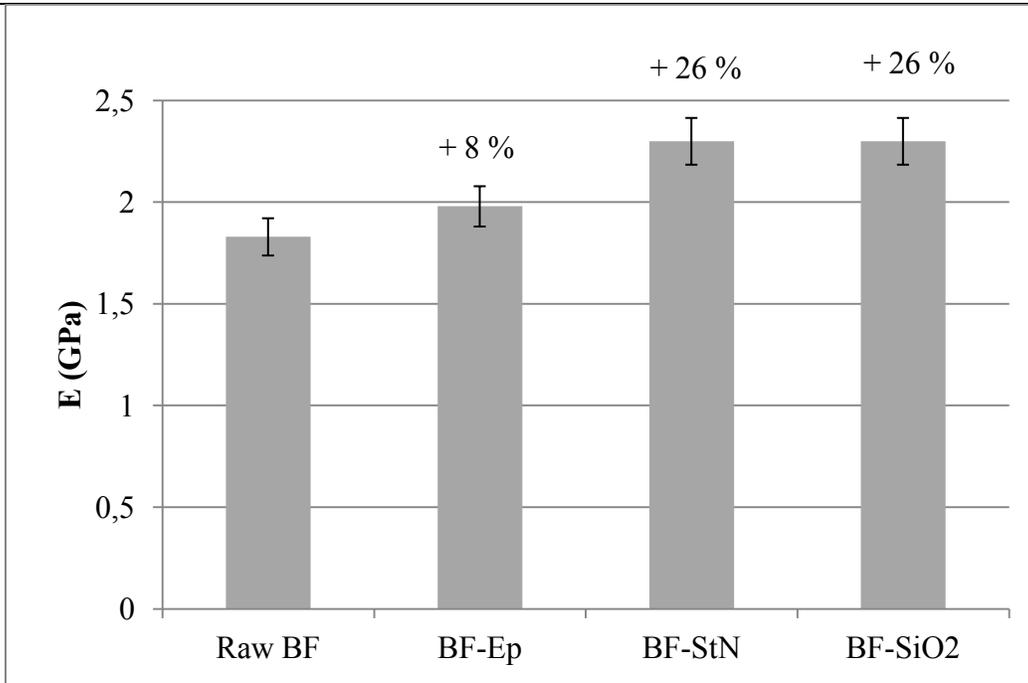


Figure 8-11 : Measured Young's modulus of bamboo fiber composites

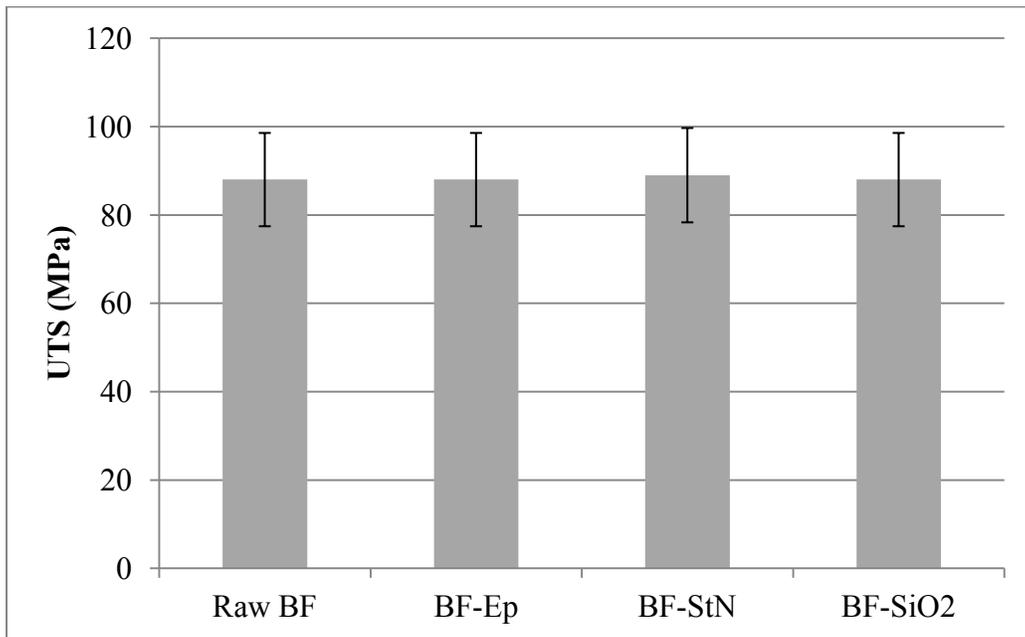


Figure 8-12 : Measured Tensile strength of bamboo fiber composites

CHAPITRE 8 – CARACTÉRISATION D'ENROBAGES NANO-RENFORCÉS SUR LES FIBRES DE BAMBOU ET LEURS BÉNÉFICES À L'INTERFACE DE PRF BAMBOU/BIO-ÉPOXY

The same tendency is observed, namely a slight increase of the modulus, when the fiber is coated with epoxy (+ 8 %), and a significant increase of the modulus is observed when the fiber is coated with epoxy containing SiO₂ or StN (+ 26 %). However, there is no discernible improvement since tensile strength of all samples is really close. Reinforcement has less impact on tensile properties than on flexural properties because fibers are parallel to the testing axis, pulling out fiber rather than testing the interface.

The neat epoxy coating has a great impact on the tensile properties of the fiber but much less on the mechanical properties of the composites. The epoxy coating does not bring any advantage to the interface, except that it slightly increases the hydrophobicity of the BF. Therefore, the load transfer between the matrix and the fiber is still weak, and the mechanical properties of the composite do not change substantially.

Contrary to the neat epoxy coating, the nano-reinforced coatings have a significant impact on the mechanical properties of the material (up to 26% for the modulus and strength). It is well known that the interface between the two phases of a polymeric composite is generally its weakest point because the bonding between the two components limits the load transfer through the material. The interface is, therefore, the region where a stress concentration occurs; its reinforcement with nanoparticles providing a stiff interphase that improves the ability of the material to sustain higher loads.

8.5.5 Microstructural analysis of composites after failure

SEM observations have been performed on the fractured areas of samples to investigate the behavior of the interphase under load. Figure 8-13 depicts fractured samples under flexion.

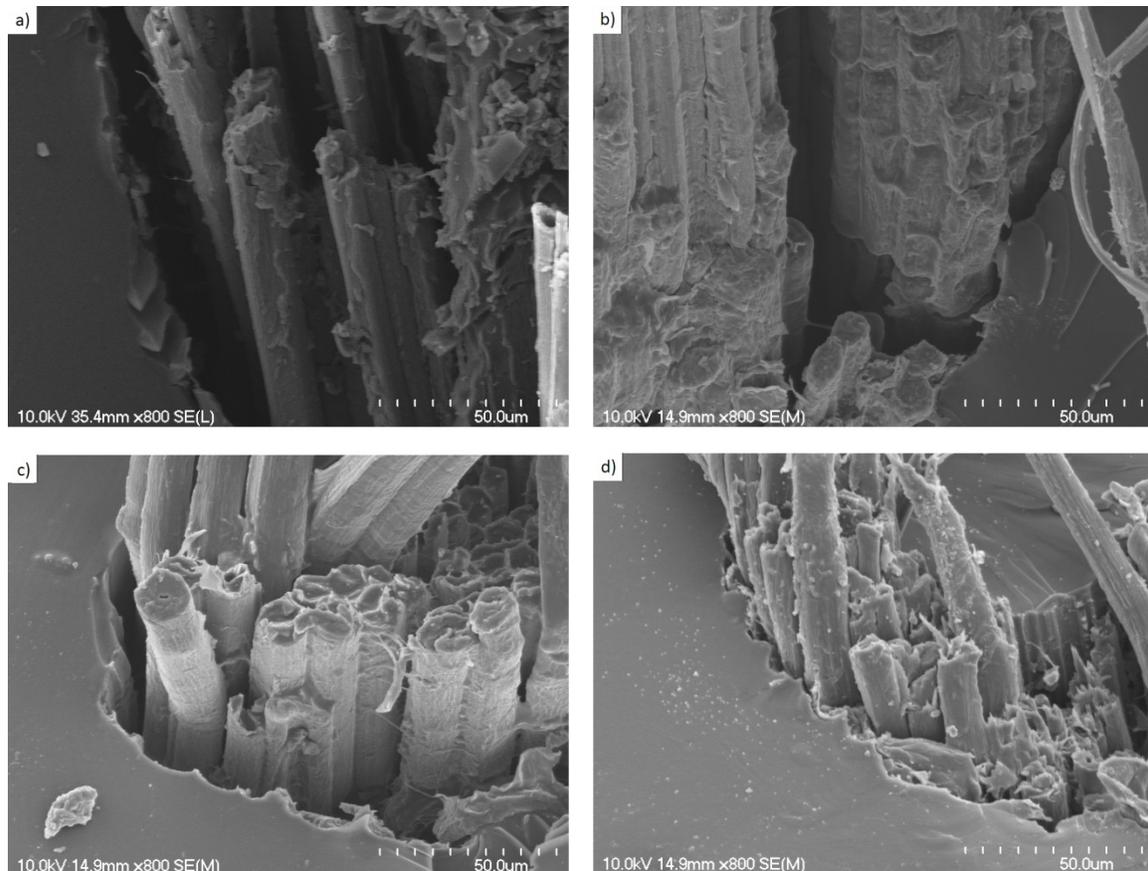


Figure 8-13 : SEM micrographs of the failure area after flexion of :(a) EP/Raw-BF ; (b) EP/BF-Ep ; (c) EP/BF-StN ; (d) EP/BF-SiO₂

Micrograph 8-13-a) shows the ruptured surface of the composite made with the untreated bamboo fibers under flexion. Large free gaps are visible around the fibers, showing that the interface did not resist to the stress. This micrograph is a good example of the weak interfacial properties between BF and bio-epoxy. Fibers slip from the polymer as soon as the rupture starts. Therefore, the load transfer from the matrix to the fiber is not possible

anymore, resulting in weak composite mechanical properties. A similar behavior is observed with the bamboo fibers coated with epoxy (Micrograph 8-13-b). Fibers are debonded with no brittle failure meaning that the interface is still very weak.

Micrographs 8-13-c) and 8-13-d) show the EP/BF-StN and EP/BF-SiO₂ composites tested under flexion, respectively. The micrographs show that the adhesion has been improved between the fibers and the matrix. The gap between the matrix and the fiber is much thinner, and several fibers have ruptured close to the surface, showing a brittle behavior without slippage. The crack propagates throughout the composite, breaking the fiber before the delamination. This phenomenon indicates that the bonding at the interface has been enhanced by the creation of a tougher interface, as a result of the nano-reinforcement.

8.6 Conclusion

In this study, bamboo fibers were treated with a bio-based epoxy coating containing nanoparticles (SiO₂ or StN). Tensile tests, microscopy and wetting angle measurements were performed on fibers to study the benefit of the coating on mechanical and physical properties. Composites were molded with the bio-based epoxy polymer and unidirectional fibers (Raw-BF, BF-Ep, BF-StN and BF-SiO₂). Mechanical characterization was performed on composites, and microscopy of fractured samples was performed afterwards.

The following conclusions can be drawn from the present study:

- 1) According to this methodology, bamboo fiber is uniformly coated. Epoxy coating homogenizes the fiber's surface, healing the important amount of defects. The epoxy coats the fiber's surface and it can also fill lumens inside the BF. Addition of nanoparticle results in a thicker coating at the fiber's surface. Nanoparticles are well dispersed in the polymer layer, avoiding stress raisers at the interface.

2) Tensile strength and modulus of epoxy-coated bamboo fibers and nanoreinforced epoxy-coated bamboo fibers increase up to 28%. Moreover, the epoxy-coated fiber is more hydrophobic as its wetting angle increases substantially (42 to 70°). Nano-reinforcement does not improve mechanical properties of the fiber, but it increases the wetting angle up to 95°, showing that nano-reinforced coatings make the BF more hydrophobic.

3) Composites made with raw bamboo fibers have weak mechanical properties and the characterization by SEM after failure shows a weak interface. Epoxy coated fibers depict the same behavior whereas nano-reinforced fibers greatly improve flexural properties (up to 20%). Micrographs after failure reveal a good interface with strong bonding between fibers and matrix.

4) SiO₂ and StN nanoparticles provide a similar reinforcement. If most of the previous studies about nano-reinforcement were focused on conventional nanoparticles, such as SiO₂ or carbon nanotubes, starch nanocrystals have shown that cellulosic materials can be comparable to inorganic nanoparticles, thereby making a further step to bio-sourced composite materials.

Overall, nano-reinforced coating at the interface improves the BF affinity with the polymer matrix and improves the interface. Fully bio-based composites have been made from bio-based polymer (bioepoxy), natural fiber (bamboo fiber) and bio-sourced nanoparticles (starch nanocrystals). These all pave the way for the utilization of natural fibers and natural nanoparticles in composite applications.

9 Conclusions et recommandations

9.1 Introduction

Les objectifs de cette thèse de doctorat étaient l'étude préliminaire du nano-renforcement des PRF, dans l'optique d'améliorer leur durabilité ou leurs propriétés mécaniques, thermiques ou barrières. Ce travail a été réalisé dans le but d'ouvrir la voie pour une utilisation accrue de ce type de matériaux novateurs et performants. Plusieurs types de nanoparticules, dispersées à l'interface fibre/matrice ou dans la matrice, ont été utilisés. De nombreux traitements chimiques ont été réalisés sur les nanoparticules pour améliorer leurs affinités avec les résines polymères ou leur dispersion dans la matrice. Les phénomènes interfaciaux ont été explicités en réalisant des PRF par compression, afin d'étudier les propriétés mécaniques des différentes conditions expérimentales. Des études microstructurales ont permis de mettre en évidence l'interface après rupture, pour mieux caractériser la délamination des fibres. L'étude de la durabilité a été effectuée sur des résines pures et d'autres contenant des nanoparticules dispersées par des méthodes mécaniques et/ou ultrasoniques. Plusieurs environnements (aqueux, alcalin) ont été simulés en laboratoire, dans l'optique d'étudier la durabilité des nanocomposites face à ces derniers.

La première partie de cette thèse, du chapitre 1 à 4, fait un état de l'art général de l'utilisation de nanoparticules dans les PRF. Ce chapitre porte essentiellement sur l'étude des modifications de surface des nanoparticules, ainsi que sur les méthodes de dispersion et de caractérisation. Une réflexion sur les avantages et désavantages de diverses fibres a aussi été réalisée, notamment sur des fibres innovantes comme le basalte ou les fibres naturelles. La dispersion des nanoparticules dans une matrice polymère est une étape clé pour la création de matériaux composites [76, 121, 179]. Une mauvaise dispersion induira des zones de concentration de contrainte dans le matériau qui diminueront les propriétés mécaniques du système. Les matrices polymères et les nanoparticules inorganiques sont souvent peu compatibles. En effet, les résines polymères sont

hydrophobes alors que les nanoparticules sont hydrophiles. C'est pour cette raison qu'un traitement de surface est nécessaire sur les nanoparticules. Depuis des décennies, de très nombreuses études prouvent que l'utilisation de silane est une solution simple et efficace pour fonctionnaliser divers renforts. Par exemple, la fonctionnalisation de la silice se fait via un mécanisme très simple, connu et démontré depuis des années [59, 67]. La silanisation d'autres types de renforts (amidon, graphène, nanoargile...) est aussi possible, mais nécessite des groupes fonctionnels oxygénés à leurs surfaces [233].

Dans cette thèse, les nanoparticules sont utilisées pour renforcer l'interface et pour renforcer la matrice, ce qui divise la suite du manuscrit en deux parties distinctes.

Les chapitres 5 et 6 traitent de l'amélioration des propriétés barrières de résines vinylisters dans le but d'accroître leurs durabilités. Des nanoparticules sont ajoutées et mélangées dans la résine pour améliorer les propriétés mécaniques, thermiques mais aussi barrières. Pour avoir une surface spécifique la plus importante, des nanoparticules de dimension « 1D » sont mélangées avec le polymère. Une seule dimension étant nanométrique, ces particules sont sous forme de feuillets. Les nanoparticules les plus étudiées dans ce domaine sont les nanoargiles de type phyllosilicate comme la montmorillonite. Ces renforts peuvent être fonctionnalisés rapidement grâce à un simple échange cationique, augmentant la distance entre les feuillets [139]. Si les phyllosilicates ont été très étudiés ces dernières années, ce type de renfort présente des défauts. Ils sont très hydrophiles et se mélangent très mal à la matrice lorsqu'ils sont à l'état naturel [45]. Des renforts alternatifs, plus hydrophobes, peuvent être utilisés, comme le graphène, feuillet de carbone sp^2 récemment étudié dans le domaine des nanocomposites. La dispersion et l'intercalation de la résine avec ces particules est un élément clé à maîtriser pour un renfort optimal du matériau. En effet, si la résine polymère ne parvient pas à s'insérer entre les feuillets, la surface spécifique des nanoparticules est très limitée. La dispersion des nanoparticules est caractérisée par microscopie électronique à transmission (MET) et surtout par diffraction des rayons X (DRX), afin d'observer la distance entre les plans (001) des feuillets nanométriques de silicate, séparés par un simple cation, et ainsi savoir si la résine est bien intercalée. Si certaines études parlent d'exfoliation des feuillets

silicate, signifiant que la résine est non seulement intercalée mais qu'elle brise l'empilement cristallin des plaquettes, ce phénomène est très difficilement réalisable si la polymérisation n'est pas in situ [81]. De plus, l'exfoliation signifiant une absence de cristallinité, il est difficile de différencier un artefact d'un diffractogramme représentant un nanocomposite exfolié. Une fois les nanocomposites moulés, des échantillons sont conditionnés dans des bains à 50°C d'eau distillée ou d'une solution alcaline pour étudier leurs résistances à l'absorption d'humidité ou à l'hydrolyse pour en déduire leurs durabilités. Des mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sont effectuées sur les échantillons pour mesurer quantitativement le taux d'hydrolyse. De plus, afin de caractériser l'évolution des propriétés mécaniques et thermiques, des essais de traction ainsi que des mesures thermiques et thermomécaniques sont réalisés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse mécanique dynamique (DMA). Ces mesures permettent d'obtenir des informations sur la durabilité comme l'absorption à saturation des matériaux, leurs coefficients de diffusion ainsi que leur tendance à s'hydrolyser ou à subir une plastification due à l'humidité induite dans la matrice.

Les chapitres 7 et 8 traitent de l'amélioration de l'interface fibre/résine pour différentes fibres (basalte et bambou), à l'aide de différents renforts (fumée de silice et nanocristaux d'amidon) dans différentes matrices (vinylester et bio-époxy). Le point commun des deux études est la problématique, à savoir la mauvaise interface entre les fibres de basalte ou les fibres de bambou et les matrices polymères utilisées en génie civil. Pour améliorer cette interface, un revêtement nanorenforcé a été déposé sur la surface de la fibre. Comme un prétraitement industriel, nommé « ensimage », a été effectué en amont, les traitements nanorenforcés sont appelés dans cette thèse « post-ensimage ». Les renforts nanométriques sont dispersés dans la résine qui est elle-même diluée dans l'acétone. La quantité optimale de renfort a été déterminée par Wei en 2011 et se situe aux alentours de 5% [119]. Une trop grande quantité de nanoparticules augmente la viscosité du mélange de façon problématique car cela induit des zones de concentration de contrainte. Lorsque la fibre est trempée dans cette solution, la résine encapsulant les nanoparticules se dépose à la surface, créant un film homogène caractérisé par microscopie électronique à

balayage. Les fibres sont testées mécaniquement avant d'être placées dans une matrice thermodurcissable, afin de mouler le matériau composite. Des essais de traction et de cisaillement interlaminaire [108, 110] ont été réalisés dans le but de forcer la délamination des fibres et ainsi caractériser l'interface fibre/matrice. Malgré les disparités des deux études, les résultats suivent la même tendance et montrent une augmentation significative des propriétés mécaniques des systèmes après post-ensimage.

En accord avec les résultats obtenus et énoncés dans la présente thèse, les conclusions et recommandations suivantes peuvent être formulées :

9.2 Amélioration de la durabilité des résines VE à l'aide de nanoargiles modifiées

- 1) Les nanoargiles modifiées permettent non seulement la création d'un chemin tortueux dans la matrice, limitant la diffusion au sein du polymère, mais elles diminuent aussi l'absorption à saturation du composite. De plus, les méthodes de dispersion mécanique et ultrasonique des silicates permettent une bonne intercalation du polymère, comme le prouvent les images réalisées par MET ou les diffractogrammes obtenus par DRX.
- 2) Après conditionnement, des analyses FTIR, ainsi que par DSC, sont réalisées sur tous les échantillons. Les échantillons de vinylester sont fortement hydrolysés à la surface, tandis que les échantillons comportant 5% de nanoargile ne le sont pas, ou très peu. Les nanoargiles non modifiées, très hydrophiles, absorbent la solution alcaline, limitant donc la dégradation de la matrice. Néanmoins, ce phénomène introduit une forte plastification et un important gonflement de la matrice, caractérisé par une chute importante de la Tg des échantillons, finissant par hydrolyser l'ensemble de la matrice vinylester.
- 3) Des essais mécaniques ont été réalisés avant et après conditionnement. Ces études ont montré une importante augmentation de la résistance maximale à la traction, ainsi que du module de Young, des composites chargés avec les silicates

modifiés. Après conditionnement, les échantillons moulés avec les nanoargiles non modifiées voient leurs propriétés mécaniques diminuer de manière très importante, conséquence du gonflement et de l'hydrolyse de la matrice.

Finalement, cette étude montre que l'utilisation de nanoargiles modifiées augmente de nombreuses propriétés, comme les propriétés mécaniques (+ 15% sur le module ou la résistance élastique), thermiques (+ 18 % sur la Tg) ou barrière (diminution de coefficient de diffusion et de l'absorption à saturation). Les polymères de type vinylester s'hydrolysent peu. Cependant cette étude montre que, même si le polymère est très résistant, il s'hydrolyse rapidement en surface. En revanche, le polymère chargé de nanoargile modifiée ne présente aucun signe de dégradation. Cette étude montre aussi la limitation de l'utilisation des argiles non modifiées. En effet, même si ce type de renfort augmentera certaines propriétés du polymère, introduire des particules hydrophiles dans la matrice augmentera fortement la diffusion et l'hydrolyse, réduisant la durabilité du matériau.

9.3 Amélioration des propriétés thermomécaniques et barrières du vinylester à l'aide de graphène oxydé

- 1) La synthèse du graphène oxyde a été réalisée à partir de graphite commercial suivant la méthode de Tour. Cette oxydation a permis d'augmenter la distance entre les feuillets de carbone pour obtenir le graphène, mais aussi d'accéder aux fonctions oxygènes disponibles en surface des feuillets. Les feuillets de graphène ont été fonctionnalisés par un silane méthacrylate pour augmenter leurs affinités avec les résines vinylesters, permettant une bonne dispersion caractérisée par MET.
- 2) Les composites chargés avec des graphènes silanisés ont des propriétés mécaniques et thermiques supérieures à tous les autres échantillons testés. En effet, les essais de flexion et de DMA caractérisent des modules de flexion et de conservation plus importants que pour des composites chargés avec du graphite,

- des nanoargiles ou de la silice. De plus, il est à noter que ces bonnes propriétés sont obtenues avec 10 fois moins de renfort que pour les renforts traditionnels (0.5% pour le graphène contre 5% pour les renforts traditionnels).
- 3) Les mesures d'absorption d'humidité réalisées sur les composites chargés avec les graphènes silanisés montrent une absorption à saturation extrêmement faible, rendant les composites plus hydrophobes que la matrice elle-même. Ces résultats sont particulièrement intéressants car les composites moulés avec des micas, du graphite, de la montmorillonite ou de la silice ont toutes montré une augmentation de l'absorption à saturation.
 - 4) Des études de durabilité effectuées par DSC, en mesurant la Tg avant et après saturation, montrent que les échantillons chargés avec les graphènes fonctionnalisés ont la plus faible chute de Tg. Ce résultat atteste que la présence de graphène hydrophobe au sein du matériau limite les phénomènes de plastification ou d'hydrolyse de la matrice.

Finalement, cette étude démontre que le graphène est un bon candidat comme renfort pour les polymères thermodurcissables utilisés en génie civil. L'exceptionnelle surface de contact de ces nanoparticules permet d'obtenir un renfort équivalent aux renforts traditionnels (nanoargiles par exemple) pour dix fois moins de chargement. En revanche, la dispersion de graphène oxydé ne diminue pas la diffusion d'humidité au sein du polymère. Mais ces nanoparticules limitent l'absorption d'humidité qui est une problématique des nanoparticules hydrophiles comme les nanoargiles. Les phénomènes de plastification, de gonflement ou d'hydrolyse, liés à l'absorption d'eau, sont moins marqués avec du graphène comme renfort, ce qui accroît la durabilité du polymère.

9.4 Étude de l'interface des PRF basalte/Vinylester

- 1) La fonctionnalisation des nanoparticules de silice avec un amino-silane (APTMS) a été concluante, comme le prouvent les spectres réalisés en analyse thermogravimétrique (ATG) et en FTIR. La modification de surface permet une meilleure dispersion des nanoparticules dans la résine époxy. Des micrographies réalisées à la surface de la fibre après enrobage montrent que la fumée de silice brute est agglomérée et mal dispersée, tandis que la fumée de silice traitée avec l'APTMS est bien mieux dispersée (Figure 7-4).
- 2) Les caractérisations mécaniques des composites fortement chargés en fibre (75%) orientées à +/- 45° démontrent l'amélioration des propriétés de la fibre et de l'interface fibre/matrice après enrobage. L'enrobage avec le film d'époxy augmente significativement le module élastique du composite (+ 20 %), ce qui peut être directement lié aux propriétés de la fibre. De plus, le film d'époxy améliore aussi légèrement l'interface fibre/matrice, avec une augmentation de diverses propriétés mécaniques directement liées à l'interface, telles que la résistance maximale à la traction ou la contrainte de cisaillement (+ 5-11 %).
- 3) L'addition de fumée de silice à l'interface augmente l'ensemble des propriétés mécaniques des fibres brutes (+ 4-14 %). En revanche, certaines propriétés, comme celles liées à la fibre, diminuent avec la fumée de silice brute. Ce phénomène est lié à la dispersion des nanoparticules à l'interface. La fumée de silice brute a une mauvaise adhésion avec la matrice et tend à s'agglomérer, comme le montrent les micrographies réalisées sur les échantillons à la surface des fibres (Figure 7-4). Cette mauvaise dispersion induit la formation de zones de concentration de contrainte, limitant alors l'effet bénéfique de l'enrobage de la fibre.

- 4) A l'interface, l'ajout de fumée de silice modifiée à l'aide de l'APTMS augmente significativement l'ensemble des propriétés mécaniques du composite, notamment celles liées à l'interface (+ 15-20 %).

- 5) Des micrographies réalisées après rupture confirment les résultats obtenus lors des essais mécaniques. Les fibres sont moins délaminées lorsqu'elles sont enrobées d'époxy/silice modifiée (Figure 7-8 et Figure 7-9).

En conclusion, cette étude montre clairement le bénéfice d'un enrobage nanorenforcé pour les fibres de basalte dans les PRF. Malgré un ensimage industriel, les composites moulés avec les fibres brutes de basalte ont montré des défauts, notamment à l'interface. L'utilisation d'un enrobage d'époxy a certes amélioré certaines propriétés, notamment sur les fibres, mais c'est l'addition de fumée de silice traitée qui a eu le meilleur impact sur cette interface initialement mauvaise. En revanche, cette étude met en évidence les effets néfastes d'une mauvaise dispersion des nanoparticules à l'interface : les propriétés mécaniques chutent drastiquement lorsque la silice est non traitée et, par conséquent, mal dispersée. Les méthodes de mélange sont des étapes clés qui ne sont pas encore parfaitement maîtrisées dans cette étude, comme le montrent certaines micrographies (Figure 7-4) où même la silice modifiée pourrait être encore mieux dispersée. Enfin, contrairement aux autres méthodes actuelles de modification de surface des fibres dans les PRF, cette méthode a pour avantages d'être simple, peu coûteuse et d'utiliser des matières premières facilement disponibles et peu nocives.

9.5 Caractérisation d'enrobages nano-renforcés sur les fibres de bambou et leurs bénéfices à l'interface de PRF bambou/bio-époxy

- 1) La fibre brute de bambou est très hétérogène. De très nombreux défauts sont observables à la surface. Grâce à la méthode d'enrobage de la fibre, les micrographies obtenues par MEB montrent une fibre plus homogène. En effet, le film d'époxy se dépose uniformément sur les fibres. De plus, le dépôt d'époxy

- entre à l'intérieur de la fibre, remplissant les pores la constituant. L'ajout de nanoparticules à la résine polymère semble augmenter la densité du film en surface. Néanmoins, la fraction massique d'époxy à la surface reste identique pour tous les échantillons (10%).
- 2) Des essais de traction sur les fibres montrent que l'enrobage avec l'époxy augmente significativement les propriétés mécaniques de la fibre de bambou : +27 % sur la résistance maximale et +28% sur le module élastique par rapport à la référence. L'ajout de nanoparticules n'augmente pas les propriétés de la fibre, malgré les hypothèses émises sur le fait que les nanoparticules puissent s'insérer dans les défauts et ainsi renforcer la fibre. De plus, certaines propriétés, comme la résistance maximale des fibres, diminuent légèrement par rapport aux fibres enrobées avec le film d'époxy sans renfort. Ces phénomènes sont liés à l'homogénéisation de la fibre par l'enrobage. L'époxy brut, fluide, pourra remplir les lumens et augmenter la cohésion entre l'ensemble des fibrilles alors que le nanorenforcement se déposera à la surface sans remplir les porosités.
 - 3) Des mesures d'angles de contact ont été effectuées sur les fibres traitées et non-traitées pour étudier la mouillabilité de la fibre et ainsi connaître sa nature hydrophile/hydrophobe. Les fibres brutes sont très hydrophiles (42°) et le film époxy la rend moins hydrophile (70°). De plus, l'addition de nanoparticules (SiO_2 ou nanocristaux d'amidon) à l'enrobage rend la fibre plus hydrophobe (95°), montrant un effet du nanorenforcement sur la nature de la fibre.
 - 4) Des composites sont moulés en plaçant les fibres traitées et non-traitées unidirectionnelles alignées selon l'axe z. Les composites formés avec les fibres brutes ont de mauvaises propriétés mécaniques et l'interface fibre/matrice caractérisée par microscopie est très faible, montrant des fibres complètement délaminées (Figure 8-13). Ces phénomènes sont aussi observables pour les fibres enrobées avec le film époxy. En revanche, le nanorenforcement augmente

significativement l'interface, et les propriétés mécaniques des composites bénéficient d'une augmentation de plus de 20%.

- 5) Il est intéressant d'observer que la fumée de silice et les nanocristaux d'amidon amènent un renfort similaire à l'interface et sur la fibre. Cela prouve que les nanocristaux d'amidon, bio-sourcés, peuvent remplacer la fumée de silice dans de nombreuses applications.

Au final, cette étude confirme la méthode d'enrobage des fibres, caractérisée sur les PRF basalte/VE, pour des fibres naturelles ayant une très mauvaise interface avec les résines polymères. La caractérisation des fibres a été plus poussée, mettant en évidence le renfort de la fibre et/ou de l'interface. De plus, la matrice étant une résine bio-époxy, le PRF obtenu est un composite 100% bio-sourcé. L'addition de nanocristaux d'amidon à l'interface permet de suivre l'idée de réaliser des matériaux « vert », bio-sourcés, valorisant l'agriculture tout en ayant des propriétés mécaniques suffisantes pour pouvoir trouver des applications en génie civil.

9.6 Recommandations et travaux futurs

L'étude du nanorenforcement des composites thermodurcissables présentée dans cette thèse apporte plusieurs réponses quant à l'utilisation des nanoparticules dans le domaine des PRF en génie civil. Les nanoparticules sont de plus en plus utilisées, notamment dans le domaine des matériaux polymères. Cependant, de nombreuses études saturent la littérature, essayant tout type de nanorenforts avec tout type de matrice/fibres dans l'optique d'améliorer diverses propriétés. Dans cette thèse, l'objectif a été de se focaliser sur deux points cruciaux, à savoir l'interface et la durabilité, qui sont les principaux problèmes des PRF aujourd'hui utilisés en génie civil, surtout avec l'utilisation de matériaux cellulosiques bio-sourcés, souvent très hydrophiles, qui ont à la fois une faible durabilité et une faible interface avec les matrices polymères. De ce fait, plusieurs recommandations découlent de ce travail.

Premièrement, comme expliqué à de nombreuses reprises dans cette thèse, la dispersion des nanoparticules dans les matrices polymères est une étape clé qui doit être parfaitement maîtrisée. Dans la littérature, cette étape est souvent passée au silence alors qu'une mauvaise dispersion peut diminuer les propriétés du composite. Ceci a été observé avec des agrégats de silice à l'interface, diminuant les propriétés mécaniques, ainsi qu'une mauvaise intercalation des nanoargiles, diminuant considérablement la durabilité de la matrice. Ce phénomène est très surprenant, surtout lorsque ce type de renfort est utilisé pour lutter contre les phénomènes de dégradation, prouvant qu'une mauvaise utilisation des nanoparticules peut être néfaste pour le matériau.

Deuxièmement, la caractérisation de l'influence des nanoparticules sur les propriétés du composite est une mesure difficile, souvent indirecte, réalisée en mesurant l'amélioration des propriétés visées du matériau nanorenforcé par rapport à la référence. Il faut alors faire particulièrement attention qu'aucun autre facteur ne vienne influencer les propriétés, pouvant créer un artefact lors des mesures. Taux de réticulation, taux de fibres, orientation des fibres, fraction massique des nanoparticules, méthode de dispersion des nanoparticules, moulage des composites sont des exemples de facteurs qui affecteront les propriétés du matériau. De plus, même si les tests effectués sont normalisés, l'expérimentateur peut influencer sur les mesures, augmentant l'incertitude de celles-ci. Ceci est particulièrement vrai sur les tests d'absorption d'humidité suivant la norme ASTM D 570 [87]. Certains résultats ont montré que plusieurs expérimentateurs auront des données différentes. Si les tendances restent identiques, l'incertitude augmente fortement, questionnant ainsi les bénéfices des renforts.

Troisièmement, des mesures directes sont nécessaires afin de valider certains résultats. Par exemple, le choix de cette thèse a été de mesurer l'interface fibre/matrice avec des essais de traction ou de cisaillement, permettant la délamination de la fibre et par conséquent une mesure de l'interface. Mais des essais de « pull-out » permettraient une caractérisation directe de l'interface. Bien que ces essais aient déjà été utilisés à plusieurs reprises dans la littérature, ils sont très difficiles à mettre en œuvre et aucune norme n'existe à l'heure actuelle. Les essais sur les fibres sont aussi complexes. En effet, dans

cette thèse, la caractérisation mécanique est réalisée sur une fibre entière et non un mono-filament. La faible homogénéité des mono-filaments composant les fibres augmente énormément l'incertitude des mesures. Cela donne des valeurs très incertaines lorsque les propriétés mécaniques des fibres sont comparées entre elles. De plus, les fibres naturelles d'une même famille (lin, chanvre, bambou) auront des propriétés mécaniques différentes selon leur provenance.

Enfin, cette thèse apporte de nombreuses réponses quant à l'utilisation des nanoparticules dans les matériaux composites. Les phénomènes interfaciaux entre les fibres et la matrice, ainsi que la durabilité de ces matériaux, ont été améliorés grâce à l'utilisation de plusieurs types de nanorenforts. Néanmoins, ces phénomènes sont encore plus marqués avec les fibres naturelles. Hydrophiles, elles ont une faible durabilité et sont très sensibles aux attaques environnementales. De plus, par leur nature cellulosique, elles ont une interface très mauvaise avec les matrices polymères limitant leurs utilisations dans les PRF. Poreuses et extrêmement hétérogènes, ces fibres briseront de manière aléatoire, empêchant toute prédiction des propriétés mécaniques du PRF. C'est pourquoi ces études sur le nanorenforcement des PRF deviennent encore plus importantes lorsqu'on utilise les fibres naturelles comme renfort. Aujourd'hui, les études sur ce type de matériau se multipliant [234], il est nécessaire de continuer sur cette voie et d'exploiter un maximum ces résultats pour améliorer les PRF à base de fibres naturelles. Ce thème fait déjà partie intégrante de cette thèse, avec des résultats sur les fibres de bambou mais de très nombreuses études sont réalisables, sur différentes fibres, différentes matrices et différents types de nanorenforts pouvant aussi être de nature cellulosique.

10 Références

1. Bakis, C., et al., *Fiber-Reinforced Polymer Composites for Construction—State-of-the-Art Review*. Journal of Composites for Construction, 2002. **6**(2): p. 73-87.
2. Hollaway, L.C. and M.B. Leeming, *Strengthening of Reinforced Concrete Structures - Using Externally-Bonded FRP Composites in Structural and Civil Engineering*, 1999, Woodhead Publishing.
3. ACI, *Guide Test Methods for Fiber-Reinforced Polymers (FRPs) for Reinforcing or Strengthening Concrete Structures in 440.3R-122012*.
4. CSA, *Specification for fibre-reinforced polymers in S807-10 2010*.
5. Brody, H. and I.M. Ward, *Modulus of short carbon and glass fiber reinforced composites*. Polymer Engineering & Science, 1971. **11**(2): p. 139-151.
6. Hesterberg, T.W., et al., *Product stewardship and science: Safe manufacture and use of fiber glass*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2012. **62**(2): p. 257-277.
7. Czigány, T., *Discontinuous Basalt Fiber-Reinforced Hybrid Composites*, in *Polymer Composites 2005*, Springer US. p. 309-328.
8. Sim, J., C. Park, and D.Y. Moon, *Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures*. Composites Part B: Engineering, 2005. **36**(6–7): p. 504-512.
9. Tamás, D. and C. Tibor, *Chemical Composition and Mechanical Properties of Basalt and Glass Fibers: A Comparison*. Textile Research Journal, 2009. **79**(7): p. 645-651.
10. Singha, K., *A Short Review on Basalt Fiber*. International Journal of Textile Science, 2012. **1**(4): p. 19-28.
11. Van de Velde, K., P. Kiekens, and L. Van Langenhove. *Basalt fibres as reinforcement for composites*. in *Proceedings of 10th international conference on composites/nano engineering, University of New Orleans, New Orleans, LA, USA*. 2003.

RÉFÉRENCES

12. Lund, M.D. and Y.-Z. Yue, *Influences of chemical aging on the surface morphology and crystallization behavior of basaltic glass fibers*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(12–13): p. 1151-1154.
13. Ticoalu, A., T. Aravinthan, and F. Cardona, *A review of current development in natural fiber composites for structural and infrastructure applications*, in *Southern Region Engineering Conference 2010*: Toowoomba, Australia.
14. Baley, C., *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*. Techniques de l'ingénieur, 2015.
15. Saheb, D.N. and J.P. Jog, *Natural fiber polymer composites: A review*. Advances in Polymer Technology, 1999. **18**(4): p. 351-363.
16. Azwa, Z.N., et al., *A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres*. Materials & Design, 2013. **47**(0): p. 424-442.
17. Joshi, S.V., et al., *Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004. **35**(3): p. 371-376.
18. John, M.J. and S. Thomas, *Biofibres and biocomposites*. Carbohydrate Polymers, 2008. **71**(3): p. 343-364.
19. Li, X., L. Tabil, and S. Panigrahi, *Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review*. Journal of Polymers and the Environment, 2007. **15**(1): p. 25-33.
20. Bodros, E., et al., *Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications?* Composites Science and Technology, 2007. **67**(3–4): p. 462-470.
21. Wambua, P., J. Ivens, and I. Verpoest, *Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?* Composites Science and Technology, 2003. **63**(9): p. 1259-1264.
22. Dittenber, D.B. and H.V.S. GangaRao, *Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012. **43**(8): p. 1419-1429.
23. McNaught, A.D.W., A, *UPAC, Compendium of Chemical Terminology. 2nd ed*, ed. C.b.B.S. Publications 1997, Oxford.

RÉFÉRENCES

24. Ehlers, J.-E., et al., *Theoretical Study on Mechanisms of the Epoxy–Amine Curing Reaction*. *Macromolecules*, 2007. **40**(12): p. 4370-4377.
25. Strong, A.B., *Fundamentals of Composites Manufacturing, Second Edition: Materials, Methods and Applications* 2008: Society of Manufacturing Engineers.
26. Lunt, J., *Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers*. *Polymer Degradation and Stability*, 1998. **59**(1–3): p. 145-152.
27. Kadam, A., et al., *Biodegradable biobased epoxy resin from karanja oil*. *Polymer*, 2015. **72**: p. 82-92.
28. Kricheldorf, H.R., *Handbook of Polymer Synthesis: Part B (In Two Parts)* 1991: Taylor & Francis.
29. Zeng, C., et al., *Bio-Based Furan Polymers with Self-Healing Ability*. *Macromolecules*, 2013. **46**(5): p. 1794-1802.
30. Foruzanmehr, M., et al., *Degradation characteristics of new bio-resin based-fiber-reinforced polymers for external rehabilitation of structures*. *Journal of Composite Materials*, 2015.
31. González-Tejera, M.J., E.S. de la Blanca, and I. Carrillo, *Polyfuran conducting polymers: Synthesis, properties, and applications*. *Synthetic Metals*, 2008. **158**(5): p. 165-189.
32. Davallo, M., H. Pasdar, and M. Mohseni, *Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin*. *International Journal of ChemTech Research*, 2010. **2**(4): p. 2113-2117.
33. Ziaee, S. and G.R. Palmese, *Effects of temperature on cure kinetics and mechanical properties of vinyl–ester resins*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1999. **37**(7): p. 725-744.
34. Dorey, G., *Reference book for composites technology. vols 1 and 2. Edited by S. M. Lee, Technomic Publishing Co. Lancaster and Basle, 1989. pp. viii + 325 (Vol. 1), pp. vii + 197 (Vol. 2). price Vol. 1 SFr 165·00, Vol. 2 SFr 143·00. ISBN 087762 564 6 (Vol. 1) 0 87762 565 4 (Vol. 2)*. *Polymer International*, 1991. **24**(4): p. 255-255.

RÉFÉRENCES

35. Xing, X.S. and R.K.Y. Li, *Wear behavior of epoxy matrix composites filled with uniform sized sub-micron spherical silica particles*. *Wear*, 2004. **256**(1–2): p. 21-26.
36. Coleman, J.N., et al., *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites*. *Carbon*, 2006. **44**(9): p. 1624-1652.
37. Eichhorn, S.J., *Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications*. *Soft Matter*, 2011. **7**(2): p. 303-315.
38. Ayachi, A.A., et al., *Monodisperse α -Fe₂O₃ nanoplatelets: Synthesis and characterization*. *Ceramics International*, 2015. **41**(2, Part A): p. 2228-2233.
39. Yano, K., et al., *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1993. **31**(10): p. 2493-2498.
40. Okamoto, K., S. Sinha Ray, and M. Okamoto, *New poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. II. Effect of organically modified layered silicates on structure, properties, melt rheology, and biodegradability*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003. **41**(24): p. 3160-3172.
41. Giannelis, E.P., *Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications*. *Applied Organometallic Chemistry*, 1998. **12**(10-11): p. 675-680.
42. Aranda, P. and E. Ruiz-Hitzky, *Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials*. *Chemistry of Materials*, 1992. **4**(6): p. 1395-1403.
43. Vaia, R.A., H. Ishii, and E.P. Giannelis, *Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates*. *Chemistry of Materials*, 1993. **5**(12): p. 1694-1696.
44. Maiti, P., et al., *New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites: Role of Organoclays*. *Chemistry of Materials*, 2002. **14**(11): p. 4654-4661.
45. Robert, M., et al., *Effect of the addition of modified mica on mechanical and durability properties of FRP composite materials for civil engineering*. *Polymer Composites*, 2011. **32**(8): p. 1202-1209.
46. Thuc, C.-N.H., et al., *Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites*. *Applied Clay Science*, 2010. **49**(3): p. 229-238.

RÉFÉRENCES

47. Kojima, Y., et al., *Synthesis of nylon 6–clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1993. **31**(4): p. 983-986.
48. Mahesh, K.V., et al., *The influence of montmorillonite on mechanical, thermal and fire retardation properties of vinylester/glass composites*. Journal of Composite Materials, 2013. **47**(17): p. 2163-2178.
49. Kaushik, A., P. Singh, and S. Bhagat, *Preparation and Characterization of Graphite Flakes–Filled Polyester Composites*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2009. **48**(8): p. 802-807.
50. Wen, X., et al., *Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon black nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2012. **97**(5): p. 793-801.
51. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 2008. **321**(5887): p. 385-8.
52. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nat Mater, 2007. **6**(3): p. 183-191.
53. Omiciuolo, L., et al., *Bottom-up approach for the low-cost synthesis of graphene-alumina nanosheet interfaces using bimetallic alloys*. Nat Commun, 2014. **5**.
54. Brodie, B.C., *On the Atomic Weight of Graphite*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1859. **149**: p. 249-259.
55. Kim, H., A.A. Abdala, and C.W. Macosko, *Graphene/Polymer Nanocomposites*. Macromolecules, 2010. **43**(16): p. 6515-6530.
56. Rohini, R., P. Katti, and S. Bose, *Tailoring the interface in graphene/thermoset polymer composites: A critical review*. Polymer, 2015. **70**: p. A17-A34.
57. Kim, J., et al., *The effects of functionalized graphene nanosheets on the thermal and mechanical properties of epoxy composites for anisotropic conductive adhesives (ACAs)*. Microelectronics Reliability, 2012. **52**(3): p. 595-602.
58. Ganesh Babu, K. and P.V. Surya Prakash, *Efficiency of silica fume in concrete*. Cement and Concrete Research, 1995. **25**(6): p. 1273-1283.
59. Stober, W., *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*1*. Journal of Colloid and Interface Science, 1968. **26**(1): p. 62-69.

RÉFÉRENCES

60. Vanblaaderen, A., *Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: Particle formation and growth mechanism*. Journal of Colloid and Interface Science, 1992. **154**(2): p. 481-501.
61. Zhang, H., et al., *Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content*. Acta Materialia, 2006. **54**(7): p. 1833-1842.
62. Peterlin, A., *Microcrystal polymer science*, O. A. Battista, McGraw-Hill, New York, N.Y., 1975. 208 pp., \$18.50. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1975. **13**(10): p. 624-625.
63. Lin, N., et al., *Preparation, Modification, and Application of Starch Nanocrystals in Nanomaterials: A Review*. Journal of Nanomaterials, 2011. **2011**: p. 13.
64. García, N.L., et al., *Physico-Mechanical Properties of Biodegradable Starch Nanocomposites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2009. **294**(3): p. 169-177.
65. Tehfe, M.-A., et al., *In Situ Synthesis and Characterization of Silver/Polymer Nanocomposites by Thermal Cationic Polymerization Processes at Room Temperature: Initiating Systems Based on Organosilanes and Starch Nanocrystals*. Langmuir, 2015. **31**(14): p. 4305-4313.
66. Sagiv, J., *Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces*. Journal of The American Chemical Society, 1980. **102**(1): p. 92-98.
67. Howarter, J.A. and J.P. Youngblood, *Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane*. Langmuir, 2006. **22**(26): p. 11142-11147.
68. Zisman, W.A., *Surface Chemistry of Plastics Reinforced by Strong Fibers*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1969. **8**(2): p. 98-111.
69. Vaia, R.A., R.K. Teukolsky, and E.P. Giannelis, *Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates*. Chemistry of Materials, 1994. **6**(7): p. 1017-1022.

-
70. Yano, K., A. Usuki, and A. Okada, *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(11): p. 2289-2294.
71. Alix, S., et al., *Effect of Highly Exfoliated and Oriented Organoclays on the Barrier Properties of Polyamide 6 Based Nanocomposites*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(8): p. 4937-4947.
72. Staudenmaier, L., *Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1898. **31**(2): p. 1481-1487.
73. Hummers, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation of Graphitic Oxide*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**(6): p. 1339-1339.
74. Marcano, D.C., et al., *Improved Synthesis of Graphene Oxide*. ACS Nano, 2010. **4**(8): p. 4806-4814.
75. Guo, H.-L., et al., *A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets*. ACS Nano, 2009. **3**(9): p. 2653-2659.
76. Yamamoto, T., et al., *Improved Bath Sonication Method for Dispersion of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes Using New Triphenylene-Based Surfactant*. Japanese Journal of Applied Physics, 2008. **47**(No. 4): p. 2000-2004.
77. Wan, Y.-J., et al., *Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014. **64**(0): p. 79-89.
78. Xie, Y., et al., *Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(7): p. 806-819.
79. Ma, M., et al., *Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003. **212**(2-3): p. 219-226.
80. Bailey, S.W., *X-ray Diffraction Identification of the Polytypes of Mica, Serpentine, and Chlorite*. Clays and Clay Minerals, 1988. **36**(3): p. 193-213.
81. Ray, S.S. and M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**(11): p. 1539-1641.
-

RÉFÉRENCES

82. Park, J.H. and S.C. Jana, *Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy–Clay Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2003. **36**(8): p. 2758-2768.
83. Plumeré, N., et al., *Stöber silica particles as basis for redox modifications: Particle shape, size, polydispersity, and porosity*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012. **368**(1): p. 208-219.
84. Weitsman, Y., *Coupled damage and moisture-transport in fiber-reinforced, polymeric composites*. *International Journal of Solids and Structures*, 1987. **23**(7): p. 1003-1025.
85. Shen, C.-H. and G.S. Springer, *Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials*. *Journal of Composite Materials*, 1976. **10**(1): p. 2-20.
86. Shah, A.P., et al., *Moisture diffusion through vinyl ester nanocomposites made with montmorillonite clay*. *Polymer Engineering & Science*, 2002. **42**(9): p. 1852-1863.
87. ASTM, *ASTM D570 Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*, 1998.
88. Rana, H.T., et al., *Measurement of moisture diffusivity through layered-silicate nanocomposites*. *AIChE Journal*, 2005. **51**(12): p. 3249-3256.
89. Ghorbel, I. and D. Valentin, *Hydrothermal effects on the physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins*. *Polymer Composites*, 1993. **14**(4): p. 324-334.
90. Shirangi, M.H. and B. Michel, *Moisture Sensitivity of Plastic Packages of IC Devices, Micro- and Opto-Electronic Materials, Structures, and Systems*, S. US, Editor 2010.
91. Helbling, C. and V.M. Karbhari, *3 - Durability of composites in aqueous environments*, in *Durability of Composites for Civil Structural Applications 2007*, Woodhead Publishing. p. 31-71.
92. Partini, M. and R. Pantani, *FTIR analysis of hydrolysis in aliphatic polyesters*. *Polymer Degradation and Stability*, 2007. **92**(8): p. 1491-1497.
93. Chin, J.W., W.L. Hughes, and A. Signor, *Elevated Temperature Aging of Glass Fiber Reinforced Vinyl Ester and Isophthalic Polyester Composites in Water, Salt*

RÉFÉRENCES

- Water and Concrete Pore Solution*, 2001, Building Materials Division, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD.
94. Fenimore, C.P. and F.J. Martin, *Flammability of polymers*. Combustion and Flame, 1966. **10**(2): p. 135-139.
95. van Krevelen, D.W., *Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials*. Polymer, 1975. **16**(8): p. 615-620.
96. ISO, *ISO 11925-2 Essais de réaction au feu - Allumabilité de produits soumis à l'incidence directe de la flamme - Partie 2: Essai à l'aide d'une source à flamme unique*, 2010.
97. ASTM, *ASTM D2863 Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index)*, 2013.
98. Ratna, D., *3 - Thermal properties of thermosets A2 - Guo, Qipeng*, in *Thermosets2012*, Woodhead Publishing. p. 62-91.
99. Pearce, E., *Flame-Retardant Polymeric Materials2012*: Springer US.
100. Song, L., et al., *Preparation and properties of halogen-free flame-retarded polyamide 6/organoclay nanocomposite*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **86**(3): p. 535-540.
101. Morgan, A.B., *Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems*. Polymers for Advanced Technologies, 2006. **17**(4): p. 206-217.
102. Cros, S., *Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage*. Techniques de l'ingénieur, 2007.
103. Choudalakis, G. and A.D. Gotsis, *Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review*. European Polymer Journal, 2009. **45**(4): p. 967-984.
104. Bergeret, A. and P. Krawczak, *Liaison renfort/matrice - Définition et caractérisation* Techniques de l'ingénieur, 2006.
105. DiBenedetto, A.T., *Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review*. Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2001. **302**(1): p. 74-82.

RÉFÉRENCES

106. Attension *Static and dynamic contact angles and their measurement techniques*. Theory Note 1.
107. ASTM, *ASTM D2343-09 Standard Test Method for Tensile Properties of Glass Fiber Strands, Yarns, and Rovings Used in Reinforced Plastics*, 2009.
108. ASTM, *ASTM D2344 Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates*
109. ASTM, *ASTM D790-10 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, 2010.
110. ASTM, *ASTM D3039 Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials*, 2014.
111. Purslow, D., *Matrix fractography of fibre-reinforced epoxy composites*. Composites, 1986. **17**(4): p. 289-303.
112. Johnson, A.C., S.A. Hayes, and F.R. Jones, *The role of matrix cracks and fibre/matrix debonding on the stress transfer between fibre and matrix in a single fibre fragmentation test*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012. **43**(1): p. 65-72.
113. Mittal, K.L., *Silanes and Other Coupling Agents*2007: CRC Press.
114. Wei, B., H. Cao, and S. Song, *Surface modification and characterization of basalt fibers with hybrid sizings*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011. **42**(1): p. 22-29.
115. Foruzanmehr, M., et al., *The effect of grafting a nano-TiO₂ thin film on physical and mechanical properties of cellulosic natural fibers*. Materials & Design, 2015. **85**: p. 671-678.
116. Sonawane, R.S., S.G. Hegde, and M.K. Dongare, *Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **77**(3): p. 744-750.
117. Kessler, R.W., et al., *Steam explosion of flax - a superior technique for upgrading fibre value*. Biomass and Bioenergy, 1998. **14**(3): p. 237-249.
118. Gassan, J. and V.S. Gutowski, *Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites*. Composites Science and Technology, 2000. **60**(15): p. 2857-2863.

RÉFÉRENCES

119. Wei, B., S. Song, and H. Cao, *Strengthening of basalt fibers with nano-SiO₂-epoxy composite coating*. *Materials & Design*, 2011. **32**(8): p. 4180-4186.
120. Kinloch, A.J., et al., *Tough, natural-fibre composites based upon epoxy matrices*. *Journal of Materials Science*, 2015. **50**(21): p. 6947-6960.
121. Halder, S., et al., *Ultrasonic dual mode mixing and its effect on tensile properties of SiO₂-epoxy nanocomposite*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012. **27**(2): p. 111-124.
122. Kacker, R.N., *Off-line quality control, parameter design, and the taguchi method*1985.
123. Mohanty, S., et al., *Polymer Nanocomposites based on Inorganic and Organic Nanomaterials*2015: Wiley.
124. Gauvin, F. and M. Robert, *Durability study of vinylester/silicate nanocomposites for civil engineering applications*. *Polymer Degradation and Stability*, 2015. **121**: p. 359-368.
125. Ajayan, P.M., L.S. Schadler, and P.V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*2003: Wiley.
126. Gilman, J.W., *Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites*. *Applied Clay Science*, 1999. **15**(1-2): p. 31-49.
127. Bharadwaj, R.K., *Modelling the Barrier Properties of Polymer Layered Silicates Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2001. **34**.
128. Hackman, I. and L. Hollaway, *Epoxy-layered silicate nanocomposites in civil engineering*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006. **37**(8): p. 1161-1170.
129. Kessler, M.R. and W.K. Goertzen, *Polymer Nanocomposites for Infrastructure Rehabilitation*, in *Nanotechnology in Construction 3*, Z. Bittnar, et al., Editors. 2009, Springer Berlin Heidelberg. p. 241-250.
130. Tomić, M.D., et al., *The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings*. *Progress in Organic Coatings*, 2014. **77**(2): p. 518-527.
131. Elanthikkal, S., et al., *Effect of cellulose whisker content on the properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/cellulose composites*. *Carbohydrate Polymers*, 2013. **95**(2): p. 773-779.

RÉFÉRENCES

132. LeBaron, P.C., Z. Wang, and T.J. Pinnavaia, *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview*. Applied Clay Science, 1999. **15**(1–2): p. 11-29.
133. Sedaghat, S., *Synthesis of clay-CNTs nanocomposite*. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2013. **3**(1): p. 1-4.
134. Giannelis, E.P., R. Krishnamoorti, and E. Manias, *Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes*.
135. Yu, D., H. Jin, and S. Kim, *Properties of polyurethane/hectorite nanocomposite elastomer using reactive organifier*. Macromolecular Research, 2010. **18**(1): p. 73-77.
136. Ho, M.-W., et al., *Mechanical properties of epoxy-based composites using nanoclays*. Composite Structures, 2006. **75**(1–4): p. 415-421.
137. Sinha Ray, S., K. Okamoto, and M. Okamoto, *Structure–Property Relationship in Biodegradable Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites*. Macromolecules, 2003. **36**(7): p. 2355-2367.
138. Gao, F., *Clay/polymer composites: the story*. Materials Today, 2004. **7**(11): p. 50-55.
139. Lagaly, G., *Interaction of alkylamines with different types of layered compounds*. Solid State Ionics, 1986. **22**(1): p. 43-51.
140. Vaia, R.A., et al., *Relaxations of confined chains in polymer nanocomposites: Glass transition properties of poly(ethylene oxide) intercalated in montmorillonite*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1997. **35**(1): p. 59-67.
141. Zilg, C., R. Mülhaupt, and J. Finter, *Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1999. **200**(3): p. 661-670.
142. Wang, L., et al., *Preparation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006. **37**(11): p. 1890-1896.
143. Becker, O., R.J. Varley, and G.P. Simon, *Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites*. European Polymer Journal, 2004. **40**(1): p. 187-195.

RÉFÉRENCES

144. Ratna, D., et al., *Nanocomposites based on a combination of epoxy resin, hyperbranched epoxy and a layered silicate*. *Polymer*, 2003. **44**(24): p. 7449-7457.
145. Pascault, J.-P. and R.J.J. Williams, *General Concepts about Epoxy Polymers*, in *Epoxy Polymers 2010*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-12.
146. Zaske, O.C. and S.H. Goodman, *4 - Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Resins*, in *Handbook of Thermoset Plastics (Second Edition)*, S.H. Goodman, Editor 1999, William Andrew Publishing: Westwood, NJ. p. 97-168.
147. Launikitis, M., *Vinyl Ester Resins*, in *Handbook of Composites*, G. Lubin, Editor 1982, Springer US. p. 38-49.
148. Singh, R.P., et al., *Environmental Degradation and Durability of Epoxy-Clay Nanocomposites*. *Journal of Nanomaterials*, 2010. **2010**: p. 13.
149. Peyvandi, A., et al., *Enhancement of the durability characteristics of concrete nanocomposite pipes with modified graphite nanoplatelets*. *Construction and Building Materials*, 2013. **47**(0): p. 111-117.
150. Boothby, T.E. and C.E. Bakis, *11 - Durability of externally bonded fiber-reinforced polymer (FRP) composite systems*, in *Strengthening and Rehabilitation of Civil Infrastructures Using Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites*, L.C. Hollaway and J.G. Teng, Editors. 2008, Woodhead Publishing. p. 292-322.
151. Zhu, H.-G. and C.K.Y. Leung, *Durability of GFRP composite made of epoxy/organoclay nanocomposite*, in *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II*, A.e. al, Editor 2009, Taylor & Francis Group: London.
152. Corning, O., *Glass Fiber Reinforcement Chemical Resistance Guide*, ed. E. 1A2011.
153. Chieng, B.W., N.A. Ibrahim, and W.M.Z.Y. Wan, *Effect of organo-modified montmorillonite on poly(butylensuccinate)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites*. *eXPRESS Polymer Letters*, 2010. **4**(7): p. 404-414.
154. Cabanelas, J.C., et al., *Water absorption in polyaminosiloxane-epoxy thermosetting polymers*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003. **143-144**(0): p. 311-315.

RÉFÉRENCES

155. Lan, T. and T.J. Pinnavaia, *Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites*. Chemistry of Materials, 1994. **6**(12): p. 2216-2219.
156. Gabr, M., et al., *Mechanical, thermal, and moisture absorption properties of nano-clay reinforced nano-cellulose biocomposites*. Cellulose, 2013. **20**(2): p. 819-826.
157. Kim, B.C., S.W. Park, and D.G. Lee, *Fracture toughness of the nano-particle reinforced epoxy composite*. Composite Structures, 2008. **86**(1-3): p. 69-77.
158. Jordan, J., et al., *Experimental trends in polymer nanocomposites—a review*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **393**(1-2): p. 1-11.
159. Merkel, T.C., et al., *Ultrapерmeable, Reverse-Selective Nanocomposite Membranes*. Science, 2002. **296**(5567): p. 519-522.
160. Gojny, F.H., et al., *Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content*. Composites Science and Technology, 2004. **64**(15): p. 2363-2371.
161. Pereira, C.M.C. and M.S.S. Martins, *Chapter 17 - Flame Retardancy of Fiber-Reinforced Polymer Composites Based on Nanoclays and Carbon Nanotubes*, in *Polymer Green Flame Retardants*, C.D. Papaspyrides and P. Kiliaris, Editors. 2014, Elsevier: Amsterdam. p. 551-595.
162. Sandler, J., et al., *Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties*. Polymer, 1999. **40**(21): p. 5967-5971.
163. Hollaway, L.C., *2 - Fibre-reinforced polymer (FRP) composites used in rehabilitation*, in *Strengthening and Rehabilitation of Civil Infrastructures Using Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites*, L.C. Hollaway and J.G. Teng, Editors. 2008, Woodhead Publishing. p. 45-82.
164. McCarthy, R.F.J., G.H. Haines, and R.A. Newley, *The Challenge of Composites Polymer composite applications to aerospace equipment*. Composites Manufacturing, 1994. **5**(2): p. 83-93.
165. Gellert, E.P. and D.M. Turley, *Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999. **30**(11): p. 1259-1265.

RÉFÉRENCES

166. Shepelev, O., S. Kenig, and H. Dodiuk, *16 - Nanotechnology Based Thermosets*, in *Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition)*, H. Dodiuk and S.H. Goodman, Editors. 2014, William Andrew Publishing: Boston. p. 623-695.
167. Novoselov, K.S., et al., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
168. Ramanathan T, et al., *Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites*. Nat Nano, 2008. **3**(6): p. 327-331.
169. Kim, D., et al., *Study on the Effect of Silanization and Improvement in the Tensile Behavior of Graphene-Chitosan-Composite*. Polymers, 2015. **7**(3): p. 527.
170. Lin, J., et al., *Reduced silanized graphene oxide/epoxy-polyurethane composites with enhanced thermal and mechanical properties*. Applied Surface Science, 2014. **316**(0): p. 114-123.
171. Cai, D., et al., *High performance polyurethane/functionalized graphene nanocomposites with improved mechanical and thermal properties*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(6): p. 702-707.
172. Bunch, J.S., et al., *Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets*. Nano Letters, 2008. **8**(8): p. 2458-2462.
173. Kim, H., Y. Miura, and C.W. Macosko, *Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(11): p. 3441-3450.
174. Shah, A.P., et al., *Moisture diffusion through vinyl ester nanocomposites made with montmorillonite clay*. Polymer Engineering and Science, 2002. **42**(9): p. 1852-1863.
175. Huang, H.-D., et al., *High barrier graphene oxide nanosheet/poly(vinyl alcohol) nanocomposite films*. Journal of Membrane Science, 2012. **409–410**(0): p. 156-163.
176. Fornes, T.D., et al., *Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*. Polymer, 2001. **42**(25): p. 09929-09940.
177. Tang, J., et al., *Properties of Graphene Oxide/Epoxy Resin Composites*. Journal of Nanomaterials, 2014. **2014**: p. 5.

RÉFÉRENCES

178. Kim, M.T., et al., *Effects of silane-modified carbon nanotubes on flexural and fracture behaviors of carbon nanotube-modified epoxy/basalt composites*. Composites Part B: Engineering, 2012. **43**(5): p. 2298-2302.
179. Ma, P.-C., et al., *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(10): p. 1345-1367.
180. Scognamillo, S., et al., *Synthesis and characterization of nanocomposites of thermoplastic polyurethane with both graphene and graphene nanoribbon fillers*. Polymer, 2012. **53**(19): p. 4019-4024.
181. May, C., *Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Second Edition* 1988, New York: CRC Press. 1288.
182. Sarasini, F. and C. Santulli, *4 - Vinylester resins as a matrix material in advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites*, in *Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications*, J. Bai, Editor 2013, Woodhead Publishing. p. 69-87.
183. Higginbotham, A.L., et al., *Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes*. ACS Nano, 2010. **4**(4): p. 2059-2069.
184. Kim, J.K. and Y.W. Mai, *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites* 1998: Elsevier Science.
185. Wang, G., et al., *Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method*. Carbon, 2009. **47**(1): p. 68-72.
186. Gauvin, F., P. Cousin, and M. Robert, *Improvement of the interphase between basalt fibers and vinylester by nano-reinforced post-sizing*. Fibers and Polymers, 2015. **16**(2): p. 434-442.
187. Ross, A., *Basalt Fibers: Alternative to Glass?* Composites Technology, 2006. **12**(4): p. 44-48.
188. Saravanan, D., *Spinning the Rocks - Basalt fibers*. Journal of the institution of engineers (India) : Textile Engineering Division, 2006. **26**: p. 39-45.
189. El Refai, A., *Durability and Fatigue of Basalt Fiber-Reinforced Polymer Bars Gripped with Steel Wedge Anchors*. Journal of Composites for Construction, 2013. **17**(6): p. 04013006.

RÉFÉRENCES

190. Li Hui, Q.Z., Lin Wang ; He, Wu ; Lan, Zhang, *Experimental Study of Flexural Behavior of RC Beams Strengthening with BFRP Sheets*. Key Engineering Materials, 2013. **540**: p. 119-129.
191. Li, H., et al., *Comprehensive Characterization of BFRP Applied in Civil Engineering*, in *Advances in FRP Composites in Civil Engineering*, L. Ye, P. Feng, and Q. Yue, Editors. 2011, Springer Berlin Heidelberg. p. 65-68.
192. Kunal, S., *A Short Review on Basalt Fiber*. International Journal of Textile Science, 2012. **1**(4): p. 19-28.
193. Wu, J., H. Li, and G. Xian, *Influence of Elevated Temperature on the Mechanical and Thermal Performance of BFRP Rebar*, in *Advances in FRP Composites in Civil Engineering*, L. Ye, P. Feng, and Q. Yue, Editors. 2011, Springer Berlin Heidelberg. p. 69-72.
194. Colombo, C., L. Vergani, and M. Burman, *Static and fatigue characterisation of new basalt fibre reinforced composites*. Composite Structures, 2012. **94**(3): p. 1165-1174.
195. Lopresto, V., C. Leone, and I.D. Iorio, *Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic*. Composites Part B: Engineering, 2011. **42**(4): p. 717-723.
196. Biron, M., *2 - The Plastics Industry: Economic Overview*, in *Thermosets and Composites (Second Edition)*, M. Biron, Editor 2014, William Andrew Publishing: Oxford. p. 25-104.
197. Robert, M., et al., *Temperature as an Accelerating Factor for Long-Term Durability Testing of FRPs: Should There Be Any Limitations?* Journal of Composites for Construction, 2010. **14**(4): p. 361-367.
198. Dilandro, L., A.T. Dibenedetto, and J. Groeger, *The effect of fiber-matrix stress transfer on the strength of fiber-reinforced composite materials*. Polymer Composites, 1988. **9**(3): p. 209-221.
199. Gao, S.-l., et al., *Glass Fibers with Carbon Nanotube Networks as Multifunctional Sensors*. Advanced Functional Materials, 2010. **20**(12): p. 1885-1893.
200. Alimohammadi, F., M. Parvinezadeh Gashti, and A. Shamei, *Functional cellulose fibers via polycarboxylic acid/carbon nanotube composite coating*. Journal of Coatings Technology and Research, 2013. **10**(1): p. 123-132.

RÉFÉRENCES

201. Huang, J., I. Ichinose, and T. Kunitake, *Nanocoating of natural cellulose fibers with conjugated polymer: hierarchical polypyrrole composite materials*. Chemical Communications, 2005(13): p. 1717-1719.
202. Siddiqui, N.A., et al., *Tensile strength of glass fibres with carbon nanotube–epoxy nanocomposite coating*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009. **40**(10): p. 1606-1614.
203. Utracki, L.A., *Commercial Polymer Blends*. Polymer Blends Handbook. Eds2003, The Netherlands: Kluwer Academics Publisher.
204. Niu, M.C.-Y., *Composite airframe structures : practical design information and data*1996, Hong Kong: Conmilit Press.
205. Balazs, A.C., T. Emrick, and T.P. Russell, *Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet*. Science, 2006. **314**(5802): p. 1107-1110.
206. Zappalorto, M., M. Salviato, and M. Quaresimin, *Stress Distributions Around Rigid Nanoparticles*. International Journal of Fracture, 2012. **176**(1): p. 105-112.
207. Kim, J.A., et al., *Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites*. Carbon, 2006. **44**(10): p. 1898-1905.
208. Harisankar, P., Y.V. Mohana Reddy, and K. Hemachandra Reddy, *Polymer Blended (Epoxy/Vinylester) Nanocomposites Resistance against Pulling & Sliding Wear Loads*. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, 2014. **18**: p. 75-90.
209. Robertson, N.-L.M., et al., *Mechanical performance and moisture absorption of various natural fiber reinforced thermoplastic composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **130**(2): p. 969-980.
210. García, M., I. Garmendia, and J. García, *Influence of natural fiber type in eco-composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **107**(5): p. 2994-3004.
211. van der Lugt, P., A.A.J.F. van den Dobbelen, and J.J.A. Janssen, *An environmental, economic and practical assessment of bamboo as a building material for supporting structures*. Construction and Building Materials, 2006. **20**(9): p. 648-656.
212. Ramakrishna, S., et al., *Biomedical applications of polymer-composite materials: a review*. Composites Science and Technology, 2001. **61**(9): p. 1189-1224.

RÉFÉRENCES

213. Lebrun, G., A. Couture, and L. Laperrière, *Tensile and impregnation behavior of unidirectional hemp/paper/epoxy and flax/paper/epoxy composites*. *Composite Structures*, 2013. **103**(0): p. 151-160.
214. Liu, K., et al., *Effect of lumen size on the effective transverse thermal conductivity of unidirectional natural fiber composites*. *Composites Science and Technology*, 2012. **72**(5): p. 633-639.
215. Zakikhani, P., et al., *Extraction and preparation of bamboo fibre-reinforced composites*. *Materials & Design*, 2014. **63**(0): p. 820-828.
216. Lo, T.Y., H.Z. Cui, and H.C. Leung, *The effect of fiber density on strength capacity of bamboo*. *Materials Letters*, 2004. **58**(21): p. 2595-2598.
217. Oyedun, A.O., T. Gebreegziabher, and C.W. Hui, *Mechanism and modelling of bamboo pyrolysis*. *Fuel Processing Technology*, 2013. **106**: p. 595-604.
218. Sharma, B., et al., *Engineered bamboo for structural applications*. *Construction and Building Materials*, 2015. **81**: p. 66-73.
219. Wang, X., et al., *Cell wall structure and formation of maturing fibres of moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) increase buckling resistance*. *Journal of the Royal Society, Interface*, 2012. **9**(70): p. 988-996.
220. Huber, T. and J. Müssig, *Fibre matrix adhesion of natural fibres cotton, flax and hemp in polymeric matrices analyzed with the single fibre fragmentation test*. *Composite Interfaces*, 2008. **15**(2-3): p. 335-349.
221. Bledzki, A.K., S. Reihmane, and J. Gassan, *Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996. **59**(8): p. 1329-1336.
222. Alvarez, V.A., R.A. Ruscekaite, and A. Vazquez, *Mechanical Properties and Water Absorption Behavior of Composites Made from a Biodegradable Matrix and Alkaline-Treated Sisal Fibers*. *Journal of Composite Materials*, 2003. **37**(17): p. 1575-1588.
223. Pan, Y. and Z. Zhong, *A micromechanical model for the mechanical degradation of natural fiber reinforced composites induced by moisture absorption*. *Mechanics of Materials*, 2015. **85**: p. 7-15.

RÉFÉRENCES

224. John, M.J. and R.D. Anandjiwala, *Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites*. Polymer Composites, 2008. **29**(2): p. 187-207.
225. Ho, M.-p., et al., *Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites*. Composites Part B: Engineering, 2012. **43**(8): p. 3549-3562.
226. Kalia, S., B.S. Kaith, and I. Kaur, *Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review*. Polymer Engineering & Science, 2009. **49**(7): p. 1253-1272.
227. Masuelli, M.A., *Introduction of Fibre-Reinforced Polymers – Polymers and Composites: Concepts, Properties and Processes*. Fiber Reinforced Polymers - The Technology Applied for Concrete Repair 2013.
228. Mukhopadhyay, S. and R. Fanguero, *Physical modification of natural fibers and thermoplastic films for composites - A review*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2009. **22**(2): p. 135-162.
229. Azizi Samir, M.A.S., F. Alloin, and A. Dufresne, *Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field*. Biomacromolecules, 2005. **6**(2): p. 612-626.
230. Condés, M.C., et al., *Amaranth protein films reinforced with maize starch nanocrystals*. Food Hydrocolloids, 2015. **47**: p. 146-157.
231. Avella, M., et al., *Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications*. Food Chemistry, 2005. **93**(3): p. 467-474.
232. Goodman, S.H., *6 - Epoxy Resins*, in *Handbook of Thermoset Plastics (Second Edition)*, S.H. Goodman, Editor 1999, William Andrew Publishing: Westwood, NJ. p. 193-268.
233. Avilés, F., et al., *Oxidation and silanization of MWCNTs for MWCNT/vinyl ester composites*. eXPRESS Polymer Letters, 2011. **5**(9): p. 766–776.
234. Ku, H., et al., *A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites*. Composites Part B: Engineering, 2011. **42**(4): p. 856-873.