



HAL
open science

Etude de l'imprégnation capillaire de tissus de verre

Jean-Marc Senecot

► **To cite this version:**

Jean-Marc Senecot. Etude de l'imprégnation capillaire de tissus de verre. Physique [physics]. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2002. Français. NNT : . tel-00009280

HAL Id: tel-00009280

<https://theses.hal.science/tel-00009280>

Submitted on 18 May 2005

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

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

Année 2002

N° d'ordre : 02MULH0685

THÈSE

Présentée devant
l'Université de Haute Alsace

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR EN CHIMIE – PHYSIQUE

Par

Jean-Marc SÉNÉCOT

Ingénieur ENSC Clermont – Ferrand

Etude de l'imprégnation capillaire de tissus de verre

Jury : Messieurs M. RENNER (Président)
D. QUÉRÉ (rapporteur)
H. Van DAMME (rapporteur)
P. CHRISTOU
M. NARDIN
J. SCHULTZ

À Emma et G eralaine,

Remerciements

Ce travail de thèse, financé par la société Hexcel-Fabrics a été effectué à l'institut de Chimie des Surfaces et Interfaces à Mulhouse au sein du laboratoire ADHESION. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur Jacques Schultz pour m'avoir accueilli dans son équipe et guidé tout au long de ce travail. Je désire aussi remercier vivement Monsieur Patrick HENRAT, Responsable du Département Recherche de la société HEXCEL-FABRICS pour ses conseils et de m'avoir accordé sa confiance.

Je voudrais adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur Michel NARDIN, Directeur de Recherche au CNRS pour son entière disponibilité et qui a su transformer une relation de travail en une relation de complicité et d'échange tant sur le plan scientifique que celui de l'amitié.

Je remercie également Monsieur Philippe CHRISTOU responsable R&D chimie de la société HEXCEL-FABRICS et Günter REITER Chargé de Recherche au CNRS, pour leurs conseils et leurs analyses dont ils m'ont fait part au cours de mon travail.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Messieurs David QUÉRÉ, Marc RENNER et Henry Van DAMME d'avoir bien voulu examiner ce travail et participer au jury.

Par ces quelques lignes, je tiens aussi à remercier mes collègues du laboratoire (Fredo, Jérôme, Claire, Thirawan, Flo, Karine, Yola, Philou, Philippe, Fabrice, Seppi, Tamara, Pascal, Olivier, ...) ainsi que les permanents (Marie-Odiles, Yves, Hamidou, Maurice, Tayssir, Marie-France) pour leur soutien et leur disponibilité.

Enfin, je tiens à associer à ces remerciements, l'ensemble du personnel de l'ICSI.

Notations utilisées

Indices :	
t	trame
c	chaîne
x	chaîne ou trame
mi	micro
MA	macro

a	pente de droite
a_{CH_2}	surface moléculaire d'un groupement méthylène
A	aire d'une surface
A_H	constante d'Hamaker
C	constante géométrique traduisant le type d'empilement dans un fil
Ca	nombre capillaire
C_L	constante de London
C_m	constante caractéristique des milieux poreux
C_{nm}	grandeur caractéristique géométrique dans le cas de liquide non mouillant pour les structures tissées
C_{tm}	grandeur caractéristique géométrique dans le cas de liquide totalement mouillant pour les structures tissées
C^A, C^B	constante caractéristique d'un acide ou d'une base dans le modèle de Drago
d	distance
D	diamètre
$D_{A/B}$	coefficient de diffusion de A dans B
D_0	distance d'équilibre moyenne entre deux molécules
e	épaisseur du tissu
e_{MA}	distance capillaire des macrocanaux
e_p	distance entre deux plaques parallèles
e_s	distance statique
f	force
E^A, E^B	constante caractéristique d'un acide ou d'une base dans le modèle de Drago
F_c	facteur correctif dans la mesure de la goutte pendante
F	travail libre d'une surface
g	accélération de la pesanteur
G	énergie libre d'une surface
h	hauteur de progression capillaire
h_{eq}	hauteur à l'équilibre
H	opérateur hamiltonien
I_i	premier potentiel d'interaction d'une molécule
k	constante de Boltzmann
l	largueur
l_c	largeur d'un fil dans le sens chaîne
l_t	largeur d'un fil dans le sens trame
$K_{chaîne}$	constante géométrique caractérisant le sens chaîne d'un tissu
K_{trame}	constante géométrique caractérisant le sens trame d'un tissu
L	longueur
m	masse
m_s	masse spécifique d'un tissu
$M_{Liquide}$	masse molaire d'un liquide
n	nombre de filaments dans un fil

NA	nombre accepteur d'électron
ND	nombre donneur d'électron
N_A	nombre d'Avogadro
N_{RE}	nombre de Reynold
p	périmètre
P	pression
Q	Débit volumique
Q_{ci}	Débit volumique dans le tube sens chaîne
Q_{ti}	Débit volumique dans le tube sens trame
r	rayon d'un filament de verre
r_0	distance entre deux molécules
R	constante des gaz parfait
R_D	rayon dynamique
R_C	rayon d'un tube capillaire
R_i	rayon de courbure d'une surface
R_{MA}	rayon capillaire des macrocanaux
R_{mi}	rayon capillaire des microcanaux
R_S	rayon statique
S	section
S_e	section entre fils
S_f	section de vide au croisement des fils
S_{SL}	coefficient d'étalement d'un liquide sur un solide
t	temps
t_c	distance entre fils dans le sens chaîne
t_t	distance entre fils dans le sens trame
t_x	distance entre deux fils dans le sens x (x=chaîne ou trame)
t^*	retard initial entre le front 1 et le front 2
T	température absolue
u_c	espace entre fils bord à bord dans le sens chaîne
u_t	espace entre fils bord à bord dans le sens trame
U_{Debye}	énergie d'interaction dipôle -dipôle induit
U_{London}	énergie d'interaction dipôle induit -dipôle induit
U_{Keesom}	énergie d'interaction dipôle-dipôle
v	vitesse
V	volume
V_e	volume entre fils
V_f	volume de vide au croisement des fils
V_N	volume net de rétention
W	travail
W_{Adh}	travail réversible d'adhésion
W_{Coh}	travail réversible de cohésion
W_{SL}^D	composante dispersive du travail réversible d'adhésion solide/liquide
W_{SL}^{nD}	composante non dispersive du travail réversible d'adhésion solide/liquide
$W_{SL}^{A/B}$	composante acide/base du travail réversible d'adhésion solide/liquide
α	vitesse intrinsèque d'évaporation d'un liquide
α_i	polarisabilité d'une molécule
γ	énergie de surface d'un liquide ou d'un solide
γ^D	composante dispersive de l'énergie de surface d'un liquide ou d'un solide
γ^{nD}	composante non dispersive de l'énergie de surface d'un liquide ou d'un solide
$\gamma^{A/B}$	composante acide/base de l'énergie de surface d'un liquide ou d'un solide
$\gamma_{S/Vide}$	énergie de surface d'un solide dans le vide
γ_S	énergie de surface d'un solide
γ_S^D	composante dispersive de l'énergie de surface d'un solide

γ_S^{nD}	composante non dispersive de l'énergie de surface d'un solide
γ_L	énergie de surface d'un liquide
γ_L^D	composante dispersive de l'énergie de surface d'un liquide
γ_L^{nD}	composante non dispersive de l'énergie de surface d'un liquide
γ_{SL}	énergie interfaciale solide-liquide
•	
γ	vitesse de cisaillement
Γ	concentration surfacique
δ	longueur du capillaire équivalent dans le sens transverse
ΔG^{nD}	composante non dispersive de l'énergie libre d'adhésion
$\Delta H^{A/B}$	variation d'enthalpie libre d'une interaction acide/base
ΔG^0	énergie libre d'adsorption
ε	porosité
ε_{Totale}	porosité totale d'un tissu
ε_{mi}	porosité des microcanaux
ε_0	permittivité du vide
η	viscosité d'un liquide
θ	angle de contact liquide/solide
κ	temps caractéristique du couple milieu poreux/liquide
λ	rapport entre les rayons capillaires correspondant dans le front 1 et 2
μ_i	moment dipolaire permanent d'une molécule
π_e	pression d'étalement
ξ	coefficient de perte de charge
ρ_{at}	nombre d'atomes par unité de volume
ρ_L	masse volumique d'un liquide
ρ_S	masse volumique d'un solide
σ_L	tension superficielle d'un liquide
τ	tortuosité
τ_{ci}	contrainte de cisaillement
Ω	volume de liquide évaporé par unité de temps

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Thermodynamique des surfaces et progression capillaire.....	4
I.1. La thermodynamique des surfaces	5
I.1.1. L'énergie de surface ou énergie superficielle	5
I.1.2. La tension superficielle	9
I.1.3. Etude des interactions solide/liquide : la mouillabilité	13
I.1.4. Mesure des énergies de surface d'un solide	19
I.2. La progression capillaire	26
I.2.1. Progression capillaire dans les systèmes simples	27
I.2.2. Progression capillaire dans les systèmes complexes	31
I.2.3. Progression capillaire dans les milieux poreux.....	33
I.2.4. Etude de la progression capillaire dans les tissus de verre	39
I.3. Conclusion	42
Chapitre II : Le tissu de verre	43
II.1. La fabrication du tissu	44
II.1.1. Le verre E	45
II.1.2. Le tissage.....	45
II.1.3. Le traitement.....	46
II.2. Caractérisation du tissu de verre 112.....	47
II.2.1. Analyse en Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.)	47
II.2.2. Analyse A.F.M.....	49
II.2.3. Analyse XPS	51
II.3. Caractérisation des tissus de verre traités par des agents de couplages	54
II.3.1. Caractérisation par les techniques d'imagerie.....	55
II.3.2. Caractérisation des agents de couplages présents sur les tissus de verre	58
II.4. Conclusion	64
Chapitre III : Progression capillaire de liquides modèles dans les tissus de verre	65
III.1. liquides modèles totalement mouillants.....	66
III.1.1 Le tissu de verre : un milieu poreux.....	66
III.1.2. Mesures avec des tissus non traités	75
III.1.3. Prise en compte de l'évaporation dans la progression capillaire dans les milieux poreux	90
III.1.4. La progression capillaire dans les tissus traités par des agents de couplages.....	101
III.1.5. Etude du double front dans le cas des liquides modèles totalement mouillants	103
III.2. Liquides non mouillants dans les tissus de verre	110
III.2.1. Etude de la progression capillaire des tissus de verre de type 112	110
III.2.2. Etude la progression capillaire des tissus de verre traités par des agents de couplages	118
III.3. Conclusion.....	121
Chapitre IV : La progression capillaire de résine époxyde ou vernis dans les tissus de verre	123
IV.1. Etude du vernis.....	124
IV.1.1 Composition.....	124
IV.1.2 Rhéologie du vernis.....	125
IV.1.3. Etude de la mouillabilité du vernis.....	127
IV.2. Progression capillaire du vernis	129
IV.2.1 Rôle de la viscosité	129
IV.2.2 Etude avec un mélange binaire résine/solvant	130
IV.2.3 Etude avec le vernis	133

IV.3. Conclusion	135
Conclusion Générale	136
Annexes	139
Annexe I : Les différents types d'armures	140
Annexe II : Les tissus de verres étudiés dans le mémoire	141
Annexe III : Calcul d'erreur.....	142
Annexe IV : Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.).....	144
Annexe V : Microscopie à Force Atomique (A.F.M.)	146
Annexe VI : Spectroscopie de Photoélectron X (XPS ou ESCA)	148
Annexe VII : Calcul de la vitesse d'évaporation	149
Bibliographie	151

Introduction générale

La règle communément admise du doublement de la densité de connections dans un circuit électrique tous les dix huit mois continue à se vérifier. Elle induit une complexité croissante des circuits imprimés, par exemple augmentation du nombre de couches actives, impose une amélioration constante de la productivité aux différentes étapes de leur réalisation.

La technologie de base des circuits imprimés reste inchangée. La majorité des couches diélectriques est constituée de tissus de verre E, imprégnés de résine époxyde. La multiplication des applications électroniques a généré un marché considérable pour les tissus de verre, avec une consommation annuelle mondiale excédant un milliard de m².

Pour répondre aux enjeux de miniaturisation, d'amélioration de la productivité et de réduction des rebuts, les exigences de qualité se sont considérablement accrues dans toute la filière de réalisation des circuits : filature, tissage, imprégnation, lamination.

Pour un tisseur, ces exigences se traduisent plus particulièrement par un besoin accru de compréhension et de maîtrise des phénomènes d'interface verre/agent de couplage et verre traité/résine d'imprégnation. C'est notamment à ce niveau microstructural, où nous retrouvons les enjeux de compatibilité fibre/résine, que vont se manifester des défauts rédhibitoires en terme de comportement diélectrique (striation –défaut local de résine-, par exemple, c.f. Figure 1)

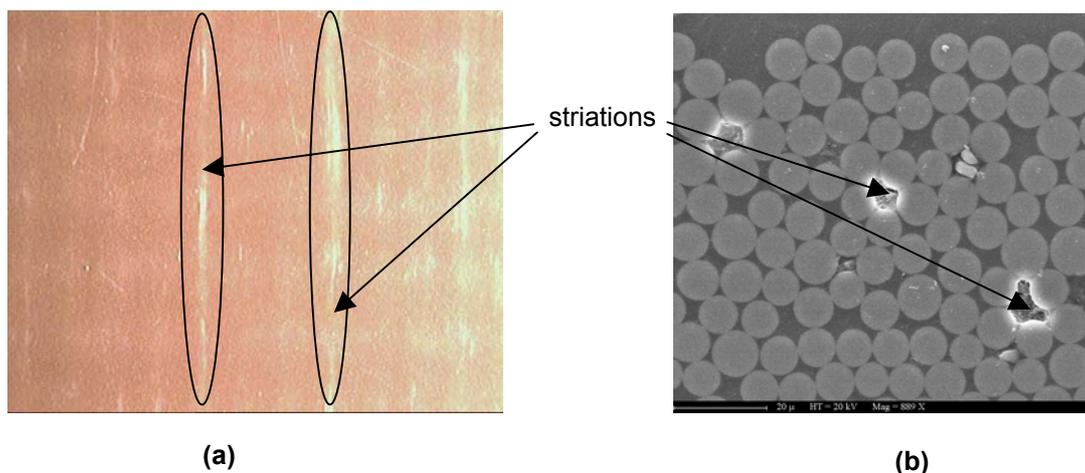


Figure 1 : Striations observées (a) en vue plane sur un stratifié gravé (b) en coupe micrographique

L'objet de cette thèse est de caractériser les propriétés des tissus de verre susceptibles de gouverner ou d'influencer leur aptitude au mouillage par les agents de couplages et les résines d'imprégnation. Deux approches ont été suivies :

- une approche microscopique à l'échelle du filament en appliquant différentes techniques d'analyse (microscopie à force atomique, spectroscopie de photoélectrons, ...) dans le but d'une caractérisation physico-chimique fine de la surface du verre aux différentes étapes de traitement.

- une approche macroscopique à l'échelle du tissu pour laquelle celui-ci est considéré comme un milieu poreux hiérarchisé constitué de fils de verre entrecroisés, chaque fil de verre étant lui-même constitué de plusieurs centaines de filaments unitaires.

L'étude a essentiellement porté sur la progression capillaire de liquides au sein de telles structures. Cette méthodologie permet d'obtenir simultanément les paramètres d'organisation des tissus (taille des pores, ...) et leurs propriétés thermodynamiques de surface (énergie de surface, caractère acide/base, ...). Nous chercherons dans un premier temps à modéliser la progression capillaire de liquides de référence totalement ou partiellement mouillants sur la base classique du modèle de Washburn. A partir des résultats de cette étude, nous chercherons à appliquer la méthodologie à l'imprégnation des tissus par des mélanges complexes comportant résines, solvants et durcisseurs.

Chapitre I : Thermodynamique des surfaces et progression capillaire

La progression capillaire est un phénomène courant dans la nature. Elle permet par exemple de faire remonter du liquide des couches profondes du sol vers la surface pour être utilisée par les plantes ou d'alimenter en cire fondue la mèche d'une bougie. La première publication scientifique sur ce sujet est attribuée à Léonard de Vinci¹ au XV^{ème} siècle. C'est entre autre cette progression qui permet de comprendre les phénomènes d'imprégnation de tissu par des résines.

La progression capillaire d'un liquide dans un milieu poreux ou dans un tube capillaire dépend essentiellement de deux types de paramètres :

- des interactions entre le solide et le liquide ou, en d'autres mots, de la thermodynamique des surfaces,
- des lois d'écoulements du liquide et de la géométrie des canaux dans le milieu

Ces deux aspects sont présentés brièvement dans le premier chapitre.

I.1. La thermodynamique des surfaces

I.1.1. L'énergie de surface ou énergie superficielle

I.1.1.1 Nature des interactions donnant naissance à l'énergie de surface

Indépendamment des forces de liaisons fortes (liaison ionique, covalente et métallique), il existe d'autres types de forces d'attraction entre atomes, qu'ils soient proches voisins ou non :

- Les interactions électrostatiques ou forces de Van der Waals. Elles font intervenir divers effets physiques tels que ceux de dispersion, d'orientation ou d'induction,
- Les interactions acides/bases au sens de Lewis. Elles contiennent entre autres les liaisons hydrogènes.

I.1.1.1.1. Les interactions de Van der Waals

Interaction dispersive : interaction dipôle induit - dipôle induit :

Découvert par London² en 1930, l'effet de dispersion est dû au processus d'induction du champ d'un dipôle instantané d'une molécule sur une molécule voisine distante de r_0 . Ce champ instantané est dû aux légères déformations des nuages électroniques autour des molécules produisant des fluctuations de la densité électronique, et donc des dipôles instantanés. Ces dipôles vont interagir et l'énergie d'interaction dipôle induit - dipôle induit U_{London} sera fonction des premiers potentiels

d'ionisation I_i et des polarisabilités α_i (faculté des molécules à acquérir un moment dipolaire induit sous l'action d'un champ électrique local) des deux molécules :

$$U_{\text{London}} = -\frac{3}{2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{I_1 I_2 \alpha_1 \alpha_2}{(I_1 + I_2)} \frac{1}{r_0^6} \quad (1)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide.

L'effet d'induction de Debye³ : interaction dipôle - dipôle induit :

Le dipôle permanent génère un champ électrique qui va induire un moment dipolaire sur une molécule voisine. Cet effet fait intervenir la polarisabilité α_i des molécules. L'énergie de l'interaction dipôle - dipôle induit U_{Debye} s'exprime par la relation :

$$U_{\text{Debye}} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{r_0^6} \quad (2)$$

Forces d'orientation de Keesom⁴ : interaction dipôle - dipôle

Elles résultent de l'influence du champ du dipôle électrique d'une molécule sur l'orientation des autres dipôles distantes de r_0 . L'énergie d'interaction dipôle - dipôle U_{Keesom} (orientation aléatoire) est décrite par l'équation :

$$U_{\text{Keesom}} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu_1 \mu_2}{3kT} \frac{1}{r_0^6} \quad (3)$$

avec μ_i le moment dipolaire permanent des molécules concernées, k la constante de Boltzmann et T la température.

I.1.1.1.2. Les interactions acide-base :

Les effets dus aux interactions acides/bases^{5,6}, au sens de Lewis⁷, ou donneur - accepteur d'électrons, résultent de l'attraction entre deux surfaces de caractère acido-basique différent. Bien que la formulation originale de LEWIS du doublet partagé ait été très utile et employée, on ressentit bien vite la nécessité de traduire ce concept en termes de mécanique quantique. C'est ainsi que fut développé l'approche des orbitales frontières⁸ :

- un acide est une espèce employant une orbitale vide pour initier une réaction ou interagir (la LUMO, orbitale moléculaire non occupée de plus basse énergie),
- une base est une espèce employant une orbitale doublement occupée pour initier une réaction ou interagir (la HOMO, orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie).

Ainsi l'énergie d'interaction est donnée par⁹ :

$$E_{\text{Interaction}} \approx \frac{\langle A|H|B \rangle^2}{\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}} \quad (4)$$

Avec H l'hamiltonien du système.

Si elle est calculable pour des systèmes simples (interaction molécule simple/surface modèle), il n'en est pas de même pour les cas réels. Une première approche semi-empirique des interactions acides/bases a été proposée par Drago¹⁰. L'auteur écrit la variation d'enthalpie $\Delta H^{A/B}$ d'une interaction acide/base sous la forme :

$$-\Delta H^{A/B} = C^A C^B + E^A E^B \quad (5)$$

Où C et E sont des constantes caractérisant l'acide (A) ou la base (B). Le paramètre E mesure l'aptitude des composés à participer à une liaison électrostatique et C celle à participer à une liaison covalente.

Une autre approche proposée par Gutmann¹¹ consiste à attribuer à chaque composé un nombre donneur ND (J/mol) et un nombre accepteur NA (sans dimension) d'électrons, qui sont des paramètres semi-empiriques. Il définit la variation d'enthalpie d'interaction acide/base comme le produit des deux nombres ND et NA :

$$\Delta H^{A/B} = \sum ND.NA \quad (6)$$

Par analogie avec les travaux de Gutman, Papirer et St Flour¹² ont proposé une expression de l'enthalpie d'interaction acide/base spécifique entre un solide et une entité définissant pour ce solide des constantes KA et KB.

$$-\Delta H^{A/B} = K_A ND + K_B NA \quad (7)$$

Notons que les liaisons hydrogène ne constituent qu'un cas particulier de ces liaisons de type acide-base.

I.1.1.2. définition générale de l'énergie de surface

L'énergie de surface γ d'un solide ou d'un liquide est définie par le travail $\gamma.dA$ nécessaire pour créer de manière réversible et isotherme un élément d'aire dA du milieu dans le vide. Elle est définie par :

$$\gamma = \frac{dG}{dA} \quad (8)$$

Avec G l'énergie libre du système.

En général, il y a une petite différence entre l'énergie de surface dans le vide et dans l'air. Pour les solides, cette différence c'est la pression d'étalement. Elle est définie par :

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{S/Vide} \quad (9)$$

Ainsi, l'énergie superficielle d'un solide (ou d'un liquide) reflète la nature des liaisons entre atomes (ou molécules) qui le constituent. Les métaux (liaisons métalliques) ont une énergie de surface élevée (de 1000 à 3000 mJ/m²) tandis que le polyéthylène constitué d'un enchevêtrement de longues chaînes hydrocarbonées entre lesquelles n'existent que des interactions de van der Waals a une faible énergie de surface (36 mJ/m²).

Cette énergie peut s'exprimer comme une somme de différents types d'interactions :

$$\gamma = \gamma^{London} + \gamma^{Keesom} + \gamma^{Debye} + \gamma^{A/B} + \gamma^{Ionique} + \gamma^{Covalent} + \gamma^{Métallique} + \dots \quad (10)$$

Ces composantes peuvent se regrouper en une composante dispersive γ^D (interaction de London) et une composante non dispersive γ^{nD} qui peut éventuellement contenir toutes les autres interactions (Tableau 1). On a ainsi :

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^{nD} \quad (11)$$

Type d'interaction		Energie de surface (mJ/m ²)
Dispersive (London)		6-70
Non dispersives	Keesom	<3
	Debye	<3
	Acide/base	0-200

Tableau 1 : Types d'interaction et énergies de surface correspondantes

Dans le cadre de notre étude, des polymères et les verres (traités chimiquement ou non) seront étudiés, seules les interactions de van der Waals et les interactions acides/bases sont présentes. Ainsi, la composante non dispersive de l'énergie de surface devient $\gamma^{nD} = \gamma^{Keesom} + \gamma^{Debye} + \gamma^{A/B}$. De plus, dans la plupart des cas, ce sont les forces de dispersion qui prédominent sur celles d'orientation et d'induction, sauf dans le cas de molécules très polaires¹³. L'énergie de surface peut alors s'écrire :

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^{A/B} \quad (12)$$

Israelachvili¹⁴ propose pour les liquides une expression de la composante dispersive de l'énergie de surface en se basant sur les forces d'interaction de London.

$$\gamma^D = \frac{A_H}{24\pi D_0^2} \quad (13)$$

avec $A_H = \pi^2 C_L \rho^2$ constante d'Hamaker (C_L constante de London, ρ nombre d'atomes par unité de volume dans les deux corps.) et D_0 distance d'équilibre moyenne entre molécules ($D_0 = 0.165$ nm pour les liquides usuels).

Liquides	Energie de surface (mJ/m ²)	
	Calculée	Mesurée
n-pentane	18,3	16,1
n-Octane	21,9	21,6
n-Dodecane	24,4	25,4
Eau	18	73

Tableau 2 : comparaison entre le calcul de la composante dispersive de l'énergie de surface de liquides et les résultats expérimentaux correspondants¹⁴

Pour les liquides purement dispersifs, le calcul est en accord avec les résultats expérimentaux (Tableau 2). Quant à l'eau (liquide polaire), le calcul donne uniquement une bonne estimation de sa composante dispersive mesurée à 21,6 mJ/m².

I.1.2. La tension superficielle

La tension superficielle est une autre manière de définir une surface. Elle se place plutôt d'un point de vue mécanique. Elle est souvent notée σ et est exprimée en N/m.

I.1.2.1. Tension superficielle d'un liquide

I.1.2.1.1. Définition :

La surface est mécaniquement tendue, de telle façon qu'il faille une certaine énergie pour en augmenter l'aire.

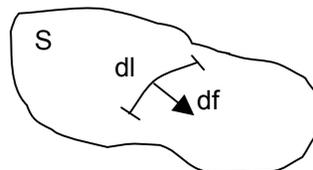


Figure 2 : Représentation de la force df tangente à la surface S

Soit df la force tangente à la surface S et s'appliquant sur une longueur dl (Figure 2). Cette force permet de définir la tension superficielle σ_L du liquide :

$$\sigma_L = \frac{df}{dl} \quad (14)$$

Dans le cas d'une surface uniformément tendue, df est perpendiculaire à dl et σ_L est constante quel que soit le point considéré. Figure 3) peut se mettre sous la forme $W = fdl$ avec f force pour étirer le film.

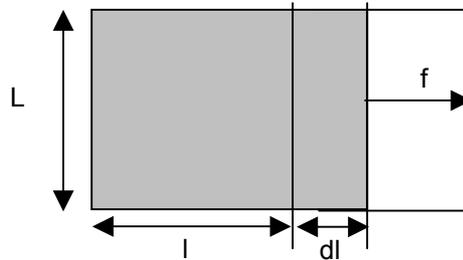


Figure 3 : Liquide maintenu dans un cadre filiforme

et d'après l'équation 14 :

$$W = \sigma_L dA \quad (15)$$

C'est le travail qu'il faut fournir pour augmenter la surface de dA . Ce travail correspond aussi à l'énergie de surface définie précédemment. On peut aussi écrire à T et P constant

$\partial W = dF \Rightarrow \sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V}$ (F est le travail libre de la surface). Ainsi, dans le cas d'un liquide, on a :

$$\sigma_L = \gamma_L \quad (16)$$

De plus, l'existence de cette tension de surface confère au liquide une propriété particulière : celle de générer une variation de pression à la surface lorsque celle-ci est courbée. La relation qui relie la courbure de la surface à la variation de pression P à laquelle elle est sollicitée (Figure 4) est appelée la loi de Laplace :

$$\Delta P = \gamma_L \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (17)$$

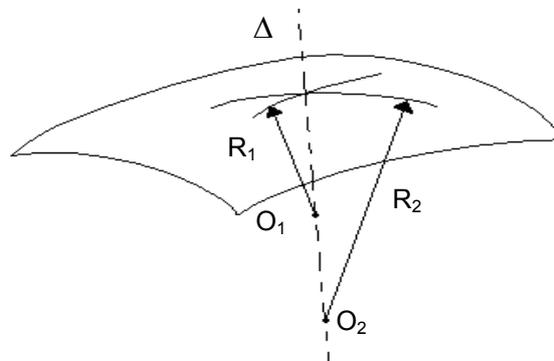


Figure 4 : Rayons de courbure R_1 et R_2 d'une surface courbée

L'existence de cette pression en surface liée à sa courbure, couplée au phénomène de mouillage, permet d'expliquer l'origine des phénomènes capillaires (progression capillaire, condensation capillaire, formation de ménisque sur un solide en contact d'un liquide).

I.1.2.1.2. Interprétation microscopique de la tension superficielle d'un liquide :

Au sein d'un liquide, l'existence de forces attractives à courte distance entre les molécules est responsable de la cohésion (Interactions de van der Waals et autres). Ces interactions décroissent rapidement avec la distance et s'annulent pratiquement pour des distances qui excèdent environ une dizaine de nm. La tension superficielle d'un liquide s'explique elle aussi, à partir de l'existence de ces forces attractives.

Considérons un liquide au repos dont la surface est en contact avec l'air. Les molécules au sein du liquide sont en moyenne soumises à des forces d'attraction égales dans toutes les directions, alors que celles situées à la surface du liquide subissent des forces attractives qui ne se compensent pas, car elles se trouvent dans une zone où existe un fort gradient de densité moléculaire normal à la surface. Une force orientée vers l'intérieur du liquide s'applique aux molécules en surface qui vont donc avoir tendance à pénétrer dans le liquide. Cela va alors provoquer une "contraction" de la surface du liquide, et explique bien qu'un tel système évolue vers un état d'équilibre où son énergie est la plus basse et où sa surface la plus faible possible.

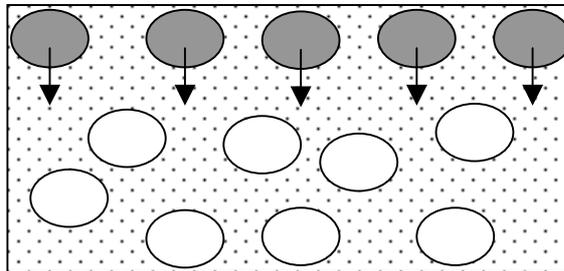


Figure 5 : Représentation schématique des molécules en surface (en gris) soumise à une force dirigée vers l'intérieur du liquide et des molécules dans le liquide (en blanc)

Considérons maintenant un volume fixe et augmentons sa surface libre. Il faut alors transférer des molécules vers la surface et dépenser un travail supérieur ou égal au travail de la force orientée vers l'intérieur du liquide. Le travail fourni est proportionnel au nombre de molécules à amener à la surface, c'est-à-dire à l'accroissement dA de la surface. Le travail élémentaire dW qu'il faut fournir pour augmenter la surface de dA s'écrit alors :

$$dW = \gamma_L dA \quad (18)$$

avec γ_L la tension de la surface du liquide.

I.1.2.1.3. Mesure de la tension superficielle d'un liquide

Une première méthode consiste à mesurer le masse d'une goutte nécessaire pour la faire tomber à partir d'un tube capillaire (Figure 6). Ainsi, au moment où la goutte tombe, on a $mg = 2\pi R_c F_c \gamma_L$. Soit :

$$\gamma_L = \frac{mg}{2\pi R_c F_c} \quad (19)$$

F_c est un facteur correctif. Il traduit le fait qu'une partie de la goutte ne tombe pas. F_c est fonction du rayon R_c et du volume V de la goutte. (Tableau 3).

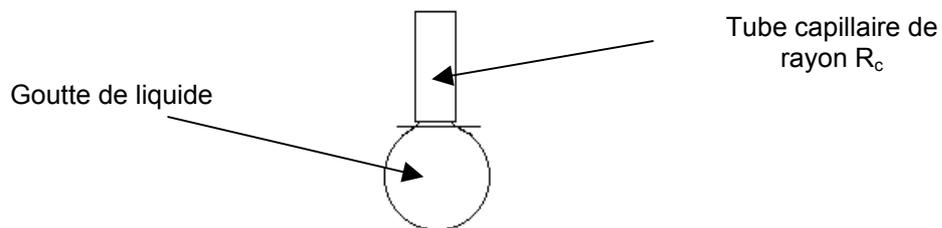


Figure 6 : Goutte de liquide en suspension à l'extrémité d'un tube capillaire

$R_c / V^{1/3}$	F_c
0,6	0,625
1	0,610
1,2	0,653

Tableau 3 : Valeur du facteur correctif F en fonction de R_c et V ⁴²

Une autre méthode consiste à mesurer la force correspondant au contact d'une lame possédant une énergie de surface élevée (lame de platine par exemple) avec le liquide (Figure 7).

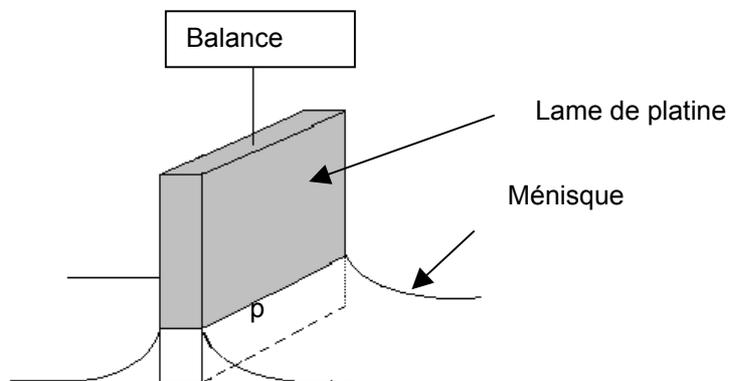


Figure 7 : lame de platine de périmètre p en contact avec le liquide

La mesure de la masse permet d'accéder directement à la tension de surface du liquide γ_L :

$$\gamma_L = \frac{mg}{p} \quad (20)$$

où g est l'accélération de la pesanteur.

I.1.2.2. Tension superficielle d'un solide

Par analogie, il est possible de définir formellement le concept de tension de surface pour un solide. Cependant, elle n'est pas mesurable. Cette notion, très délicate à interpréter, est sujet à controverse. La relation de Shuttleworth¹⁵ lie la tension superficielle et l'énergie de surface :

$$\sigma_s = \frac{\partial F}{\partial A} = \frac{\partial(\gamma_s A)}{\partial A} = \gamma_s + A \frac{\partial \gamma_s}{\partial A} = \gamma + \frac{\partial \gamma_s}{\partial \ln A} \quad (21)$$

I.1.3. Etude des interactions solide/liquide : la mouillabilité

I.1.3.1. Définition

Lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur une surface solide parfaitement lisse et horizontale, cette goutte prend une forme particulière (calotte sphérique le plus souvent) définie par un angle de contact θ à l'équilibre qui caractérise les interactions entre le liquide et le solide (Figure 8).

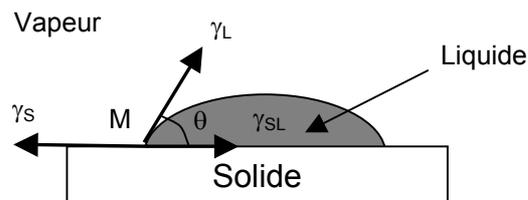


Figure 8 : Goutte de liquide en équilibre sur une surface

L'équilibre du point M sur la ligne triple solide-liquide-vapeur s'exprime par la relation de Young¹⁶ :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_s - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (22)$$

Avec γ_s énergie de surface du solide dans la vapeur du liquide

γ_{SL} énergie interfaciale solide-liquide

γ_L énergie du liquide dans sa vapeur

La relation de Dupré¹⁷ exprime l'énergie réversible d'adhésion W_{Adh} du liquide sur le solide selon :

$$W_{\text{Adh}} = \gamma_{\text{S/vide}} + \gamma_{\text{L}} - \gamma_{\text{SL}} \quad (23)$$

W_{coh} l'énergie réversible de cohésion du liquide est donnée par :

$$W_{\text{coh}} = 2\gamma_{\text{L}} \quad (24)$$

Il est alors défini un coefficient d'étalement $S_{\text{SL}} = W_{\text{Adh}} - W_{\text{coh}}$ qui va traduire la capacité à un liquide de mouiller une surface. Ainsi, un coefficient d'étalement positif traduira un étalement du liquide sur le solide, c'est-à-dire quand $W_{\text{Adh}} > W_{\text{coh}}$.

La combinaison des équations (9), (22) et (23) conduit à :

$$\cos(\theta) = \frac{W_{\text{SL}}}{\gamma_{\text{L}}} - \frac{\pi_e}{\gamma_{\text{L}}} - 1 \quad (25)$$

C'est une relation importante pour déterminer γ_{S} comme nous le verrons ultérieurement.

I.1.3.2. Hystérèse de mouillage

Les équations décrites précédemment sont valables dans le cas idéal où l'angle de mouillage est à l'équilibre. Cependant, dans le cas réel, lorsque l'on place une goutte de liquide sur une surface, l'angle de raccordement peut prendre toutes les valeurs comprises entre deux valeurs limites θ_{A} : angle avançant (valeur maximum) et θ_{R} : angle de retrait (angle minimum)¹⁸.

En effet, grâce à une seringue plongée dans une goutte de liquide, il est possible d'augmenter le volume de la goutte (Figure 9). Ainsi, le volume croît sans que l'aire interfaciale solide-liquide ne varie. L'angle de raccordement augmente jusqu'à une valeur limite θ_{A} où l'aire interfaciale augmente brutalement. De même, il est possible de faire diminuer le volume de la goutte. Le volume décroît alors jusqu'à une valeur limite θ_{R} correspondant à la diminution brutale de l'aire interfaciale.

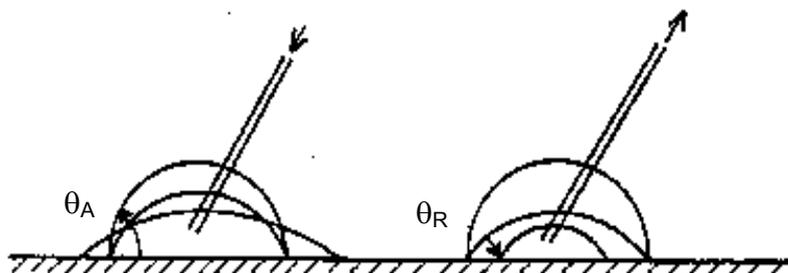


Figure 9 : Angle avançant et de retrait

La différence entre θ_A et θ_R définit l'hystérèse de mouillage, cette dernière est fonction de la rugosité, de l'hétérogénéité chimique de surface¹⁹ et d'une réorganisation possible du liquide et/ou de la surface solide au voisinage de l'interface.

On peut noter qu'il existe deux types de composantes de l'hystérèse²⁰ : une composante cinétique et une composante thermodynamique qui ne dépend pas du temps.

I.1.3.3. Mesure de l'angle de mouillage

I.1.3.3.1. Balance de Wilhelmy

La force agissant sur un échantillon entrant (ou sortant) dans un liquide est mesurée en continu. Cette méthode permet de déterminer l'angle avançant et l'angle de retrait d'un liquide sur une surface, à condition de travailler à des vitesses d'immersion suffisamment faibles pour qu'il n'y ait pas influence de la viscosité.

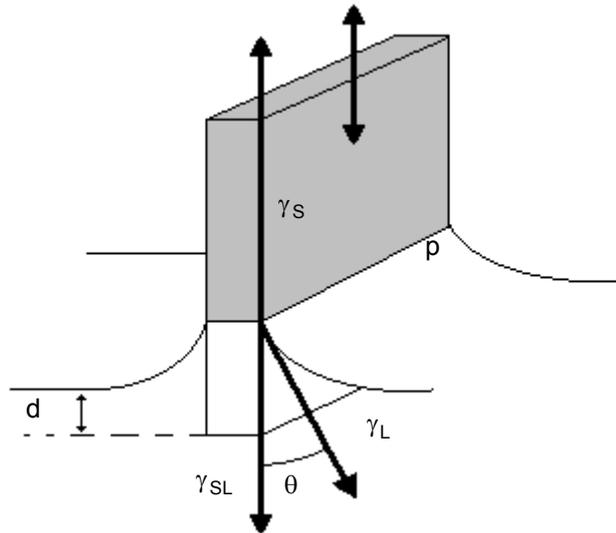


Figure 10 : Représentation schématique d'une lame en contact avec un liquide

Le bilan des forces peut alors s'écrire $\sum f = f_G + f_A + f_S$, où f_G correspond au poids de l'échantillon, f_A à la poussée d'Archimède et f_S aux forces de tensions interfaciales.

La poussée d'Archimède est liée au volume du solide immergé dans le fluide. Pour la partie immergée $f_{A1} = -\rho_L g A d$ et pour la partie en présence de vapeur $f_{A2} = -\rho_V g A (d_1 - d)$, où ρ_L et ρ_V sont les densités respectives du liquide et de la vapeur avec $\rho = \rho_L - \rho_V$, A la section droite de l'échantillon, g l'accélération de la pesanteur, d et d_1 les longueurs respectivement immergée et totale. Ainsi, la force totale résultante de la poussée d'Archimède est $f_A = f_{A1} + f_{A2} = -\rho g d A - \rho_V g d_1 A$, avec $\rho_V g d_1 A$ négligeable.

Le poids de l'échantillon $f_G = -\rho_S g A d_1$ est une constante compensée au début de l'expérience par un zéro mécanique.

Les forces de tensions interfaciales sont données par $f_S = p \gamma_L \cos \theta$ où p est le périmètre.

Ainsi, la somme des forces est :

$$\sum f = p \gamma_{LV} \cos \theta - \rho g A d \quad (26)$$

et comme $p \gamma_L \cos \theta$ est une constante, la position $d = 0$ permet d'accéder à l'angle de mouillage du liquide sur la lame :

$$\cos(\theta) = \frac{f}{p \gamma_{LV}} \quad (27)$$

Un diagramme classique de la force f en fonction de la longueur d'immersion est présenté sur la Figure 11, traduisant l'effet sur f des angles avançant et au retrait.

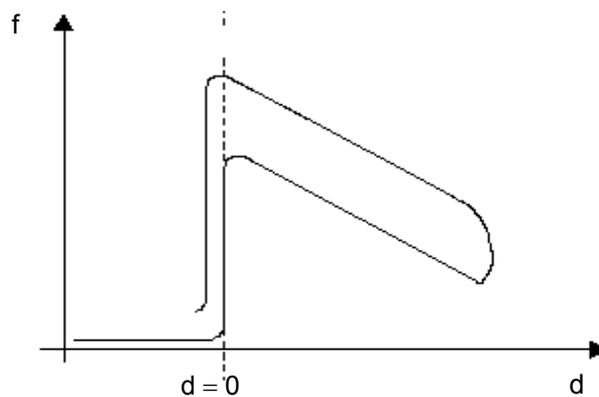


Figure 11 : Balance de Wilhelmy. Variation de F en fonction de la profondeur d'immersion

Dans le cas où la viscosité du liquide n'est plus négligeable, la différence entre ces deux angles n'est pas forcément égale à l'hystérèse de mouillage. Il est nécessaire d'introduire un terme supplémentaire lié à la vitesse d'écoulement du liquide sur la plaque.

Avec cette méthode, il est possible de caractériser soit des plaques, soit des fibres. Wei et Morrow²¹ l'ont utilisée pour suivre la stabilité de la surface de plaques de verre traitées par des silanes dans l'air, dans l'eau et dans l'huile. Cette approche pourra être appliquée pour étudier nos tissus de verre, soit sur une plaque de verre, soit directement sur les filaments de verre des tissus traités par agents de couplages.

De plus, elle permet de donner des informations sur le diamètre des filaments et sa variabilité. En effet, en utilisant un liquide totalement mouillant comme un alcane ($\cos \theta = 1$), le rayon est donné par

la relation suivante : $r = \frac{mg}{2\pi\gamma_{LV}}$.

Par exemple, Bascom²² a utilisé cette méthode (vitesse d'immersion et d'émersion de 5 $\mu\text{m/s}$) pour étudier la mouillabilité des fibres de carbone par divers liquides. De plus, pour vérifier la validité de la méthode, il a mesuré le diamètre d'une fibre avec l'hexadécane (Figure 12). Le rayon mesuré de 3,4 μm est en accord avec la valeur de 3,5 μm indiquée par le fabricant. La différence entre l'angle avançant et l'angle au retrait est due à un effet de la vitesse.

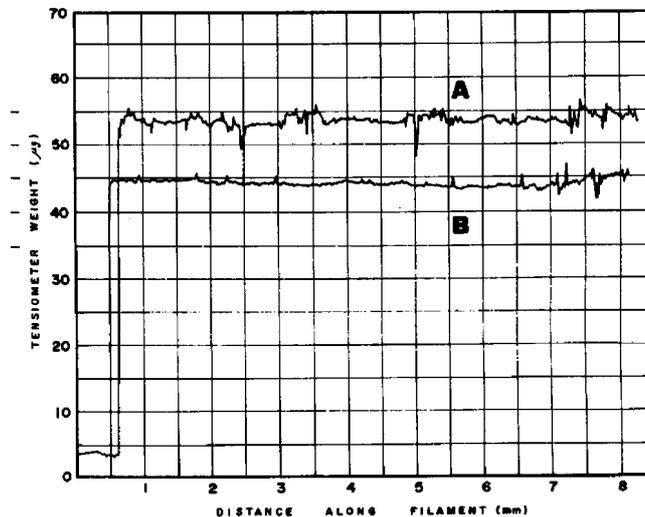


Figure 12 : Variation de la force pour un filament de carbone dans l'hexadécane : A, immersion; B, émersion²².

Pour des liquides trop visqueux, l'utilisation de la méthode précédente devient délicate²³. Une solution est de mesurer la force correspondant uniquement au contact du solide avec le liquide. Ainsi, à l'équilibre, on a $\cos\theta = \frac{f}{\rho\gamma_L}$.

C'est la méthode utilisée par Sauer²⁴ pour étudier les angles de contact du polyéthylène téréphtalate à 320 °C sur un filament de verre E de 10 μm traité par de l'aminopropylsilane.

C'est une méthode à retenir pour notre étude. En effet les résines utilisées peuvent avoir une viscosité importante.

I.1.3.3.2. Mesure directe d'angle sur un filament

Lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur un filament, elle peut adopter trois formes différentes :

- mouillage total, avec étalement spontané et formation d'un film de liquide,
- formation de gouttes axisymétriques ou ondoloïdes (Figure 13), symétriques par rapport à l'axe du filament.
- Formation de gouttes non-axisymétriques (Figure 14) par rapport à l'axe de la fibre, résultant de faibles volumes de liquide déposé ou de faibles interactions solide-liquide à l'interface.

Dans les deux derniers cas, l'importance de la variation du rayon de courbure du ménisque, formé par la goutte au voisinage de la fibre, ne permet pas de mesurer directement l'angle de contact. Il est accessible uniquement par le calcul.

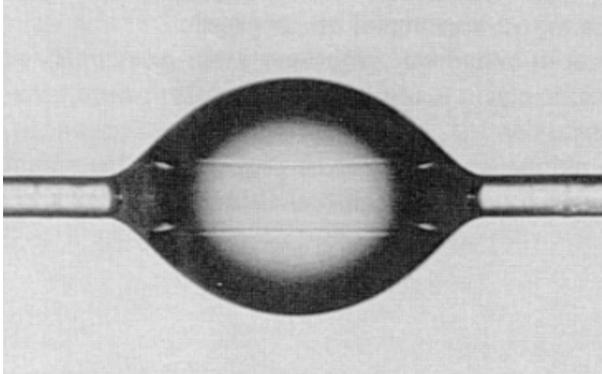


Figure 13 : Goutte de α -bromonaphtalène sur un filament de polyéthylène²⁵

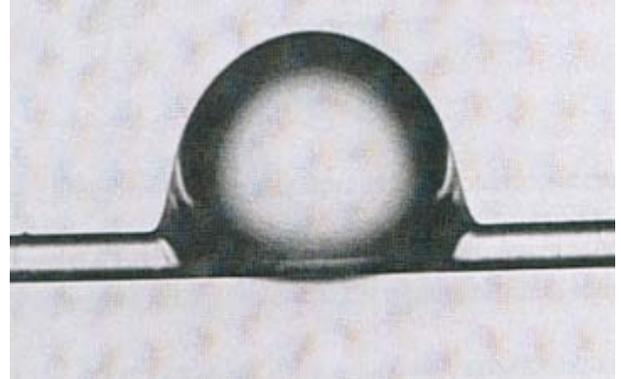


Figure 14 : Goutte d'éthylène glycol sur un filament de polyéthylène²⁵

Dans le cas de la Figure 13, la conformation axisymétrique de la goutte peut-être modélisée. L'équation de Carroll²⁶ permet de calculer l'angle de contact à partir de trois paramètres définissant la goutte sur un filament (Figure 14) :

- x_1 : rayon de la fibre
- l : longueur de la goutte sur le filament
- x_2 : rayon maximal de la goutte
- θ : angle de contact goutte/filament

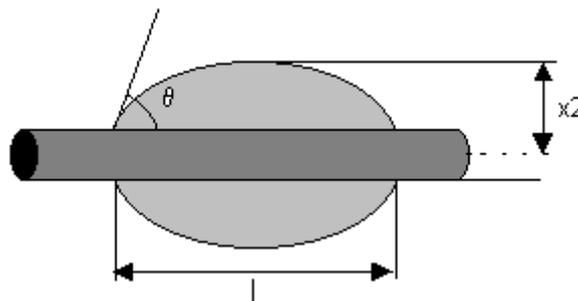


Figure 15 : Goutte axisymétrique sur filament

$$\frac{\bar{l}}{2} = a_e F(\varphi, k) + n_e E(\varphi, k) \quad (28)$$

avec $F(\varphi, k)$ intégrale elliptique de premier ordre,

$E(\varphi, k)$ intégrale elliptique de second ordre,

$$a_e = \frac{x_1 - x_2 \cos \theta}{x_1 \cos \theta - x_2}, \quad n_e = \frac{x_1}{x_2}, \quad \bar{l} = \frac{l}{x_1}, \quad \sin^2 \varphi = \frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 - a_e^2} \text{ et } k^2 = 1 - \frac{a_e^2}{n_e^2}$$

La résolution des équations reliant les paramètres géométriques à l'angle de contact est obtenue par itérations successives.

La conformation non-axisymétrique de goutte s'observe dans le cas de fibres de faible énergie de surface (Figure 16).

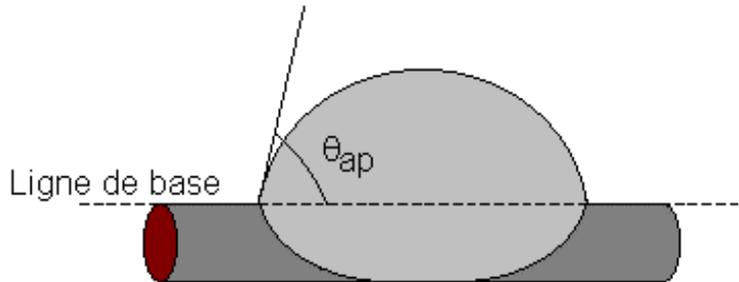


Figure 16 : Goutte non axisymétrique

Actuellement, il semble qu'aucune description mathématique de la conformation non-axisymétrique n'ait été publiée. Walliser²⁵ a proposé une méthode expérimentale pour mesurer un angle de mouillage apparent θ_{ap} . Il ne correspond pas exactement à l'angle de contact et varie en fonction du volume de la goutte. Ainsi, en utilisant le même volume de goutte, la mesure de cet angle ne permettra que de faire des comparaisons entre des fils de traitement différents.

I.1.3.3.3. Méthode fondée sur les équations de Washburn

Dans un milieu poreux, il est possible d'accéder à un angle de mouillage global^{27,28,29} du liquide sur les parois du milieu en appliquant les équations de Washburn. Cette méthode sera décrite dans le paragraphe progression capillaire dans un milieu poreux.

I.1.4. Mesure des énergies de surface d'un solide

Pour les solides, il n'est pas possible d'accéder directement à l'énergie de surface totale. En général, il est facile de déterminer la composante dispersive de cette énergie de surface car elle correspond à un seul type d'interaction : les forces de dispersion de London². On la mesure soit directement par des méthodes thermodynamiques (exploitation des isothermes d'adsorption, chromatographie en phase gazeuse inverse) soit par mesure de l'angle de mouillage (méthode de Fowkes par exemple). Quant à la composante non dispersive, seules des interactions spécifiques peuvent être déterminées.

Nous ne présenterons dans cette partie que les méthodes susceptibles d'être applicables à nos systèmes.

I.1.4.1. Méthodes fondées sur l'angle de mouillage

I.1.4.1.1. Méthode de Fowkes

Cette méthode permet de déterminer l'énergie superficielle de solide de faible énergie, c'est-à-dire inférieure à environ 100 mJ.m^{-2} . Elle est basée sur l'hypothèse³⁰ que les différentes forces d'interactions qui s'exercent à travers une interface sont indépendantes et additives.

Ainsi l'énergie réversible d'adhésion solide/liquide W_{SL} liée aux interactions existant à l'interface s'exprime par la somme d'un terme dispersif (D) et d'un terme non dispersif (nD) :

$$W_{SL} = W_{SL}^D + W_{SL}^{nD} \quad (29)$$

Fowkes³¹ a montré que l'énergie d'interaction de dispersion à l'interface de deux matériaux i et j peut se mettre sous la forme :

$$W_{ij}^D = 2(\gamma_i^D \gamma_j^D)^{1/2} \quad (30)$$

En combinant les équations (25) et (30), on obtient :

$$\cos(\theta) = 2(\gamma_S^D)^{1/2} \frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L} + \frac{W_{SL}^{nD}}{\gamma_L} - \frac{\pi_e}{\gamma_L} - 1 \quad (31)$$

Pour des surfaces de faible énergie, il est possible de négliger la pression d'étalement π_e . L'équation (31) devient :

$$\cos(\theta) = 2(\gamma_S^D)^{1/2} \frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L} + \frac{W_{SL}^{nD}}{\gamma_L} - 1 \quad (32)$$

A partir de cette relation, il est possible de déterminer γ_S^D . Pour cela, les angles de contact de liquides apolaires sur la surface sont mesurés (dans ce cas $W_{SL}^{nD} = 0$). La pente a de la droite $\cos(\theta) = f(2\sqrt{\gamma_L^D}/\gamma_L)$ permet alors d'accéder à γ_S^D .

En utilisant des liquides polaires comme l'eau, il est possible de déterminer la composante non dispersive de l'énergie d'adhésion W_{SL}^{nD} . Sur le graphe (Figure 17) $\cos(\theta) = f(2\sqrt{\gamma_L^D}/\gamma_L)$, elle correspond à la différence d'ordonnées entre le point obtenu et la droite des liquides apolaires.

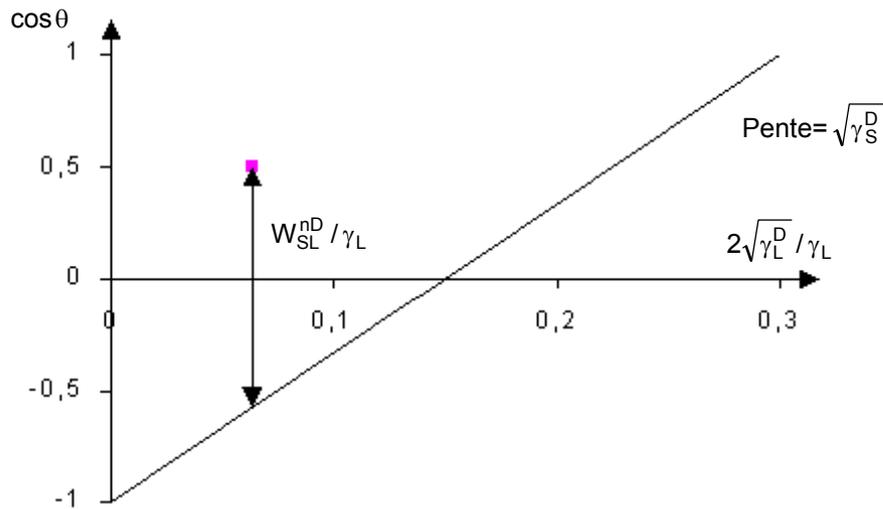


Figure 17 : Mesure du travail d'adhésion non dispersif de l'eau sur une surface

De plus, dans notre étude, seuls les polymères et le verre traité chimiquement sont étudiés. Ainsi, d'après 12, $W_{SL}^{nD} = W_{SL}^{A/B}$. Soit, en utilisant des liquides sondes acide ou basique au sens de Lewis, il sera possible de connaître le caractère acide/base de la surface étudiée en mesurant $W_{SL}^{A/B}$.

I.1.4.1.2. Méthode à deux phases liquides

Cette méthode est utilisée pour mesurer des hautes énergies de surface (par exemple l'aluminium, le carbone³² et le verre³³). En effet, dans la méthode précédente, il serait impossible de mesurer les angles de contact, car il y aurait mouillage total avec les liquides apolaires. La méthode est basée sur les travaux de Peper et Berch³⁴ et a été mise au point par Schultz et al³⁵. Elle fait intervenir l'angle de contact d'un liquide L_1 sur une surface de solide S , en présence d'un liquide L_2 non miscible à L_1 (Figure 18). En général on considère le couple eau/Hydrocarbure.

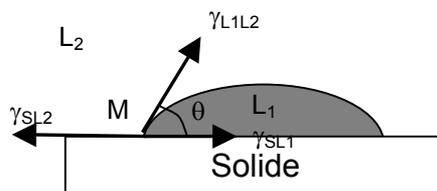


Figure 18 : Goutte de liquide L_1 dans un liquide L_2 sur un solide S

En appliquant les relations de Young et de Fowkes au système liquides L_1 , L_2 et solide S , on obtient la relation suivante :

$$\gamma_{L_1} - \gamma_{L_2} + \gamma_{L_1L_2} \cos \theta_{SL_1} = 2(\gamma_S^D)^{1/2} [(\gamma_{L_1}^D)^{1/2} - (\gamma_{L_2}^D)^{1/2}] + W_{SL_1}^{nD} - W_{SL_2}^{nD} \quad (33)$$

Appliqué au système hydrocarbure/eau ($L_1 = \text{Eau}$, $L_2 = n\text{-alcane}$ et $W_{SL_2}^{nD} = 0$), l'équation 33 devient :

$$\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{WH} \cos \theta_{WH} = 2(\gamma_S^D)^{1/2} [(\gamma_W^D)^{1/2} - (\gamma_{L_H}^D)^{1/2}] + W_{SW}^{nD} \quad (34)$$

L'équation (34) peut se mettre sous la forme : $y = ax + b$ avec $y = \gamma_W - \gamma_H + \gamma_{WH} \cos \theta_{WH}$, $x = (\gamma_W^D)^{1/2} - (\gamma_{L_H}^D)^{1/2}$, $a = 2(\gamma_S^D)^{1/2}$ et $b = W_{SW}^{nD}$. Ainsi les mesures d'angles de contact de gouttes d'eau dans divers hydrocarbures permettent de tracer la droite $y = ax + b$, de pente $2(\gamma_S^D)^{1/2}$ et d'ordonnée à l'origine W_{SW}^{nD} . Toutefois, il faut que le critère de déplacement soit satisfait, c'est-à-dire que le liquide déposé doit déplacer le liquide environnant de la surface étudiée. Ce critère se traduit par la relation $\gamma_{SW} - \gamma_{SH} - \gamma_{HW} < 0$. Cette condition ne pourra être vérifiée qu'a *posteriori*.

Remarque : Il est possible d'avoir une approximation directe des interactions non-dispersive avec le couple eau/octane. En effet, dans ce cas, la différence $x = (\gamma_W^D)^{1/2} - (\gamma_{L_H}^D)^{1/2}$ est quasi nulle et donc la mesure de l'angle donne directement W_{SW}^{nD} .

Application aux fibres :

C'est la méthode tensiométrique à deux phases liquides qui est généralement utilisée pour caractériser les filaments de carbone ou de verre. Cependant, le formamide (F) remplace le plus souvent l'eau (W) pour éviter des problèmes liés à la pénétration de la fibre à l'interface des deux liquides. L'équation (33) devient :

$$\gamma_F - \gamma_H + \gamma_{FH} \cos \theta_{FH} = 2(\gamma_S^D)^{1/2} [(\gamma_F^D)^{1/2} - (\gamma_{L_H}^D)^{1/2}] + W_{SF}^{nD} \quad (35)$$

Le principe est le même que pour la mesure tensiométrique à une phase liquide (paragraphe III-3-1). La force f_{HA} exercée sur une fibre plongeant (ou émergeant) dans le n-alcane puis celle due aux deux liquides ($f_{HA} + f_{HF}$) (Figure 19) est successivement mesurée.

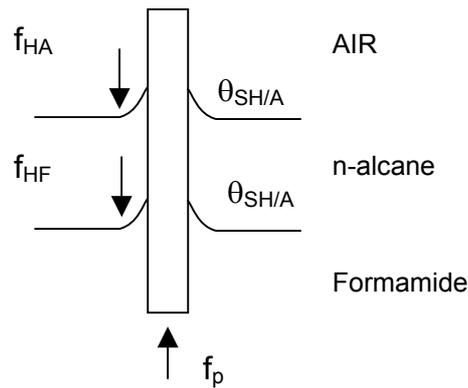


Figure 19 : Représentation schématique d'une fibre dans un système à deux liquides

La poussée d'Archimède f_p , dans le cas des fibres de faible diamètre peut-être négligée. De plus, le n-alcane est un liquide totalement mouillant ($\cos \theta_{SH/A} = 1$). Ainsi, la force f_{HA} est alors donnée par :

$$f_{HA} = p\gamma_H \quad (36)$$

La force f_{HF} , quant à elle, est donnée par la relation :

$$f_{HF} = p\gamma_{HF} \cos \theta_{SF/H} \quad (37)$$

En définissant $\tau = \gamma_{HF} \cos \theta_{SF/H}$ comme la tension d'adhésion³⁵, l'expression (36) s'écrit $f_{HF} = p\tau$. Puis, en la combinant avec (35), on obtient :

$$\tau = \frac{f_{HF}}{f_{HA}} \gamma_H \quad (38)$$

Ainsi, il n'est plus nécessaire de mesurer l'angle de mouillage, pour déterminer l'énergie de surface d'une fibre. On trace $(\gamma_F^D)^{1/2} - (\gamma_{LH}^D)^{1/2}$ en fonction de $\gamma_F - \gamma_H + \tau$, la pente est alors $2(\gamma_S^D)^{1/2}$ et l'ordonnée à l'origine W_{SF}^{nD} . Cependant, il est nécessaire de satisfaire le critère de déplacement :

$$W_{SF}^{nD} > 2[(\gamma_S^D)^{1/2} - (\gamma_H)^{1/2}][(\gamma_H)^{1/2} - (\gamma_F^D)^{1/2}] \quad (39)$$

C'est une condition qui ne peut-être vérifiée qu'*a posteriori*

I.1.4.2. Mesure directe de l'énergie de surface d'un solide

I.1.4.2.1. Exploitation des isothermes d'adsorption

Cette méthode de mesure de l'énergie de surface est basée sur la détermination de la pression d'étalement π_e par tracé et exploitation des isothermes d'adsorption de gaz en utilisant la forme intégrée de l'équation de GIBBS :

$$\pi_e = RT \int_0^P \Gamma d(\ln P) \quad (40)$$

avec P la pression, Γ la concentration surfacique du gaz sur le solide, R la constante des gaz parfait et T la température.

La composante de l'énergie de surface γ_S^D peut-être alors déterminée, à l'aide de l'équation 25, en mesurant la pression d'étalement avec un hydrocarbure ($\cos \theta = 1$ et $W_{SL}^{nD} = 0$) :

$$\gamma_S^D = \frac{(\pi_e + 2\gamma_L)^2}{4\gamma_L^D} \quad (41)$$

I.1.4.2.2. Mesure en chromatographie en phase gazeuse inverse

La chromatographie en phase gazeuse inverse à dilution infinie (CGI) permet d'étudier les propriétés de surface d'un matériau (sous forme de poudre ou de fibre) contenu dans une colonne de chromatographie en injectant des sondes gazeuses de propriétés connues.

Il est possible, en mesurant l'énergie libre d'adsorption ΔG de différentes sondes alcanes, de mesurer la composante dispersive de l'énergie de surface, et à l'aide de sondes polaires (notamment acides ou basique) d'évaluer le caractère polaire (acido-basique) de la surface. Cependant, cette méthode implique que l'adsorption des sondes se fasse de manière réversible à la surface du support chromatographique et qu'il n'existe pas d'interactions entre les molécules sondes. Cette condition suppose que la molécule se comporte comme un gaz parfait et obéisse à la loi de Henry.

L'énergie libre d'adsorption ΔG^0 est déterminée en mesurant le volume de rétention de la sonde gazeuse injectée dans la colonne par la relation $\Delta G^0 = -RT \ln(V_N)$ où R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue et V_N le volume net de rétention.

Le volume de rétention spécifique est calculé à partir de la relation : $V_N = j \frac{(l-l_0)Q}{mv} \frac{273}{T}$ avec j coefficient de correction de perte de charge de James et Martin³⁶, l distance de rétention du soluté injecté à la température de la colonne, l_0 distance de rétention d'un gaz qui n'échange pas d'interaction avec la colonne (correspond au volume mort) à la température de la colonne, T la

température absolue de la colonne en K, Q le débit du gaz vecteur, m la masse du solide dans la colonne et v la vitesse de déroulement du papier enregistreur.

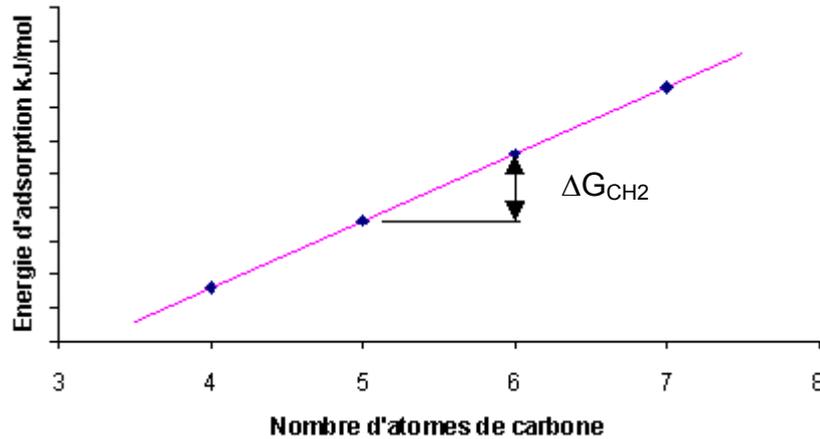


Figure 20 : Energie d'adsorption en fonction du nombre de carbones de la sonde alcane

La mesure de la composante dispersive d'un solide est basée sur l'approche empirique de Dorris et Gray³⁷ : l'énergie d'adsorption ΔG^0 mesurée croît linéairement avec le nombre d'atomes de carbone contenus dans les n-alcane (Figure 20).

Il existe donc un incrément d'énergie libre par groupe méthylène ΔG_{CH_2} , qui correspond à la différence d'énergie libre d'adsorption entre un alcane à n atomes et un alcane à (n+1) atomes de carbone. Puis en considérant que l'énergie libre par unité de surface de méthylène est reliée au travail d'adhésion de ce groupe sur la surface solide, la composante dispersive est calculée selon :

$$\gamma_S^D = \frac{[\Delta G_{CH_2}]^2}{4(N_A a_{CH_2})^2 \gamma_{CH_2}} \quad (42)$$

Avec N_A nombre d'Avogadro

a_{CH_2} surface moléculaire du groupement méthylène

γ_{CH_2} l'énergie superficielle d'une substance ne contenant que des groupements CH_2 (polyéthylène) : $\gamma_{CH_2} = 36,76 - 0,058(T - 273)$ où T est la température absolue.

La méthode de Dorris & Gray (utilise des alcane) est limitée nécessairement à la détermination de la composante dispersive de l'énergie de surface du solide.

Une autre approche³⁸ permet d'accéder à γ_S^D , en traçant ΔG^0 en fonction de $a\sqrt{\gamma_L^D}$. En effet, pour une série de n-alcane linéaire, cette variation est linéaire (Figure 21) :

$$\Delta G^0 = 2N_A \sqrt{\gamma_S^D} a \sqrt{\gamma_L^D} + C \quad (43)$$

où C est une constante et a l'aire de la molécule adsorbée à la surface du solide.

Cette méthode permet, en outre, de déterminer la composante non dispersive de l'énergie d'adhésion W_S^{nD} à l'aide de sondes polaires. Les valeurs de ΔG^0 ne se situent pas sur la droite des alcanes (équation 43), mais au-dessus. La différence des ordonnées entre la valeur correspondante sur la droite et la valeur de ΔG^0 mesurée (Figure 21) permet d'accéder à la composante non dispersive de l'énergie libre d'adsorption ΔG^{nD} .

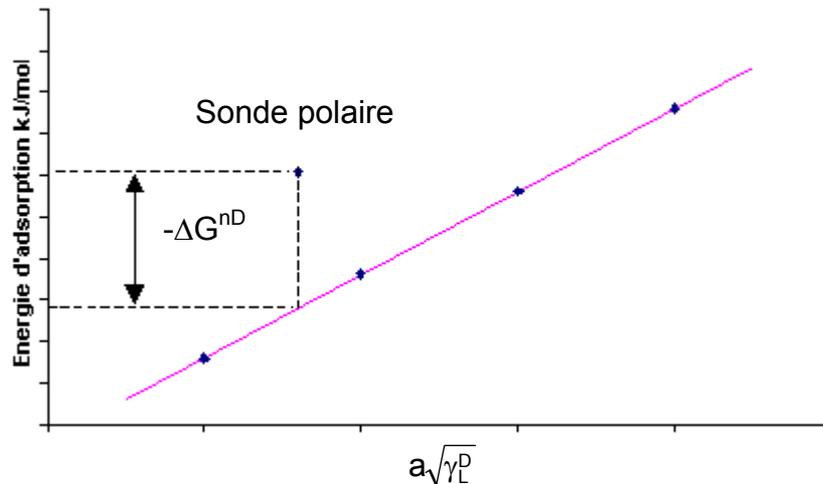


Figure 21 : composantes dispersives et non dispersives de l'énergie d'adsorption

L'énergie d'interactions non-dispersives W^{nD} peut être alors calculée aisément par la relation suivante :

$$W^{nD} = \frac{-\Delta G^{nD}}{N_A a} \quad (44)$$

Il est possible aussi de porter ΔG en fonction du logarithme de la pression de vapeur saturante du liquide³⁹. Les résultats sont alors interprétés d'une manière similaire à celle présentée sur la Figure 21. L'intérêt de cette méthode est qu'il n'est pas nécessaire de déterminer la valeur de l'aire a de la molécule sonde adsorbée.

I.2. La progression capillaire

La mise en mouvement d'un liquide dans un capillaire de faible diamètre a pour origine la différence de pression générée par la courbure de la surface du liquide. En effet, plus le capillaire est petit, plus

la courbure obtenue sera importante. Laplace a montré que cette dépression est inversement proportionnelle au rayon de courbure. La progression du liquide qui en résulte va alors être gouvernée par les lois d'écoulement de ce liquide dans un milieu confiné (mécanique des fluides) : c'est la progression capillaire. En fait, le rayon de courbure du liquide va aussi dépendre des interactions entre le liquide et les parois du milieu (mouillage).

I.2.1. Progression capillaire dans les systèmes simples

I.2.1.1. tube capillaire

La cinétique de progression v d'un liquide dans un tube capillaire de rayon r (Figure 22), est décrite par la loi par Washburn⁴⁰.

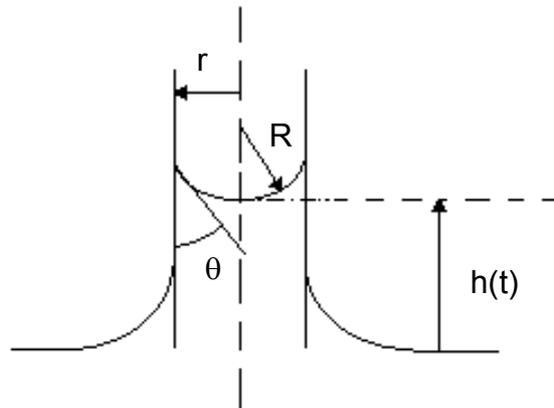


Figure 22 : progression capillaire d'un liquide dans un tube de rayon r

Elle est basée sur l'équation de Poiseuille⁴¹ ($v = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta L}$) où ΔP correspond à la différence de pression générée par l'existence d'une courbure à la surface d'un liquide. Dans le cas de la progression capillaire verticale $\Delta P = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{r} - \rho gh$ et l'équation de Washburn est décrite par :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r^2}{8\eta h} \left(\frac{2\gamma_L \cos \theta}{r} - \rho gh \right) \quad (45)$$

avec η la viscosité du liquide, γ_L la tension superficielle et g l'accélération de la pesanteur terrestre. L'intégration de l'équation 45 conduit à $at = -bh - \ln(1 - bh)$, avec $a = \rho^2 g^2 r^3 / 16\gamma_L \eta \cos \theta$ et $b = \rho gr / 2\gamma_L \cos \theta$. L'équation 45 est valable uniquement en régime laminaire et pour des liquides dits Newtoniens (liquides dont le rapport entre la contrainte et la vitesse de cisaillement est constante et correspond à la viscosité).

La hauteur maximale de progression est atteinte quand il y a équilibre entre la pression capillaire et la pression hydrostatique générée par la colonne de liquide de hauteur h_{eq} . Cela correspond à $dh/dt = 0$, soit :

$$h_{eq} = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{\rho_L g r} \quad (46)$$

L'équation 46 correspond en fait à la loi de Jurin⁴².

Si la gravité n'est plus prise en compte ou si elle est négligeable (dans le cas où $h \ll h_{eq}$), L'équation

45 devient $\frac{dh}{dt} = \frac{r\gamma_L \cos \theta}{4\eta}$, et par intégration :

$$h^2 = \frac{r\gamma_L \cos \theta}{2\eta} t \quad (47)$$

Cependant, les équations (45) et (47) n'ont plus de signification physique pour des temps très courts. En effet quand $t \rightarrow 0$, la vitesse du liquide dh/dt devient infinie. En fait, il faut tenir compte du régime inertiel lié à l'énergie cinétique. Ainsi, en considérant la balance énergétique du système, Szekeley et al⁴³ ont donné une relation plus générale prenant en compte ce régime :

$$\left(h + \frac{7}{6}r \right) \frac{d^2h}{dt^2} + 1,225 \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 + \frac{8\eta}{\rho r^2} h \frac{dh}{dt} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{2\gamma_L \cos \theta}{r} - \rho g h \right) \quad (48)$$

Elle se divise en trois parties. Le premier terme correspond au régime inertiel (la viscosité n'a pas d'influence), le second à la dissipation d'énergie due aux forces de friction du liquide sur les parois du tube capillaire et les autres termes correspondent au régime visqueux ou de Washburn. L'exploitation de cette équation ne peut se faire uniquement que par un calcul numérique. Zhmud al⁴⁴ proposent des résolutions de l'équation 48 en négligeant certains termes en fonction des intervalles de temps. Cela se traduit par un passage de la vitesse par un maximum aux temps très courts (Figure 23).

Quéré⁴⁵ propose une approche plus simple pour prendre en compte le régime inertiel. Dans les temps très court, il considère que seules les forces capillaires interviennent. Ainsi, il écrit :

$$\frac{dp}{dt} = 2\pi r \gamma_L \quad (49)$$

où $p = m dh/dt$ est la quantité de mouvement du liquide. Comme $m = \pi r^2 \rho h$, l'équation 49 devient $(dh/dt)^2 + h(d^2h/dt^2) = 2\gamma_L / (\rho r)$. Et comme, nous nous intéressons aux temps très courts de la progression capillaire, soit $h \approx 0$. Ainsi, la vitesse de progression c dans le régime inertiel est constante, soit :

$$c = \left(\frac{2\gamma_L}{\rho r} \right)^{1/2} \quad (50)$$

Cette vitesse est constante jusqu'au temps $\tau^* = \frac{\rho r^2}{4\eta}$ qui correspond au début du régime de Washburn. Ce modèle permet de donner un comportement de la progression dans le régime inertiel, mais la condition initiale à $t = 0$, $h = 0$ et $dh/dt = 0$ n'est pas respectée.

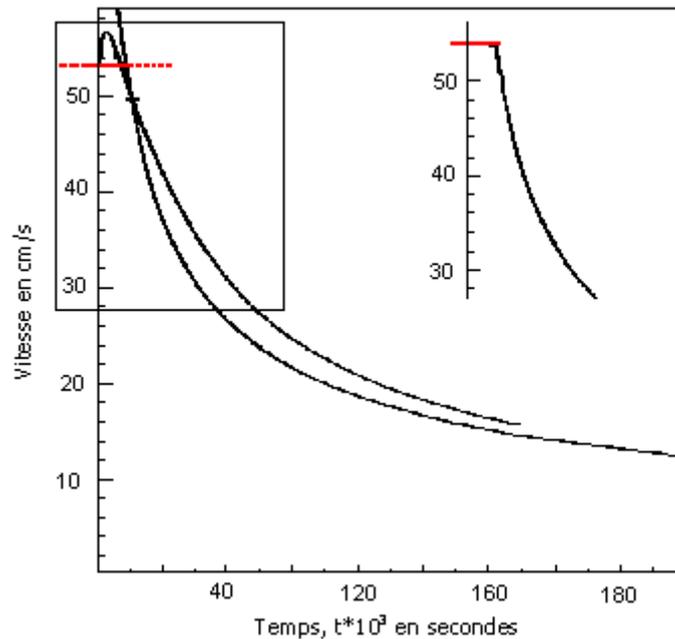


Figure 23 : Comparaison entre le modèle de Washburn (A), le modèle de Szekeley (B) et le modèle de Quéré (C)

En outre, toutes ces équations considèrent l'angle de mouillage à l'équilibre. Cependant, l'angle de contact entre le liquide et le solide est en fait un angle dynamique qui varie en fonction de la vitesse⁴⁶. certains auteurs^{47,48} montrent que l'angle de contact varie selon :

$$\cos \theta = \cos \theta_0 - \alpha Ca \quad (51)$$

avec $Ca = v \frac{\eta}{\gamma_L}$ où v est la vitesse de progression du liquide, θ_0 angle de contact à l'équilibre et α

une constante. Les mesures d'angle de contact basées sur les équations de Washburn donnent un angle dynamique. Mais dans la plupart des cas αCa est suffisamment faible pour être négligeable devant $\cos \theta_0$. L'angle dynamique est alors considéré comme l'angle à l'équilibre.

I.2.1.2. Progression capillaire entre deux plaques parallèles

Dans le cas de la progression capillaire entre deux plaques, distantes de e_p , la relation de Poiseuille

est légèrement modifiée : $v = \frac{e_p^2}{12\eta} \frac{\Delta P}{L}$. L'équation de Washburn s'écrit alors :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{e_p^2}{12\eta h} \left(\frac{2\gamma_L \cos \theta}{e_p} - \rho g h \right) \quad (52)$$

La hauteur à l'équilibre est alors de :

$$h_{eq} = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{\rho g e_p} \quad (53)$$

Et quand la gravité est négligeable, l'expression 51 devient après intégration :

$$h^2 = \frac{e_p \gamma_L \cos \theta}{3\eta} t \quad (54)$$

La cinétique et la hauteur à l'équilibre entre deux plaques distantes de e_p sont donc plus faibles que dans un tube capillaire de diamètre e_p .

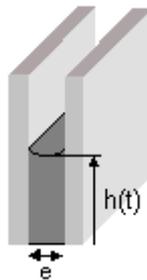


Figure 24 : Progression capillaire entre deux plaques distantes de e_p

I.2.1.3. Progression capillaire le long d'un filament

Quéré et Meglio⁴⁹ ont proposé une étude de $\theta(t)$ le long un filament avec un liquide totalement mouillant ($\cos \theta = 1$). Ils montrent que, sous certaines conditions, la hauteur à l'équilibre du ménisque

est $h_{eq} = b \ln\left(\frac{2a}{b}\right)$ et en dynamique $\theta(t) = \sqrt{\frac{\tau^*}{t}}$ avec $\tau^* = \frac{3\eta b l}{\gamma}$ où η est la viscosité, b le rayon du

filament, γ_L la tension superficielle du liquide et l une constante.

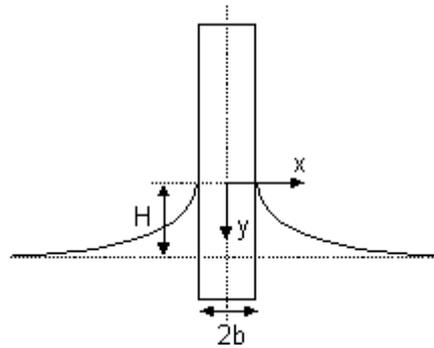


Figure 25 : Ménisque le long du filament

I.2.2. Progression capillaire dans les systèmes complexes

A partir des lois décrivant la progression du liquide dans un capillaire, il est possible de construire des modèles connectant soit en série, soit en parallèle des capillaires de diamètres différents. La structure ordonnée des tissus de verre pourrait être modélisée par ce type de construction. En effet, le tissu est constitué d'une succession de canaux larges (espace libre entre fils) et de canaux étroits (espace libre au croisement des fils) avec en parallèle des petits canaux dans les fils.

I.2.2.1. Capillaire dont le diamètre change périodiquement

Ce modèle a été mis en place par Dulien et al⁵⁰ pour analyser la progression capillaire dans des roches. Il étudie un système de capillaire en série.

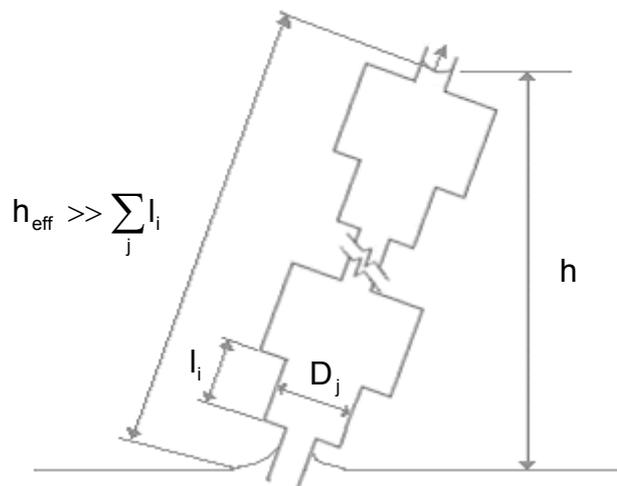


Figure 26 : progression capillaire dans un tube dont le diamètre change périodiquement

Le tube contient une unité répétitive d'une série de n capillaires de différents diamètres D_j ($j=1, 2, 3, \dots, n$) et de longueurs l_j . La vitesse moyenne v_{av} de progression capillaire est définie par :

$$v_{av} = \frac{dh_{eff}}{dt} = \frac{\text{longueur de l'unité répétitive}}{\text{temps que met le liquide pour traverser l'unité}} \quad (55)$$

En appliquant l'équation de Poiseuille ($Q = \frac{\pi D_i^4 \Delta P}{128 \eta L}$) sur chaque capillaire, on obtient:

$$Q = \frac{\pi}{128 \eta} \frac{\sum_j I_j}{\sum_j (I_j / D_j^4)} \frac{\Delta P}{h_{eff}} \quad (56)$$

De plus, dans le cas de mouillabilité totale et dans un capillaire de diamètre D, on a :

$$\Delta P = 4\gamma/D - \rho gh \quad (57)$$

En combinant (55) et (56), on obtient le débit sur le k^{ème} capillaire:

$$Q_k = \frac{\pi}{128 \eta} \frac{\sum_j I_j}{\sum_j (I_j / D_j^4)} \frac{4\gamma/D_k - \rho gh}{h_{eff}} \quad (58)$$

Ce débit peut encore s'écrire de la manière suivante :

$$Q_k = S_k \cdot V_k = \frac{D_k^2 \pi I_k}{4 t_k} \quad (59)$$

On accède alors au temps t_k nécessaire au liquide pour traverser le capillaire k en combinant 57 et 58 :

$$t_k = \frac{32 \eta h_{eff} I_k \sum_j (I_j / D_j)(I_j / D_j)^3}{(4\gamma - \rho gh D_k) \sum_j I_j} \quad (60)$$

Connaissant le temps t_k , il est alors possible de calculer la vitesse moyenne de progression capillaire v_{av} .

$$v_{av} = \frac{dh_{eff}}{dt} = \frac{\sum_k I_k}{\sum_k t_k} \quad (61)$$

Et en combinant 59 et 60, on a :

$$v_{av} = \frac{dh_{eff}}{dt} = \left(\sum_k I_k \right)^2 * \left[32 \eta h_{eff} \sum_k \frac{I_k \sum_j (I_j / D_j)(I_j / D_j)^3}{(4\gamma - \rho gh D_k) \sum_j I_j} \right]^{-1} \quad (62)$$

I.2.2.2. Compétition entre deux pores

Quel chemin le liquide va-t-il prendre quand un capillaire de rayon r se divise en deux capillaires de rayon différent ? L'étude de Sorbie et al.⁵¹ pour un déplacement eau/huile a montré que le remplissage va dépendre de quatre quantités : r_2/L , r_1/r_2 , v_2^0 et N_{RE} avec r_1 et r_2 les rayons du grand et du petit capillaire, v_2^0 est une vitesse caractérisant l'approvisionnement en fluide (une faible valeur de v_2^0 correspond à un approvisionnement restreint) et N_{RE} le nombre de Reynolds.

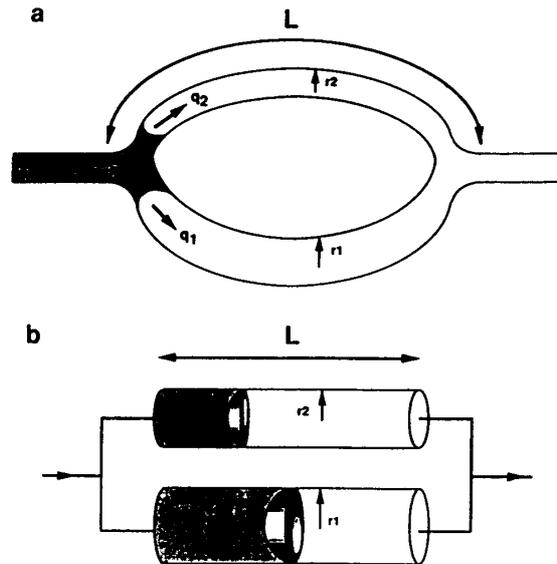


Figure 27 :Compétition entre différents pores (d'après Sorbie et al.)⁵¹

Le capillaire le plus petit se remplit en premier lorsque l'approvisionnement est restreint. Pour un approvisionnement libre (ou infini), le nombre de Reynolds intervient : les petits nombres de Reynolds conduisent au remplissage prioritaire du grand capillaire, tandis que les grands nombres de Reynolds impliquent un remplissage du petit capillaire.

I.2.3. Progression capillaire dans les milieux poreux

I.2.3.1. Modélisation du milieu poreux isotrope

On définit principalement un milieu poreux par sa porosité ε ou fraction volumique de vide. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{m}{\rho_s V} \quad (63)$$

Avec V volume du solide considéré
 m masse du solide
 ρ_S masse volumique de la matière qui constitue le solide

L'un des premiers à décrire la progression capillaire dans les milieux est Washburn⁴⁰. Il considère le milieu poreux comme isotrope et équivalent à des capillaires droits de rayon r . Ainsi les équations précédentes 45 et 48 s'appliquent. Le rayon, dans le cas des poudres, est appelé rayon interstitiel effectif de pore⁵². White⁵³ a proposé une expression de ce rayon à partir des considérations thermodynamiques qui évitent de le mesurer :

$$R_{\text{eff}} = \frac{2(1-\varepsilon)}{\varepsilon\rho A} \quad (64)$$

Avec ε fraction volumique de vide.

Cependant, cette représentation n'est valable que pour les systèmes de poudre compactée et ne permet pas de traduire le parcours moyen du liquide. De plus, pour des liquides totalement mouillants, la valeur calculée R_{eff} est souvent supérieure aux résultats expérimentaux obtenus par progression capillaire⁵².

La notion de tortuosité (représentant le rapport entre la distance réelle parcourue par le liquide et la longueur droite équivalente) est introduite pour prendre en compte le fait que dans la majeure partie de cas, le parcours n'est pas rectiligne. L'imprégnation capillaire ou la progression capillaire dans un milieu poreux est dès lors représentée par un système de capillaires de rayon R_S et de tortuosité τ ^{54,55,56} (Figure 28). Ainsi, ce modèle, appliqué aux systèmes poudreux^{57,58} mais aussi aux systèmes géologiques permet de mesurer à la fois les caractéristiques géométriques du milieu et les propriétés de mouillage du liquide dans le milieu.

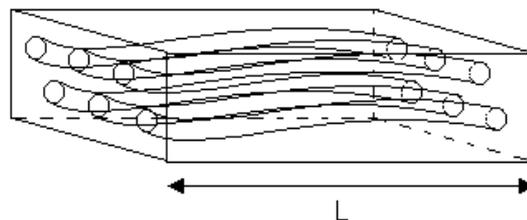


Figure 28 Champ de capillaires de tortuosité τ

La tortuosité est définie comme le rapport entre la longueur moyenne L_e d'un capillaire et la longueur L correspondant à un capillaire droit (Figure 29). Soit :

$$\tau = \frac{L_e}{L} \quad (65)$$

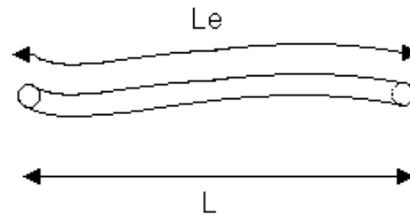


Figure 29 : Définition de la tortuosité

Un exemple simple de tortuosité est donné dans le cas de grains sphériques compactés (Figure 103).

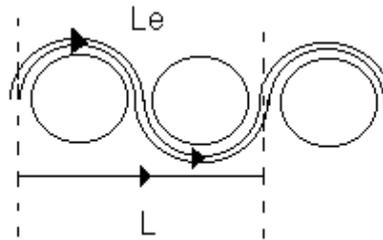


Figure 30 Ecoulement d'un filet de liquide dans un empilement de grains sphériques de rayon

r .

Dans ce cas, le liquide suit la forme de la sphère et donc $L_e = 2\pi r$. De plus, dans le cas d'un empilement compact $L = 4r$. Donc $\tau = \frac{L_e}{L} = \frac{2\pi r}{4r}$, soit $\tau = \frac{\pi}{2}$.

Cette représentation permet d'étudier la progression capillaire dans des milieux autres que les poudres. Par exemple, Carlos et al⁵⁹ étudient la mouillabilité relative de la roche en la considérant comme un champ de capillaires tortueux.

I.2.3.2. Loi de Washburn dans les milieux poreux

Seul le cas de la représentation d'un milieu poreux comme un champs de capillaire de rayon R_S et de tortuosité τ sera étudié. En effet, c'est le modèle qui est le plus souvent utilisé et pourra s'adapter au tissu de verre.

Seulement, pour appliquer le modèle de Washburn, il n'est pas possible de considérer le rayon R_S car la hauteur $h(t)$ mesurable (Figure 31) ne correspond pas à la longueur réelle de progression capillaire dans le tube tortueux.

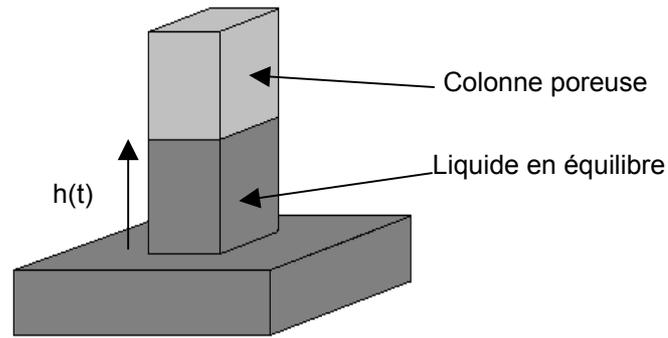


Figure 31 : Progression capillaire d'un liquide dans un milieu poreux

Pour connaître $h = f(t)$, le capillaire tortueux va être considéré équivalent à un capillaire droit de rayon R_D (Figure 32) où $L(t) = h(t)$ et $\tau = L_e / L$ (Figure 32).

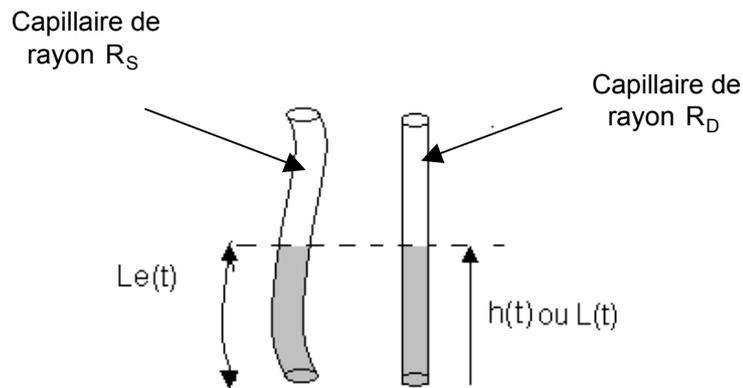


Figure 32 : Equivalence capillaire tortueux et capillaire droit

Ainsi, en appliquant Washburn sur le capillaire droit où les forces capillaires dépendent du rayon statique, la cinétique de progression capillaire dans un milieu poreux est décrite par :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{(\tau R_D)^2}{8\eta h} \left(\frac{2\gamma_L \cos \theta}{R_S} - \rho g h \right) \quad (66)$$

L'intégration de l'équation 66 conduit à $-\ln\left(1 - \frac{h}{h_{eq}}\right) - \frac{h}{h_{eq}} = \frac{1}{2h_{eq}^2} \frac{R_D \gamma_L \cos \theta}{2\eta} t$ avec à $t = 0$, $h = 0$, et la hauteur à l'équilibre correspond à :

$$h_{eq} = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{\rho g R_S} \quad (67)$$

Dans le cas où la gravité est négligeable ($h \ll h_{eq}$) ou en progression capillaire horizontale, l'équation 66 devient $dh/dt = R_D \gamma_L \cos \theta / (8\eta h)$ et par intégration :

$$h^2 = \frac{R_D \gamma_L \cos \theta}{2\eta} t \quad (68)$$

Il est possible d'établir une relation entre R_S et R_D . En effet, en appliquant l'équation sur les deux capillaires, à tout instant t , on a $Le^2 = \frac{\gamma_L R_S \cos \theta}{2\eta} t$ et $L^2 = \frac{\gamma_L R_D \cos \theta}{2\eta} t$ (Figure 32). Le rapport

conduit alors à $\frac{Le^2}{L^2} = \frac{R_S}{R_D}$ et donc d'après la définition de τ on a :

$$\tau = \sqrt{\frac{R_S}{R_D}} \quad (69)$$

A partir de l'équation 68 et connaissant la porosité du milieu, il est possible de donner la variation de la masse de liquide en progression en fonction du temps. En effet, la masse m de liquide présent dans le milieu est donnée par :

$$m = \rho h \varepsilon S \quad (70)$$

où h est la hauteur de progression, S la section droite du milieu poreux et ρ la masse volumique. En combinant l'équation 68 et 69, on obtient :

$$m^2 = \frac{C_m \rho^2 \gamma_L \cos \theta}{\eta} t \quad (71)$$

où $C_m = \left(\frac{\varepsilon S}{\tau}\right)^2 \frac{R_S}{2}$ qui est une caractéristique géométrique du milieu poreux.

Dans le cas des membranes poreuses, les parois externes du milieu sont ouvertes à l'évaporation. Bico⁶⁰ a alors proposé une expression modifiée de l'équation de Washburn tenant compte de l'évaporation dans le cas où $h \ll h_{eq}$. Il écrit :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{R_D \gamma_L \cos \theta}{4\eta h} - \frac{2\alpha h}{\varepsilon e} \quad (72)$$

avec ε la porosité du milieu poreux, e sont épaisseur, et α la vitesse intrinsèque d'évaporation du liquide. L'équation 72 est valable à condition que la largeur du milieu soit grande devant son épaisseur. Il existe alors une hauteur maximale h_{eq}^* qui correspond à un équilibre entre l'évaporation par les parois externes du milieu et la cinétique de progression capillaire du liquide.

$$h_{eq}^* = \sqrt{\frac{R_D \gamma_L \cos \theta}{4\eta} \frac{\varepsilon e}{2\alpha}} \quad (73)$$

I.2.3.3. Application à la caractérisation d'un milieu poreux

A partir du paragraphe I.2.3.2., il est possible de mesurer expérimentalement les grandeurs géométriques du milieu poreux, puis de déterminer les paramètres de mouillage. En effet, le suivi de la progression capillaire d'un liquide modèle totalement mouillant ($\cos\theta = 1$) permet, en traçant la droite $h^2 = f(t)$ de pente a_1 (dans la zone où $h \ll h_{eq}$), d'accéder au rayon dynamique :

$$R_D = \frac{2a_1\eta}{\gamma} \quad (74)$$

La mesure de la hauteur à l'équilibre permet d'accéder au rayon statique R_S à l'aide de la loi de Jurin. Ainsi, la tortuosité correspondante peut-être calculée à l'aide de l'équation 69

Il est alors possible d'étudier la mouillabilité du milieu poreux. Pour cela, le tracé de la droite $h^2 = f(t)$ de pente a_2 avec un liquide apolaire (α -bromonaphthalène) permet d'accéder à l'angle de contact du liquide sur les parois du milieu :

$$\cos\theta = \frac{2a_2\eta}{R_D\gamma_L} \quad (75)$$

et donc d'après le modèle de Fowkes⁵ à la composante dispersive de l'énergie de surface γ_S^D . Les mêmes opérations sont réalisées avec des liquides sondes acides ou basiques (au sens de Lewis) afin de mesurer $W_S^{A/B}$.

Il aussi est possible de caractériser un milieu poreux en suivant la masse totale m_t de progression capillaire dans le milieu à l'aide d'une balance de Wilhelmy. En fait, m_t contient la masse m de liquide progressant dans le milieu (dont la variation est décrite par l'équation 71) et la masse du ménisque $m_{m\acute{e}nisque}$ du liquide en contact avec les parois externe du milieu poreux (qui est une constante). Ainsi, à l'aide d'un liquide totalement mouillant ($\cos\theta = 1$), la pente a_1 de la droite $(m_t - m_{m\acute{e}nisque})^2$ permet d'accéder à la constante C_m :

$$C_m = \frac{a_1\eta}{\rho^2\gamma_L} \quad (76)$$

Puis en suivant la masse m_t pour des liquides peu mouillant ($\cos\theta < 1$), la pente a_2 de la droite $(m_t - m_{m\acute{e}nisque})^2$ permet d'accéder à l'angle de contact :

$$\cos\theta = \frac{a_2\eta}{C_m\rho^2\gamma_L} \quad (77)$$

I.2.3.4. Imprégnation d'un ruban poreux

Les phénomènes capillaires peuvent être mis en évidence lors de l'imprégnation d'un ruban poreux à la vitesse V dans un bain de liquide. Raphaël et de Gennes⁶¹ proposent un modèle montrant l'influence de la progression capillaire sur la structure du film externe du liquide à la sortie du bain (Figure 33).

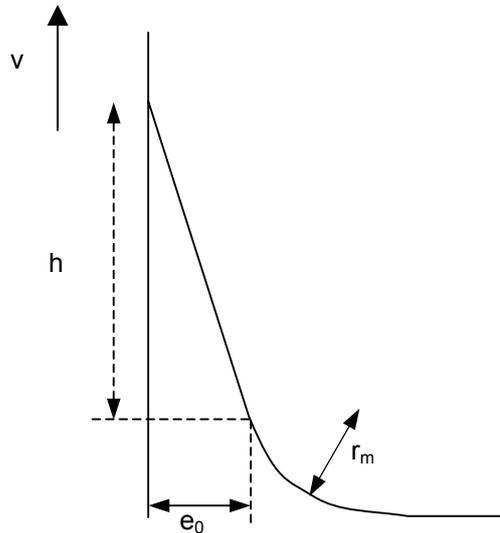


Figure 33 : Structure du film externe de liquide à la sortie du bain⁶¹

Sans les phénomènes capillaires, le ruban devrait entraîner un film de liquide selon le mécanisme de Landau-Levich⁶² d'une épaisseur $e_0 = r_m(Ca)^{2/3}$, où r_m est la taille du ménisque statique et $Ca = v\eta/\gamma$ le nombre capillaire. En tenant compte de la progression capillaire transversale, les auteurs montrent que le liquide atteint une hauteur $h \approx Ca^{7/6}$, à condition d'avoir $Ca < 1$. Ainsi, plus la vitesse d'imprégnation augmente, plus la hauteur du film augmente. Peut-être, existe-t-il une vitesse inférieure limite, où le ruban poreux est saturé de liquide avant de sortir du bain ?

I.2.4. Etude de la progression capillaire dans les tissus de verre

En général, dans la littérature, l'étude de la progression capillaire sur les tissus ou les structures fibreuses non-tissées est considérée de la même façon que pour les milieux poreux isotropes^{63,64,65,66}. Ainsi, un tissu est caractérisé par son rayon statique de pore et sa tortuosité τ . Parfois, le tissu est défini par sa perméabilité K ⁶⁷. Cependant, Siebold et al⁴⁸ ont montré qu'il existe une relation dans le cas des poudres entre K et τ : $K = \frac{R_s^2}{8\tau^2}$. C'est donc une représentation équivalente.

Dans la suite, nous allons exposer les méthodes existantes permettant de caractériser les tissus en terme de progression capillaire⁶⁸.

I.2.4.1. Progression verticale

Pezron et al⁶⁴ mesurent par l'intermédiaire d'une électrobalance, la masse d'un liquide totalement mouillant ($\cos\theta = 1$) progressant dans le tissu en fonction du temps pour étudier l'imprégnation de ce tissu par le liquide considéré (Figure 34).

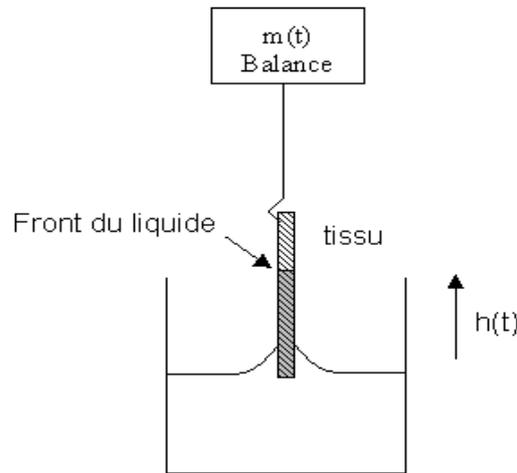


Figure 34 : mesure de la progression capillaire verticale

Il est possible, à partir de ce montage de déterminer les deux paramètres géométriques caractéristiques du tissu. En effet, la masse de liquide et la hauteur de progression sont liées par la relation suivante :

$$m_{\text{liquide}}(t) = \rho S h(t) \quad (78)$$

avec S section de liquide dans le tissu à la hauteur $h(t)$.

Les résultats obtenus montrent que dans le domaine où la gravité est négligeable la courbe $m_{\text{liquide}}^2 = f(t)$ (ou $h^2 = f(t)$) est proportionnelle au temps. Ceci est caractéristique du régime de Washburn.

Cependant, on mesure une masse totale. Elle tient compte de la masse du ménisque et de la masse du liquide en progression. Soit :

$$m(t) = m_{\text{ménisque}}(t) + m_{\text{liquide}}(t) \quad (79)$$

Dans le régime de Washburn, la masse due au ménisque peut-être considérée comme constante. Elle dépend de la tension superficielle γ_L du liquide et du périmètre de contact p :

$$m_{\text{ménisque}} = \frac{p\gamma_L}{g} \quad (80)$$

S'il est possible de déterminer S (section de liquide dans le tissu) en mesurant la masse et la hauteur à l'équilibre, la mesure de p (périmètre de contact) est plus difficile. Pezron et al⁶⁴ proposent de le déterminer graphiquement à partir des valeurs expérimentales. En effet, en traçant $m^2 = f(t)$, dans la partie linéaire, la masse du ménisque va correspondre à l'ordonnée à l'origine. Cependant, une autre possibilité donnée par Hsieh et Yu⁶⁵ est de mesurer la masse juste après la séparation de la zone de contact liquide tissu. Cette méthode est plus intéressante, car elle permet de mesurer directement la masse du ménisque et donc de s'affranchir du problème de périmètre de contact.

Pour éviter ce problème de ménisque, Hodgson et Berg⁶³ ont mesuré la hauteur de progression en fonction du temps pour déterminer l'effet de tensioactifs sur la progression capillaire dans une structure fibreuse non tissée. Pour la mesure des angles de mouillage, ils ont uniquement déterminé un paramètre k caractérisant le tissu. En effet, à partir de l'équation 68, on peut écrire :

$$h = k\sqrt{t} \quad \text{avec} \quad k = \sqrt{\frac{R_s \gamma_L}{2\tau^2 \eta}} \quad (81)$$

Ceci évite de déterminer le rayon statique de pore qui n'est pas nécessaire pour leur étude.

Il faut remarquer que dans tous les cas^{64,65,67}, le tissu n'est jamais sous tension. Il est alors possible que le liquide en progression déforme l'armure et donc change les caractéristiques du tissu.

I.2.4.2. Progression horizontale

Jusqu'à présent, seule la progression capillaire verticale de liquide a été présentée. Cependant, il peut arriver que la progression de liquide dans le tissu s'effectue en réservoir fini, comme le dépôt d'encre sur un tissu. Certains auteurs^{69,70} proposent d'étudier ces phénomènes en déposant des gouttes de liquide et de suivre la progression capillaire horizontale.

La progression capillaire horizontale (comme suggéré par Gillespie⁷¹), après le dépôt d'une goutte de liquide, s'effectue en fait en deux phases (Figure 35) : la phase I où l'imprégnation du tissu s'effectue en réservoir infini et la phase II où le réservoir de liquide devient fini.

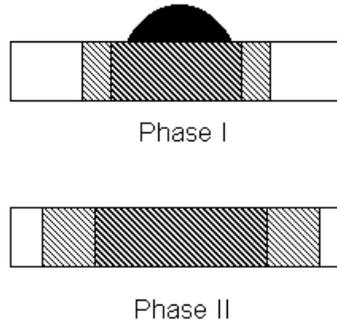


Figure 35 : représentation schématique des deux phases de progression

De manière générale, Kissa⁶⁹ propose, à partir des équations de Gillespie⁷¹, une expression qui traduit la cinétique de progression du liquide dans le tissu :

$$A = k(\gamma/\eta)^u V^m t^n \quad (82)$$

où k est un coefficient, γ_L la tension superficielle du liquide, η sa viscosité et V le volume de liquide. Dans le cas de la phase I, $u = 0,5$, $m = 0$ et $n = 0,5$. Cela correspond, en fait, à l'équation de Washburn. Dans la phase II, pour un assemblage de fibres, Kissa a donné pour u , m et n les valeurs 0,3, 0,7 et 0,3. Kawase et al⁷⁰ ont confirmé ce résultat dans le cas des tissus.

Pour déterminer la transition entre la phase I et II, il suffit de tracer $\ln A = f(\ln t)$. En effet, l'équation 80 devient :

$$\ln A = n \ln t + \ln(K(\gamma_L / \eta)^n V^m) \quad (83)$$

et la pente de la droite sera de $n = 0,5$ pour la phase I et de $n = 0,3$ pour la phase II.

I.3. Conclusion

La détermination des propriétés thermodynamiques de surface des tissus par imprégnation capillaire est un sujet peu abordé dans la littérature.

Cette démarche permet cependant de déterminer simultanément les paramètres capillaires du tissu, rayon statique et tortuosité, et l'énergie de surface moyenne.

Les techniques habituellement proposées dans la littérature sont la mesure de masse et le suivi de progression capillaire horizontale. Ces deux méthodes comportent des difficultés d'interprétation (ménisque, réservoir fini de liquide). Une autre approche consiste à la mesure directe d'angle de contact sur filament. Elle ne permet d'accéder qu'à une information locale.

Une dernière méthode est la chromatographie en phase gazeuse inverse. C'est une bonne méthode de validation de la composante dispersive de l'énergie de surface à partir d'autres phénomènes physiques. Elle permet de plus d'accéder au caractère acide/base au sens de Lewis de la surface du solide étudié.

Chapitre II : Le tissu de verre

Les striations, visibles par transparence sur un stratifié, caractérisent un défaut de résine au voisinage de l'interface filament/résine dû éventuellement à un de mouillage de la résine sur les filaments de fils de verre (Figure 36).

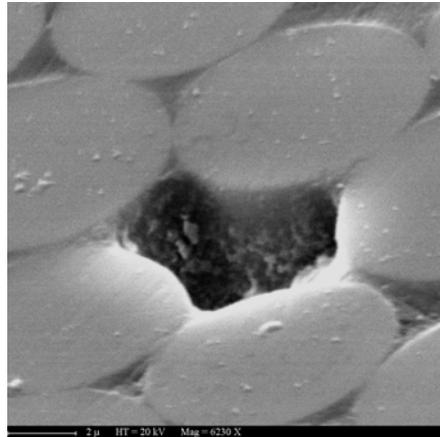


Figure 36 : Observation d'une striation à l'échelle du fil

Cette mouillabilité va dépendre de l'étape d'imprégnation (liée à la progression capillaire) et de l'état de surface des filaments. C'est pourquoi avant d'étudier la progression capillaire dans les tissus de verre, nous avons analysé l'état de surface des filaments à l'échelle microscopique tout au long de la fabrication des tissus de verre et cherché à mettre en évidence les paramètres susceptibles d'être pris en compte lors d'un tel processus.

II.1. La fabrication du tissu

Ces tissus sont des matériaux obtenus par l'assemblage de fils de verre E entrelacés (Annexe I). Les uns, dans le sens de la longueur, forment la chaîne, les autres, perpendiculaires, constituent la trame. Les tissus utilisés comme renforts de matériaux composites sont traités par des agents de couplages pour permettre une meilleure adhésion des résines organiques sur le tissu. Les tissus possédant une armure toile (Figure 37), structure tissée la plus simple, sont les plus utilisés dans la fabrication des circuits imprimés.

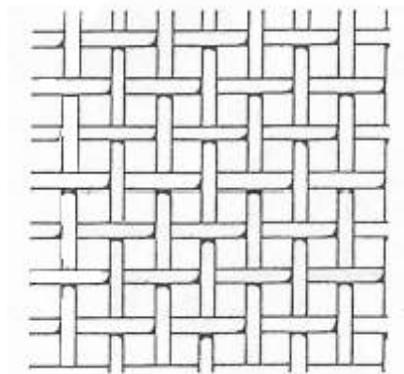


Figure 37 : Exemple de tissu possédant une armure toile

II.1.1. Le verre E

Le verre E est utilisé pour ses propriétés diélectriques (résistivité électrique de l'ordre de $10^{15} \Omega.cm$). De plus, il possède des qualités mécaniques (module élastique) voisine de celle de l'acier ou de l'aluminium pour une masse volumique plus faible. Il est composé principalement de 5 oxydes : SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , CaO et MgO . Il contient peu de silice par rapport à l'ensemble des autres verres. La composition du verre est normalisée. Les fractions massiques des différents composants du verre E sont données dans le Tableau 4.

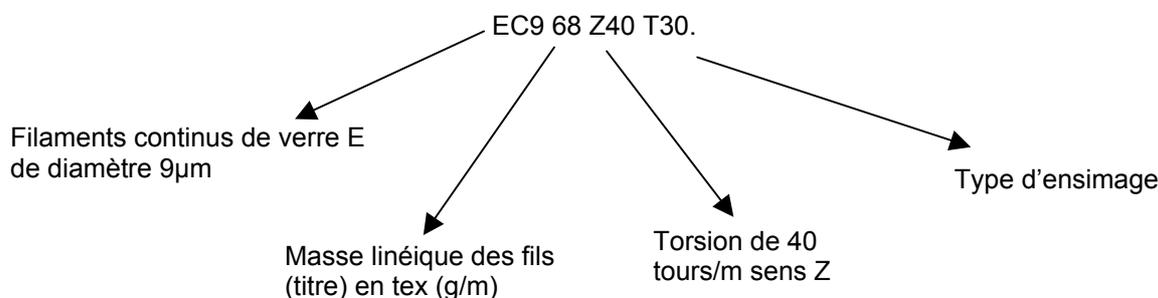
Composé	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	MgO	CaO	$Na_2O,$ K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	Fluoride
% massique	52-56	12-16	5-10	0-5	16-25	0-2	0,05-0,4	0-0,8	0-1

Tableau 4 : composition du verre E (Norme ASTM D578-00⁷²)

II.1.2. Le tissage

Le fil de verre est présenté en bobines (ou appelées cops) dont la géométrie et la croisure permettent le dévidage à grande vitesse de longueurs importantes de fils bobinés (typiquement 40 000 mètres). La nomenclature caractérise le type de fil.

Exemple :



Le tissage s'effectue en trois étapes :

Une première phase consiste à rassembler plusieurs centaines de bobines sur une seule ensouple. Cette étape est appelée l'ourdissage.

Dans la deuxième phase, on rassemble plusieurs ensouples (typiquement 4, 6, 8) pour former une chaîne (ce seront les fils de chaîne du tissu). Au cours de cette opération, les fils sont encollés pour les protéger de l'abrasion lors du tissage.

La dernière phase correspond au tissage. La manière dont les fils seront agencés par le métier à tisser définira le type d'armure du tissu (Annexe I). A la sortie du métier, le tissu est dans un état dit écri. Les nombreux produits présents sur le fils n'offrent pas de bonne propriété d'adhésion avec les résines utilisées ultérieurement en imprégnation. Des opérations supplémentaires de traitement de surface vont être réalisées.

II.1.3. Le traitement

Le but est de déposer un agent de couplage (à la surface des filaments) permettant la liaison chimique ultérieure entre la résine et le tissu. Pour cela, il faut tout d'abord retirer les produits organiques en surface de la fibre de verre :

L'ensimage déposé par les filateurs,
Les produits d'encollage apportés lors de l'ourdissage.

La pyrolyse des produits organiques peut être réalisée en deux temps :

- une étape dynamique qui consiste à faire passer un tissu dans un four à une température d'environ 400°C. L'essentiel des produits organiques sont enlevés.
- une étape statique qui permet de compléter le traitement précédent ou d'être utilisée seule pour les tissus fins. Elle consiste à faire subir un cycle thermique de plusieurs dizaines d'heures dont la montée en température est soigneusement contrôlée pour éviter tout phénomène exothermique.

Le tissu obtenu après ces deux traitements est dans un état appelé "tissu 112". La qualité du traitement thermique décrit ci-dessus peut avoir une importance sur l'étape de dépôts de l'agent de couplage. En effet, un résidu peut soit empêcher les produits organiques de réagir avec le verre, soit polluer le bain, et donc modifier les propriétés de mouillage du tissu lors de l'étape d'imprégnation par des résines. De plus, le temps de stockage du tissu peut avoir une influence sur l'état de surface du verre et sur sa rugosité. En effet, les ions sodium et le calcium vont avoir tendance à migrer en surface même à température ambiante et réagir avec l'humidité de l'air pour former une couche alcaline d'hydroxydes. Cette couche va évoluer en réagissant avec le CO₂ pour former des carbonates.

Le "tissu 112" est considéré comme un état de référence pour définir les paramètres structuraux de l'ensemble des tissus concernés. Il est caractérisé par :

- le type de fils utilisé dans le sens chaîne et trame,
- l'armure et la construction en le sens chaîne et trame,
- la masse surface,

- l'épaisseur du tissu.

Les différents tissus étudiés au cours de ce travail sont décrits dans l'annexe II.

Un dépôt d'agent de couplage est ensuite réalisé sur une ligne d'imprégnation. Ce dépôt a pour objectif de créer des liaisons chimiques entre la résine et la surface du verre. Le plus souvent, les agents utilisés sont des alcooxysilanes, des titanates ou des complexes de chrome.

Le tissu est alors prêt à être utilisé dans les lignes d'imprégnation de résine organique (époxy essentiellement) pour la fabrication des circuits imprimés.

II.2. Caractérisation du tissu de verre 112

Après les différents traitements thermiques, un tissu de verre "112" est composé de filaments normalement dépourvus de tout produit organique. L'état de surface de ces filaments est un paramètre important car il peut influencer sur le greffage des agents de couplage. La présence éventuelle de cendres organiques peut obstruer les pores entre les filaments. Nous avons réalisé une analyse qualitative de ces filaments à l'aide de différentes techniques comme la Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.) et la Microscopie à Force Atomique (A.F.M.) et la spectroscopie de photoélectrons (X.P.S.) (c.f. annexe VI, V et VI). Les analyses ont été réalisées sur le tissu 7628.

II.2.1. Analyse en Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.).

Le microscope électronique à balayage permet d'observer l'état de surface à l'échelle du micromètre (principe en annexe IV). Cette technique nécessite d'avoir une surface conductrice pour pouvoir évacuer les charges dues au bombardement d'électrons. Les filaments de verre, peu conducteurs, ont été recouverts d'une faible couche d'or.

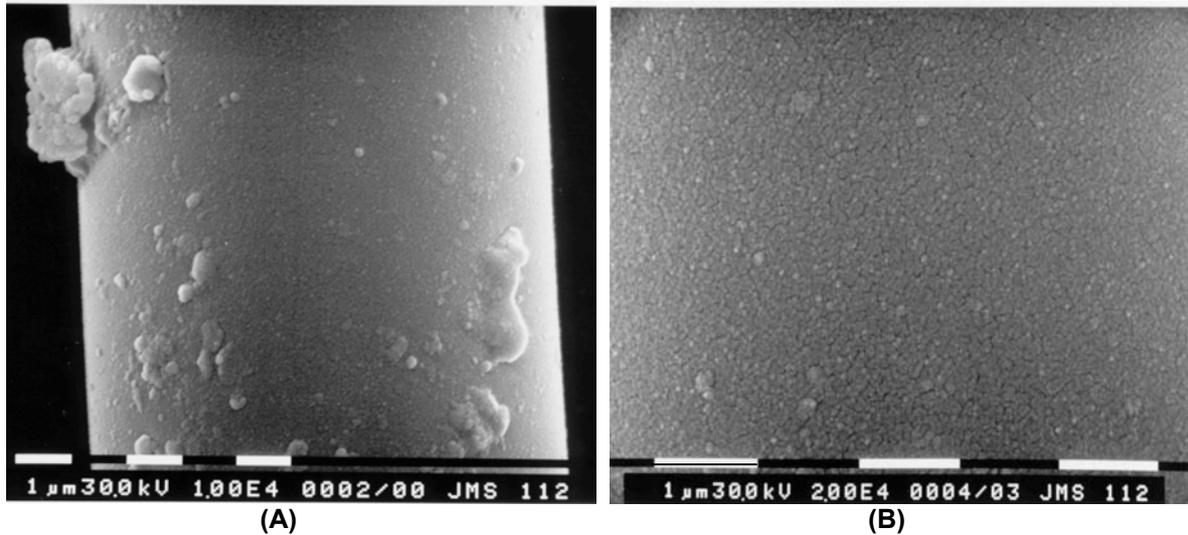


Figure 38 : Images MEB d'un filament de tissu de verre 112

A grossissement 7400 – B grossissement 13800

Des amas de matières sont observés. Il n'est pas possible de savoir s'ils correspondent à des résidus provenant de la dégradation thermique ou à des poussières de contamination. De plus, l'or masque l'état de surface du monofilament de verre. La microscopie électronique à balayage ne semble donc pas une méthode adéquate pour étudier l'état de surface du verre E. En revanche, il est possible de faire une analyse semi-quantitative des éléments présents dans le verre (Figure 39), cela en couplant le microscope avec un analyseur de rayon X (spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X ou EDX).

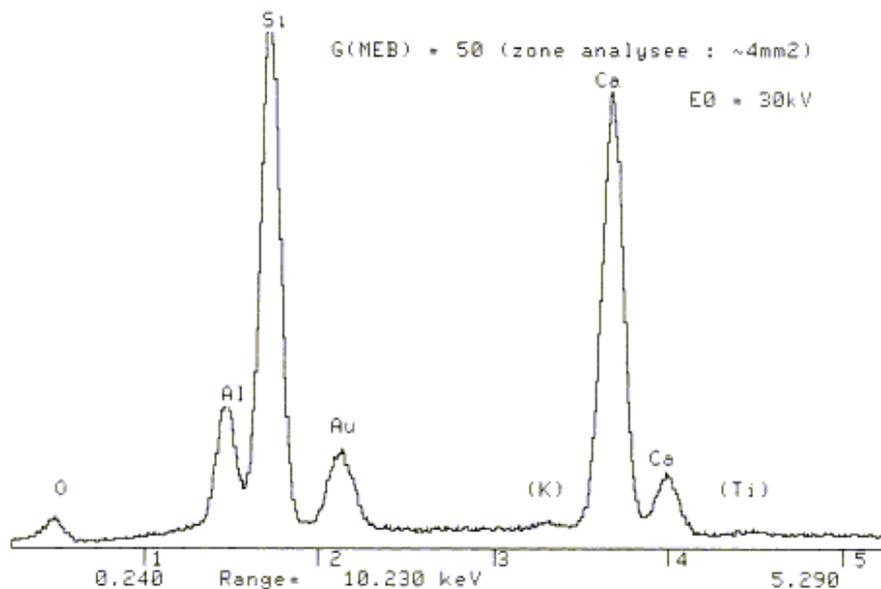


Figure 39 : Analyse chimique du tissu de verre 112

Les principaux éléments chimiques présents dans le verre E sont identifiés. Cependant, la couche d'or ne permet pas de donner la répartition massique des oxydes. Nous avons alors réalisé des analyses

sur des fils non-traités par l'or (Tableau 5). La conductivité du verre E est suffisante pour réduire les effets de charges pour cette analyse uniquement.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O, K ₂ O
Verre E	53-54	14-14.5	6,5-9,8	20 à 24		1
Fils de verre	60,9	16,7	Non détecté	17,5	4,9	0,6

Tableau 5 : Composition massique théorique des oxydes dans le verre E et dans les fils de verre utilisé pour la fabrication des tissus de verre

La composition massique obtenue est en accord avec celle du verre E. On observe que le bore n'est pas détecté en E.D.X.

L'analyse chimique des fils de verre permet en outre d'identifier les différents fournisseurs. La seule différence notable que l'on observe concerne la teneur en magnésium (Tableau 6). C'est une information intéressante car le Mg bloque la diffusion du Ca en surface⁷³. Ainsi, le tissu de verre fabriqué avec les fils NEG devrait être moins sensible au vieillissement. Cependant, nous n'avons pas approfondi cette analyse qui requiert des moyens puissants (étude profilométrique au SIMS) qui ne rentrait pas dans le cadre de notre étude.

Fournisseur	NEG	PPG	Vétrotex	AGY
% Massique en Mg	4,9	1,4	0,2	0,1

Tableau 6 : Teneur en Mg du verre E en fonction des différents filateurs

II.2.2. Analyse A.F.M.

L'analyse de l'état de surface du verre a été complétée à l'aide de la microscopie à force atomique. La surface est balayée par une pointe en silicium fixée sur un levier. L'image est obtenue en mesurant la déflexion du levier en fonction du balayage (annexe V)

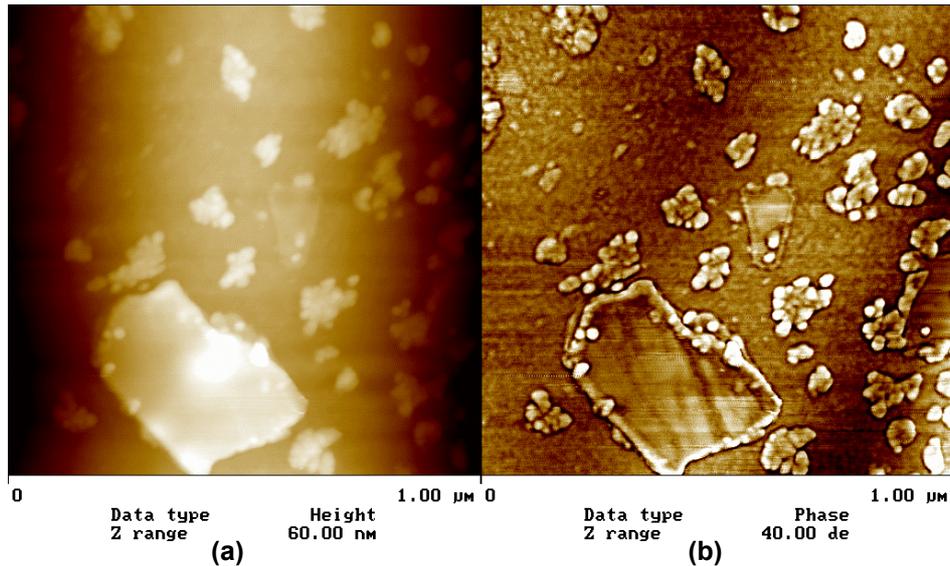


Figure 40 : images AFM d'un filament de verre d'un tissu 7628 112 sens chaîne (a) topographie (b) phase

Des amas de matières sont observés sur la surface des filaments de verre dans le sens chaîne (Figure 40). Il est difficile d'attribuer une origine à ces amas uniquement avec cette technique. En effet, cette technique n'analyse que des petites zones non représentatives de l'ensemble du tissu considéré. Cependant, il est possible que ces amas correspondent à des restes de produits chimiques, provenant de l'étape de l'encollage, dégradés par le traitement thermique. Plusieurs autres zones du tissu 112 ont confirmé leur présence. De plus, les observations dans le sens trame ne révèlent pas la trace de ces amas (Figure 41). Ce sens n'a pas subi l'étape d'encollage.

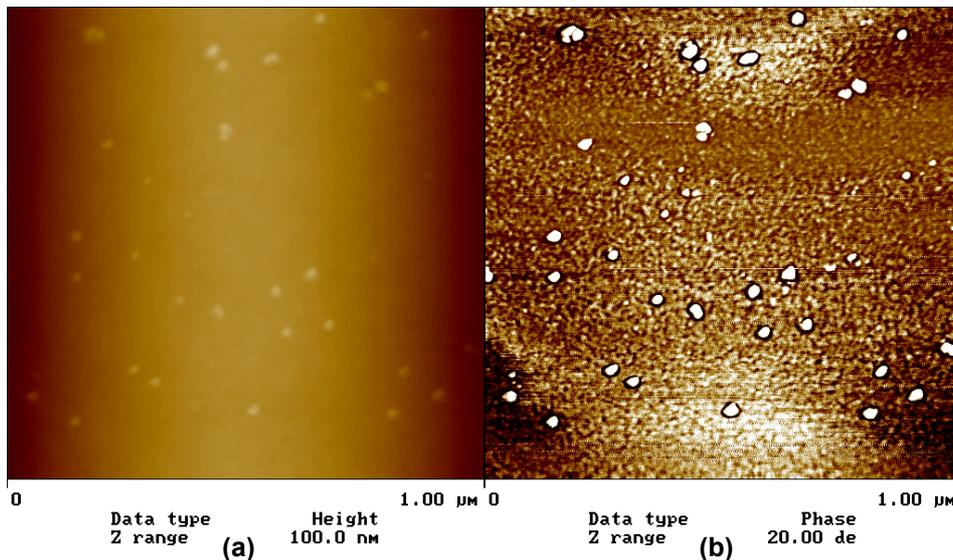


Figure 41 : image AFM d'un filament de verre d'un tissu 7628 112 sens trame (a) topographie (b) phase

L'étude XPS, présentée dans le paragraphe suivant, permettra de déterminer la nature de ces amas.

Les valeurs de rugosité mesurées sur la surface de verre ($R_{ms} = 0,174$ nm) pour le sens chaîne et $R_{ms} = 0,175$ pour les sens trame) sont du même ordre de grandeur que celles observées sur des plaquettes (wafer) de Silicium⁷⁴ ($R_{ms} = 0,18$ nm). Elles sont en accord avec celles généralement observés sur les plaques de verre⁷⁵.

II.2.3. Analyse XPS

Les techniques précédemment utilisées n'ont pas permis de conclure sur la présence ou non de résidus organiques sur les tissus de base. Ainsi, des analyses chimiques de la surface aux différentes étapes des traitements thermiques (verre écri, verre caramel (après pyrolyse dynamique c.f. II.1.3) et verre "112" ont été réalisées à l'aide de l'XPS (annexe VI). La surface inclinée de 60° par rapport au détecteur est irradiée par un faisceau de rayon X (Figure 42). Cet angle permet d'analyser une épaisseur d'environ 5 nm et une surface de 6 mm^2 . Un détecteur analyse alors l'énergie cinétique des électrons de cœur qui ont été éjectés par ce rayonnement. Cette énergie est directement liée à la nature de l'élément chimique.

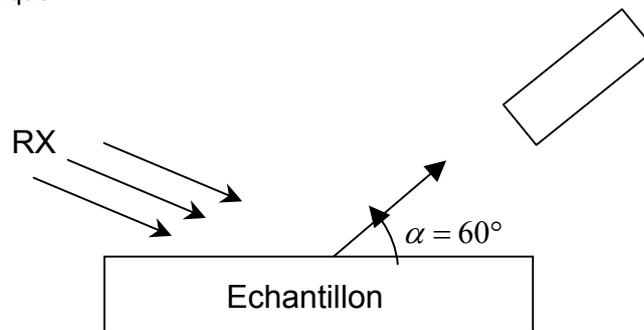


Figure 42 : Analyse XPS avec un angle α de 60°

Les spectres obtenus pour les trois tissus montrent en passant du tissu écri au verre de base, une décroissance du pic de carbone C1s et d'oxygène O1s et une augmentation des pics correspondants aux éléments présents dans le verre E. Pour le tissu 112 (Figure 43), les pics du Ca, Si, Na et Al sont observés. Cependant, les pics du Mg, K et B ne sont pas présents. En effet, pour générer des rayons X, une anode, soit en aluminium, soit en magnésium, est utilisée. La seconde est la plus utilisée car elle fournit une meilleure résolution. Cependant, l'élément Mg est très peu sensible avec cette anode. Le potassium est en très faible quantité et il peut être caché par les pics Auger du sodium. Quant au bore, sa quantité est trop faible pour être observé correctement.

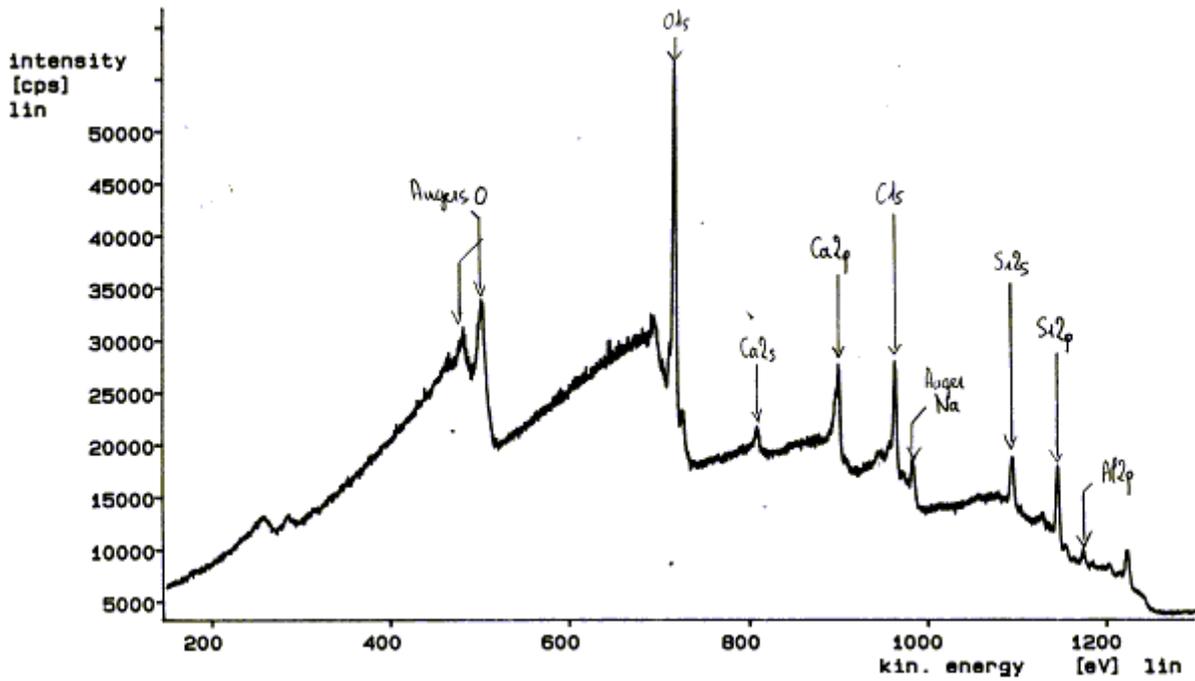


Figure 43 : Analyse chimique du verre de base par XPS (angle 60°)

Une analyse plus fine sur le pic du carbone C1s permet de connaître son environnement chimique (exemple avec le tissu 112 : Figure 44). Il est alors possible de connaître l'évolution des différentes fonctions carbonées oxygénées en relation avec les traitements thermiques. Tous les tissus possèdent en majorité des groupes CH_x (Tableau 7). Le tissu écreu possède en plus majoritairement la fonction alcool C1s (2) caractérisant le PVA (poly vinyle alcool) présent dans les produits d'encollage.

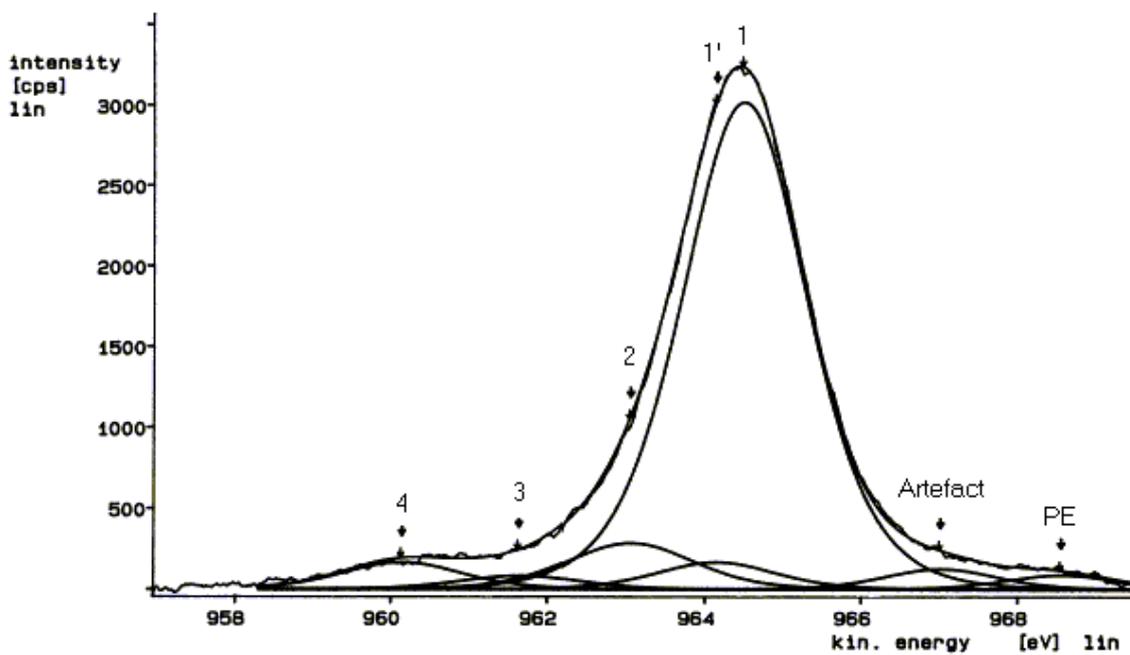


Figure 44 : Analyse des déplacements chimiques du pic du carbone C1s pour le tissu 7628 112

	7628 écreu	7628 caramel	7628 112
Aire totale C1s	19470	18300	7872
% C1s (1) $C H_x^*$	76,7	61,4	81,4
(1') $-C^* - COOH$	1,9	9,2	4,3
% C1s (2) $C^* - OH$ et $C^* - O - C$	16,5	15,5	7,7
% C1s (3) $-C^* = O$	2,9	8,5	2,2
% C1s (4) $-COOR^*$	1,9	5,4	4,3

Tableau 7 : Evolution des différentes formes moléculaires de carbone au cours des traitements

Le tissu de verre écreu ne possède pas uniquement des fonctions oxygénées provenant du PVA (pics C1s (2)). Sinon dans ce cas les pics C(1s) et 50% du pic C(2s) seraient identiques. Les autres composés oxygénés observés proviennent des ensimages déposés par les filateurs. Le passage au four dynamique dégrade les fonctions alcool et les transforme en fonctions éther, cétone et ester. La perte en carbone est seulement de 6%.

Après le passage à l'étuve, la perte en carbone est maintenant de 60% et l'air du pic C1s(2) a diminué de moitié par rapport au verre écreu. Seulement, il n'est pas possible de conclure sur la présence ou non de reste de cendres issues du traitement thermique. En effet, le carbone analysé peut provenir aussi de la contamination atmosphérique.

	7628 écreu	7628 caramel	7628 112	Verre E de référence (St Gobain)
[C]/[Si]	21,3	9,8	1,6	0,7

Tableau 8 : Evolution du rapport atomique [C]/[Si] des différents échantillons

Le Tableau 8 montre évolution du rapport atomique [C]/[Si] avant et après les deux traitements thermiques. Ce rapport peut être corrélé à la quantité de carbone présent à la surface d'un filament de verre. Une diminution importante du rapport atomique est observée ce qui montre que les traitements thermiques sont efficaces. Cependant, la valeur finale de 1,6 ne permet pas de conclure sur l'origine des carbones présents. Cependant, un verre E de référence ne possédant que des carbones de

contamination, fabriqué spécialement par Saint Gobain pour une étude de greffage de silane sur le verre⁷⁶, présente un rapport atomique [C]/[Si] deux fois plus faible que celui du tissu 112. Ce résultat et la présence d'une quantité plus importante de CH_x pour le tissu 112 amène à conclure qu'il reste bien des carbones provenant de la dégradation thermique. Ainsi, les amas de matières observés au MEB et en AFM sur les filaments du tissu 112 seraient donc des cendres.

II.3. Caractérisation des tissus de verre traités par des agents de couplages

Après l'étude de l'état de surface du tissu 112, les tissus traités par des agents de couplages vont être étudiés. Les analyses mises en œuvre ont pour objectif de connaître l'état de surface du verre après traitement (AFM et MEB), de caractériser les agents de couplages présents (Infra rouge et XPS) et, si cela est possible, de connaître leur répartition et leur conformation. Nous étudierons trois types de traitement à base d'organosilane : un premier noté EP présentant une fonction époxyde, le second noté CH-EP présentant une fonction chlore et d'époxyde et un troisième noté VINAM possédant une fonction amine et vinyle. La quantité d'agent de couplage présent sur les tissus de verre est donnée dans le Tableau 9.

	% d'humidité	% d'ensimage
EP	0,15%	0,15%
CH-EP	0,17%	0,11%
VINAM	0,19%	0,11%

Tableau 9 : Taux d'humidité et d'ensimage des tissus de verre traités par rapport à la masse totale de tissu

Ces valeurs ont été mesurées en passant le tissu dans un four à 100°C pendant 1 heure pour le taux d'humidité et à 625°C pendant 1 heure pour le taux d'ensimage.

Il est possible de donner, par un calcul simple, une estimation de l'épaisseur e_a de l'agent de couplage déposé sur un filament, en considérant que l'agent de couplage est réparti de manière homogène autour du filament.

Soit ρ_a la masse volumique de l'agent de couplage et ρ_f celle du verre constituant le filament, la masse totale du filament de longueur L est donnée par :

$$m_t = \rho_a \pi (r_a^2 - r^2) L + \rho_f \pi r^2 L \quad (84)$$

ε_a représente le taux d'ensimage présent sur le filament, alors, d'après l'équation 82, on a

$$\varepsilon_a = \frac{\rho_a (r_a^2 - r^2)}{\rho_a (r_a^2 - r^2) + \rho_f r^2}, \text{ et donc } e_a \text{ est donnée par :}$$

$$e_a = r \left(\sqrt{\frac{\rho_a + (\rho_f - \rho_a) \varepsilon_a}{\rho_a (1 - \varepsilon_a)}} - 1 \right) \quad (85)$$

En considérant la valeur de la masse volumique du composé de couplage comprise entre celle du PDMS ($\rho_{\text{PDMS}} = 1.10^3 \text{ kg/m}^3$) et celle du verre E ($\rho_{\text{Verre}} = 2,6.10^3 \text{ kg/m}^3$), il est possible de calculer l'épaisseur correspondante.

	e_a (nm) pour $\rho_a = 1.10^3$	e_a (nm) pour $\rho_a = 2,6.10^3$
EP	9,1	3,5
CH-EP	6,3	2,4
VINAM	6,6	2,5

Tableau 10 : Valeurs estimées de l'épaisseur des agents de couplage présents sur les filaments de verre

Les valeurs obtenues (Tableau 10) ne donnent pas d'informations sur la conformation des molécules greffées en surface du verre car les épaisseurs calculées sont environ entre 9 et 3 fois supérieures aux longueurs de chaîne des agents de couplage greffés en surface du verre (environ 1 nm). Il y aurait donc présence de plusieurs couches sur les filaments de verre.

II.3.1. Caractérisation par les techniques d'imagerie

II.3.1.1. Analyse en MEB

Comme pour l'étude du tissu 112, l'observation au MEB n'est pas une méthode bien adaptée pour étudier l'état de surface des filaments de verre. En effet, l'or masque toutes les informations sur la répartition des agents de couplage.

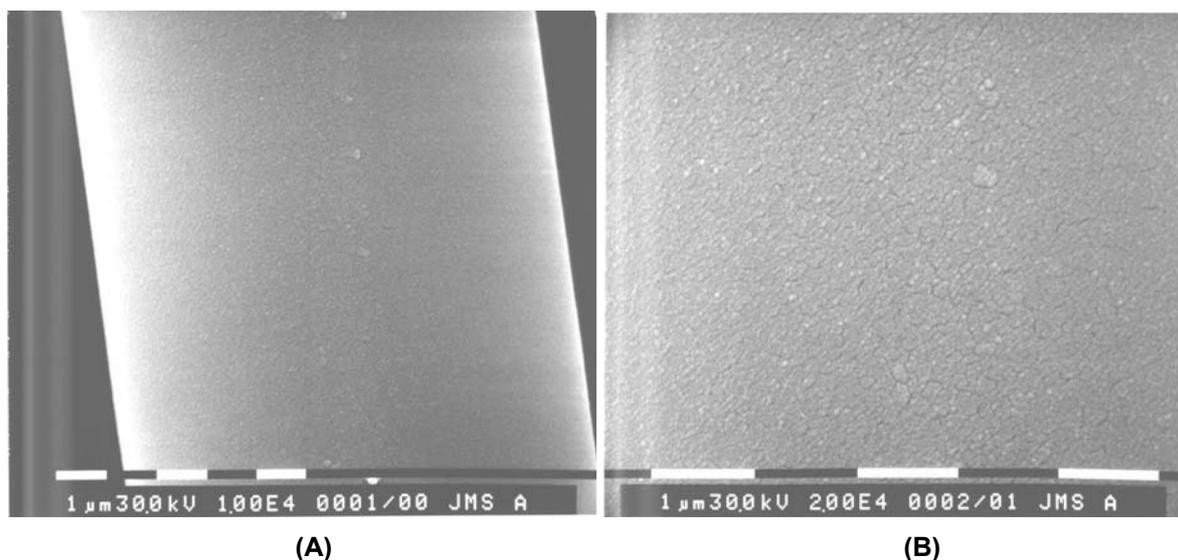


Figure 45 : Image MEB d'un filament de verre CH-EP recouvert d'une couche d'or - A grossissement 2500 fois – B grossissement 13500 fois

Quelques petits amas de matière sont observés et peuvent être des poussières. Le chlore étant détectable par notre système EDX (à 15 keV), au contraire du carbone et de l'azote, nous avons analysé le tissu 7628 CH-EP. Notre objectif a été de réaliser une cartographie du chlore sur un filament, non préalablement doré.

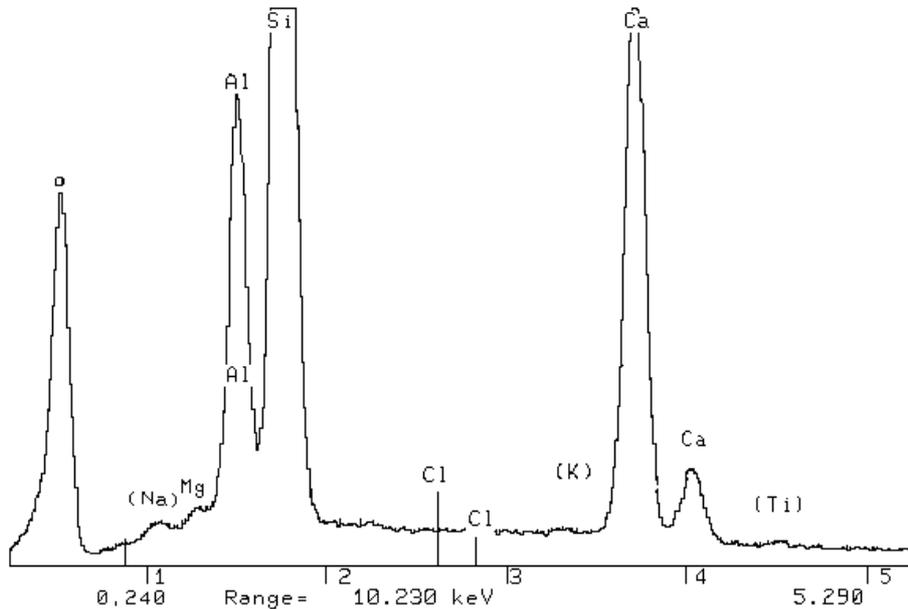


Figure 46 : Analyse chimique du tissu de verre CH-EP

La quantité de composé organique semble trop faible et la profondeur d'analyse trop importante pour que l'on détecte le chlore par cette méthode. La répartition des oxydes présents (Tableau 11) caractérise uniquement la composition globale du verre E.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
63,21	17,00	0,37	18,35	0,25	0,82

Tableau 11 : Analyse chimique du tissu de verre CH-EP

La microscopie électronique à balayage ne semble donc pas une méthode adaptée pour caractériser les tissus de verre traité par des agents de couplages.

II.3.1.2. Observation par AFM

L'objectif est de connaître la manière dont les agents de couplage sont répartis à la surface des filaments de verre. L'AFM permet à la fois d'avoir une image topographique et une image de phase traduisant une différence de nature chimique ou physique de la surface. Cependant, cette technique ne permet pas d'identifier la nature de l'agent de couplage en surface du verre.

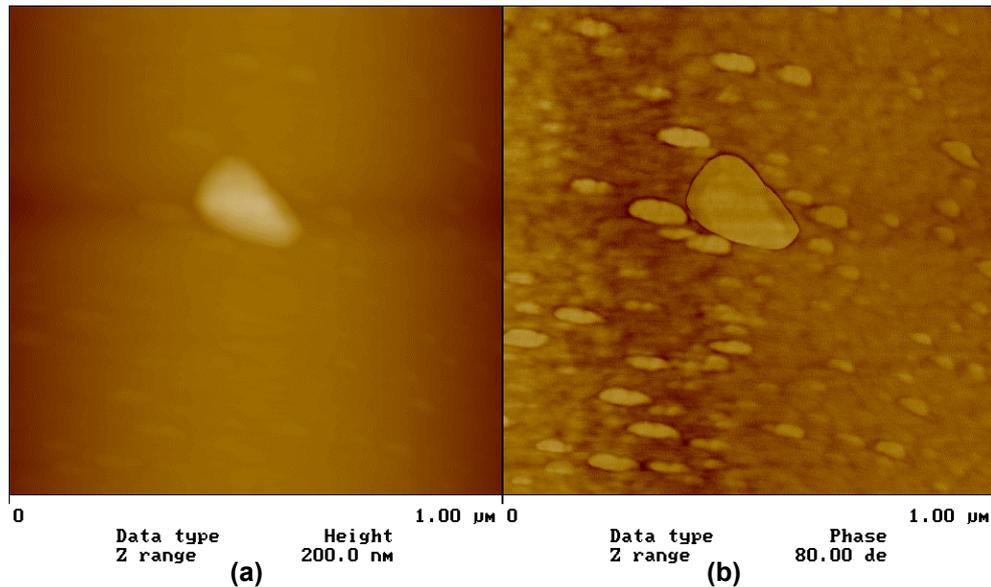


Figure 47 : image AFM d'un filament de verre du tissu 7628 EP

(a) topographie (b) phase

Quelques amas de matière sont observés sur le tissu 7628 EP (Figure 47). Ces amas peuvent correspondre soit à un des oligomères, soit à une évolution de la surface avec l'humidité de l'air. Ils peuvent correspondre en outre à des poussières de contamination. Des mesures sur d'autres zones du tissu confirment ces observations. De plus, l'image de phase indique que ces amas ne sont pas de même nature que la surface, sans que l'on puisse l'identifier. Ces résultats seront complétés par une analyse XPS. Concernant les deux autres traitements (Figure 48 et Figure 49), le traitement semble plus homogène. En image de phase, des petits nodules de matière sont cependant observés. Globalement, l'état de surface des tissus traités ne présente pas une grande inhomogénéité. Cependant, le traitement CH-EP semble être moins homogène que les deux autres.

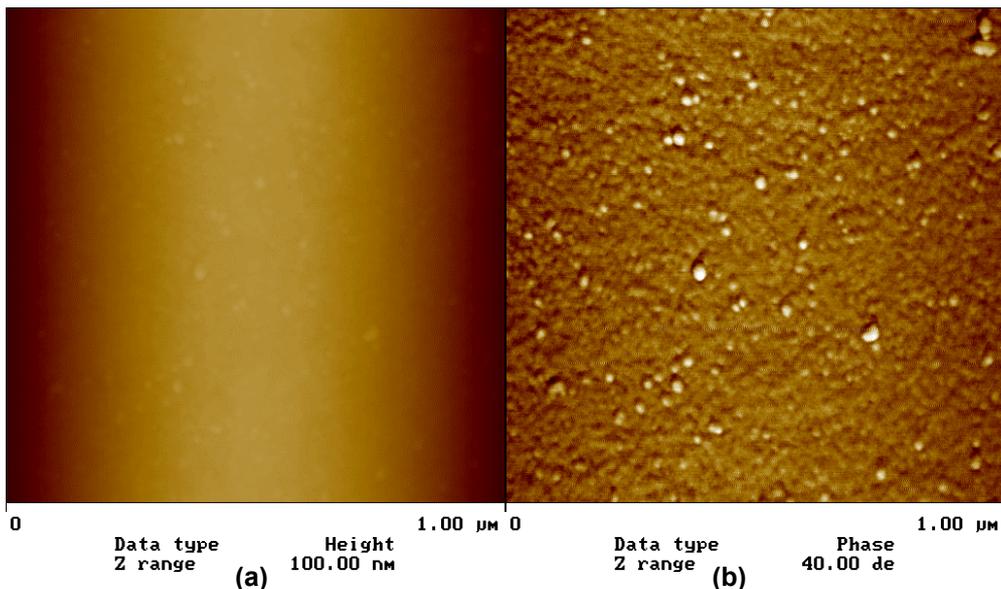


Figure 48 : image AFM d'un filament de verre du tissu 7628 VINAN

(a) topographie (b) phase

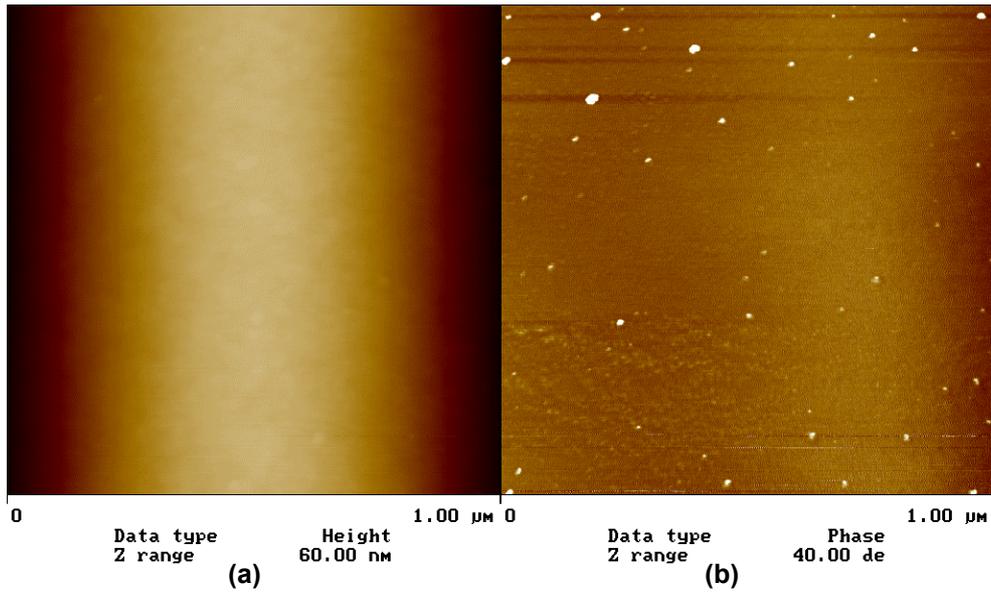


Figure 49 : image AFM d'un filament de verre du tissu 7628 CH-EP

(a) topographie (b) phase

II.3.2. Caractérisation des agents de couplages présents sur les tissus de verre

II.3.2.1. Par Infrarouge

Pour caractériser les traitements, nous avons tout d'abord utilisé la technique infrarouge car elle est facile à mettre en œuvre. C'est le mode ATR (Réflexion Totale Atténuée) qui semble à priori le mieux adapté.

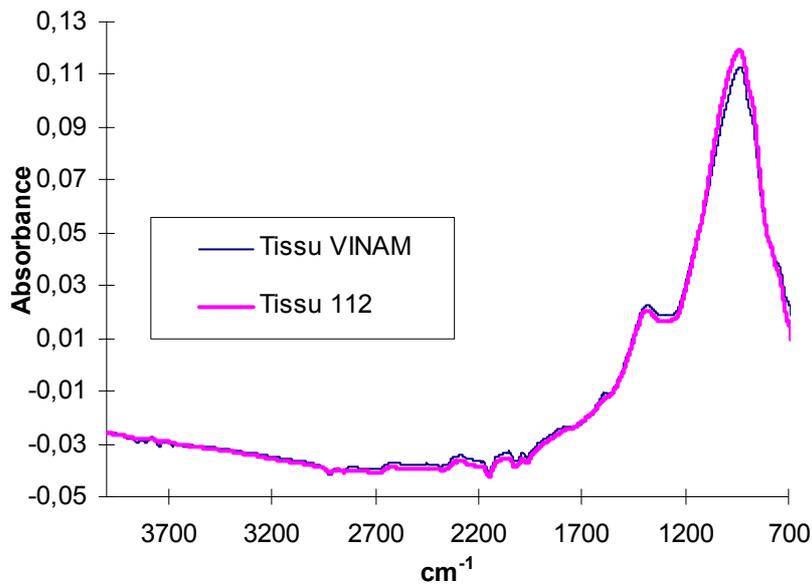


Figure 50 : Spectre Infrarouge en mode ATR (Golden Gate) du tissu 7628 112 et 7628 VINAM.

Nous avons comparé le spectre IR du tissu de référence "112" avec le tissu VINAM. Cet agent de couplage peut être caractérisé par deux bandes d'absorption. L'une entre $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ de faible intensité correspondant à la vibration de valence de la fonction N-H et l'autre, entre $1145-1130\text{ cm}^{-1}$ de forte intensité correspondant à la fréquence de déformation de la liaison C-N.

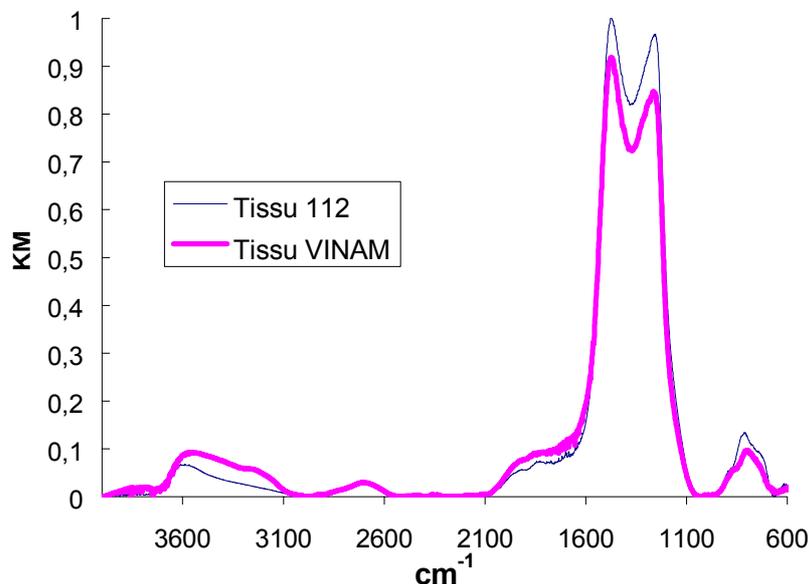


Figure 51 : Spectre Infrarouge en mode Réflexion Diffuse du tissu 7628 112 et 7628 VINAM

La Figure 50 montre qu'il n'y a pas de différence entre les deux spectres. En fait, la quantité de l'agent de couplage étant très faible (épaisseur de quelque nm), la limite du seuil de détection du détecteur infrarouge est presque atteinte. De plus, la réflexion spéculaire du verre va masquer tous les autres signaux existants. Nous observons le même phénomène en Microscopie IR (Figure 52) et en Réflexion Diffuse (Figure 51).

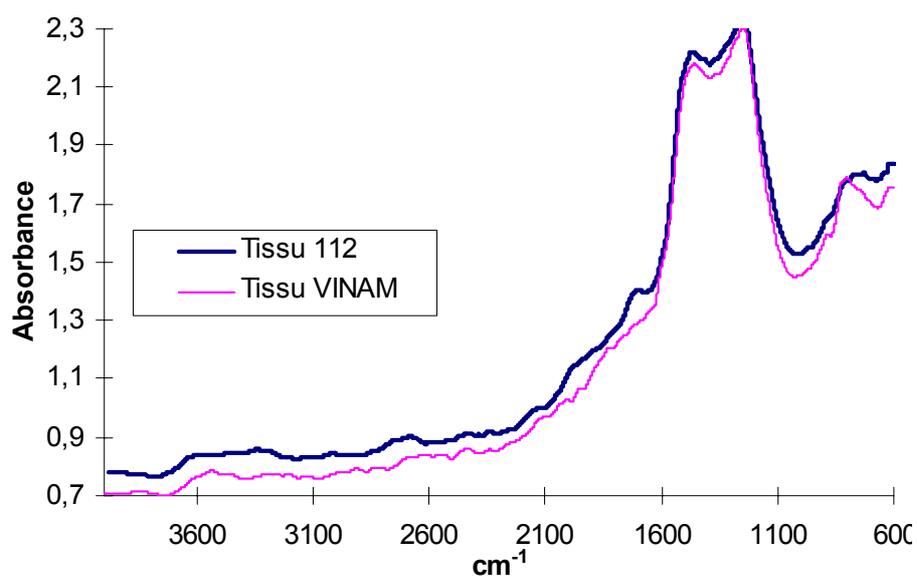


Figure 52 : Microscopie Infrarouge du tissu 7628 112 et 7628 VINAM

McKenzie et al.⁷⁷ ont caractérisé en infrarouge des filaments de verre E traité en mode DRIFT en atténuant la réflexion spéculaire du verre avec du KBr. Ce mode de préparation des échantillons pour réaliser les spectres IR a alors été suivi. La Figure 53 montre que le KBr diminue bien le signal dû au verre. Cependant, nous n'observons pratiquement pas de différence entre le tissu traité et le tissu de verre nu. De plus, le signal est perturbé par le bruit de fond. Il est donc difficile d'interpréter les bandes d'absorption. Les résultats décrits par McKenzie et al. ont été réalisés sur des échantillons possédant une quantité plus importante d'agent de couplage (environ 2%).

Ainsi, la technique infrarouge ne semble pas adaptée pour caractériser les tissus de verre traités dans les taux de dépôts utilisés industriellement. Nous utiliserons la spectroscopie de photoélectrons X. Elle a un seuil de détection plus faible que l'IR et analyse uniquement une épaisseur d'environ 6 nm.

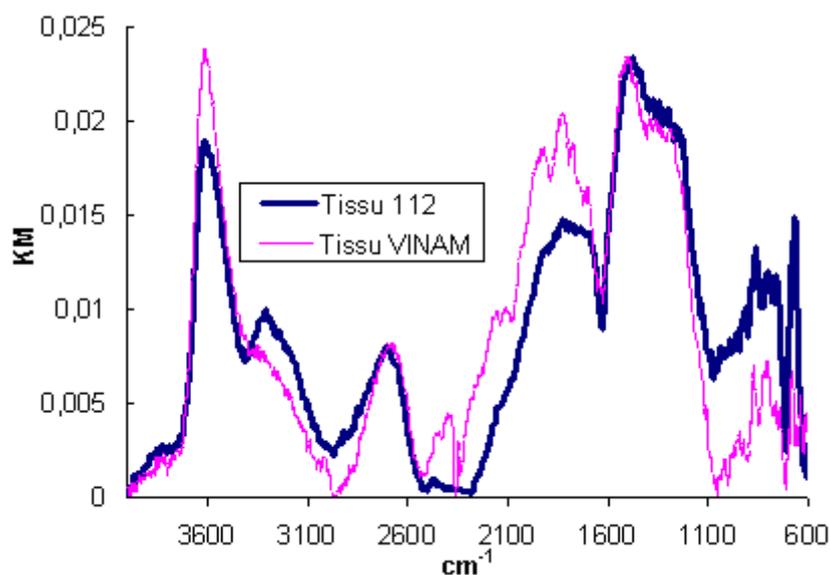


Figure 53 : Spectre Infrarouge en mode Réflexion Diffuse avec KBr du tissu 7628 112 et 7628 VINAM

II.3.2.2. Mesure XPS

Le MEB et l'infrarouge n'ont pas permis de mettre en évidence la présence d'agents de couplages greffés sur la surface des filaments de verre. La méthode XPS a alors été envisagée car c'est une technique sensible. De plus, l'analyse des déplacements chimiques du carbone C1s permet à la fois d'avoir des informations qualitatives et quantitatives sur les fonctions organiques présentes sur la surface analysée (Tableau 12).

C1s(1)	C-C, contamination
C1s(1')	C-COOR
C1s(2)	C-OR et éventuellement C-O-Si
C1s(3)	>C=O
C1s(4)	-COOR
C1s(6)	C-Cl
C1s(6')	C-C-Cl
C1s(8)	C-N

Tableau 12 : Attributions des composantes du pic C1s

Dans ce mémoire, nous présenterons uniquement l'aspect qualitatif afin de caractériser les fonctions présentes de tissus traités par des agents de couplages.

II.3.2.2.1. Tissu 7628 VINAM

L'analyse chimique de la surface du verre VINAM confirme la présence d'azote et l'analyse des déplacements chimiques du carbone C1s (Figure 54) met alors en évidence la liaison C-N (9,0%). De plus, l'analyse chimique de l'azote (Figure 55) caractérise deux formes de l'amine. Le pic N1s(1) est attribué à la forme $C-N<$ et le pic N1s à la forme $C-N\leq$, la forme N1s(1) étant majoritaire avec 87,9% des atomes d'azote. En revanche, il n'est pas possible de mettre en évidence la fonction vinyle présent en surface du verre.

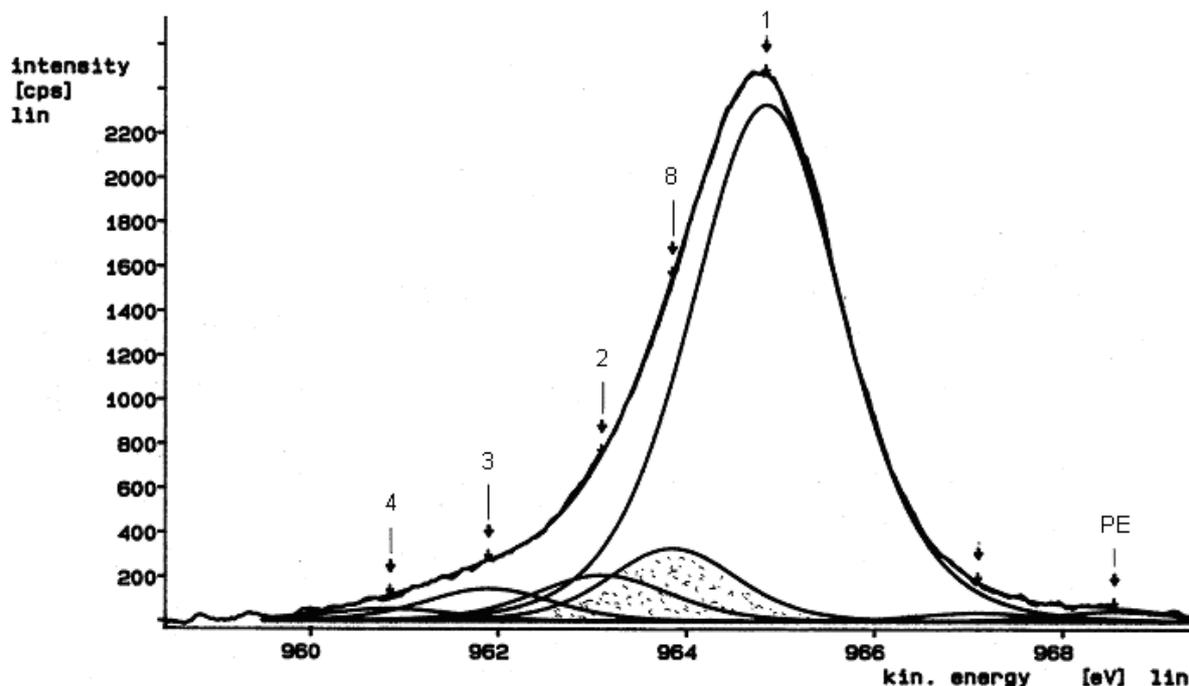


Figure 54 : Analyse des déplacements chimiques du pic du carbone C1s pour le tissu 7628 VINAM

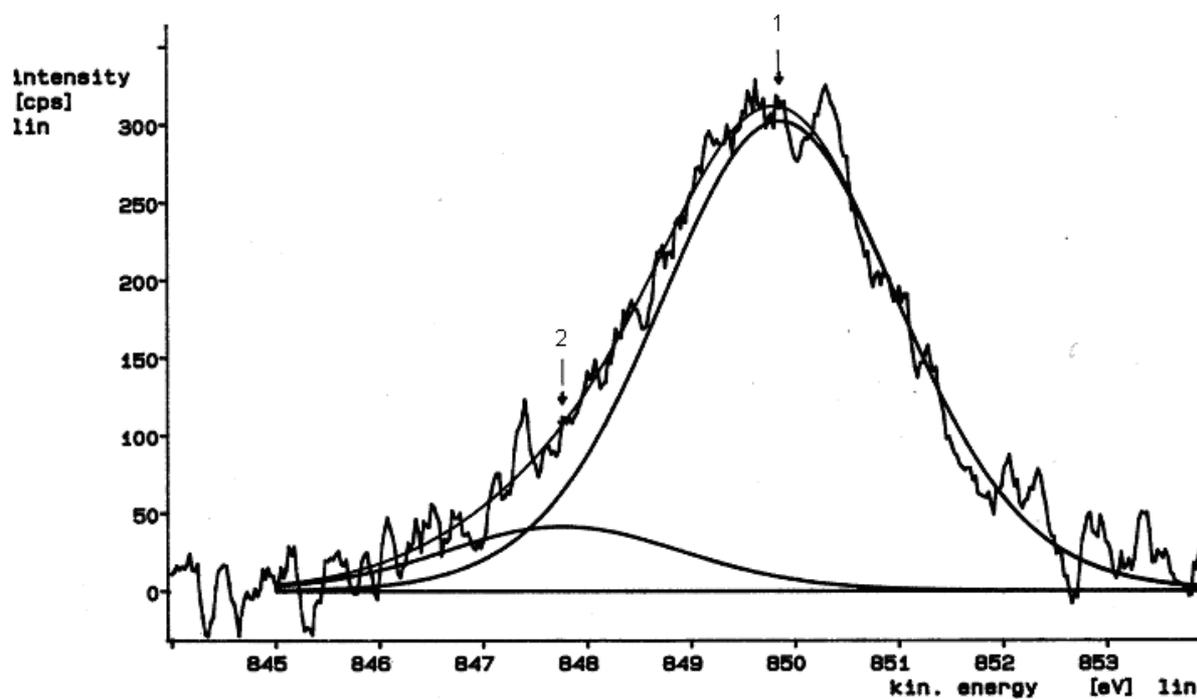


Figure 55 : Analyse des déplacements chimiques du pic de l'azote N pour le tissu 7628 VINAM

II.3.2.2.2. Tissu 7628 EP

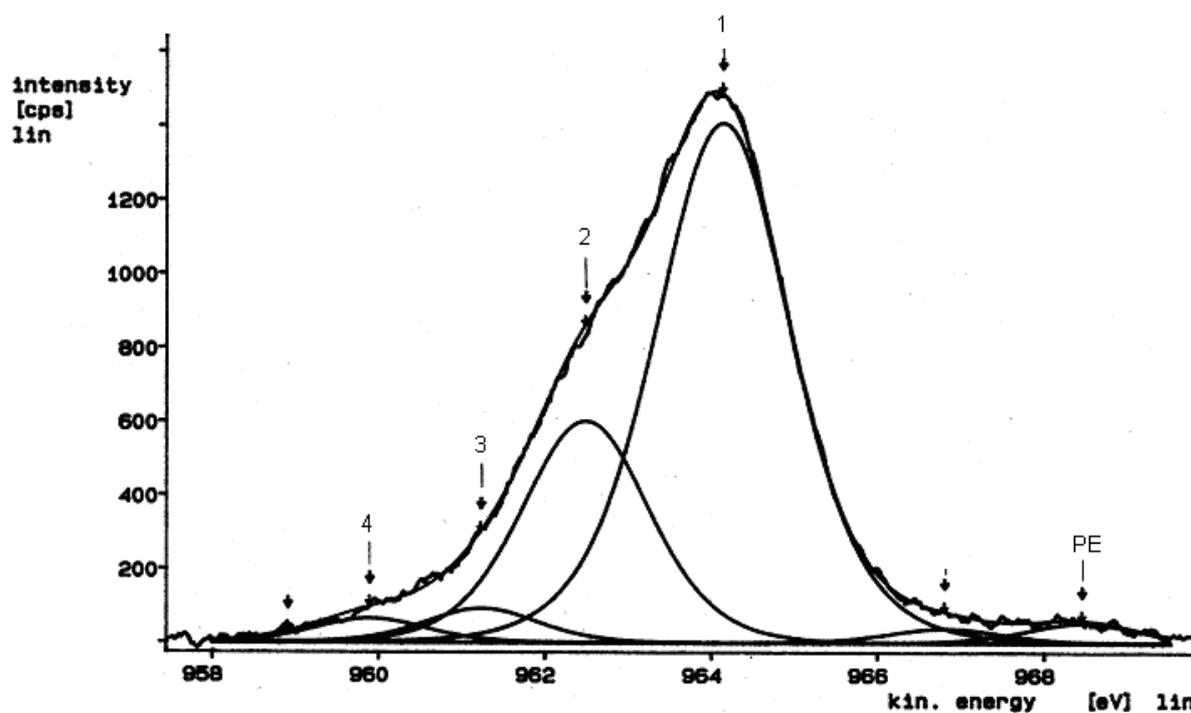


Figure 56 : Analyse des déplacements chimiques du pic du carbone C1s pour le tissu 7628 EP

Le tissu 7628 EP possède une fonction époxyde et une fonction éther. L'analyse des déplacements chimiques du pic de carbone C1s (Figure 56) ne permet pas de mettre en évidence les carbones

"oxyrane". Ils devraient se situer à 2eV du carbone C1s(1). La fonction époxyde serait alors soit cachée (problème de déconvolution du pic du carbone C1s.), soit dégradée en C-COR et serait contenue dans le pic C1s (2) avec la fonction éther.

II.3.2.2.3. Tissu 7628 CH-EP

L'analyse chimique du tissu CH-EP montre bien la présence du chlore en surface du verre. L'analyse des déplacements chimiques du carbone C1s (Figure 57) met en évidence le carbone en α et β du chlore : pics 6 et 6'. De plus, l'analyse du déplacement chimique du chlore montre la présence de la liaison C-Cl et d'ion chlorure Cl⁻ (Figure 58).

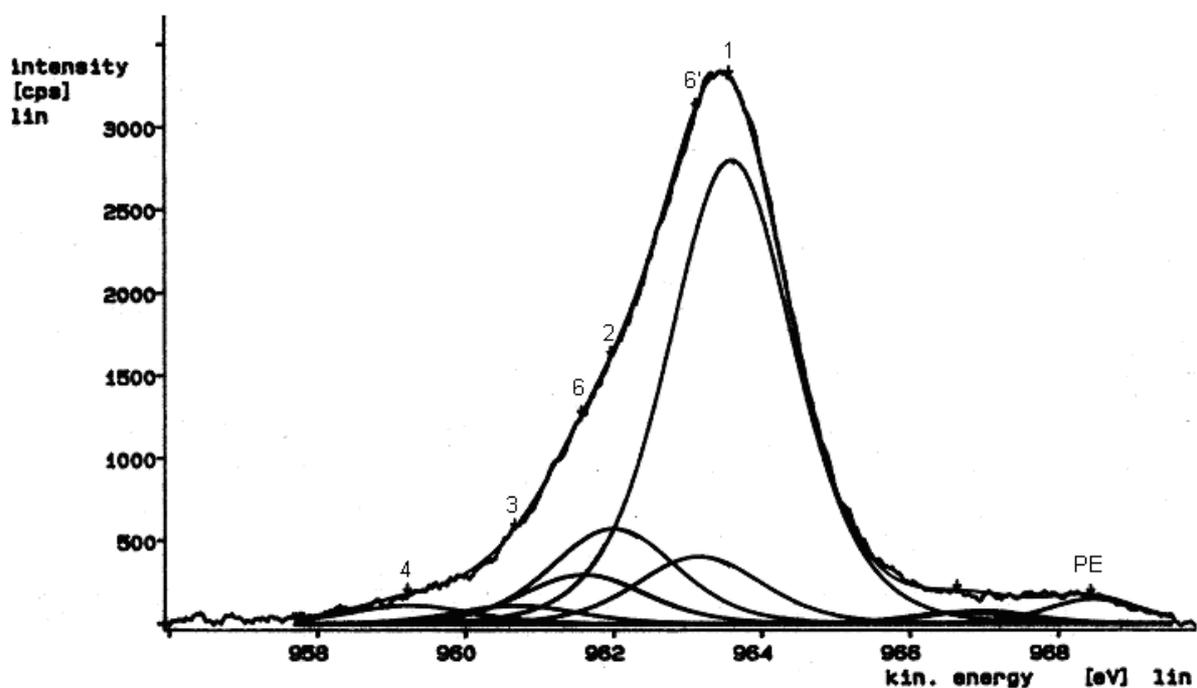


Figure 57 : Analyse des déplacements chimiques du pic du carbone C1s pour le tissu 7628 CH-EP

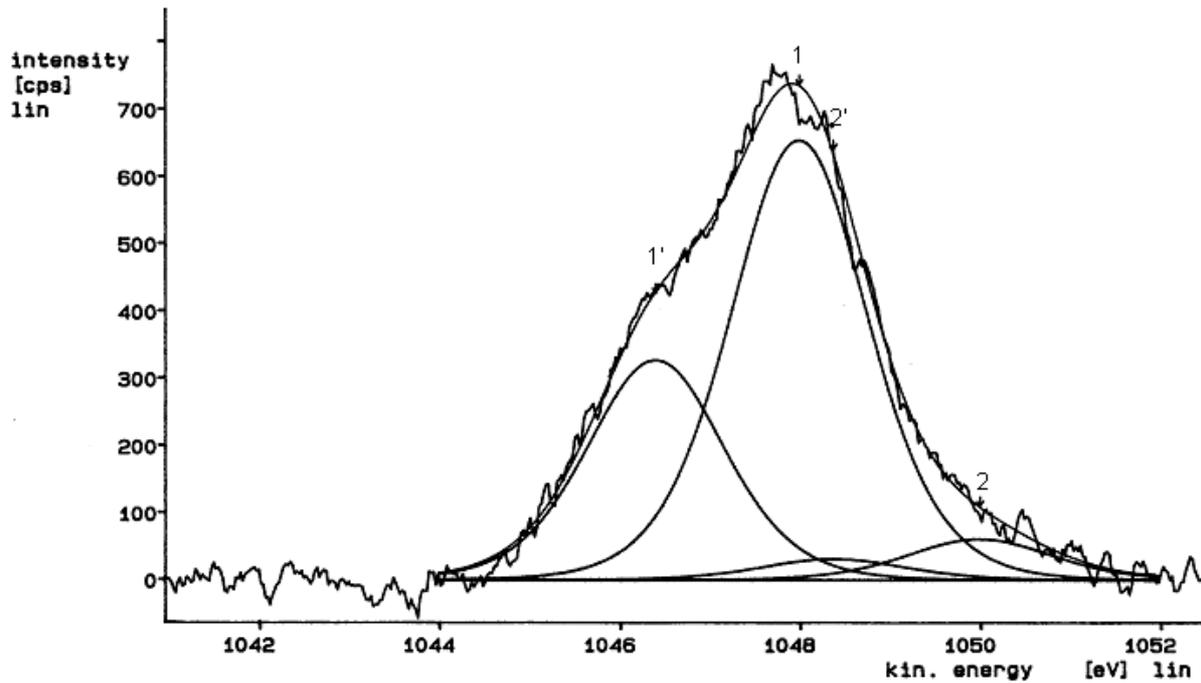


Figure 58 : Analyse des déplacements chimiques du pic du carbone C1s pour le tissu 7628 CH-EP

II.4. Conclusion

L'état de surface des filaments de verre a été étudié par des méthodes d'analyse microscopiques et spectroscopiques (spectroscopie de photoélectrons principalement car les spectroscopies vibrationnelles se sont avérées trop peu sensibles). Ces analyses ont permis de mettre en évidence des différences de compositions chimiques en surface des tissus de verre nettoyés thermiquement (teneur en magnésium notamment) en fonction de l'origine des fils de verre. Elles ont également révélé la présence d'hydrocarbures issus de la dégradation thermique des ensimages. L'homogénéité des traitements de fonctionnalisation a été montrée et l'identification des fonctions chimiques résultantes a pu être réalisée. Cependant, ces analyses n'ont pas permis de mettre clairement en évidence des paramètres de fabrication susceptibles d'être pris en compte pour expliquer l'origine des striations. Des pistes peuvent être proposées (plusieurs couches d'agents de couplage par exemple), mais n'ont pas été approfondies dans notre étude.

Chapitre III : Progression capillaire de liquides modèles dans les tissus de verre

III.1. liquides modèles totalement mouillants

L'objectif de cette partie est de modéliser le comportement dynamique d'un liquide totalement mouillant dans une structure organisée comme les tissus de verre. Ces tissus sont des milieux poreux quasiment bidimensionnels (leurs épaisseurs ont des dimensions très inférieures à leurs longueurs et largeurs) et possèdent une anisotropie géométrique.

La structure et l'interconnectivité des pores présents dans les tissus de verre, ainsi que leur tortuosité, seront déterminées en s'appuyant sur la géométrie du tissu et sur le modèle de Washburn.

III.1.1 Le tissu de verre : un milieu poreux

III.1.1.1. Description

Un milieu poreux est composé d'une phase solide et d'une phase de vide caractérisant les pores. L'interconnectivité de ces pores définit des canaux et permet à un fluide de traverser le milieu poreux. En général, un milieu poreux est défini par sa porosité, traduisant le degré de vide du milieu, la distribution de pores et leur connectivité et donc, globalement, par sa perméabilité.

Le tissu de verre peut être défini comme un milieu poreux hiérarchisé. Une structure particulière est observée à différentes échelles (Figure 59) :

- macrocanaux : espaces séparant les fils dans la structure du tissu
- microcanaux : espace séparant les filaments dans un fil unitaire

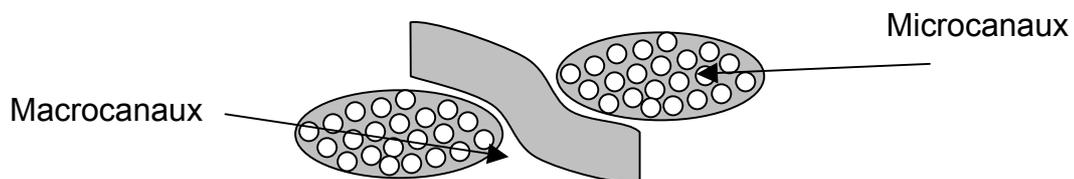


Figure 59 : Représentation schématique d'une section d'un tissu de verre

A deux échelles, il sera alors possible de définir les paramètres propres à chaque porosité. La difficulté inhérente à une telle structure est de connaître l'interconnectivité existant entre les deux niveaux macro-micro. Cette description du tissu est aussi rencontrée dans la modélisation des écoulements des résines en RTM (Resin transfer Moulding)^{78, 79},

III.1.1.2. La porosité

La porosité ε est la fraction du volume total du milieu qui est occupée par les pores :

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{\text{Occupé par le solide}}}{V_{\text{Total}}} \quad (86)$$

A l'échelle du tissu : porosité globale :

A partir de la masse surfacique m_s (g/m^2) du tissu, il est possible de calculer une porosité totale :

$$\varepsilon_{\text{totale}} = 1 - \frac{m_s}{\rho e} \quad (87)$$

avec e l'épaisseur du tissu et ρ la masse volumique du verre E .

Pour le tissu 7628 ($m_s = 203 \text{ g/m}^2$, $e = 170 \mu\text{m}$ et $\rho = 2,6 \text{ g/cm}^3$), la porosité est de 0,54. C'est une valeur deux fois plus élevée que celle rencontrée dans les poudres compactes de sphères isodimensionnelles ($\varepsilon = 0,26$). Cependant, c'est une grandeur géométrique et le volume considéré peut être supérieur au volume réellement occupé par le liquide mouillant le tissu.

A l'échelle du fil : porosité dans un fil :

La porosité dans un fil est donnée par : $\varepsilon_{\text{mi}} = 1 - \frac{V_{\text{des n filaments dans un fil}}}{V_{\text{fil}}}$. En considérant que la section d'un fil d'un tissu de verre est de forme elliptique, il est possible de calculer le volume du fil (Figure 60).

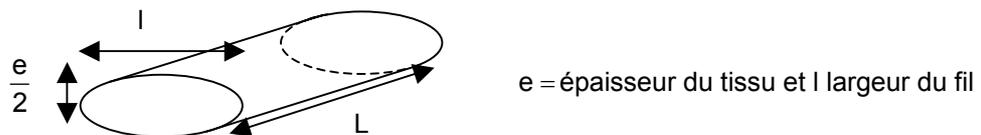


Figure 60 : Fil de forme elliptique et de longueur L

On a alors $V_{\text{fil}} = LS_{\text{section}} = \frac{\pi l e}{8} L$ et $V_{\text{filament}} = L\pi r^2$ avec r rayon du filament. . Ainsi, pour n filaments dans un fil, la porosité est :

$$\varepsilon_{\text{mi}} = 1 - \frac{8nr^2}{el} \quad (88)$$

Le calcul pour un tissu 7628 112 donne $\varepsilon_{mi}=0,27$. La porosité minimale pour un empilement de filaments (structure bidimensionnelle) est de 0,093 ($\varepsilon_{mi} = 1 - \pi/(2\sqrt{3})$). Le fil est donc relativement peu compact.

III.1.1.3. La progression capillaire

Les milieux poreux isotropes comme les poudres, les roches, sont caractérisés par une distribution de rayons de pore. Cette distribution peut-être plus ou moins large et c'est l'interconnectivité de ces pores qui va définir des canaux. La progression capillaire d'un liquide dans les canaux est généralement décrite à l'aide du modèle de Washburn en considérant ces derniers comme des tubes capillaires tortueux de rayon moyen R_S et de tortuosité τ . R_S va dépendre directement de la distribution des rayons de pores interconnectés.

Pour les tissus, la situation est un peu différente, car ils présentent une structure poreuse hiérarchisée. La géométrie équivalente pour décrire la progression capillaire ne sera pas la même que l'on se place à l'échelle du tissu ou à l'échelle du fil. En effet, la progression capillaire d'un liquide entre deux fils peut s'apparenter à un écoulement entre plaques (Figure 61) distantes de e_S (distance capillaire), alors que celle entre filaments au sein d'un fil peut-être analysé comme un écoulement dans un tube de rayon R_S (Figure 62).

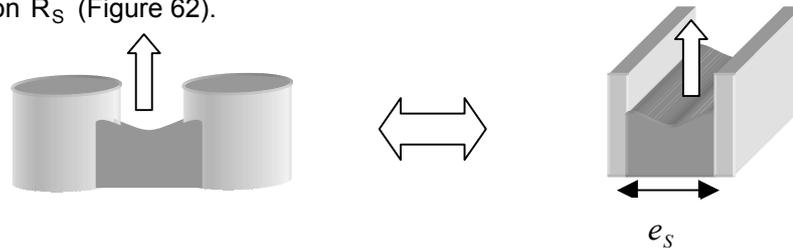


Figure 61 : représentation schématique de la progression capillaire entre fils

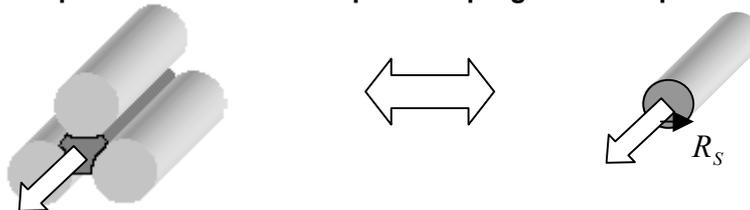


Figure 62 : représentation schématique de la progression capillaire entre filaments

III.1.1.3.1. Les microcanaux

Le rayon capillaire :

Les fils d'un tissu sont composés de filaments continus plus ou moins parallèles entre eux. Ainsi, l'espace entre les filaments correspond à des microcanaux. La progression capillaire dans ces microcanaux peut-être considérée comme équivalente à la progression dans des tubes capillaires tortueux de rayon R_{mi} et de tortuosité τ . Pour calculer le rayon capillaire équivalent, le fil est supposé

de forme elliptique et nous avons choisi en première approximation un arrangement triangulaire régulier des filaments (Figure 63) avec d la distance centre-à-centre entre filaments. La torsion des filaments n'est pas prise en compte dans le calcul.

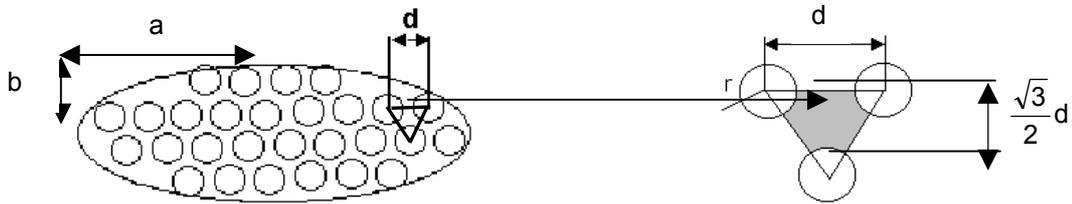


Figure 63 : Représentation des microcanaux

A partir de ces conditions géométriques, il est alors possible d'estimer la distance entre filaments.

Soit un carré de côté l avec un nombre n_1 de filaments sur une ligne horizontale et un nombre n_2 de

filaments sur une ligne verticale. On a $n_1 \cdot n_2 = \frac{l}{d} \cdot \frac{l}{\frac{\sqrt{3}}{2}d} = \frac{l^2}{\frac{\sqrt{3}}{2}d}$ soit $S = n \frac{\sqrt{3}}{2} d^2$ ou S correspond à la

surface totale englobant n filaments espacés de d . Cette surface correspond à celle du fil de forme elliptique $S_{ab} = ab\pi$. Ainsi, $n \frac{\sqrt{3}}{2} d^2 = ab\pi$ et donc $d = \sqrt{\frac{2ab\pi}{n\sqrt{3}}}$. De plus, a et b peuvent s'exprimer en

fonction de e l'épaisseur du tissu et l la largeur du fils. On a alors $a = \frac{l}{2}$. Le paramètre b s'exprime en

fonction de l'épaisseur, $b = \frac{e}{4}$. En considérant les fils comme indéformables, cette épaisseur peut correspondre à la somme de l'épaisseur des fils sens chaîne et trame (Figure 64).

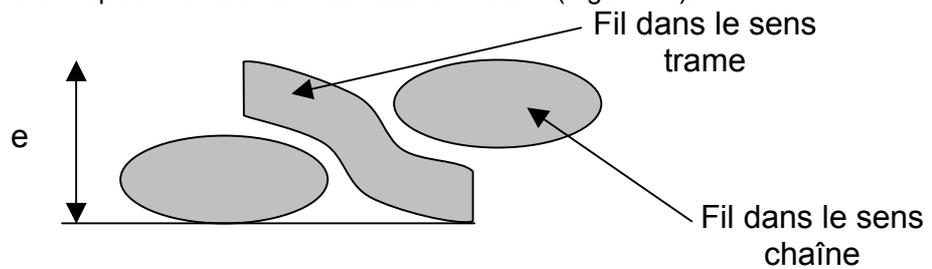


Figure 64 : Définition de l'épaisseur d'un tissu

Ainsi, on a :

$$d = \sqrt{\frac{\pi \cdot l \cdot e}{4n\sqrt{3}}} \quad (89)$$

Pour le calcul du rayon théorique R_{mi} des micropores, la surface du rétreint

$S_{\text{retrait}} = \frac{\sqrt{3}}{4}d^2 - \frac{3}{6}\pi r^2 = \pi\left(\frac{le}{16n} - \frac{r^2}{2}\right)$ entre 3 filaments est considérée comme équivalente à la surface de la section du capillaire $S_c = \pi R_{mi}^2$.

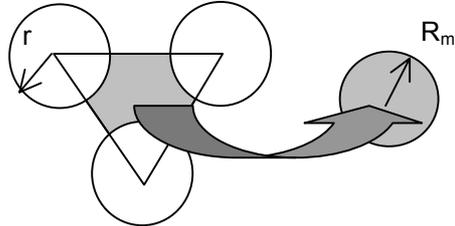


Figure 65 : Section équivalente du rétreint entre les filaments (empilement triangulaire)

Ainsi R_{mi} est donné par :

$$R_{mi} = \sqrt{\frac{le}{16n} - \frac{r^2}{2}} \quad (90)$$

Ce type de calcul a déjà été utilisé pour estimer de façon correcte le rayon des pores dans des colonnes de poudre⁸⁰. Il est en outre possible d'exprimer ce rayon capillaire en fonction de la porosité

du fil. En effet on a $\varepsilon_{mi} = 1 - \frac{8nr^2}{el}$, et donc :

$$d = r \sqrt{\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{1}{1 - \varepsilon_{mi}}} \quad (91)$$

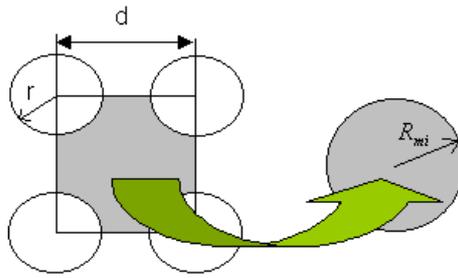
$$R_{mi} = \frac{1}{\sqrt{2}} r \sqrt{\frac{\varepsilon_{mi}}{1 - \varepsilon_{mi}}} \quad (92)$$

La valeur du rayon capillaire des microcanaux calculé pour un tissu 7628 112 est d'environ 2 μm et la distance centre-à-centre entre filament de 10 μm .

Remarque :

Il est possible de faire le même raisonnement avec un arrangement carré de filaments (Figure 66). Le rayon capillaire équivalent est dans ce cas :

$$R_{mi} = \sqrt{\frac{L.e}{8n} - r^2} = r \sqrt{\frac{\varepsilon_{mi}}{1 - \varepsilon_{mi}}} \quad (93)$$



**Figure 66 : Section équivalente du rétreint entre les filaments
(empilement carré)**

L'expression du rayon capillaire des microcanaux peut-être généralisée en introduisant un facteur C caractérisant le type d'empilement, soit :

$$R_{mi} = Cr \sqrt{\frac{\epsilon_{mi}}{1 - \epsilon_{mi}}}$$

avec $C = 1/\sqrt{2}$ dans le cas d'un empilement triangulaire et $C=1$ dans le cas d'un empilement carré.

Ainsi, pour un même type de filaments, la variation du rayon des microcanaux ne dépend que de la porosité dans le fil.

La tortuosité :

Il est possible enfin de calculer géométriquement la tortuosité τ des microcanaux, à partir de considérations géométriques (Figure 67) et de sa propre définition ($\tau = \frac{L_e}{L}$). Elle est donnée par :

$$\tau = \sqrt{\left(\frac{e}{L}\right)^2 + 1} \quad (94)$$

avec e l'épaisseur du tissu.

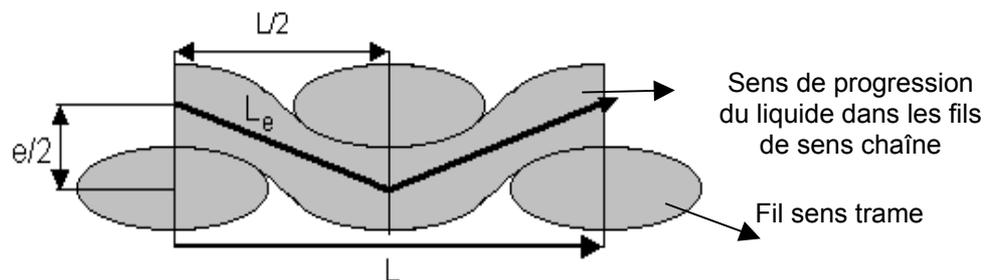


Figure 67 : Représentation schématique du parcours du liquide dans un fil de sens x (x=chaîne ou trame)

D'après l'équation 92, si $\frac{e}{L} \ll 1$, alors la tortuosité est très proche de 1. C'est une situation très probable pour nos tissus de verre (nous le montrerons dans les paragraphes suivants). En effet, la tortuosité calculée pour le tissu 7628 112 est de 1,011.

Loi d'écoulement :

La vitesse de progression capillaire d'un liquide dans un fil est décrite par la relation classique de Washburn selon :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{(R_{mi} / \tau)^2}{8\eta h} \left(\frac{2\gamma_L \cos \theta}{R_{mi}} - \rho g h \right) \quad (95)$$

Et à l'équilibre, la hauteur est donnée par :

$$h_{eq} = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{R_{mi} \rho g}$$

où $R_{mi} = \frac{1}{\sqrt{2}} r \sqrt{\frac{\varepsilon_{mi}}{1-\varepsilon_{mi}}}$, $\tau = \frac{1}{t} \sqrt{\frac{e^2}{4} + t^2}$. ρ est la densité du liquide, η sa viscosité, γ_L sa tension superficielle et g l'accélération de la pesanteur.

III.1.1.3.2. Les macrocanaux

La distance capillaire :

Les macropores sont constitués de deux types de pores (Figure 68) qui correspondent soit à l'espace entre les fils soit à l'espace au croisement des fils. La progression capillaire dans un tel système pourrait être équivalente à la progression entre deux plaques parallèles distantes de e_{MA} que l'on définira comme distance capillaire. Le calcul de cette distance nécessite des considérations géométriques plus compliquées. Il faut tenir compte de l'espace entre fils dans les sens chaîne et trame et de leurs largeurs.

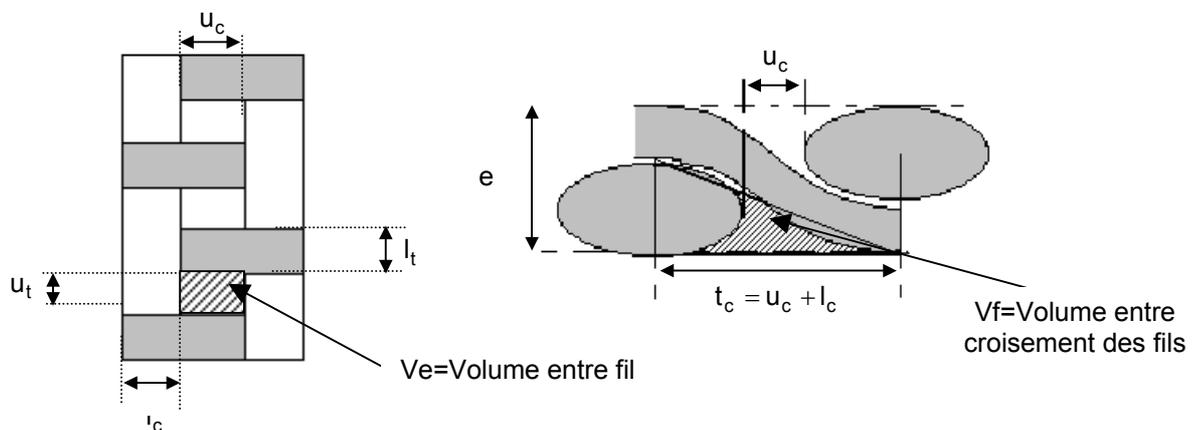


Figure 68 : Représentation schématique des deux types de macropores

Volume entre fils : soit S_e la section entre fils : $S_e = t_c e - \pi \frac{l_c}{2} \frac{e}{4}$. De plus, $V_e = S_e u_t$ donc

$$V_e = e \left(t_c - \frac{\pi l_c}{8} \right) u_t.$$

Volume entre fils croisés : soit S_f la section de vide au croisement des fils de chaîne et de trame :

$$S_f = \frac{e}{4} \left(t_c - \frac{\pi l_c}{4} \right). \text{ Le volume total vaut } V_f = 2S_f l_t, \text{ donc } V_f = \frac{e}{2} \left(t_c - \frac{\pi l_c}{4} \right) l_t.$$

Pour calculer l'espace entre plaques e_{MA} , le volume total des macropores est considéré comme équivalent au volume d'un parallélépipède d'épaisseur e , de largeur e_{MA} et de longueur $u_t + l_t$.

Le volume total des macropores est alors $V_t = V_e + V_f = \left(t_c - \frac{\pi l_c}{8} \right) u_t + \frac{e}{2} \left(t_c - \frac{\pi l_c}{4} \right) l_t$ et le volume du parallélépipède $V_{\text{Parallélépipède}} = e e_{MA} (u_t + l_t)$, soit :

$$e_{MA} = \left(t_c - \frac{\pi l_c}{8} \right) \frac{u_t}{u_t + l_t} + \frac{1}{2} \left(t_c - \frac{\pi l_c}{4} \right) \frac{l_t}{u_t + l_t} \quad (96)$$

e_{MA} est indépendante de l'épaisseur du tissu considéré.

Pour le tissu 7628 112, la valeur calculée est de 150 μm . Cela correspond bien à la dimension moyenne des macrocanaux dans le sens où la distance capillaire est 75 fois plus importante que le rayon capillaire équivalent calculé dans un fil.

La tortuosité :

Le tissu est formé de fils parallèles entre eux dans les deux directions de renfort. Ainsi, lors de la progression capillaire, le liquide reste entre les fils parallèles et donc ne change pas de direction. La tortuosité dans les macrocanaux est alors voisine de 1.

Loi d'écoulement :

L'équation décrivant la cinétique de progression capillaire entre deux plaques parallèle où $L_p \gg e_{MA}$

est donnée par l'équation de Poiseuille : $\frac{dh}{dt} = \frac{e_{MA}^2}{12\eta} \frac{\Delta P}{h}$ avec $\Delta P = \Delta P_C - \rho gh$, ΔP_C représente la

différence de pression liée aux forces capillaires (loi de Laplace). Dans le cas de deux plaques

distantes de e_{MA} (Figure 69), la relation de Laplace est $\Delta P_C = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{e_{MA}}$. Ainsi, dans le cas des

macrocanaux :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{(e_{MA} / \tau)^2}{12\eta h} \left(\frac{2\gamma_L \cos \theta}{e_{MA}} - \rho gh \right) \quad (97)$$

et $h_{eq} = \frac{2\gamma_L \cos\theta}{e_{MA}\rho g}$ (hauteur à l'équilibre) avec $e_{MA} = (t_c - \frac{\pi l_c}{8}) \frac{u_t}{u_t + l_t} + \frac{1}{2}(t_c - \frac{\pi l_c}{4}) \frac{l_t}{u_t + l_t}$

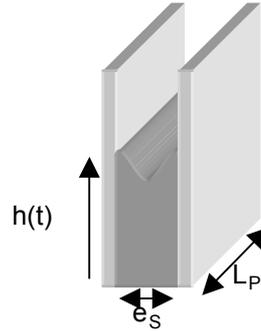


Figure 69 :Progression capillaire dans les macrocanaux

III.1.1.3.3. Comparaison micro/macro

Nous avons montré que les tissus de verre possèdent deux populations de canaux. A l'aide des considérations précédentes et en supposant que la progression capillaire dans les deux types de canaux soit indépendante, le comportement d'un liquide modèle comme le nonane ($\gamma_L = 22,8 \text{ mN/m}^2$, $\eta = 0.72 \text{ mPa/s}$ et $\rho = 720 \text{ kg/m}^3$) dans les micro- et les macro- canaux au sein d'un tissu 7628 112 non traité va être comparé théoriquement.

r (µm)	Nombre de fils par cm	e (µm)	t _c (µm)	l _c (µm)	u _t (µm)	l _t (µm)
4,5	400	170	575	560	240	590

Tableau 13 : Caractéristiques géométrique du tissu 7628 112

Le Tableau 13 permet de calculer le rayon des microcanaux et l'épaisseur caractérisant les macrocanaux. On constate que $\frac{e}{l_c} \ll 1$.

La hauteur de progression capillaire du nonane peut être alors calculée en fonction du temps dans les deux types de canaux.

	Grandeur capillaire	Hauteur à l'équilibre
Macrocanaux	$e_{MA} = 150 \text{ µm}$	43 cm
Microcanaux	$R_{mi} = 2 \text{ µm}$	3,1 m

Tableau 14 : Calcul théorique de hauteurs capillaires pour les micro- et macrocanaux

Le liquide va beaucoup moins vite dans les microcanaux (Figure 70) mais monte 75 fois plus haut que dans les macrocanaux (Tableau 14). Ainsi, expérimentalement dans un tissu, on peut s'attendre à observer, dans un premier temps, la progression capillaire dans les macrocanaux, puis la progression capillaire dans les microcanaux.

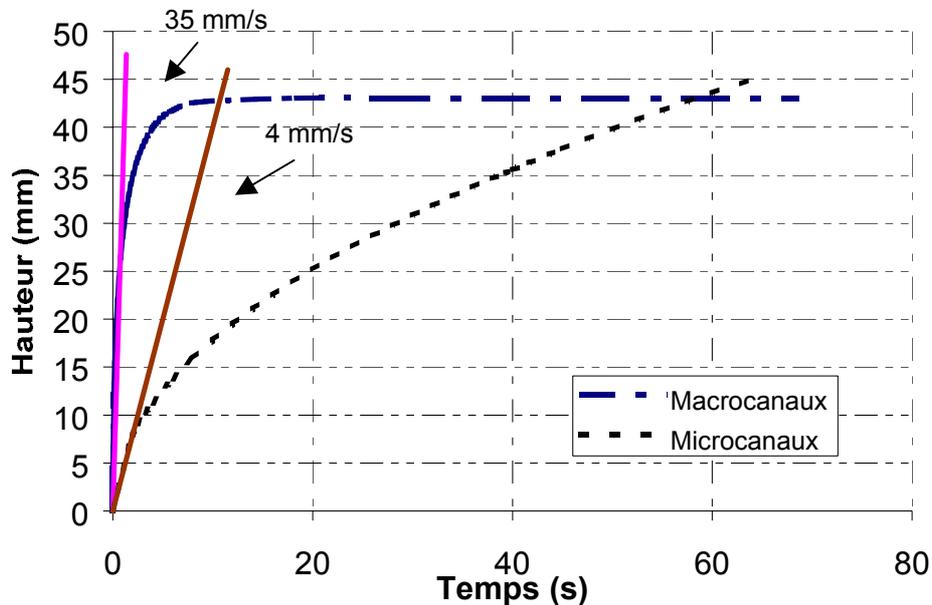


Figure 70 : Progression capillaire théorique du nonane dans les deux types de canaux dans un tissu de verre

III.1.2. Mesures avec des tissus non traités

III.1.2.1. Les montages expérimentaux

La connaissance de la taille moyenne des canaux (rayon statique R_S) mises en jeu dans la progression capillaire, de leur interconnectivité et de leur tortuosité τ est nécessaire pour la compréhension des phénomènes d'imprégnation. La méthode habituellement employée pour déterminer les paramètres capillaires R_S , R_D et τ est basée sur le modèle de Washburn appliqué aux milieux poreux isotropes. Ainsi, deux montages ont été mis en place pour suivre la progression capillaire d'un liquide totalement mouillant dans un tissu de verre. Le premier montage permet de suivre la progression capillaire verticale d'un liquide dans le tissu (hauteur en fonction du temps) et la hauteur maximale que le liquide peut atteindre. Les résultats obtenus permettent habituellement d'accéder aux paramètres capillaires. Le second montage permet de suivre la longueur de progression horizontale du liquide dans un tissu. Le rayon dynamique R_D est uniquement mais directement mesuré.

III.1.2.1.1. Mesure de la progression capillaire verticale

Pour stabiliser la structure (le tissu est sensible à la déformation) et pour prendre en compte la tension appliquée dans les étapes de transformations industrielles, un montage expérimental a été réalisé afin de laisser sous tension le tissu pendant la progression capillaire (Figure 71). Une bande de tissu est fixée à une de ses extrémités puis, à l'aide de cylindres mobiles, est tendue par une masselotte de masse m .

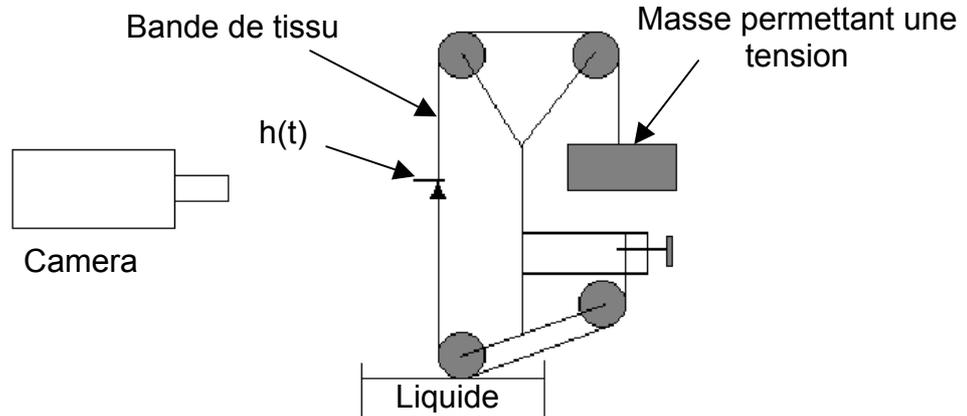


Figure 71 : Représentation schématique du montage permettant de suivre la progression capillaire verticale

La progression capillaire est suivie et enregistrée par une caméra. La différence de contraste induite par la progression du liquide dans le tissu permet de mesurer une hauteur en fonction du temps.

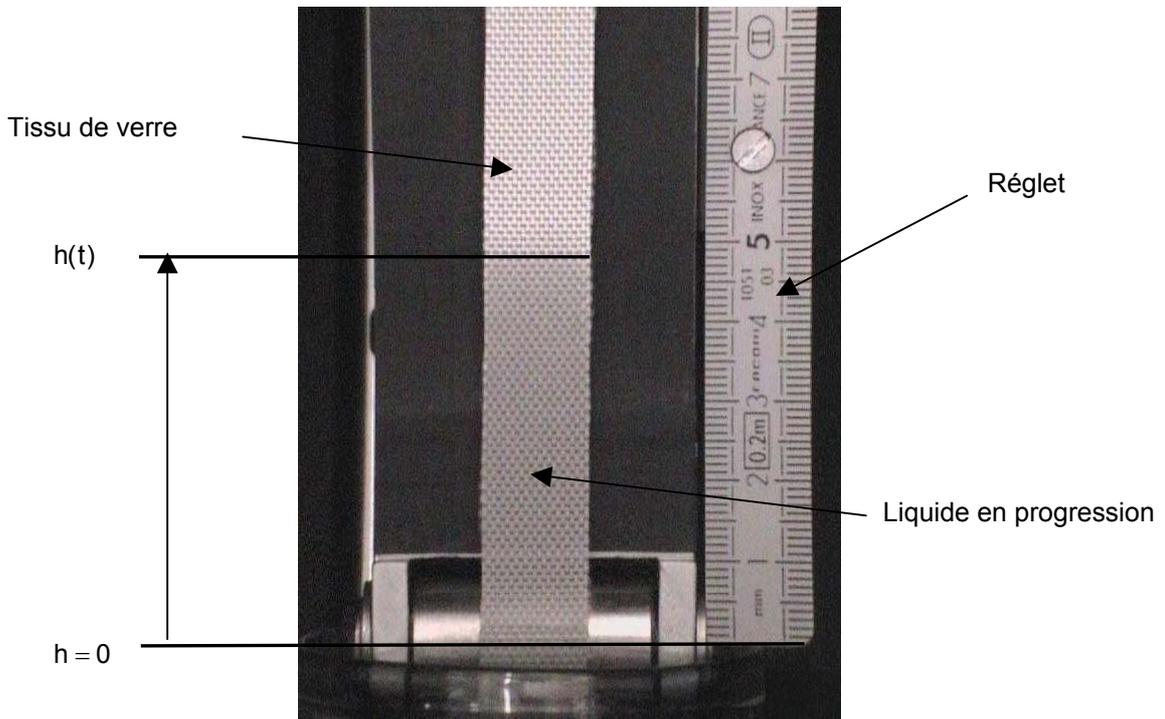


Figure 72 : Exemple de progression capillaire d'un liquide dans un tissu

Le temps $t=0$ ne correspond pas au moment où le liquide atteint la hauteur de l'axe du cylindre(Figure 73), afin de ne pas prendre en compte les phénomènes capillaires dans l'espace de contact tissu cylindre.

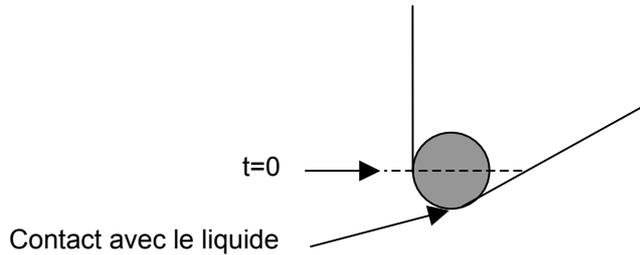


Figure 73 : Définition du temps $t=0$

Ainsi, en traçant h^2 en fonction de t , nous accéderons au rayon dynamique R_D . A l'aide de la hauteur à l'équilibre, nous pourrions déterminer le rayon statique R_S grâce à la loi de Jurin. Il sera alors possible de déterminer la tortuosité du milieu par la relation $\tau = \sqrt{R_S/R_D}$. En moyenne, les mesures de progression capillaire verticale durent environ 20 minutes. Avant de réaliser des mesures avec nos tissus, l'influence de la largeur de la bande et de la tension appliquée au tissu a été déterminée.

Influence de la tension appliquée au tissu :

Pour mesurer l'effet de la tension, la progression capillaire d'une huile silicone a été mesurée dans un tissu 7628 112 (tissu de référence) pour trois ordres de grandeurs de tension: 0,1N/cm – 1 N/cm – 10 N/cm.

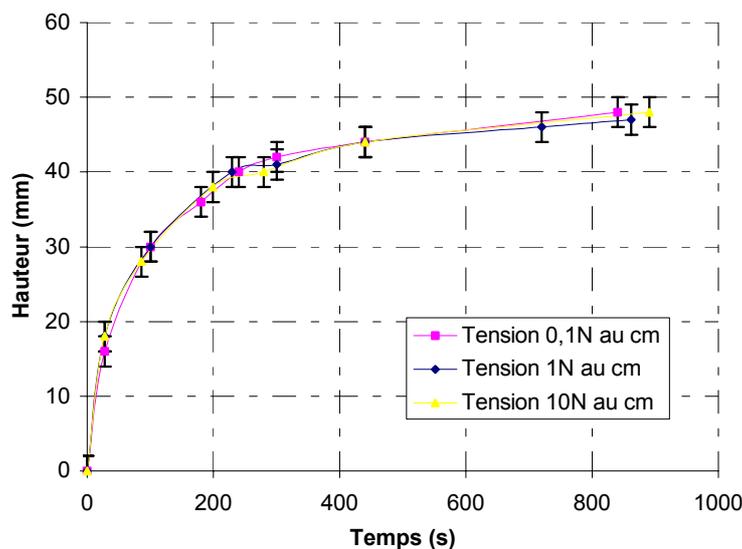


Figure 74 : Influence de la tension sur la montée capillaire de l'huile silicone (liquide totalement mouillant) tissu 7628

La Figure 74 montre que la tension appliquée au tissu, dans l'intervalle considéré, n'a pas d'influence sur la progression capillaire.

Influence de la largeur de bande du tissu :

L'influence éventuelle des effets de bord est prise en compte en comparant la progression capillaire pour deux bandes de tissus de largeur différente. L'une correspondant à 10 fils et l'autre à 20 fils (cas du tissu 7628).

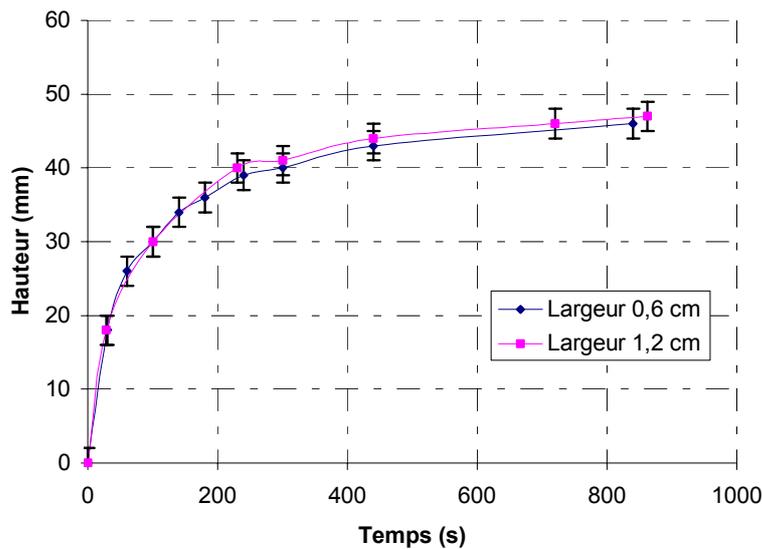


Figure 75 : Influence de la largeur de la bande de tissu sur la montée capillaire de l'huile silicone (tissu 7628)

La Figure 75 montre que l'on n'observe pas de différence de cinétique de progression capillaire dans les deux cas.

Le Tableau 15 donne les conditions expérimentales utilisées pour suivre la progression d'un liquide dans le tissu.

Largeur de bande	Tension appliquée	Température
12 mm	1 N/cm	20 °C

Tableau 15 : Conditions expérimentales de mesure de progression capillaire

Le choix de ces conditions correspondent au plus simple applicable sur le montage de progression capillaire verticale.

Ce montage permet d'étudier le phénomène à une échelle de temps de la vingtaine de minutes. Il peut donc être plus sensible aux microcanaux. Cependant, il n'étudie qu'un sens de tissu à la fois (chaîne ou trame).

III.1.2.1.2. Mesure de la progression capillaire horizontale

Le montage permet aussi de laisser sous tension le tissu pendant la progression capillaire horizontale du liquide. Une masse de 130 g est suspendue au tissu dans sa partie verticale et permet d'exercer une tension de 1N/cm (Figure 76).

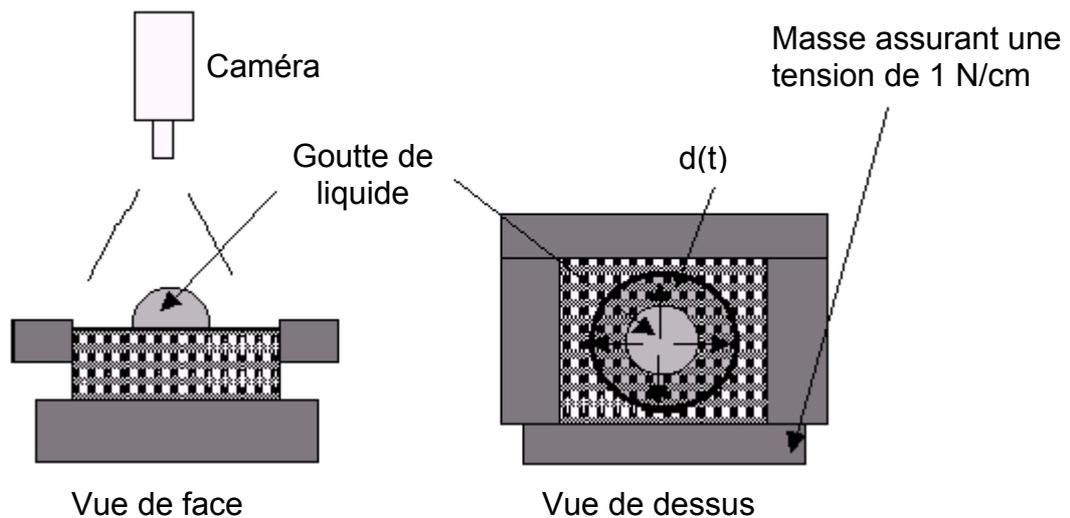


Figure 76 : Dispositif expérimental : représentation schématique

Une goutte de liquide, dont le volume est toujours identique, est déposée sur une bande de tissu sous tension. La longueur de progression capillaire horizontale du liquide est mesurée en fonction du temps par l'intermédiaire d'une caméra. Ce montage permet de mesurer simultanément la progression capillaire d'un liquide dans les sens chaîne et trame et d'observer les premiers instants de la progression capillaire dans un tissu (temps d'environ 2 secondes). En fait, ce n'est pas réellement la longueur totale $L_{\text{Totale}}(t)$ qui est suivie mais la longueur réelle de progression capillaire $L = (L_{\text{totale}} - d)/2$ (Figure 77) en considérant le diamètre de la goutte d constant, avec le bord de la goutte correspond à $L = 0$. La goutte est considérée comme un réservoir de liquide.

Cette longueur de progression peut être décrite par le modèle de Washburn, à condition que la distance d soit constante. Ainsi, il sera possible d'accéder au rayon dynamique du tissu de verre étudié. Quant à $L_{\text{Totale}}^2 = f(t)$, la courbe ne devrait pas être linéaire. En effet on a $L_{\text{Totale}}^2 = (L + d)^2$ soit $L_{\text{Totale}}^2 = L^2 + d^2 + 2Ld$.

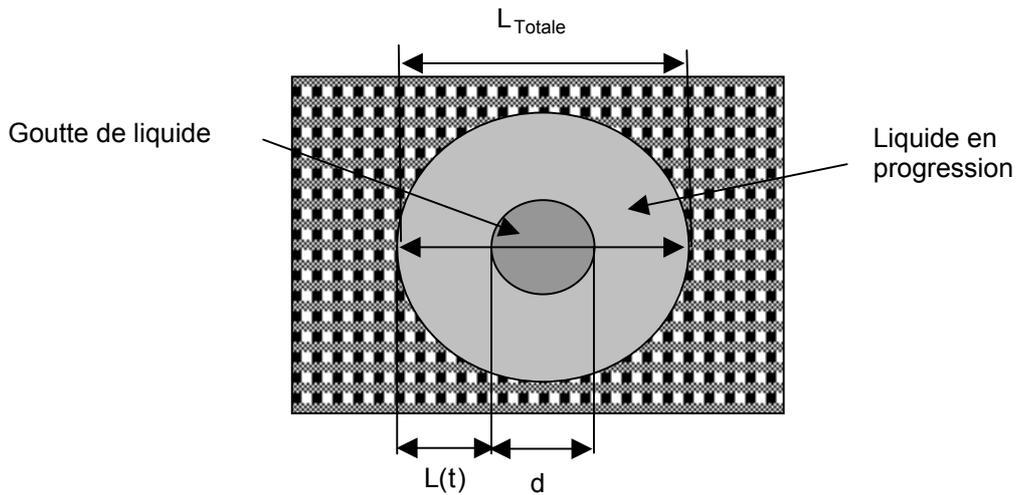


Figure 77 : Mesure de la longueur capillaire correspondant à la progression capillaire horizontale

Le montage de progression capillaire horizontale permet d'observer le phénomène à une échelle de temps plus faible (de l'ordre de la seconde). Cependant le risque d'atteindre rapidement un régime de réservoir fini⁸¹, c'est-à-dire épuisement rapide de la goutte de liquide, peut limiter l'application de ce type de montage.

III.1.2.2. Les tissus étudiés

Dix tissus ont été proposés (Annexe II) pour permettre d'étudier l'influence de la structure sur la progression capillaire de liquides. Ces tissus vont du plus serrés (7628) au plus lâche (1080). Nous détaillerons trois tissus (Figure 78), le plus serré (7628), un tissu intermédiaire (7630) et le tissu le plus lâche (1080).

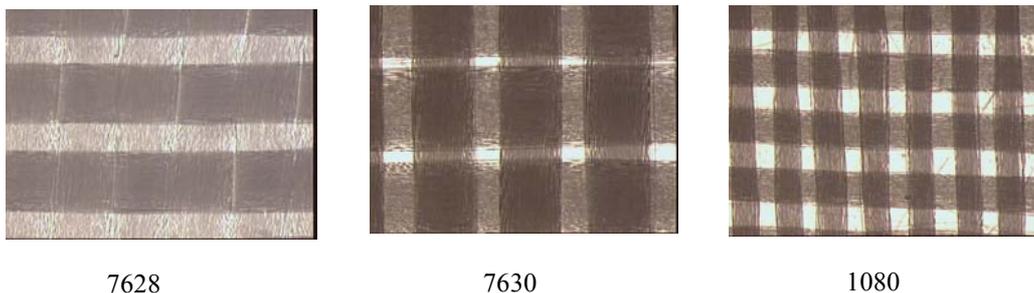


Figure 78 : exemples de tissus étudiés (grossissement : 13 fois)

Deux types de données existent pour ces tissus : les données de construction (Nombre de fils au cm, type de fils, épaisseur) et les paramètres géométriques déterminés à partir de photos réalisées au microscope.

Tissu	Type de fil		Nombre de fils par cm		Grammage g/m ²	Epaisseur μm
	Chaîne	Trame	Chaîne	Trame		
7628	17,4	12,0	EC9 68	EC9 68	203	170
7630	11,8	11,5	EC9 68	EC9 68	163	150
1080	23,6	18,1	EC5 11	EC5 11	47	55

Tableau 16 : Caractéristiques des tissus de verre (données techniques)

Les valeurs de l'épaisseur, mesurées selon la norme MTP6A (norme interne) issue de la norme ISO403, sont données à 5% près. Les grandeurs géométriques nécessaires au calcul de R_{mi} et e_{MA} ont été mesurées au microscope optique. Dans le Tableau 17, l_c correspond à la largeur entre fils dans le sens chaîne, l_t à cette largeur dans le sens trame, u_c à la distance entre fils dans le sens chaîne et u_t dans le sens trame.

	l_c	u_c	l_t	u_t
7630	568 ± 26	235 ± 16	732 ± 21	118 ± 21
7628	521 ± 26	33 ± 9	580 ± 12	232 ± 12
1080	252 ± 13	170 ± 24	319 ± 16	226 ± 28

Tableau 17 : Données géométriques des tissus de verre déterminées au microscope optique (moyenne sur 10 mesures)

Quel que soit le tissu, nous remarquons que la largeur des fils dans le sens chaîne (Tableau 17) est toujours inférieure à celle dans le sens trame. Ceci est à relier à la tension exercée sur la chaîne au cours des différentes étapes du tissage. De plus, dans tous les cas, on a $\frac{e}{l_c} \ll 1$. Ainsi, la tortuosité calculée des microcanaux sera donc de 1 (cf. paragraphe III.1.1.3.1.).

Nous pouvons maintenant calculer les grandeurs caractéristiques des tissus de verre déterminées dans le paragraphe précédent (Tableau 18).

Echelle du tissu	Porosité	$\varepsilon_{Totale} = 1 - \frac{m_s}{\rho e}$
------------------	----------	---

	Distance capillaire	$e_{MA} = (t_c - \frac{\pi l_c}{8}) \frac{u_t}{u_t + l_t} + \frac{1}{2} (t_c - \frac{\pi l_c}{4}) \frac{l_t}{u_t + l_t}$
Echelle du fil	Porosité	$\varepsilon_{mi} = 1 - \frac{8nr^2}{el}$
	Rayon capillaire	$R_{mi} = \frac{1}{\sqrt{2}} r \sqrt{\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}}$

Tableau 18 : Grandeurs caractéristiques d'un tissu

L'intervalle d'erreur pour chaque grandeur caractéristique d'un tissu a été déterminé (calculs détaillés en annexe III).

$$\text{Erreur sur la distance capillaire : } \Delta e_{MA} \leq + \frac{\pi}{8} \Delta l_c + \frac{u + l_c}{(u_t + l_t)} \Delta l_t \quad (98)$$

$$\text{Erreur sur la macroporosité : } \Delta \varepsilon_{MA} \leq \frac{1}{\rho e} \Delta m_s + \frac{m_s}{\rho e^2} \Delta e \quad (99)$$

$$\text{Erreur sur le rayon des microcanaux : } \Delta R_{mi} \leq \frac{r \sqrt{1 - \varepsilon_{mi}}}{2(1 - \varepsilon_{mi})^2 \sqrt{2\varepsilon_{mi}}} \Delta \varepsilon \quad (100)$$

$$\text{Erreur sur la microporosité : } \Delta \varepsilon_{mi} \leq 16 \frac{nr}{el} \Delta r \quad (101)$$

Le Tableau 19 présente les résultats du calcul pour les tissus utilisés dans notre étude, uniquement dans le sens chaîne. En effet, nous avons choisi d'étudier préférentiellement cette direction car elle correspond au sens de défilement du tissu dans les lignes d'imprégnation.

	Echelle du tissu		Echelle du fil	
	ε_{MA}	e_{MA} (μm)	ε_{mi}	R_{mi} (μm)
7630	$0,59 \pm 0,02$	234 ± 26	$0,24 \pm 0,02$	$1,79 \pm 0,07$
7628	$0,55 \pm 0,02$	152 ± 17	$0,27 \pm 0,01$	$1,93 \pm 0,07$
1080	$0,64 \pm 0,01$	199 ± 15	$0,28 \pm 0,02$	$1,09 \pm 0,04$

Tableau 19 : Données géométriques calculées (sens chaîne)

Les erreurs sur la distance capillaire sont en moyenne de 10% et sur les microcanaux de 3%. Les tissus présentent peu de différence à l'échelle macroscopique. Ils possèdent une porosité de l'ordre

de 0,6 et une distance capillaire variant de 150 à 200 μm . A l'échelle microscopique, le calcul met en évidence une différence entre les tissus 1080 et les autres. Cela provient essentiellement d'une épaisseur trois fois plus faible pour ce tissu. Les valeurs de porosité montrent que l'on est loin de l'empilement compact ($\varepsilon = 1 - \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0,09$ voir page 67).

III.1.2.3. La progression capillaire verticale dans les tissus de verre

III.1.2.3.1. Les liquides utilisés

Les liquides utilisés aux cours de cette étude sont des liquides modèles totalement mouillants ($\cos\theta = 1$). Ce sont des liquides sondes (Tableau 20) habituellement utilisés pour déterminer la taille des canaux ainsi que leurs interconnectivités. Les énergies de surface des liquides ont été mesurées à l'aide du tensiomètre Krüss K14. En outre, la viscosité des huiles silicones a été mesurée au moyen d'un viscosimètre Ubbelohde et leur densité au moyen d'un pycnomètre.

	γ_L (mJ/m ²)	η mPa.s	ρ g/cm ³
Heptane	20,3 \pm 0,1	0,414	0,683
Octane	21,8 \pm 0,3	0,546	0,702
Nonane	23 \pm 0,1	0,7248	0,718
Huile Silicone T01	17,1 \pm 0,3	0,899	0,817

Tableau 20 : Liquides modèles totalement mouillant utilisés pour cette étude⁸²

III.1.2.3.2. Résultats

La progression capillaire verticale de l'huile silicone T01 a été suivie pour quelques tissus de verre (7628, 76290 et 1080). Les courbes $h = f(t)$ (Figure 79) présentent des allures classiques de progression capillaire de liquides dans des milieux poreux isotropes. On reconnaît l'existence d'une hauteur maximale de liquide notée h_{eq} et sur la représentation $h^2=f(t)$ un comportement proche de la linéarité (jusqu'à 60 s) qui peut justifier l'application du modèle de Washburn.

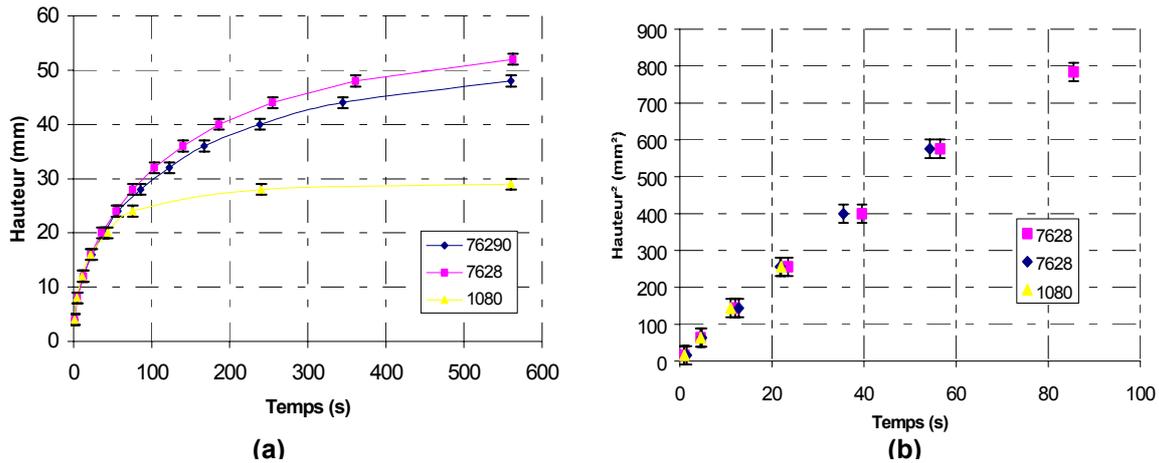


Figure 79 : (a) progression capillaire de l'huile silicone T01 dans quelques tissus de verre (b) $h^2=f(t)$ (zoom sur 100 s)

Ainsi, afin de déterminer quels sont les canaux mis en jeu lors de la progression capillaire d'un liquide dans les tissus de verre, la hauteur à l'équilibre d'un liquide modèle totalement mouillant comme l'huile silicone T01 a été mesurée. Les hauteurs à l'équilibre mesurées varient de 28 mm pour le tissu 1080 à 52 mm pour le tissu 7628. Elles sont caractéristiques de la présence de macrocanaux, et sont reliée à la distance capillaire e_S défini par l'équation $e_S = 2\gamma_L \cos\theta / \rho gh_{eq}$.

Les distances capillaires mesurées sont toujours plus faibles que celles calculées (Tableau 21). Cela pourrait s'expliquer par un couplage micro/macro. C'est-à-dire que le liquide contenu dans les microcanaux viendraient remplir les macrocanaux.

Tissu	Distance entre plaque mesurée e_S (μm)	Distance entre plaque calculée e_{MA} (μm)
7630	85	234
7255	102	147
7628	84	152
7629	84	147
76290	84	144
2113	129	139
2166	148	160
2116	150	160
1080	155	199
2165	156	243

Tableau 21 : Distance capillaire mesurée pour différents tissus

Cependant, si on compare la distance capillaire mesurée et celle calculée (Figure 80), la variation n'est pas celle attendue. Il est possible que le calcul de distance capillaire ne traduise pas la réalité de l'écoulement dans les macrocanaux.

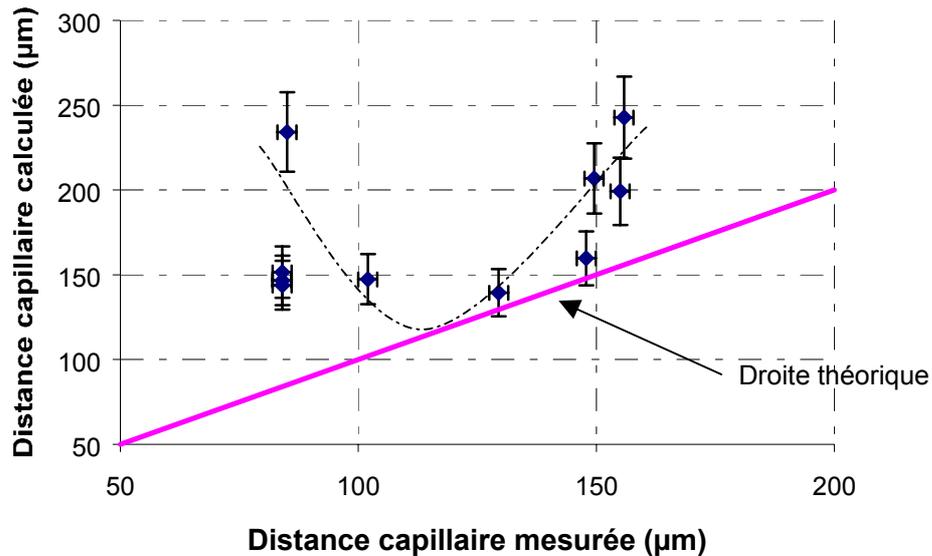


Figure 80 : Comparaison entre la distance capillaire mesurée et calculée

En considérant les macrocanaux comme des capillaires, une autre expression du rayon peut être proposée par des considérations géométriques tenant compte du nombre de fils par cm dans le sens chaîne et trame. En effet, en multipliant le volume total des macrocanaux par le nombre de fils par cm (qui traduit la densité du tissu), on obtient un volume par cm (dimension d'une surface). Ainsi, en considérant maintenant cette surface comme équivalente à la section d'un capillaire de rayon R_{MA} , il est possible de donner une expression du rayon capillaire des macrocanaux. Le calcul donne :

$$R_{MA} = \sqrt{\frac{nbe}{\pi}} \sqrt{\left(t_c - \frac{\pi l_c}{8}\right) u_t + \frac{1}{2} \left(t_c - \frac{\pi l_c}{4}\right) l_t} \quad (102)$$

Comme les macrocanaux sont maintenant considérés comme des capillaires de rayon R_{MA} , la mesure de la hauteur à l'équilibre d'un liquide permet d'accéder à ce rayon à l'aide de la loi de Jurin ($R_{MA} = 2\gamma_L \cos\theta / \rho g h_{eq}$).

Pour les tissus serrés de type 7628, le résultat du calcul ($R_{MA} = 90 \mu\text{m}$) concorde avec la mesure ($R_S = 84 \mu\text{m}$). Cependant, pour les tissus lâches du type 1080, le désaccord persiste. En effet, le calcul donne $R_{MA} = 50 \mu\text{m}$ et la mesure conduit à $R_S = 155 \mu\text{m}$ pour le tissu 1080. Des approches plus complexes tenant compte de la forme du ménisque dans le sens perpendiculaire au tissu peuvent être envisagées (Figure 81).

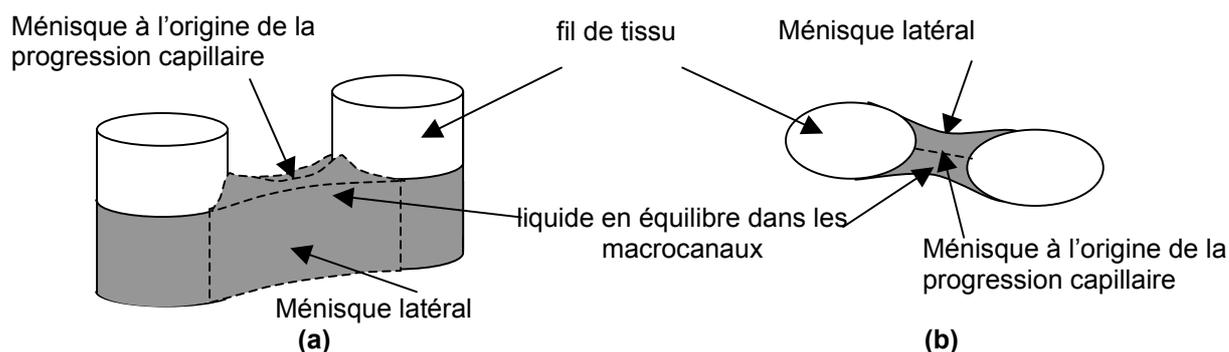


Figure 81 : Forme du ménisque latéral entre de fils d'un tissu

(a) vue de face (b) vue de dessus

Cependant, en traçant $h^2 = f(t)$ dans la zone où $h \ll h_{eq}$, soit $h^2 = at$ (où a est la pente de la droite),

nous avons déterminé la tortuosité des tissus précédents avec la relation $\tau = \sqrt{\frac{R_S \gamma_L a}{2\eta}}$. Les résultats

donnent des valeurs de tortuosité de l'ordre de 9. L'ordre de grandeur obtenu n'a pas de sens physique dans les milieux poreux classiques. Les valeurs rencontrées sont comprises en général entre 1 et 3, (par exemple à $\pi/2$ pour les systèmes poudreux⁴⁸ et 3 pour les systèmes de réseaux cubiques⁸³). Nous avons montré dans le paragraphe III.1.1.3.1 que le critère de faible épaisseur du tissu par rapport à ses dimensions surfaciques doivent induire une tortuosité proche de 1.

La progression capillaire dans le tissu de verre 7628 avec différents alcanes a été étudiée. La distance capillaire qui est mesurée dépend de l'alcane utilisé, ce qui est inconcevable (Tableau 22). De plus, la tortuosité calculée varie de 11 pour l'heptane à 9 pour le nonane ce qui n'a pas de sens physique. La hauteur à l'équilibre ne correspondrait donc plus à un équilibre entre les forces capillaires et de gravité.

	h_{eq} (mm)	e_s (μm)
Heptane	37	154
Octane	48	126
Nonane	79	83

Tableau 22 : Mesure de e_s pour le tissu 7628 avec différents alcanes

Il semble ainsi, avec les liquides utilisés, que l'analyse classique de Washburn ne soit pas applicable au cas des tissus de verre.

Un nouveau paramètre doit être pris en compte : l'évaporation du liquide. En effet, nous avons observé que la progression capillaire du nonane dans le tissu de verre 7628 est différente en

atmosphère saturée de nonane et en atmosphère normale (Figure 82). De surcroît, une hauteur à l'équilibre n'est plus mesurable en atmosphère saturée avec notre montage.

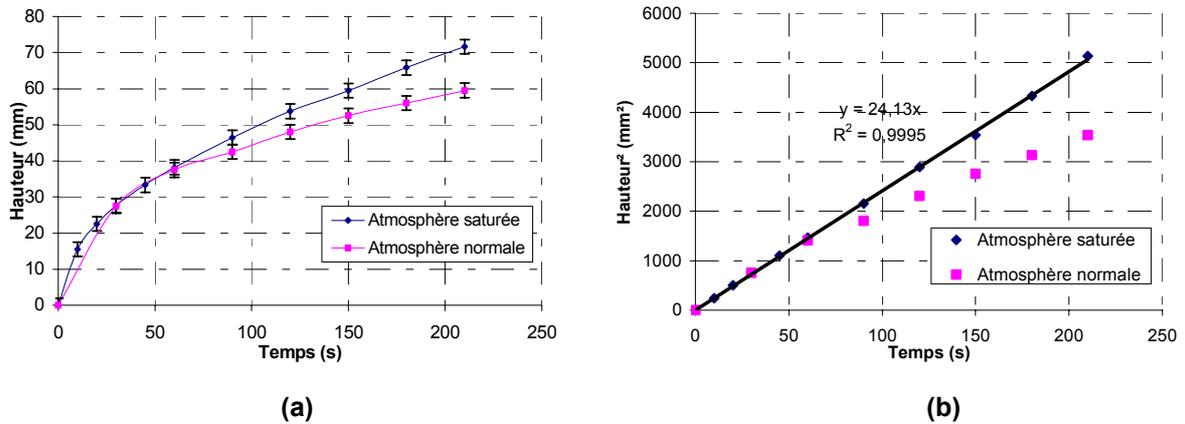


Figure 82 : Progression capillaire du nonane dans le tissu 7628

(a) $h=f(t)$ et (b) $h^2=f(t)$

A l'aide du montage horizontal, la progression capillaire horizontale de l'eau colorée par K_2MnO_4 a été observée. La Figure 83 montre que, pour le tissu 7628, seuls les microcanaux sont remplis de liquide.

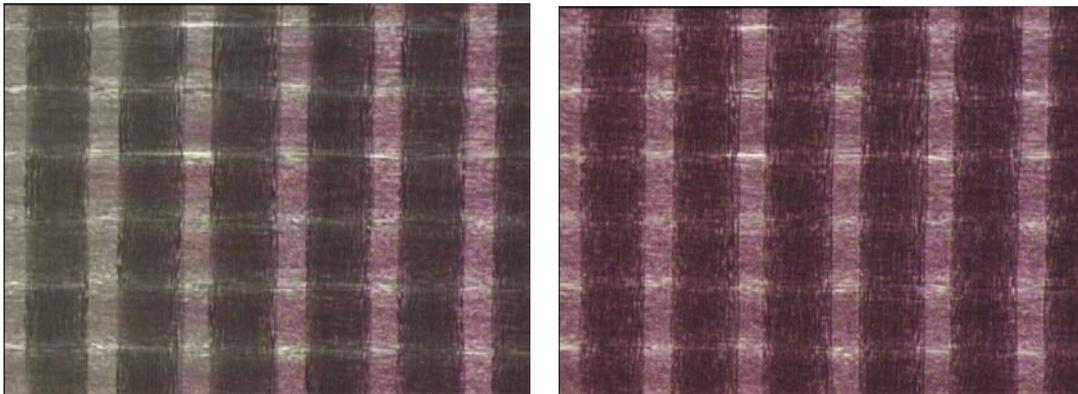


Figure 83 : progression capillaire horizontale de l'eau colorée par K_2MnO_4 dans le tissu 7628

L'espace entre fils ne semble jamais rempli. Il apparaît donc que seuls les microcanaux jouent un rôle dans la progression capillaire dans les tissus de verre. Dès lors la tortuosité est donc considérée égale à 1.

L'analyse classique de Washburn (tracé de $h^2 = f(t)$) de la progression capillaire du nonane dans le tissu 7628 112 en atmosphère saturée conduit à un rayon statique de $1,52 \mu\text{m}$. Cette valeur est en accord avec celle calculée à partir de considérations géométriques. Les mesures avec deux autres liquides, l'huile silicone T01 (en atmosphère saturée) et T05 (non volatile), confirment ce résultat, c'est-à-dire respectivement une valeur de R_S de $1,56 \mu\text{m}$ et $1,52 \mu\text{m}$. Le modèle de Washburn serait donc applicable aux tissus de verre dans le cas où il n'y aurait pas d'évaporation. De plus, la valeur de R_S de $1,5 \mu\text{m}$ environ implique une hauteur à l'équilibre de $4,3 \text{ m}$ pour le nonane en atmosphère

saturée contre 0,076 m avec évaporation ! L'évaporation du liquide est donc un paramètre extrêmement important dans la progression capillaire de ce liquide dans les tissus de verre et donc lors de leur imprégnation par les bains d'agents de couplage ou par les vernis (résines époxydes + solvants + durcisseur).

Ainsi, afin de comprendre comment l'évaporation intervient dans la progression capillaire et d'analyser les résultats obtenus, nous proposerons, dans le paragraphe III.1.3., un modèle modifié de l'équation de Washburn de la progression capillaire de liquides volatils dans les tissus de verre. Ce modèle basé sur les travaux de Bico sur l'imprégnation des membranes poreuses⁴⁹ pourra nous permettre de caractériser les tissus de verre en atmosphère ambiante, quel que soit le liquide.

III.1.2.4. La progression capillaire horizontale

Contrairement à la mesure en verticale où une seule direction est prise en compte, la progression capillaire horizontale permet d'étudier à la fois le sens chaîne et trame. Il est donc possible d'avoir en même temps le rayon statique des microcanaux dans les deux sens du tissu. La progression horizontale du nonane dans le tissu 112 a été étudiée à l'aide du montage décrit dans le paragraphe III.1.2.1.1. Les mesures effectuées avec le nonane et le tissu 7628 112 montrent un disque de progression capillaire (Figure 84). Cette forme est caractéristique de la progression capillaire dans les milieux poreux isotropes⁸⁴. Une analyse plus fine montre que la cinétique de progression dans le sens chaîne est plus rapide que dans le sens trame. La longueur de progression du nonane dans les deux directions a été mesurée en fonction du temps (Figure 85).

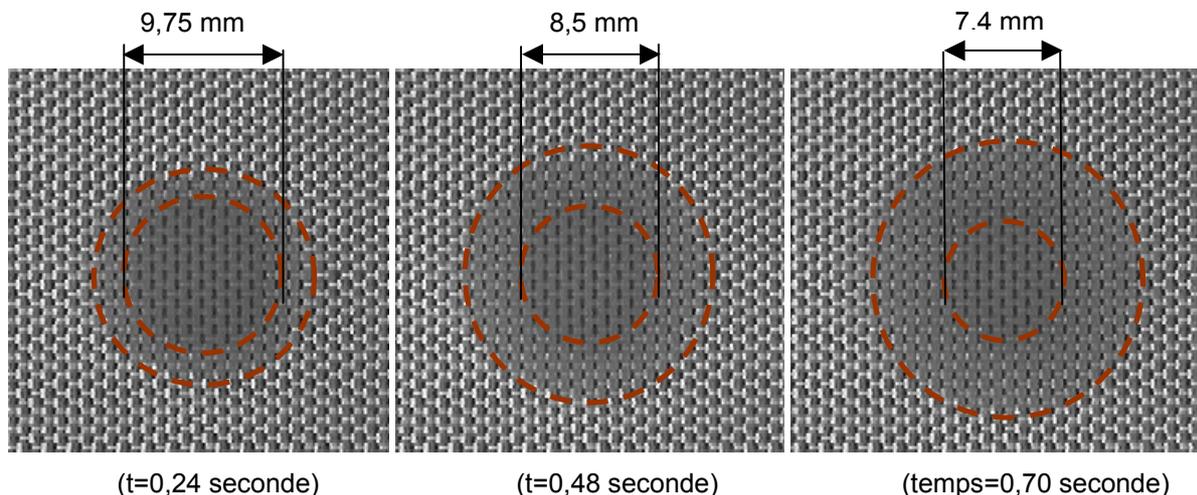


Figure 84 : Progression capillaire horizontale d'une goutte de nonane dans le tissu 7628 112

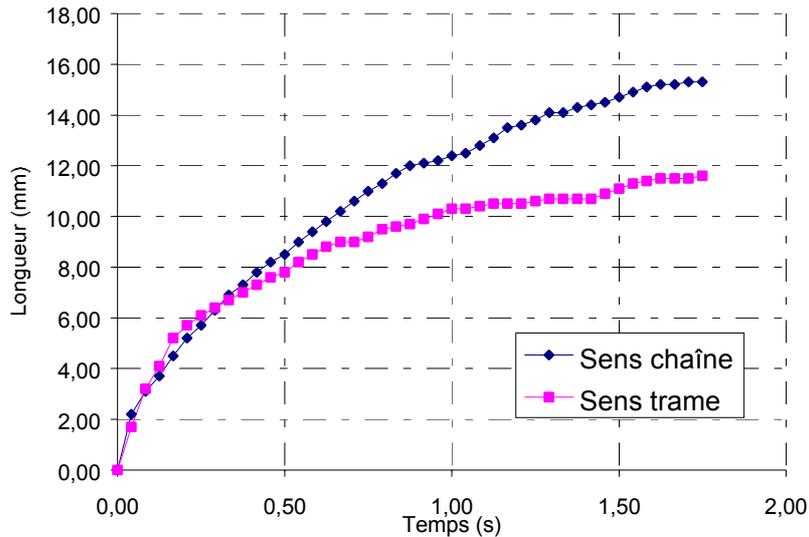


Figure 85 : Progression capillaire horizontale du nonane dans le tissu 7628 112

Cependant, l'analyse des résultats avec le modèle de Washburn pose problème. En effet, dans la présentation du montage, l'interprétation des résultats est basée sur trois hypothèses : la largeur de la goutte ne varie pas en fonction du temps, la progression dans le sens perpendiculaire du tissu n'intervient pas et le système se trouve toujours en réservoir infini. Les mesures de progression capillaire montrent qu'au moins une de ces conditions n'est pas respectée (Figure 84). La largeur de la goutte diminue de 24% en 0,46 seconde.

Ainsi, la courbe $l^2 = f(t)$ risque de n'être pas linéaire. C'est bien ce que l'on remarque sur la Figure 86. La dernière partie de la courbe semble traduire un régime de progression capillaire en réservoir fini, c'est-à-dire épuisement de la goutte.

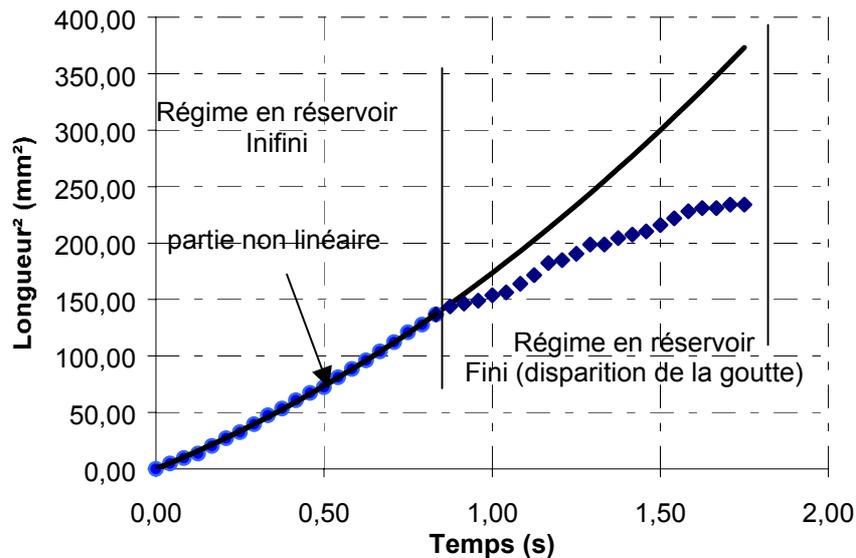


Figure 86 : Progression capillaire horizontale du nonane dans un tissu de verre 7628 112 (sens chaîne)

Pour les raisons précédentes, nous n'avons pas approfondi l'étude de la progression capillaire avec le montage horizontal.

III.1.3. Prise en compte de l'évaporation dans la progression capillaire dans les milieux poreux

La progression capillaire dans les tissus se fait donc essentiellement au sein des fils. Le modèle de Washburn appliqué au tissu de verre avec des liquides non volatils ou en atmosphère saturée semble valable (tissu de verre équivalent à un champs de capillaires droits et parallèles de rayon R_s). Cependant, dès que l'évaporation du liquide intervient, le modèle ne traduit plus la réalité. Ainsi, nous proposerons un modèle modifié de Washburn tenant compte de l'évaporation puis nous vérifierons s'il est applicable aux tissus de verre.

III.1.3.1. Description du modèle

Nous allons proposer un modèle de progression capillaire de liquide volatil dans un milieu poreux isotrope, suivant une extension du modèle proposé par Bico⁵⁵. Pour cela, on considère un milieu poreux de forme quelconque, qui peut représenter notamment un fil du tissu, ouvert à l'évaporation (Figure 87 :).

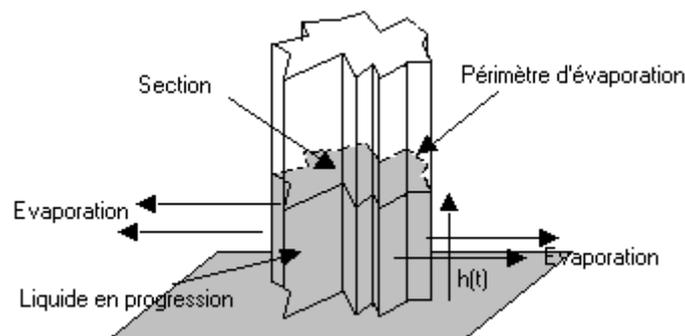


Figure 87 : Progression capillaire d'un liquide volatil dans un milieu poreux quelconque ouvert à l'évaporation

On introduit une nouvelle grandeur : le volume de liquide évaporé par unité de temps $\frac{d\Omega}{dt}$ défini par :

$$\frac{d\Omega}{dt} = -\alpha p h(t) \quad (103)$$

Ce volume dépend de deux nouveaux paramètres :

- le paramètre α d'évaporation intrinsèque du liquide en m/s ,
- le périmètre d'évaporation p .

Le liquide progressant par capillarité s'évapore à partir des parois externes du milieu poreux. La surface d'évaporation va dépendre de la hauteur de progression du liquide et du périmètre de la section droite du milieu poreux.

La conservation du débit sur une tranche Δz à une hauteur z et de section S donne :

$\varepsilon S v_{z+\Delta z} = \varepsilon S v_z - \alpha p \Delta z$ avec v_z la vitesse à une hauteur z . En faisant tendre Δz vers zéro, on obtient

alors $\left. \frac{dv}{dz} \right|_t = -\frac{\alpha p}{\varepsilon S}$, et par intégration entre $z = 0$ et $z = h$ on a :

$$v_h = v_0 - 2 \frac{\alpha p}{\varepsilon S} \quad (104)$$

De plus, $v_h = \frac{dh}{dt}$ et $v_0 = \frac{(\tau R_D)^2}{8\eta h} \left(\frac{2\gamma_L \cos \theta}{R_S} - \rho g h \right)$, qui correspond à la vitesse du liquide sans

évaporation. Ainsi, en combinant l'équation 104 avec les expressions de v_h et de v_0 , on obtient :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{(\tau R_D)^2}{8\eta h} \left(\frac{2\gamma_L \cos \theta}{R_S} - \rho g h \right) - \frac{h}{\kappa} \quad (105)$$

Avec $\kappa = \frac{\varepsilon S}{\alpha p}$ correspondant à un temps caractéristique.

La hauteur à l'équilibre est obtenue pour $dh/dt = 0$ soit d'après l'équation 105 :

$$h_{eq} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\beta(h_{eq}^*)^2}}{2\beta h_{eq}^*} \quad (106)$$

où $h_{eq}^* = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{\rho g R_S}$ est la hauteur à l'équilibre sans évaporation (loi de Jurin) et $\beta = \frac{4\eta}{R_D \gamma_L \cos \theta \kappa}$

Quand l'évaporation du liquide devient négligeable, l'équation 106 conduit à la loi de Jurin. En effet,

$\lim_{\alpha \rightarrow 0} h_{eq} = h_{eq}^*$. De plus, pour un liquide volatil donné, l'équation 106 peut s'écrire

$h_{eq} = h_{eq}^* \left(1 - \frac{C}{R_S^3} \right) + o((4\alpha\beta h_{eq}^*)^2)$ avec $\frac{C}{R_S^3} \leq 1$. Cela montre que l'évaporation du liquide a peu

d'influence sur la progression capillaire dans de gros canaux ($\frac{C}{R_S^3}$ très petit) mais par contre en a

beaucoup dans les petits canaux ($\frac{C}{R_S^3}$ très proche de 1).

La résolution de l'équation différentielle 105 par séparation de variables, avec à $t = 0$ $h = 0$, donne :

$$t = a \ln \left(1 - \frac{h}{h_{\text{Eq}}} \right) + b \ln \left(1 + \frac{h}{H} \right) \quad (107)$$

avec h la hauteur du liquide à l'instant t , h_{eq} la hauteur à l'équilibre avec évaporation,

$$H = \frac{-1 - \sqrt{1 + 4\beta(h_{\text{eq}}^*)^2}}{2\beta h_{\text{eq}}^*}, \quad a = \frac{1}{\kappa} \frac{h_{\text{Eq}}}{H - h_{\text{Eq}}} \quad \text{et} \quad b = \frac{1}{\kappa} \frac{H}{h_{\text{Eq}} - H}$$

En négligeant la gravité ou en progression capillaire horizontale, la solution de l'équation est :

$$h^2 = h_{\text{eq}}^2 \left(1 - e^{-\frac{2t}{\kappa}} \right) \quad (108)$$

avec $h_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{R_D \gamma_L \cos \theta}{4\eta}} \kappa$ et $\kappa = \frac{\varepsilon S}{\alpha p}$

Ainsi, il existe une hauteur maximale de liquide qui ne correspond pas à un équilibre entre la gravité et les forces capillaires mais à un équilibre cinétique dû à l'évaporation du liquide. Plus l'évaporation sera importante, plus la hauteur à l'équilibre sera petite.

Le paramètre κ :

On a introduit ainsi un nouveau paramètre κ qui regroupe les paramètres structuraux du milieu et la volatilité du liquide. Il correspond au temps nécessaire pour que tout le liquide contenu dans le milieu poreux soit évaporé.

En effet, le volume total de liquide est $v_{\text{liquide}} = \varepsilon S l$ et le volume évaporé par seconde est donné par

$$Q = \alpha p l. \quad \text{Donc le temps total nécessaire pour évaporer le liquide est } t = \frac{v_{\text{liquide}}}{q} = \frac{\varepsilon S}{\alpha p}, \quad \text{soit } \kappa.$$

Le paramètre α :

Il est possible de donner une expression du paramètre α . Pour cela, on considère que l'évaporation d'un liquide à la surface du milieu poreux est équivalente à celle du tube de Stefan^{85,86} (voir annexe VII), qui décrit l'évaporation d'un liquide dans un tube partiellement rempli. Ce tube va imposer une seule direction d'évaporation et conduire à un gradient de concentration et un régime permanent (vitesse indépendante du temps).

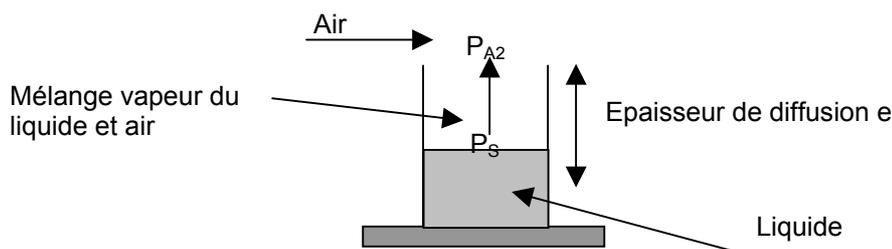


Figure 88 : Tube de Stefan

$$\alpha = \frac{M_{\text{Liquide}}}{\rho_{\text{Liquide}}} \frac{D_{\text{Liquide}/\text{Air}}}{R T e} P_T \ln \left(\frac{P_T - P_S}{P_T - P_{A2}} \right) \quad (109)$$

Avec e épaisseur de diffusion de la vapeur du liquide dans l'air ambiant ;

P_T pression totale, P_S pression de vapeur saturante du liquide et P_{A2} pression partielle de la vapeur du liquide au sommet de la couche de diffusion.

Et donc, d'après les équations 103 et 109, le débit de liquide évaporé est :

$$\frac{d\Omega}{dt} = - \frac{M_{\text{Eau}}}{\rho_{\text{Eau}}} \frac{D_{\text{Eau}/\text{Air}}}{R T e} P_T \ln \left(\frac{P_T - P_S}{P_T - H_T P_S} \right) \text{ph}(t) \quad (110)$$

Application numérique avec l'eau ($D_{\text{Eau}/\text{Air}} = 0.242 \text{ cm}^2$, $P_S = 2,3 \text{ kPa}$ pour $T = 20^\circ\text{C}$: et

$P_T = 1,0113 \text{ bar}$) : $\alpha = \frac{2,7 \cdot 10^{-6}}{e} \text{ cm/s}$. La mesure de α , dans les mêmes conditions, donne des valeurs comprises entre $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$ et $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$. L'épaisseur de diffusion calculée varie entre 1 et 0,8 cm, valeur qui ne semble pas aberrante.

Il n'est pas possible de connaître *a priori* l'épaisseur de diffusion e . Elle va dépendre de la ventilation à la surface du liquide. Plus le gaz est en mouvement au-dessus du liquide qui s'évapore, plus la zone de diffusion contenant l'air et la vapeur du liquide est faible, ce qui se traduit par une évaporation plus rapide. Plus la ventilation sera forte, plus α sera grand et donc plus la hauteur d'équilibre du liquide dans le milieu poreux sera faible. Des mesures de progression capillaire du nonane dans le tissu 112, à différents débits d'air dans une boîte à gants, confirment l'influence de la ventilation (Figure 89).

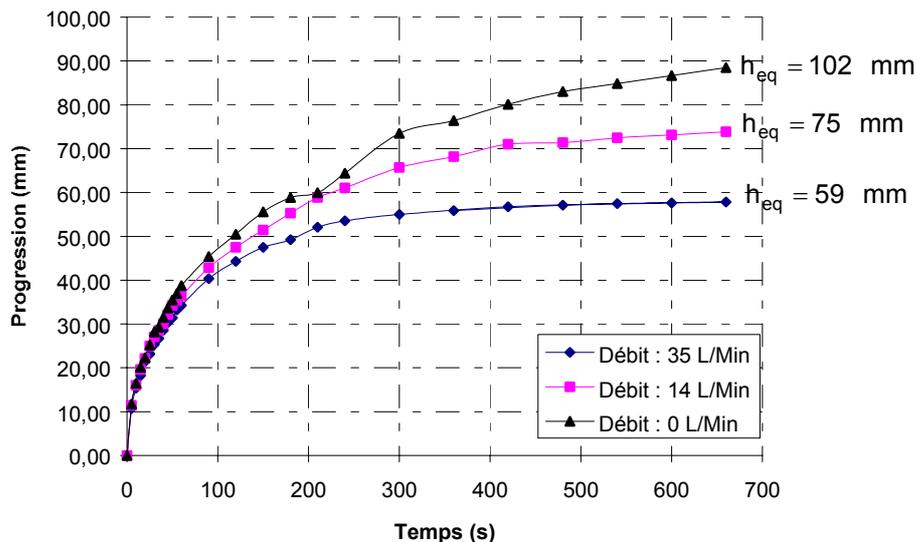


Figure 89 : Progression capillaire du nonane dans le tissu de verre 7628 112 à différents débits d'air

La détermination de la grandeur α est obtenue en mesurant la perte de masse du liquide en fonction du temps dans des conditions *a priori* reproductibles, où la ventilation est toujours la même. Les premières études ont ainsi été faites dans une boîte à gants où une circulation d'air comprimé est assurée en contrôlant le débit.

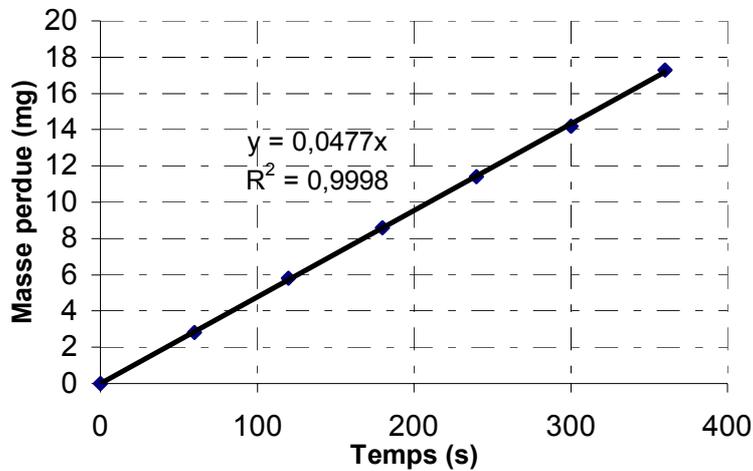


Figure 90 : Exemple de mesure de la masse perdue en fonction du temps de l'octane dans un verre de montre (atmosphère ambiante)

La vitesse d'évaporation est alors obtenue en connaissant la surface libre S , la pente a_m de la droite $\text{masse} = f(t)$ (Figure 90) et la masse volumique du liquide : $\alpha = \frac{a_m}{\rho S}$. Cependant, les essais des mesures de α avec une ventilation contrôlée ne sont pas toujours reproductibles. En effet, les valeurs obtenues pour le nonane dans les mêmes conditions de ventilation dans la boîte à gants varient de 50 à 83 nm/s.

Nous avons alors mesuré le paramètre α dans les conditions ambiantes pour nous donner une indication sur l'évaporation du liquide. Les mesures ont été effectuées dans des conditions de ventilation que nous considérons identiques pour les différents liquides (Tableau 23), les mesures étant réalisées les unes à la suite des autres.

	α (nm/s)
Heptane	392
Octane	127
Nonane	50
T01	63

Tableau 23 : Valeurs approximatives du paramètre α à T=21°C

Mesure du rayon statique R_S d'un milieu poreux :

Contrairement à l'analyse classique de Washburn, il faut connaître une nouvelle caractéristique du liquide : la vitesse intrinsèque d'évaporation du liquide α . En mesurant la hauteur à l'équilibre avec un

liquide volatil, il est possible de déterminer $r \cos \theta$ soit R_S à l'aide de la relation $R_S = \frac{4\eta\varepsilon S h_{eq}^2}{\gamma_L \alpha p}$.

Cependant, il a été montré que α dépendait fortement de la ventilation. Ainsi, une autre méthode permettant de s'affranchir de la mesure de α est proposée pour étudier la progression capillaire avec

des liquides volatils. En effet, en linéarisant l'équation 106, on obtient $\ln\left(1 - \left(\frac{h}{h_{eq}}\right)^2\right) = -\frac{2t}{\kappa}$. Ainsi,

connaissant $h(t)$ et h_{eq} , la pente de la droite $-\ln\left(1 - \left(\frac{h}{h_{eq}}\right)^2\right) = f(t)$ permet d'accéder à κ . Et donc, à

partir de h_{eq} , il est possible d'accéder directement à $r \cos \theta$, selon :

$$r \cos \theta = \frac{4\kappa h_{eq}^2}{\gamma_L \kappa} \quad (111)$$

Appliquée à nos tissus de verre, dans le cas de liquides totalement mouillants ($\cos \theta = 1$), l'équation 111 devient :

$$R_S = \frac{4\eta h_{eq}^2}{\gamma_L \kappa} \quad (112)$$

Ainsi, quelles que soient les conditions extérieures où la ventilation ne varie pas pendant la progression capillaire du liquide volatil dans le tissu de verre, il sera toujours possible de déterminer un rayon statique, sans avoir à déterminer α .

III.1.3.2. Application du modèle

Nous allons maintenant vérifier la validité du modèle. Pour cela, nous avons étudié la progression capillaire de différents alcanes (heptane, octane et nonane), ainsi que de l'huile silicone T01 dans les différents tissus 112.

III.1.3.2.1 Application au tissu 7628 112

Nous avons appliqué cette approche aux expériences réalisées précédemment dans le paragraphe III.1.3.2. sur le tissu 7628 112.

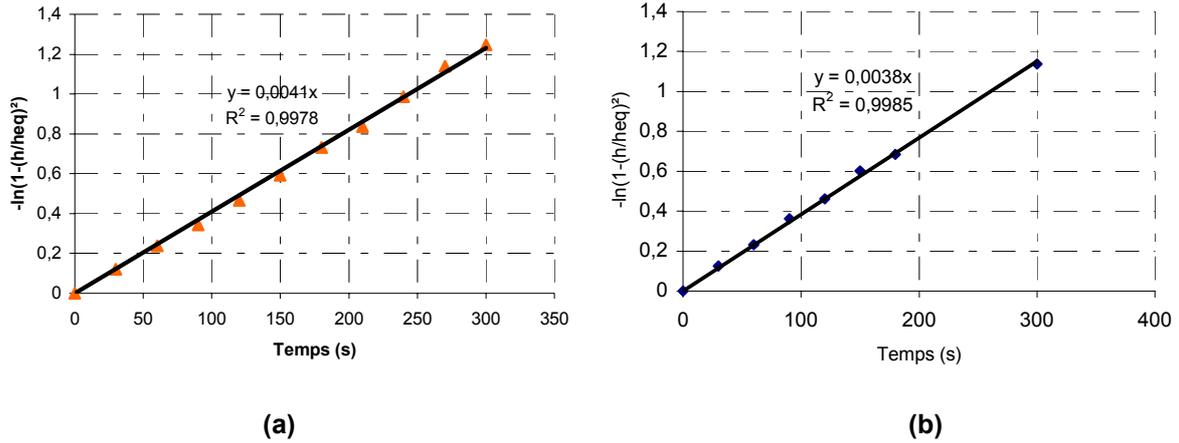


Figure 91 : Progression capillaire (a) du nonane et (b) de l’huile silicone T01 dans le tissu 7628

112. Tracé de $-\ln\left(1-\left(\frac{h}{h_{eq}}\right)^2\right) = f(t)$

Ainsi, nous avons tracé $-\ln\left(1-\left(\frac{h}{h_{eq}}\right)^2\right) = f(t)$ dans le cas des mesures de progression capillaire du nonane et de l’huile silicone T01 (Figure 91). Dans les deux cas une droite est obtenue.

La pente de la droite peut donc nous permettre d’accéder au temps caractéristique κ et donc, compte tenu de la hauteur à l’équilibre et de l’équation 108, au rayon statique R_S (Tableau 24).

	Nouvelle approche (eq 108)			Mesure en atmosphère saturée
	h_{eq} (mm)	κ (s)	R_S (μm)	R_S (μm)
Nonane	79	488	1,53	1,52
Huile Silicone T01	62,5	471	1,55	1,52

Tableau 24 : Comparaison des résultats obtenus avec l’équation 108 et en atmosphère saturée

Le nonane et l’huile silicone possèdent une vitesse d’évaporation pratiquement identique (Tableau 23) et un rapport γ_L/η respectivement de 31,7 m/s et de 21,2 m/s. Le modèle (équation 108) prévoit donc que le temps caractéristique κ est très proche pour les deux liquides et que la hauteur à l’équilibre est plus faible dans le cas de l’huile silicone. C’est bien ce que l’on mesure expérimentalement (Tableau 24). De plus, l’analyse des résultats pour le nonane ou l’huile silicone T01 avec le modèle tenant compte de l’évaporation donne le même rayon capillaire que lors de l’étude en atmosphère saturée, validant ainsi la nouvelle approche.

Nous avons aussi analysé les résultats de la progression capillaire de différents alcanes afin de faire varier le paramètre α . Le tracé des courbes $-\ln\left(1-\left(\frac{h}{h_{eq}}\right)^2\right) = f(t)$ pour ces trois liquides conduit aussi à des droites (Figure 92).

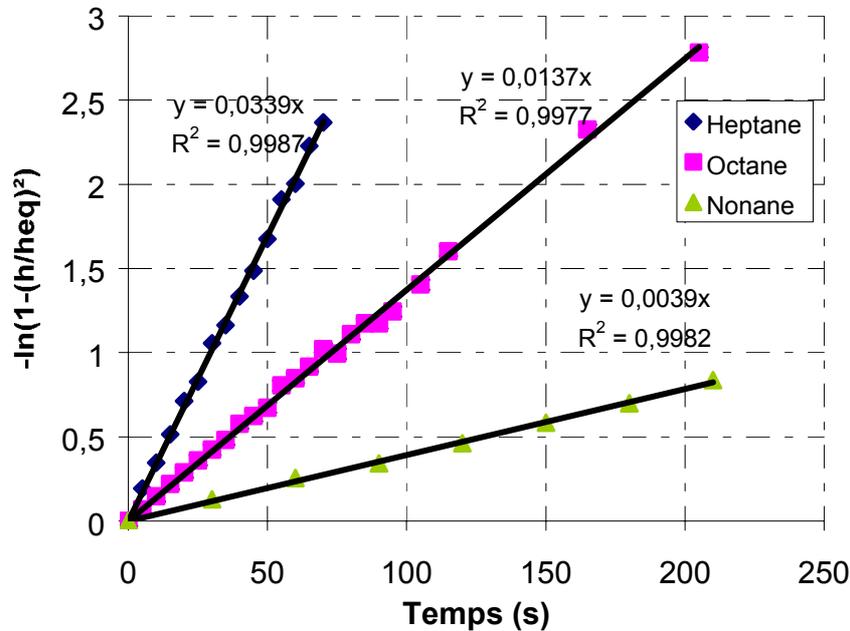


Figure 92 : Progression capillaire de trois alcanes dans le tissu de verre 7628 112

Comme précédemment, les pentes de ces droites permettent d'accéder à κ et aux rayons statiques correspondant (Tableau 25).

	h_{eq} (mm)	κ (s)	R_s (μm)
Heptane	32,5	59	1,53
Octane	46,5	145	1,52
Nonane	77	488	1,53

Tableau 25 : Calcul du rayon statique du tissu 7628 112 avec trois alcanes différents

Une même valeur du rayon statique, qui est une caractéristique intrinsèque d'un tissu donné, est ainsi obtenue, ce qui conforte la validité de notre approche.

Il est possible enfin de calculer théoriquement κ en tenant compte des données du Tableau 23 et en considérant le tissu de verre comme un parallélépipède de largeur $l=1,2\text{cm}$, d'épaisseur $e=170\mu\text{m}$ et de porosité $\varepsilon = 0,27$. Les temps caractéristiques κ mesurés et calculés sont quasiment identiques (Figure 93).

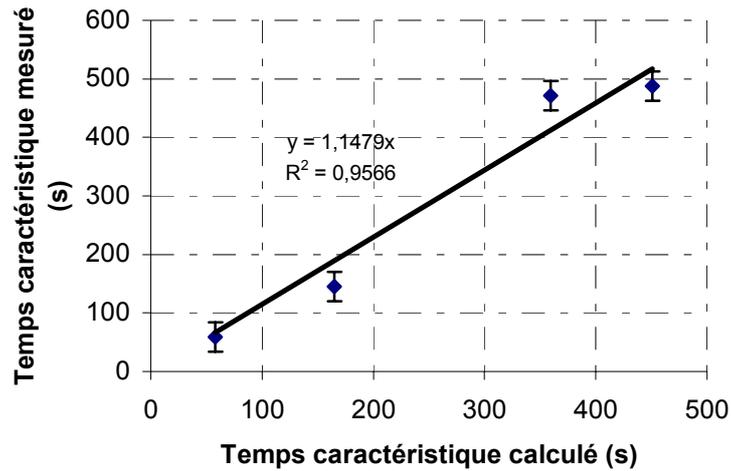


Figure 93 : Comparaison entre les temps caractéristiques κ calculés et mesurés

En conclusion, le modèle proposé traduit bien la progression capillaire d'un liquide volatil dans les tissus de verre. Quel que soit ce liquide, l'analyse des résultats selon ce modèle conduit au même rayon statique (Tableau 24 et Tableau 25), par exemple $1,53 \pm 0,02 \mu\text{m}$ pour le tissu 7628 112. De plus, ce rayon est identique à celui obtenu dans le cas où il n'y aurait pas évaporation. Le modèle proposé tenant compte de l'évaporation semble donc valable. Il est conforté par la mesure de la progression capillaire de l'huile silicone T01 dans le tissu le plus aéré 1080 en atmosphère ambiante et saturée, à partir desquelles un même rayon $1,39 \pm 0,02 \mu\text{m}$ est obtenu.

De manière plus générale, tous ces résultats montrent qu'il est possible de décrire un tissu de verre comme un champ de capillaires tortueux de rayon moyen R_S . Un modèle général permettant de décrire la progression capillaire dans un tel système est maintenant à notre disposition. Il permet une mesure du rayon statique des tissus de verre avec des liquides modèles volatils, qui sont habituellement utilisés dans ce domaine.

III.1.3.2.2. Mesure du rayon statique des tissus de 1080, 7630 et 7255

La méthode précédente a été utilisée pour déterminer le rayon statique de tissu de caractéristiques géométriques différentes. Trois tissus ont été caractérisés en plus du 7628 : les tissus 1080, 7630 et 7255. Nous avons suivi la progression capillaire du nonane dans ces tissus (Figure 94).

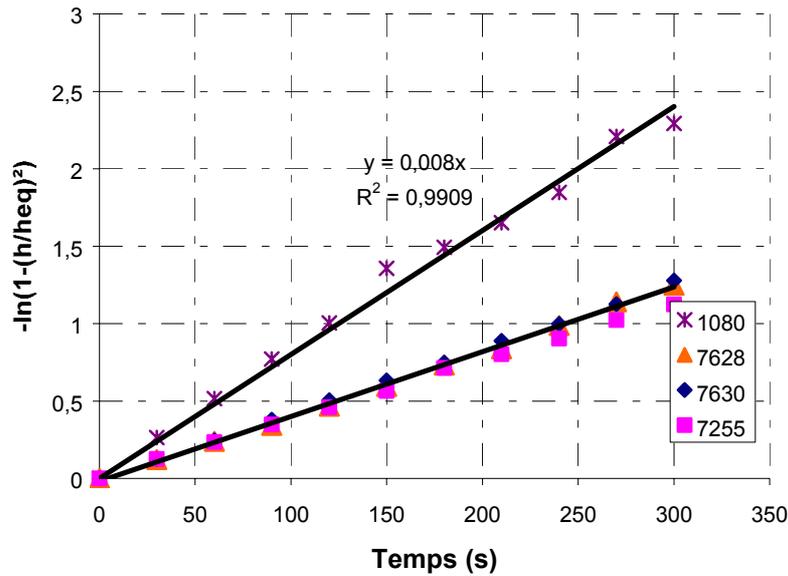


Figure 94 : Progression capillaire du nonane dans différents tissus de verre

La Figure 94 montre bien la grande différence d'échelle entre le tissu 1080 et les autres. Ce tissu est extrêmement sensible à l'évaporation du nonane. Le temps caractéristique est deux fois plus faible pour ce tissu que pour les trois autres. Le rayon statique des différents tissus calculés selon la démarche précédente est donné dans le Tableau 26.

	h_{eq} (mm)	κ (s)	R_S (μm)	R_{mi} (μm)
1080	53	250	$1,40 \pm 0,07$	1,09
7255	70	527	$1,17 \pm 0,04$	1,50
7630	73	476	$1,41 \pm 0,01$	1,79
7628	77	488	$1,53 \pm 0,03$	1,93

Tableau 26 : Mesure des rayons statiques des tissus de verre par progression capillaire

Les rayons R_{mi} des microcanaux calculés (Tableau 26) sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus expérimentalement. Il y a une bonne corrélation entre le calcul et la mesure pour les tissus 7630, 7255 et 7628 (Figure 95) bien qu'il y ait un écart systématique de 0,3 μm à 0,4 μm . Une explication possible de cet écart peut être la torsion du fil qui n'a pas été prise en compte. Cette torsion a tendance à resserrer les filaments entre eux, et, donc, le calcul surestime la distance entre les filaments. Pour ces trois tissus, il est donc possible de représenter le fil comme un empilement triangulaire de filaments (cf. analyse du paragraphe I-3-1).

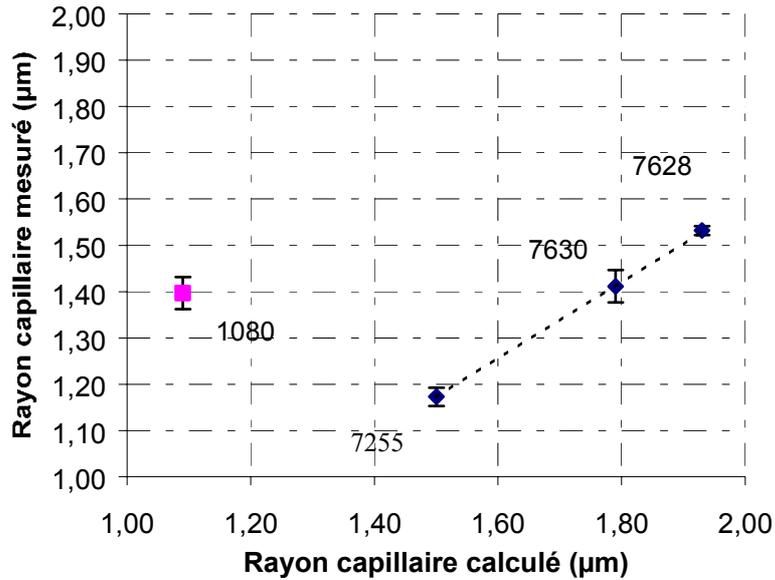


Figure 95 : Comparaison des rayons statiques des microcanaux obtenus par le calcul et la mesure

Concernant le tissu 1080, le calcul sous-estime le rayon des microcanaux. Deux explications peuvent être proposées. Il se peut que dans le cas du tissu 1080, l'empilement des filaments soit du type carré et non triangulaire. En effet, le rayon calculé est alors de 1,54 µm. Comme le tissu est très ouvert, l'empilement carré des filaments dans les fils sera favorisé. Le tissu 1080 étant très aéré, il est aussi possible que le liquide en progression le déforme. Ainsi, la mesure du rayon capillaire que l'on obtient serait un rayon apparent, mais ne correspondrait pas au vrai rayon statique du fil.

En revanche, les sens de variations et l'ordre de grandeur de κ sont cohérents (Figure 96).

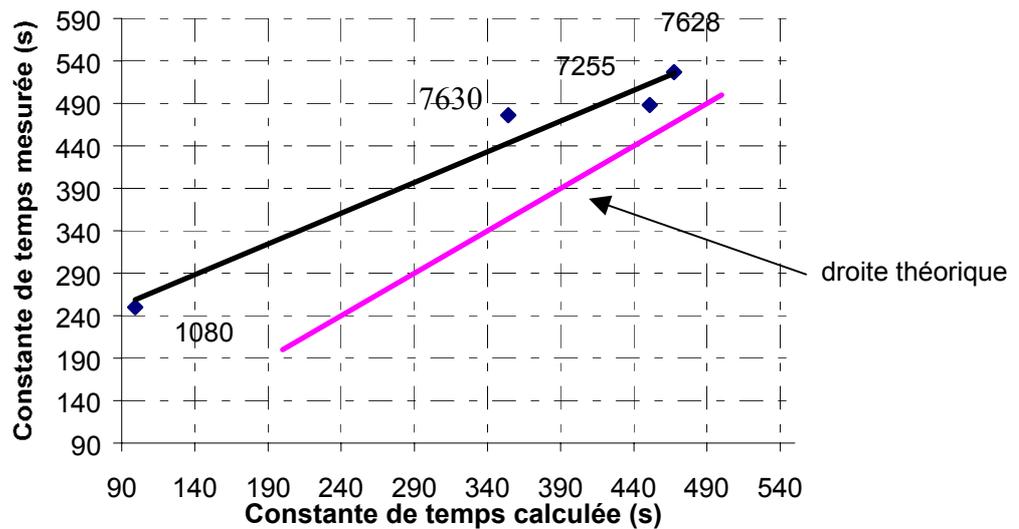
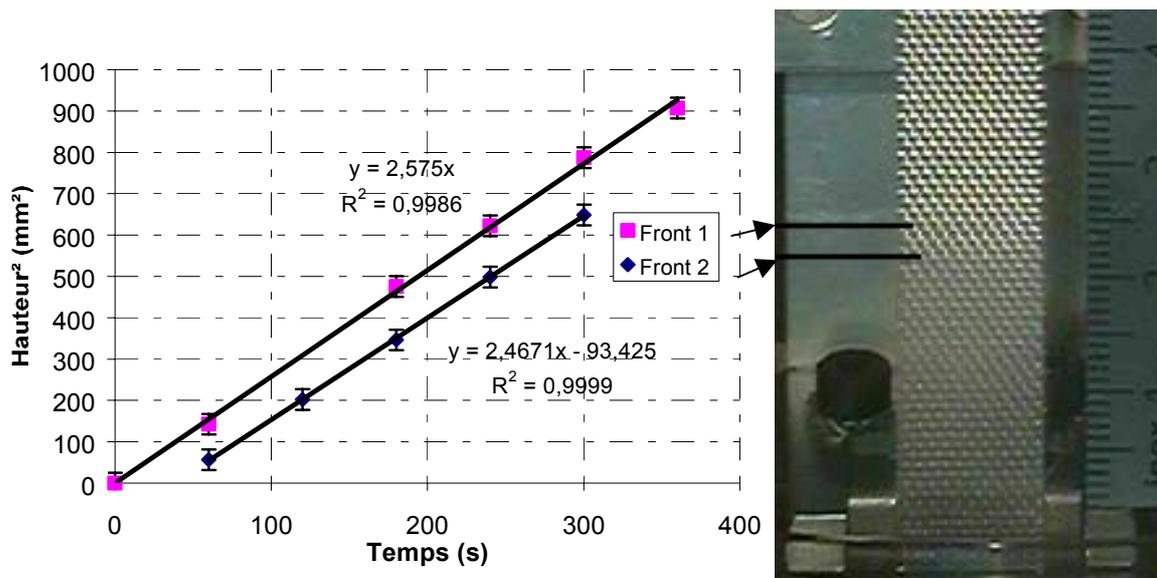


Figure 96 : Comparaison des temps caractéristiques κ calculé et mesuré pour différents tissus de verre

III.1.4. La progression capillaire dans les tissus traités par des agents de couplages

Connaissant maintenant quel type de canaux joue un rôle prépondérant dans la progression capillaire et comment l'évaporation du liquide influe sur la progression, nous pouvons nous tourner vers l'étude de la progression capillaire dans les tissus de verre traités par des agents de couplages. Un tel traitement influe-t-il sur la taille des canaux et y a-t-il apparition de nouveaux phénomènes non observés avec le système modèle tissu de verre non traité ? Nous étudierons en particulier le tissu 7628 CH-EP, puis nous présenterons les résultats obtenus pour les tissus 7628 VYNAM, 7628 EP et 1080 CH-EP.

Le suivi de la progression capillaire du nonane dans le tissu 7628 CH-EP montre deux fronts de progression capillaire dont le contraste du front 1 (front le plus haut) est délicat à observer. Pour confirmer l'existence de deux fronts de progression un liquide non volatil a été utilisé : l'huile silicone T05 ($\gamma_L = 19,7 \text{ mJ/m}^2$ et $\eta = 4,65 \text{ mPa/s}$). Un dédoublement du front de progression capillaire avec l'huile silicone T05 est aussi observé. Il y a un décalage entre la progression capillaire dans les fils dans le sens de la progression (front 1 ou front le plus haut) et le remplissage des fils dans le sens transverse (front 2 ou front le plus bas) (Figure 97).



**Figure 97 : Progression capillaire de l'huile silicone T05 dans le tissu
7628 CH-EP**

L'analyse des mesures avec le modèle classique de Washburn (Tableau 27) dans le cas de l'huile silicone montre que les deux fronts traduisent la même progression du liquide dans un même capillaire de rayon R_S . Le front 2 possède simplement un retard de $t^* = 38 \text{ s}$ par rapport au front 1.

	pente (mm ²)	R _S (μm)
Front 1	2,47	1,23 ± 0,03
Front 2	2,58	1,18 ± 0,03

Tableau 27 : Mesure du rayon statique du tissu 7628 CH-EP

Avec le nonane, l'analyse des mesures des deux fronts de progression capillaire avec le modèle modifié de Washburn ne conduit pas au même résultat. Seul le front 1 correspondrait à la même progression capillaire que précédemment. En effet, l'exploitation des résultats (Figure 98) conduit à un rayon de $1,19 \pm 0,04 \mu\text{m}$ pour le front 1, cohérent avec celui obtenu avec un liquide non volatil (Tableau 27), mais de $1,03 \pm 0,03 \mu\text{m}$ seulement pour le front 2.

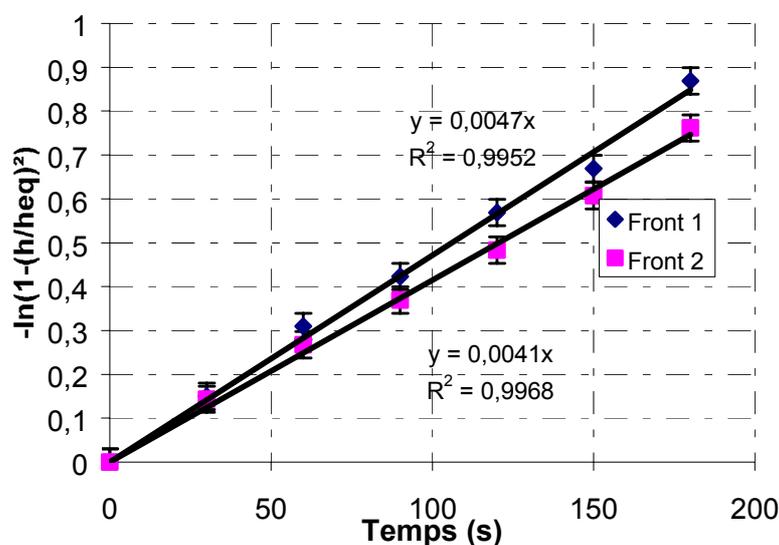


Figure 98 : Progression capillaire du nonane dans le tissu 7628 CH-EP

En conclusion, ce tissu de verre 7628 CH-EP présente un rayon statique $R_S = 1,20 \pm 0,03 \mu\text{m}$. Ce rayon était de $1,53 \mu\text{m}$ pour le tissu non traité donc le traitement du tissu de verre par des agents de coulages entraîne une diminution de la taille des microcanaux dans les fils de l'ordre de 20%. Cette diminution est aussi observée pour les autres tissus de verre traité par des agents de couplage (Tableau 28). Elle est même encore plus importante pour le tissu 1080, puisqu'elle est de plus de 40%.

	7628 VYNAM	7628 EP	7628 CH-EP	1080 CH-EP
R _S (μm)	1,30±0,04	1,20±0,03	1,17±0,03	0,84±0,01
R _S tissu 112 (μm)	1,53 ± 0,03			1,40 ± 0,07

Tableau 28 : Mesure des rayons statiques des tissus de verre traités par des agents de couplages

Cette diminution pourrait avoir deux origines :

- Le traitement a pour objet de greffer des agents de couplage à la surface des filaments de verre. Ce greffage augmente le diamètre des filaments, donc diminue l'espace entre filaments.
- Le traitement a tendance à coller les filaments les uns aux autres conduisant à une compacité plus grande et irréversible des fils.

Contrairement au tissu 7628 CH-EP, les mesures de progression capillaire du nonane dans le tissu 7628 112 n'ont pas fait apparaître deux fronts de progression distincts. Cependant, la progression capillaire de l'huile silicone T05 fait apparaître ces deux fronts de progression capillaire (Figure 99).

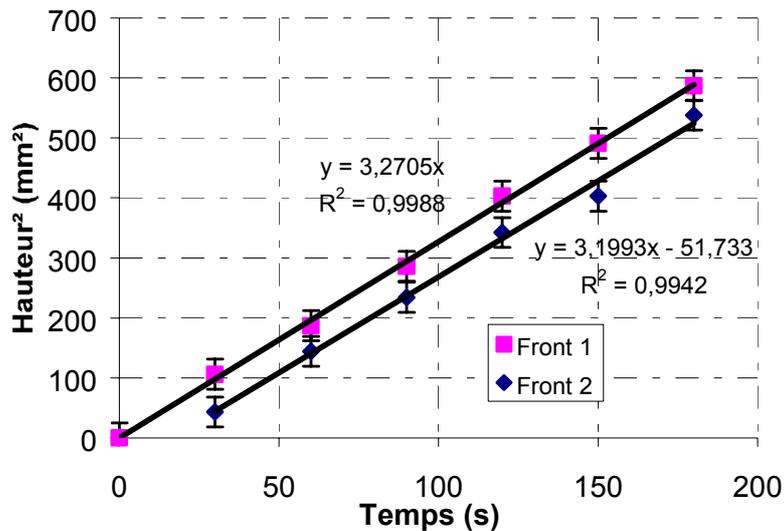


Figure 99 : Progression capillaire de l'huile silicone T05 dans le tissu 7628 112

L'analyse des mesures par le modèle classique de Washburn conduit au même résultat en suivant le front 1 ou le front 2, respectivement 1,55 μm et 1,52 μm . Dans le cas du nonane, il semblerait que les deux fronts soient confondus puisque le calcul de R_s conduit à une valeur identique (c.f. Tableau 29).

	Front 1 (huile silicone T05)	Front 2 (huile silicone T05)	nonane (Tableau 24)
R_s (μm)	1,55 \pm 0,03	1,52 \pm 0,03	1,53 \pm 0,03

Tableau 29 : Comparaison du rayon statique du tissu 7628 112 entre l'huile silicone T05 et le nonane

III.1.5. Etude du double front dans le cas des liquides modèles totalement mouillants

Afin d'expliquer l'origine des deux fronts de progression capillaire, nous proposons un modèle tenant compte de la structure tissée, c'est-à-dire l'imprégnation par le liquide des fils perpendiculaires à la progression via les fils verticaux.

Lors de l'imprégnation capillaire d'un tissu, le liquide commence par progresser dans les fils dans le sens longitudinal. Le liquide arrive ainsi à un nœud entre fil de chaîne et fil de trame. Par l'intermédiaire du contact de ces deux fils, le liquide certes continue sa progression capillaire dans le sens chaîne mais aussi par transfert capillaire, va remplir les fils dans le sens perpendiculaire à la progression (Figure 100).

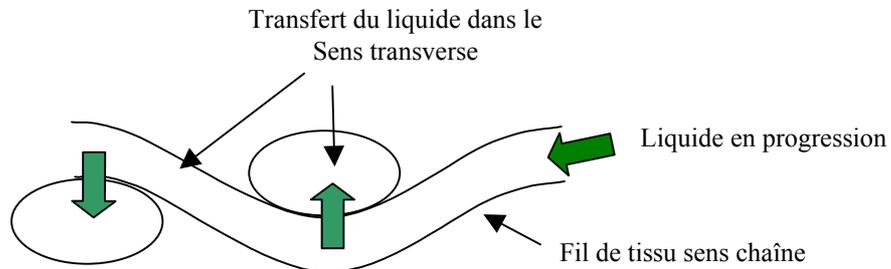


Figure 100 : Représentation schématique du transfert du liquide dans le sens transverse à la progression capillaire du liquide

Pour décrire la progression capillaire dans les deux types de fils, nous allons la discrétiser en n intervalles distants de L , chaque nœud correspondant au croisement des fils. Au nœud i , ce croisement est représenté par la connexion entre un tube capillaire 1 (sens chaîne) de rayon R_s caractérisant la progression capillaire dans les microcanaux et un tube capillaire 2 (sens trame) équivalent, de rayon R_2 perpendiculaire à la progression (Figure 101). Ainsi, le front 2 correspond à l'ensemble des nœuds pour lesquels le tube transversal de longueur δ est complètement rempli.

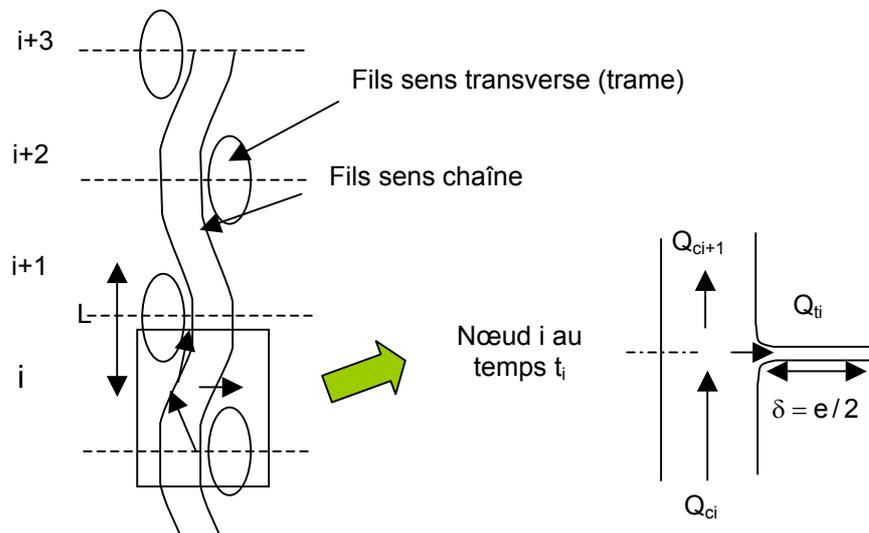


Figure 101 : Représentation de la progression capillaire dans des fils sens chaîne et trame

Calculons le temps t_f nécessaire pour remplir le tube transverse. Les hypothèses suivantes sont retenues :

- la progression capillaire dans le tube transverse débute au temps t_i ,

- à l'instant où le liquide commence à progresser dans le sens trame, sa vitesse est la même que dans le sens chaîne,
- au nœud i , le débit Q_{ti} reste négligeable devant Q_{ci} (Figure 101),
- la progression transverse du liquide est équivalente à la progression capillaire entre deux plaques distantes de e_s et de tortuosité (Figure 102). Cette représentation néglige la progression capillaire latérale dans les fils de sens trame.

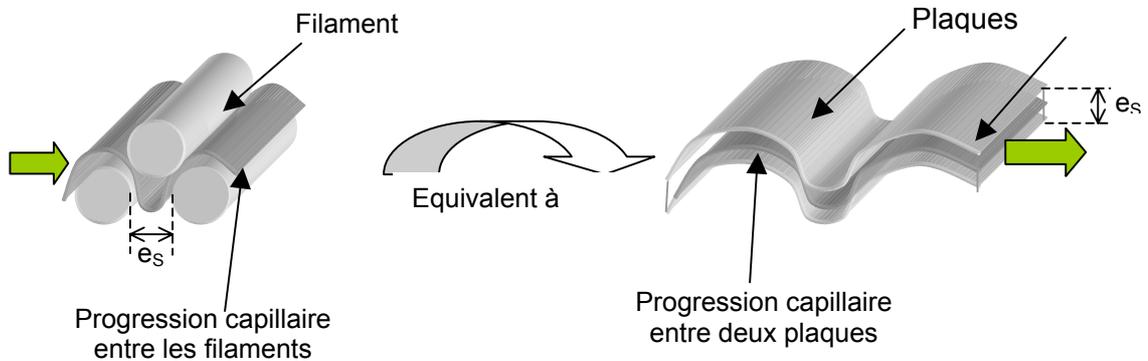


Figure 102 : Représentation de la progression capillaire transverse

La cinétique de progression capillaire entre plaques est donnée par la relation :

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{e_D}{6\eta} \frac{\gamma_L \cos \theta}{h} \quad (113).$$

Où $e_D = \frac{e_S}{\tau^2}$ distance capillaire dynamique (analogie avec le rayon dynamique R_D , c.f. I.2.3.).

En considérant un rayon capillaire équivalent R_2 égal à $R_2 = \frac{2e_D}{3}$, l'équation 113 s'écrit :

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{R_2}{4\eta} \frac{\gamma_L \cos \theta}{h} \quad (114)$$

Dans le capillaire sens chaîne, on a $h^2 = \frac{R_S \gamma_L \cos \theta}{2\eta} t$. Ainsi, le liquide atteint le nœud i au temps donné par :

$$t_i = \frac{2\eta(iL)^2}{R_S \gamma_L \cos \theta} \quad (115)$$

Au temps t_i , la vitesse d'introduction v_2 dans le capillaire sens trame est égale à la vitesse v_1 du liquide dans le tube sens chaîne. On définit une longueur horizontale l_0 qui correspond à la longueur équivalente que le liquide aurait parcouru pour atteindre cette vitesse v_1 . Ainsi,

$v_2 = \frac{R_2}{4\eta} \frac{\gamma_L \cos \theta}{l_0} = \frac{R_S}{4\eta} \frac{\gamma_L \cos \theta}{iL}$ et donc $l_0 = \frac{R_2 iL}{R_S}$. Pour calculer le temps t_f , il faut donc considérer

dans le capillaire 2 qu'au temps $t=0$ $l=l_0$ et qu'au temps t_f $l=l_0 + \delta$. Ainsi, l'intégration de l'équation (112) donne :

$$t_f = \frac{2\eta}{R_2 \gamma_L \cos \theta} (2l_0 \delta + \delta^2) \quad (116)$$

Ainsi, au nœud i , le front 2 apparaît à $t_i^f = t_i + t_f$, soit d'après les équations (115) et (116) :

$$t_i^f = \frac{2\eta}{\gamma_L \cos \theta} \left(\frac{(iL)^2}{R_s} + \frac{(2l_0 \delta + \delta^2)}{R_2} \right) \quad (117)$$

Au nœud $i=1$, le temps t_f correspond au retard initial t^* (défini dans le paragraphe III.1.2.2.2.) du front 2 par rapport au front 1.

$$t^* = \frac{2\eta}{R_2 \gamma_L \cos \theta} \left(\frac{R_2 L \delta}{R_s} + \delta^2 \right) \quad (118)$$

L'épaisseur statique e_s de la plaque capillaire équivalente peut être déterminée par les mêmes considérations géométriques que pour le calcul du rayon des microcanaux. Elle correspond à la distance moyenne entre filaments dans un fil : $e_s = d - 2r = \sqrt{\frac{\pi l_t e}{4n\sqrt{3}}} - 2r$ (c.f. paragraphe III.1.1.3.1.).

De plus, en considérant l'écoulement du liquide entre les filaments comme décrit par la Figure 103, la tortuosité $\tau = L_e / L$ peut-être considérée de $\frac{\pi}{2}$ (analogie avec la représentation dans les poudres). Pour le tissu 7628, le calcul donne $e_s = 1,57 \mu\text{m}$ soit $R_2 = 0,116 \mu\text{m}$.

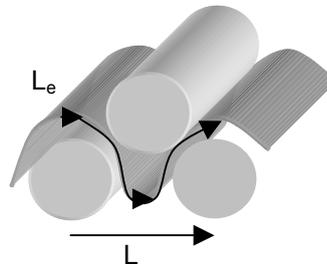


Figure 103 Ecoulement transverse d'un filet de liquide dans un empilement de filaments de rayon r .

Nous avons appliqué ce modèle sur les deux tissus étudiés précédemment, les tissus 7628 112 et CH-EP. Les valeurs de t^* mesurées et calculées ne sont pas du même ordre de grandeur (Tableau 30), les valeurs calculées sont environ 100 fois plus faibles que celle mesurées.

	7628 112	7628 CH-EP
t^* mesuré (s)	16	38
t^* calculé (s)	0,28	0,35

Tableau 30 : Comparaison entre le retard calculé et mesuré du front 2 par rapport au front 1

Ainsi, le front 2 prévu par le modèle ne correspond pas au front 2 expérimental (Figure 104 et Figure 105).

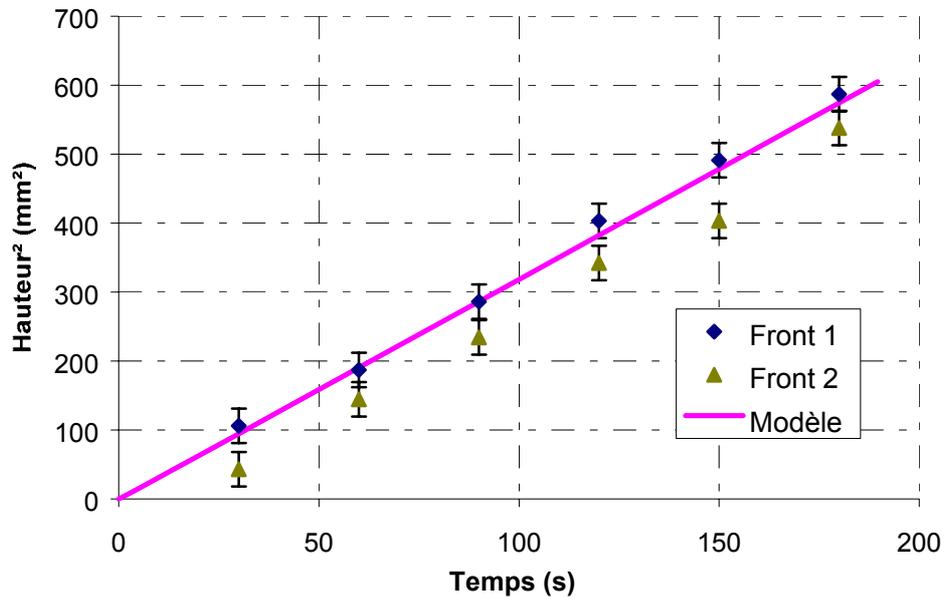


Figure 104 : Comparaison entre l'expérience et le modèle dans le cas de la progression capillaire de l'huile silicone T05 dans le tissu 7628 112

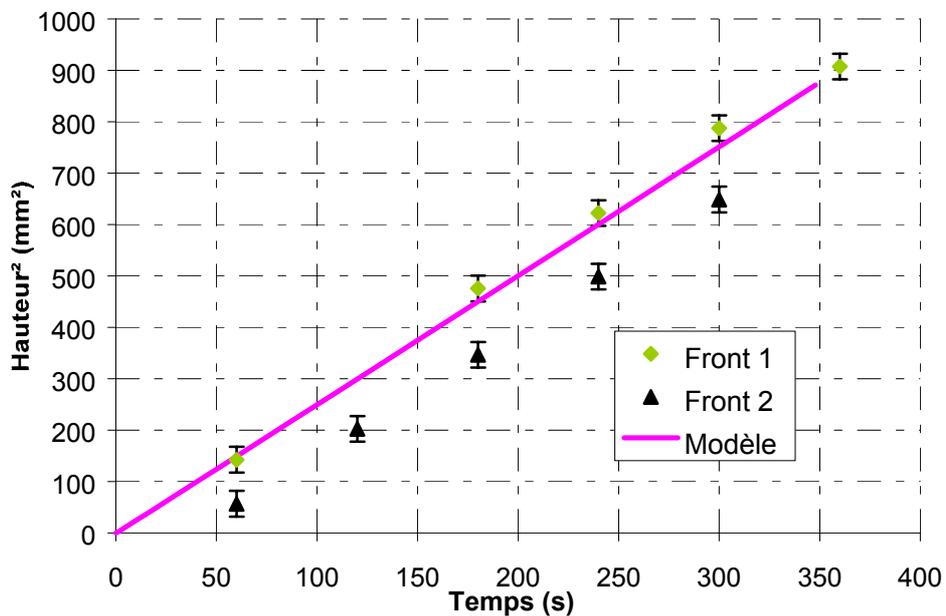


Figure 105 : Comparaison entre l'expérience et le modèle dans le cas de la progression capillaire de l'huile silicone T05 dans le tissu 7628 CH-EP

Pour expliquer un retard plus important que celui prédit par le modèle, les pertes de charge liées au changement de direction du liquide du capillaire 1 au capillaire 2 ont alors été introduite. La perte de

charge générée par un changement de direction est donnée⁸⁷ par $\Delta P_{\text{Charge}} = \xi \frac{\rho}{2} v_2^2$ avec $\xi \approx 1,2$ dans le cas d'un coude de 90° . L'équation décrivant la progression capillaire dans le capillaire 2 s'écrit :

$$v_2 = \frac{dl_i}{dt} = \frac{R_2^2}{8\eta l_i} \left(\frac{2\gamma_L \cos \theta}{R_2} - \xi \frac{\rho}{2} \left(\frac{dl_i}{dt} \right)^2 \right) \quad (119)$$

Cependant, la résolution de l'équation 119 par une méthode numérique (méthode de Runge Kutta 4) montre qu'il faut des valeurs de ξ trop importantes pour que les pertes de charge aient une influence (Figure 106). Mathématiquement l'équation 119 indiquait d'ailleurs que ξ devait être important ($>10^{13}$) pour que le terme $(dl/dt)^2$ joue un rôle.

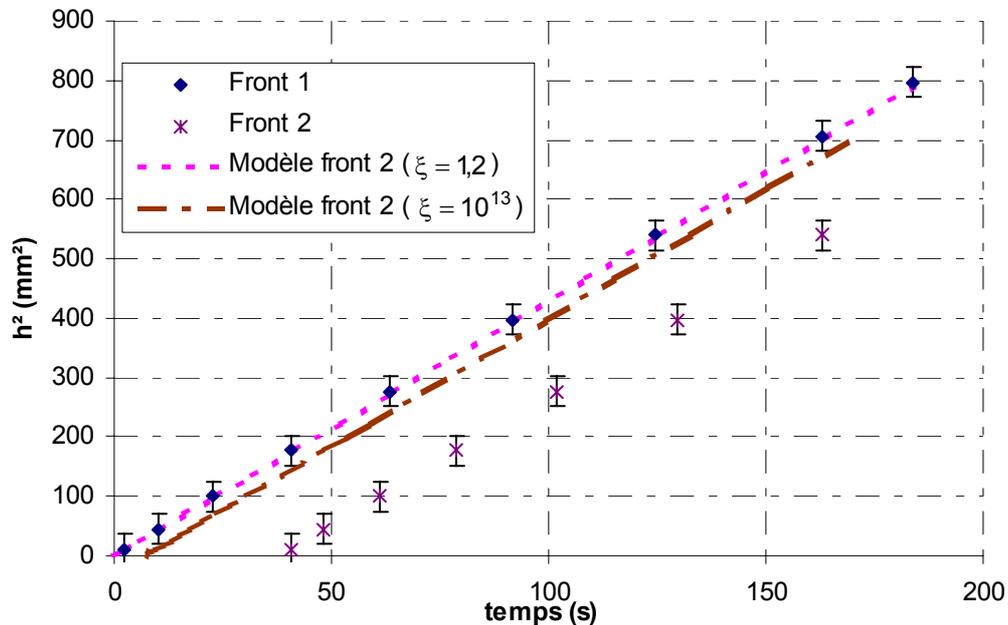


Figure 106 : Progression capillaire théorique de l'huile silicone dans un tissu 7628 112 du front 1 et 2 avec la prise en compte de la perte de charge

Les hypothèses retenues jusqu'alors ne permettent pas expliquer l'origine du double front. En fait, le modèle considère qu'au nœud i , la progression capillaire dans le sens transverse débute au temps t_i . Cependant, cette hypothèse est contestable. En effet, pour qu'il y ait progression capillaire dans le sens transverse, un ménisque de liquide doit exister entre les filaments (Figure 108c). Or, au temps t_i , le liquide en progression se trouve uniquement entre les filaments dans le sens chaîne (Figure 107).

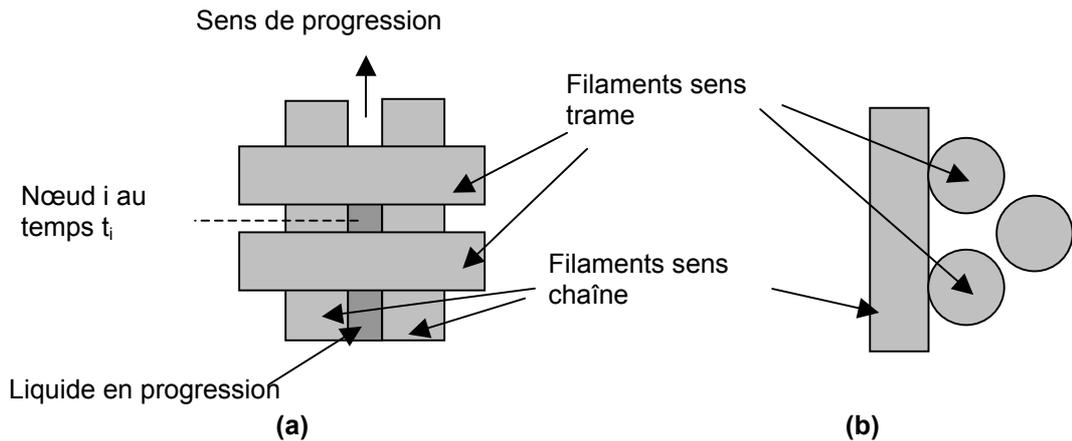


Figure 107 : Progression capillaire à l'échelle du filament dans la zone de contact des fils sens chaîne et trame (a) vue de face et (b) vue de profil

La formation du ménisque à l'origine de la progression capillaire dans les filaments transverses va alors s'effectuer en 3 étapes. La première étape correspond à la formation de ménisque de liquide dans les coins correspondant au croisement d'un filament sens chaîne et trame (Figure 108a). Ces coins peuvent alors constituer de petits capillaires de forme triangulaire. Le liquide va progresser vers l'extérieur des coins jusqu'à se trouver dans la situation de la Figure 108b. La position du ménisque entre les deux filaments pourrait conduire à une faible courbure donc une à progression capillaire très lente. Au moment où le liquide se trouve au changement de direction de la courbure du filament, la différence de pression ΔP générée par la courbure du ménisque devient positive. A ce moment, la progression capillaire transverse décrite dans le modèle précédent peut débuter.

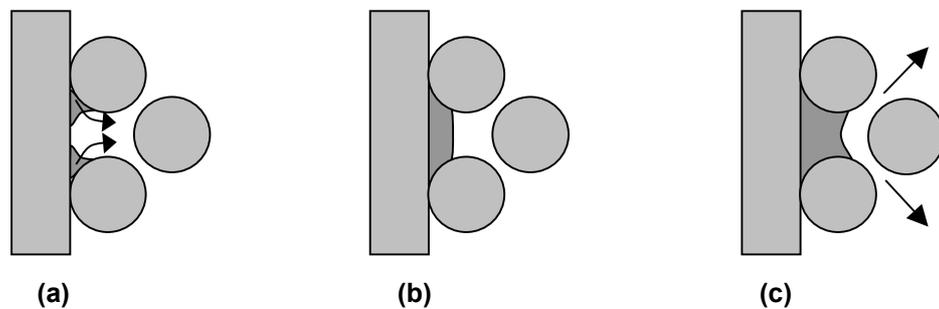


Figure 108 : Etape de la formation d'un ménisque permettant la progression capillaire transverse (a) $\Delta P=0$ (b) $\Delta P \approx 0$ (c) $\Delta P > 0$

La formation de deux fronts de progression capillaire pourrait alors s'expliquer par la formation d'un ménisque "moteur" suivi de la progression capillaire transverse.

III.2. Liquides non mouillants dans les tissus de verre

Dans la partie III.1., la taille des canaux et leur interconnexion au sein du liquide ont été étudiées avec des liquides totalement mouillants ($\cos\theta = 1$). Les phénomènes de non mouillage avec la surface des filaments n'ont donc pas été pris en compte. Aussi, dans cette deuxième partie, la progression capillaire de liquides modèles non-mouillants (α -bromonaphtalène, diiodométhane) est-elle maintenant étudiée. L'intérêt principal est de pouvoir déterminer l'aptitude au mouillage des tissus traités par des agents de couplages, c'est-à-dire de mesurer les angles de contact entre le liquide et la surface des filaments. Ensuite, il sera possible d'estimer la composante dispersive de l'énergie de surface et les caractéristiques acides/bases des tissus par le choix de liquides appropriés.

III.2.1. Etude de la progression capillaire des tissus de verre de type 112

III.2.1.1. Résultats

Nous avons étudié la progression capillaire de l' α -bromonaphtalène ($\gamma_L = \gamma_L^D = 44,4 \text{ mJ/m}^2$, $\eta = 4,8 \text{ mPa.s}$, $\gamma_L = 44,4 \text{ mJ/m}^2$) dans le tissu 7628 112. Les mesures montrent clairement l'existence de deux fronts de progression capillaire (Figure 109b). Cependant, l'écart entre les deux fronts n'est pas identique à celui observé avec des liquides modèles totalement mouillants. Pour ces derniers, cet écart restait constant et faible (quelques mm), alors qu'ici il augmente fortement (Figure 109b).

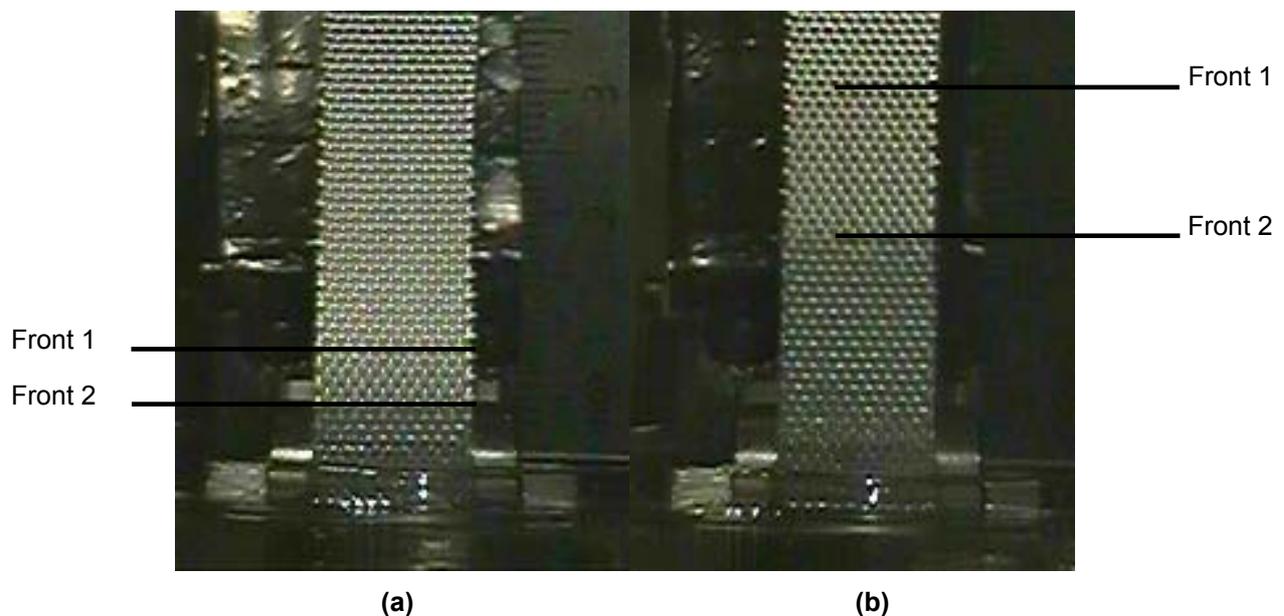


Figure 109 : Progression capillaire de l' α -bromonaphtalène dans le tissu 7628 112 (a) à $t=30$ secondes et (b) $t=150$ secondes

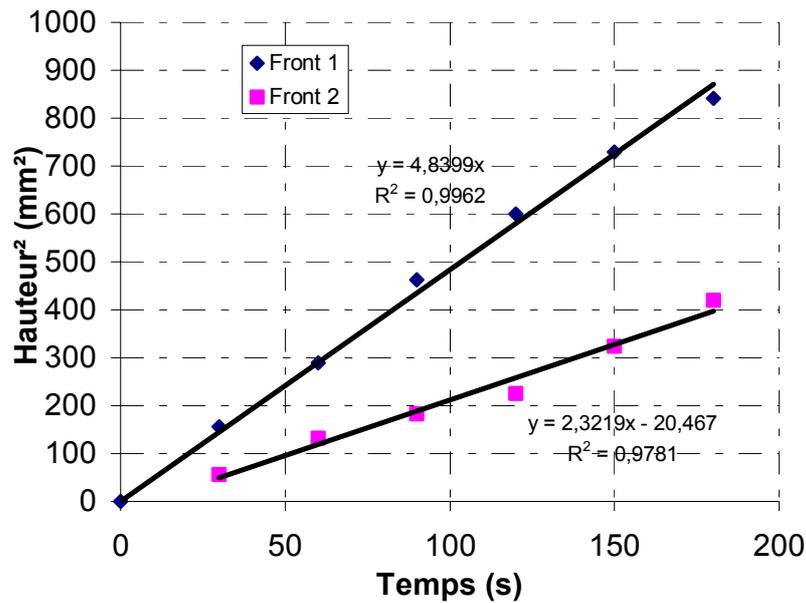


Figure 110 : Progression capillaire de l' α -bromonaphtalène dans le tissu 7628 112

L' α -bromonaphtalène étant un liquide non volatil, nous avons analysé les résultats avec le modèle classique de Washburn (Figure 110). Les courbes $h^2 = f(t)$ donnent des droites dans les deux cas. Il est alors possible de mesurer l'angle de contact de l' α -bromonaphtalène sur les filaments de verre (Tableau 31) à l'aide de l'équation $\cos\theta = \frac{2\eta\rho}{R_S\gamma_L}$, puis à l'aide du modèle de Fowkes de déterminer la

composante dispersive de l'énergie de surface car $W_{SL}^{nD} = 0$ dans ce cas, soit $\gamma_S^D = \frac{\gamma_L^2(1 + \cos\theta)^2}{4\gamma_L^D}$.

	penste a (mm ² /s)	cos θ	γ_S^D (mJ/m ²)
Front 1	4,75	0,672	31
Front 2	2,10	0,298	19

Tableau 31 : Estimation de la composante dispersive de l'énergie de surface du verre à partir des deux fronts de progression capillaire

D'après le paragraphe III.1.5., il semble que le front 1 traduise uniquement la progression capillaire dans les fils verticaux. Ainsi, l'analyse par le modèle classique du front 1 devrait donner le véritable angle de contact et donc la composante dispersive moyenne de l'énergie de surface des filaments de

verre. Nous avons comparé notre résultat à la valeur obtenue par une méthode directe d'énergie de surface : la chromatographie gaz solide inverse. La colonne de chromatographie est composée de tissu de verre enroulé sur lui-même. La composante dispersive de l'énergie de surface est alors déterminée en mesurant le $\Delta G_{\text{adsorption}}$ de différentes sondes alcanes sur le tissu de verre⁸⁸. Cette technique a toujours tendance à surestimer les résultats car les sondes vont s'adsorber sur les sites les plus actifs⁸⁹. On mesure $\gamma_S^D = 34 \text{ mJ/m}^2$. Ce résultat confirme l'hypothèse que le front 1 traduit bien la progression capillaire des liquides dans les fils verticaux. Ainsi, les filaments composant les tissus de verre 7628 112 possèdent une composante dispersive moyenne de leur énergie de surface de 31 mJ/m^2 . Cependant, sur le verre nu, les valeurs de γ_S^D sont en général comprises entre 70 mJ/m^2 ⁹⁰ et 100 mJ/m^2 ⁹¹. Cette faible valeur est certainement due à la présence d'une couche d'eau physisorbée et confirme aussi la présence de résidus organiques provenant de la dégradation thermique. En effet, si seule l'eau était en surface, la composante dispersive de l'énergie de surface devrait être très proche de celle de l'eau, soit de $21,6 \text{ mJ/m}^2$. L'analyse de la montée capillaire de l'eau (Figure 111), par le biais du modèle modifié de Washburn tenant compte de l'évaporation, conduit à une interaction non dispersive entre l'eau et le tissu de l'ordre de 70 mJ/m^2 . Cette valeur est proche de celle de l'interaction eau-eau (102 mJ/m^2) confirmant ainsi une présence significative d'eau physisorbée à la surface du verre.

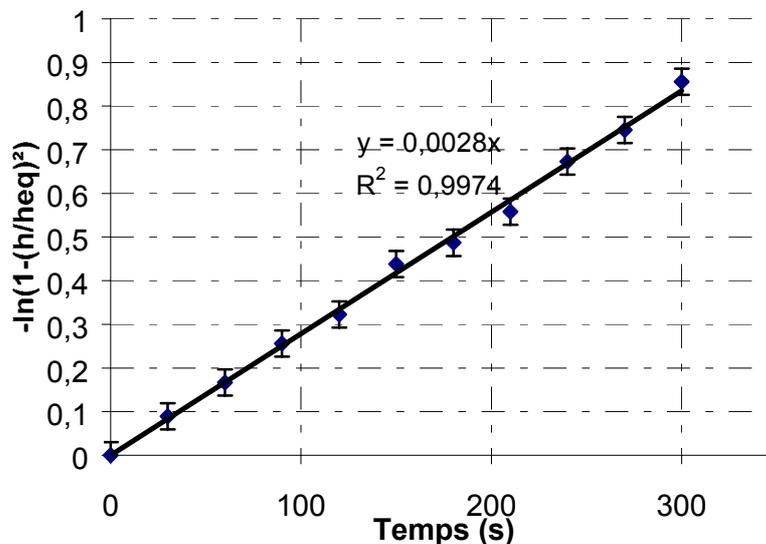


Figure 111 : Progression capillaire de l'eau dans le tissu 7628 112 avec $h_{eq}=120 \text{ mm}$ et $\kappa=359 \text{ s}$

Nous avons aussi déterminé γ_S^D pour deux autres tissus de verre E : les tissus 1080 et 7255. Le suivi du front 1 conduit aux mêmes valeurs que celles trouvées pour le tissu 7628 (Tableau 32). Du fait de la faible épaisseur du tissu 1080, le front 1 étant très difficile à mettre en évidence, les mesures ont été obtenues à l'aide d'un traitement d'image approprié. L'image initiale est soustraite à l'image correspondant au temps t, et le contraste est augmenté pour observer le front 1. Le front 2 quant à lui, ne pose aucun problème d'observation.

	γ_S^D (mJ/m ²)
7628	31 ± 2
7255	32 ± 2
1080	33 ± 2

Tableau 32 : Valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface des filaments de différents tissus

Il faut rappeler qu'il n'y a pas d'équivalence des traitements thermiques de désensimage des différents tissus. Ainsi, il se peut qu'il reste plus de résidus organiques issus de la dégradation thermique, sur le tissu 1080.

Dans tous les cas, deux fronts de progression capillaire sont observés avec l' α -bromonaphtalène. Le rapport des pentes des droites $h^2 = f(t)$ est toujours voisine de 2. Le front 2 correspondrait donc globalement à la progression du liquide dans des capillaires ayant un rayon deux fois plus petit que celui des capillaires relatifs au front 1. Ce point est analysé dans le paragraphe suivant.

III.2.1.2. Le double front dans le cas des liquides non mouillants

Les courbes $h^2 = f(t)$ correspondant aux deux fronts de progression dans les tissus sont des droites que les liquides soient mouillants ou non mouillants. Ainsi, il est possible d'écrire pour chacun des deux fronts :

$$h_1^2 = \frac{R_1 \gamma_L \cos \theta}{2\eta} t \quad (120)$$

$$h_2^2 = \frac{R_2 \gamma_L \cos \theta}{2\eta} t \quad (121)$$

Dans tous les cas, $R_1 = R_S$. Avec les liquides totalement mouillants non volatil (paragraphe III.1.4.), les droites $h_1^2 = f(t)$ et $h_2^2 = f(t)$ sont parallèles, c'est-à-dire que les deux fronts traduisent la même population de canaux, et donc $R_1 = R_2 = R_S$. Il a alors été montré que le front 2 est essentiellement dû au remplissage des fils horizontaux par une progression capillaire dans le sens perpendiculaire à la direction des filaments.

Avec les liquides non-mouillants comme l' α -bromonaphtalène, les droites $h_1^2 = f(t)$ et $h_2^2 = f(t)$ correspondraient en moyenne à des canaux de taille différente, soit $R_1 = \lambda R_2$. Le fait que le liquide ne mouille pas totalement le tissu aurait donc une influence sur le transfert de liquide entre les fils verticaux et les fils horizontaux.

Un tel retard au transfert pourrait s'expliquer en partie par un "effet de bord" dans un fil qui n'est pas présent dans le cas de liquides totalement mouillants. En effet, jusqu'à lors, la progression capillaire dans un fil a été considérée comme homogène, c'est-à-dire que le rayon capillaire des microcanaux est le même partout et la cinétique de progression est identique dans tout le fil (Figure 112a).

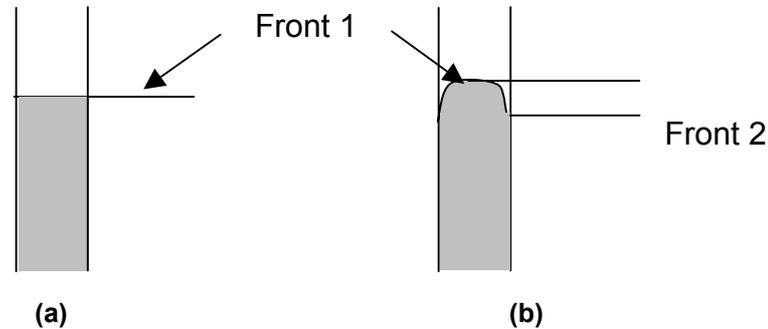


Figure 112 : Représentation schématique du profil de progression capillaire d'un liquide (a) totalement mouillant (b) non mouillant

Or le profil du liquide dans un fil peut ne pas être homogène et présenter un gradient de hauteur en périphérie : "effet de bord" (Figure 112b)) (observé dans les tissus 7628 et 1080 en suivant la progression capillaire de l'eau colorée par K_2MnO_4 dans un fil). La cinétique de progression du liquide au bord serait alors affectée et donc différente de celle à l'intérieur du fil. Or le transfert de liquide entre un fil vertical et un fil horizontal s'effectue uniquement quand le liquide est présent "au bord" du fil vertical. Le front 2 traduirait alors peu ou prou la cinétique de progression du liquide dans la périphérie des fils verticaux.

Au centre du fil, la progression d'un liquide peut s'apparenter à celle entre trois filaments. Elle est donc équivalente à la progression capillaire dans un tube capillaire de rayon R_{mi} (Figure 113)

$$h_1^2 = \frac{R_{mi}\gamma_L \cos \theta}{2\eta} t \quad (\text{c.f. paragraphe III.1.1.3.1.}).$$

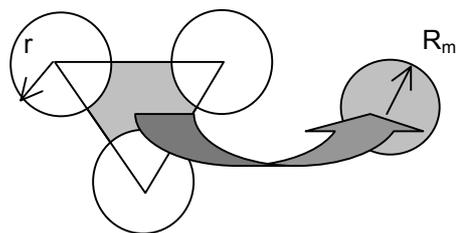


Figure 113 : Représentation équivalente du reuint entre filaments en un capillaire de rayon R_{mi}

La progression au bord du fil pourrait correspondre à une progression capillaire entre deux filaments seulement et donc être assimilée à une progression entre plaques $h_2^2 = \frac{e_p \gamma_L \cos \theta}{3\eta} t$ où $e_p = (d-2r)$ avec d distance entre deux filaments et r le rayon d'un filament (c.f. paragraphe I.2.1.2.).

Le rapport des pentes des tracés $h^2 = f(t)$ correspondrait alors au rapport λ des rayons capillaires définis précédemment. Ainsi, $\lambda = h_1^2 / h_2^2 = 3R_{mi} / (2e_p)$. Le calcul avec le tissu 7628 112 où $R_S = 153 \mu\text{m}$ et $e_s = 1,02 \mu\text{m}$ ($e_s = r \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{1}{1-\epsilon_{mi}}} - 2 \right)$) donne $\lambda = 2,25$. C'est l'ordre de grandeur que l'on obtient avec la progression capillaire de l' α -bromonaphtalène dans les tissus de verre 7628, 1080 et 7255 (Tableau 33).

	7628	7255	1080
λ	2,24	1,91	1,93

Tableau 33 : Valeurs mesurées de λ pour quelques tissus avec l' α -bromonaphtalène

L'existence d'un profil de progression dans un fil peut s'expliquer par la présence d'un ménisque latéral perpendiculairement au fil. Dans le cas du mouillage total, le liquide se trouve dans la situation de la Figure 114a. Le fil est continûment entouré par le liquide. Dans la situation de mouillage partiel, le ménisque latéral est convexe et le fil n'est pas continûment enrobé de liquide. La progression s'effectue alors de manière distincte entre deux filaments et s'apparente à une progression capillaire entre plaques.

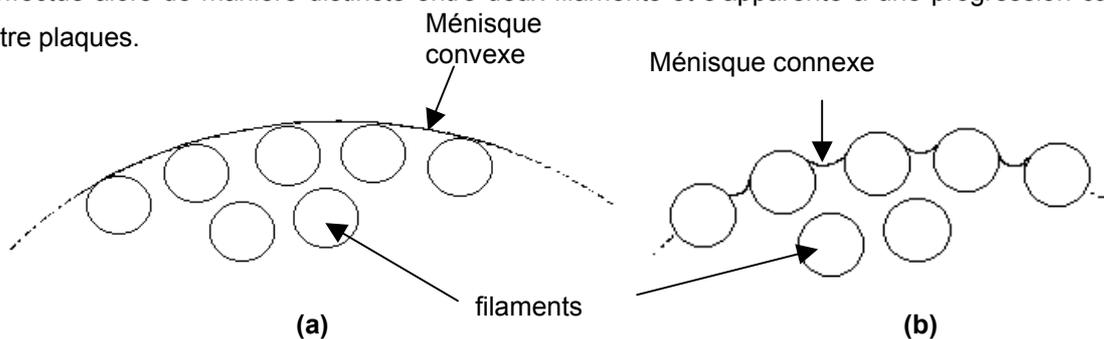


Figure 114 : Représentation schématique du profil de liquide à l'extérieur d'un fil de tissu (a) dans le cas de mouillage total (b) dans le cas de non-mouillage

De plus, l'existence du ménisque latéral convexe (Figure 115), dont le rayon de courbure dépend de l'angle de contact du liquide sur le filament, peut modifier le rayon de courbure du ménisque transversal (à l'origine du déplacement du liquide) car, contrairement à l'hypothèse de la progression capillaire entre deux plaques parallèle ($2r \gg e_p$), on a $2r \approx e_p$.

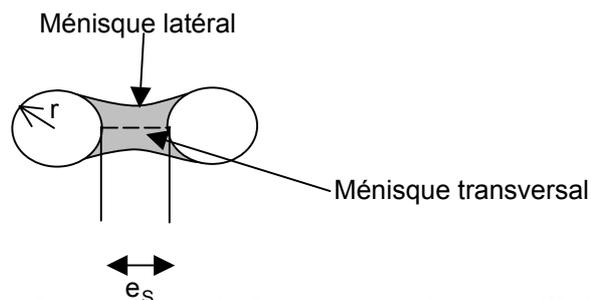


Figure 115 : Représentation schématique de la progression capillaire entre deux filaments

Ce phénomène d'effet de bord peut être observé en progression capillaire horizontale quand il n'y a pas mouillage. Les figures 116a et 116b présentent la progression capillaire de l'eau dans deux tissus traités différemment : l'eau est un liquide totalement mouillant dans le premier cas et non-mouillant dans le second. Le transfert est quasi-immédiat dans le cas de la mouillabilité "totale" et conduit à un cercle homogène. Dans le cas de non-mouillage, l'image de progression est une croix.

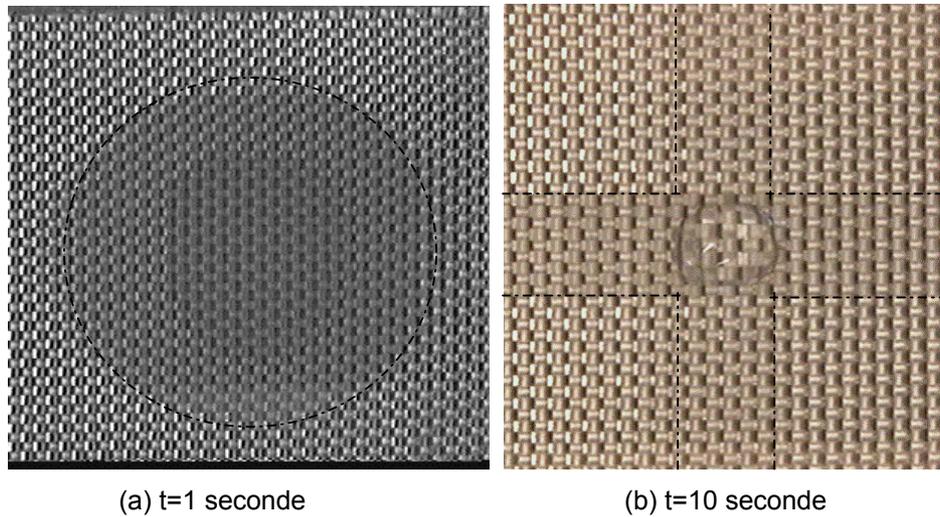


Figure 116 : Progression capillaire horizontale de l'eau sur deux tissus de verre (a) 7628 112 et (b) 7628 VYNAM

L'apparition de deux fronts de progression capillaire serait donc un phénomène logique inhérent à la structure du tissu et aux phénomènes de mouillabilité. La valeur du rapport des pentes des deux fronts λ dépendrait donc de l'angle de contact θ entre le liquide et les filaments de verre : $\lambda = 1$ pour $\theta = 0$, $\lambda > 1$ pour $\theta > 0$ (avec une valeur souvent voisine de 2) pour atteindre l'infini à $\theta = 90^\circ$.

III.2.1.3. Conséquence sur la méthode de mesure de masse

Une méthode souvent employée pour étudier la mouillabilité des milieux poreux isotropes est la méthode de mesure de masse (cf. I.2.3.3.). Elle consiste à suivre la masse totale m_t de liquide progressant par capillarité dans le milieu poreux en fonction du temps. Cette progression peut-être décrite par la relation :

$$(m_t - m_{\text{ménisque}})^2 = m^2 = \frac{C_m \rho^2 \gamma_L \cos \theta}{\eta} t \quad (122)$$

avec $C_m = \left(\frac{\varepsilon S}{\tau}\right)^2 \frac{R_s}{2}$ constante caractéristique du milieu poreux et $m_{\text{ménisque}}$ masse du ménisque formé en bas du milieu poreux.

La constante C_m est déterminée avec un liquide modèle totalement mouillant ($\cos\theta = 1$) selon

$$C_m = \frac{a_1 \eta}{\rho^2 \gamma_L} \text{ où } a_1 \text{ est pente de la droite } m^2 = f(t) .$$

L'énergie de surface des parois constituant le milieu poreux est alors mesuré en déterminant les angles de contact de liquide sondes polaires ou apolaires

$$\text{avec } \cos\theta = \frac{a_2 \eta}{C_m \rho^2 \gamma_L} \text{ où } a_2 \text{ est la pente de la droite } m^2 = f(t) .$$

Cependant, avec les tissus de verre, on mesure une masse totale de progression capillaire correspondant au remplissage des fils dans les sens chaîne et trame. Comme nous avons observé une différence de progression capillaire entre les liquides totalement mouillant ($\cos\theta = 1$) et les liquides non-mouillant polaires ou apolaires, la valeur de C_m ne sera pas la même dans les deux cas (Figure 117a et b). Dans le cas de la progression capillaire d'un liquide modèle totalement mouillant, les fronts 1 et 2 se confondent. Dans la suite du raisonnement, le temps de transfert du liquide du sens chaîne et trame sera négligé

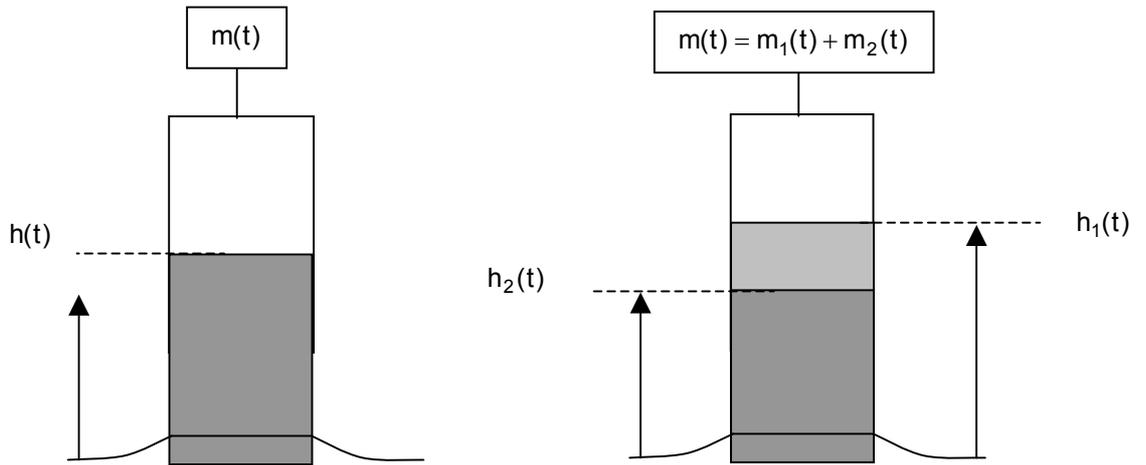


Figure 117 : Représentation schématique de la progression capillaire d'un liquide (a) totalement mouillant et (b) non mouillant dans les tissus de verre

Si la masse m_1 correspond au remplissage du liquide dans les fils dans le sens de la progression et m_2 dans le sens transverse à la progression, alors $m(t) = m_1(t) + m_2(t)$. On a $m_1(t) = nb_{chaîne} l S_{chaîne} \epsilon_{chaîne} \rho h_1$ et $m_2(t) = nb_{trame} S_{trame} \epsilon_{trame} \rho h_2$ où nb_x correspond au nombre de fils par cm, l la largeur du fil, S_x la section droite d'un fil dans le sens x , ϵ_x la porosité du fils sens x et ρ la masse volumique du liquide. Ainsi :

$$m(t) = \rho \left(K_{chaîne} \sqrt{\frac{R_{mi} \gamma_L \cos\theta}{2\eta}} t + K_{trame} \sqrt{\frac{R_2 r \gamma_L \cos\theta}{2\eta}} t \right) \quad (123)$$

Avec $K_{chaîne} = nb_{chaîne} l S_{chaîne} \epsilon_{chaîne}$ et $K_{trame} = nb_{trame} S_{trame} \epsilon_{trame}$.

Soit $m^2 = \left(K_2 \sqrt{R_{mi}} + K_2 \sqrt{r} \right)^2 \frac{\rho^2 \gamma_L \cos \theta}{2\eta} t$ qui est bien de la forme $m^2 = \frac{C_m \rho^2 \gamma_L \cos \theta}{\eta} t$. Cependant,

dans le cas d'un liquide totalement mouillant, $R_{mi} = R_2$ et donc :

$$C_{tm} = \frac{R_{mi}}{2} \left(K_{chaîne} + K_{trame} \right)^2 \quad (124)$$

Dans le cas d'un liquide non mouillant, $R_{mi} = \lambda R_2$ où λ n'est pas connu, soit :

$$C_{nm} = \frac{R_{mi}}{2} \left(K_{chaîne} + \frac{K_{trame}}{\lambda} \right)^2 \quad (125)$$

On a alors $C_{tm} \neq C_{nm}$. Ainsi, la valeur de C_m mesurée avec un liquide mouillant ne correspond pas à la valeur de C_m pour un liquide non-mouillant. L'étude de la mouillabilité des tissus de verre par la méthode de mesure de masse ne donnera donc que des informations qualitatives. Elle ne permettra pas d'accéder à l'énergie de surface des filaments des fils constituant le tissu de verre.

Cette analyse est confirmée expérimentalement sur un tissu 7628 CH-EP. En effet, le Tableau 34 montre que la valeur obtenue avec la méthode de masse surestime l'angle de contact et donc sous-estime la composante dispersive de l'énergie de surface.

	Mesure de h(t)	Mesure de m(t)	Mesure par CGI
Angle de contact θ (degré)	39	51	/
γ_S^D (mJ/m ²)	36	29	40

Tableau 34 : Comparaison entre la mesure de h(t) et m(t)

Note : La valeur de γ_S^D obtenue en mesurant h(t) a été confirmée par chromatographie gaz solide inverse (Tableau 34).

III.2.2. Etude la progression capillaire des tissus de verre traités par des agents de couplages

Une application directe de la mesure de la progression capillaire est la détermination du caractère acido/basique, au sens de Lewis généralisé, de la surface d'un tissu de verre.

III.2.2.1. Principe

L'angle de contact de liquides sondes apolaires, "basiques" et "acides" au sens de Lewis, sur les filaments de verre du tissu est déterminé par progression capillaire. Cette approche se fait en deux étapes :

Mesure de γ_S^D de tissu de verre :

On suit le front 1 de la progression capillaire d'un liquide modèle apolaire ($\gamma_L = \gamma_L^D$) comme l' α -bromonaphtalène ou le diiodométhane dans le tissu de verre. Dans le cas de l' α -bromonaphtalène (liquide non volatil), la méthode classique de Washburn peut s'appliquer. La pente a de la droite $h^2 = f(t)$ permet d'accéder à l'angle de contact avec la relation $\cos \theta = \frac{2\eta a}{R_S \gamma_L}$. Avec le diiodométhane

(liquide volatil), c'est le modèle décrit au paragraphe III.1.3.1. qui s'applique. L'angle de contact est

obtenu à l'aide de la pente κ de la droite $-\ln\left(1 - \left(\frac{h}{h_{eq}}\right)^2\right) = f(t)$ et la hauteur à l'équilibre h_{eq} :

$\cos \theta = \frac{4\eta h_{eq}^2}{R_S \gamma_L \kappa}$. Puis, à partir du modèle de Fowkes, on détermine la composante dispersive de

l'énergie de surface des filaments constituant le tissu à l'aide de la relation $\gamma_S^D = \frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)^2}{4}$. Car

dans le cas des liquides apolaires, on a $W_{SL}^{nD} = 0$ dans l'équation 32.

Mesure du caractère acide/base du tissu :

Le caractère acide/base du tissu est déterminé en mesurant le travail réversible d'adhésion non dispersif W_S^{nD} ou $W_S^{A/B}$ entre des liquides sondes acides ou basiques et sa surface. Pour cela, le front 1 de progression capillaire de ces liquides est suivi dans les tissus de verres traités par des agents de couplage. L'angle de contact sur les filaments de verre constituant le tissu est mesuré en

traçant : soit $-\ln\left(1 - \left(\frac{h}{h_{eq}}\right)^2\right) = f(t)$ et donc $\cos \theta = \frac{4\eta h^2}{\gamma_L \kappa}$ dans le cas des liquides volatils, soit

$h^2 = f(t)$ et donc $\cos \theta = \frac{2\eta p}{R_S \gamma_L}$ dans le cas de liquides non volatils. W_S^{nD} est alors déterminé à l'aide

de la relation $W_{SL}^{nD} = \gamma_L (1 + \cos \theta) - 2\sqrt{\gamma_L^D \gamma_S^D}$.

Le caractère acide, basique ou amphotère des liquides sondes est exprimé par le biais d'un nombre accepteur d'électrons NA' (sans dimension) pour le caractère acide (valeur corrigée par Fowkes et al⁹²) et d'un nombre donneur d'électrons ND (kJ/mol) pour le caractère basique (cf. chapitre I). Le Tableau 35 regroupe les liquides sondes utilisés ainsi que leurs caractéristiques acido-basiques.

	NA ⁹²	ND ⁹³ (kJ/mol)	Caractère
$\varphi - \text{NO}_2$	(14,8)	4,4	Acide
H ₂ O	52,4	18	Acide
Formamide	32,2	24	Amphotère
DMSO	10,8	29,8	Basique

Tableau 35 : Liquides sondes acides/bases utilisés

III.2.2.2. Mesure de γ_S^D des tissus de verre traités par des agents de couplage

Nous avons déterminé la composante dispersive de l'énergie de surface des trois tissus 7628 traités par des agents de couplages présentés dans le chapitre II. Les traitements utilisés sont soit monofonctionnel (EP-époxy), soit bifonctionnels (CH-EP epoxy et chloro ou VYNAM vinyl et amino). Les valeurs mesurées sont comparées avec celles obtenues par chromatographie gaz solide inverse (GCI). Le Tableau 36 montre une bonne corrélation entre les résultats provenant de la méthode par progression capillaire et de la méthode CGI. De plus, cette dernière a tendance à surestimer la valeur mesurée (entre 4 mJ/m² et 5 mJ/m²). Les valeurs obtenues par progression capillaire vont de 36 mJ/m² à 40 mJ/m². Le traitement a pour effet d'augmenter la composante dispersive de l'énergie de surface (31 mJ/m² dans le cas du tissu de 112).

	γ_S^D	γ_S^D par CGI ⁸⁸
7628 CH-EP	36	40
7628 EP	37	/
7628 VYNAM	40	45

Tableau 36 : composante dispersive de l'énergie de surface de différents tissus traités par des agents de couplage (valeurs en mJ/m²)

Les valeurs des tissus 7628 CH-EP (contenant des fonctions oxygénées et chlorées) et 7628 EP (contenant uniquement les fonctions epoxy) sont très proches. Simon⁹⁴ a obtenu $\gamma_S^D = 34$ mJ/m² pour un verre float (fabriqué à partir d'un ruban de verre continu qui sort du four et qui flotte à la surface d'un bain d'étain en fusion) traité par un chlorosilane, soit une valeur proche de celle obtenue pour le tissu traité 7628 CH-EP. Quant au tissu 7628 VYNAM, sa composante dispersive est la plus élevée des trois tissus.

III.2.2.3. Mesure du caractère acide/base des tissus de verre traités par des agents de couplages

Nous avons alors mesuré les interactions acides/bases entre chacun des deux tissus 7628 CH-EP et 7628 EP et les trois liquides sondes. Les résultats obtenus (Tableau 37) montrent que le tissu 7628 EP possède certes un caractère amphotère (les deux caractères acides ou basiques sont présents) mais surtout une composante basique relativement prononcée ($W_{SL}^{A/B}$ mesuré avec l'eau est très importante).

Liquides	$W_{SL}^{A/B}$ moyen (mJ/m ²)	
	CH-EP	EP
Formamide (amphotère)	6	19
φ -NO ₂ (acide)	11	11
DMSO (basique)	22	13
H ₂ O (acide)	18	43

Tableau 37 : Mesure du caractère acide/base de tissus de verre traité par des agents de couplage

Cette observation est en accord avec la présence de la fonction époxyde avec un atome oxygène possédant deux doublets d'électrons libres donc un caractère donneur d'électrons ou basique. Le caractère acide/base des deux tissus est résumé dans le Tableau 38.

	Caractère acide/base
CH-EP	A _m
EP	A _m , B ⁺

Tableau 38 : Caractère acide/base de tissus traités par des agents de couplage (Am=amphotère et B caractère basique)

Le tissu 7628 CH-EP, présente aussi un caractère amphotère mais avec une tendance plus acide que basique contrairement au tissu 7628 EP. En effet, la présence d'atomes de chlore, très électronégatifs, va provoquer un appauvrissement en électron de la liaison C-H et donc un caractère accepteur d'électrons. Globalement, le caractère basique de la fonction époxy et lié à la présence d'oxygène est atténué par la présence de chlore.

III.3. Conclusion

Les tissus de verre, milieu ouvert sensible à l'évaporation, peuvent être considérés comme des milieux poreux ordonnés hiérarchisés. Deux échelles de canaux ont été retenues : microcanaux dans les fils et macrocanaux entre les fils. Nous avons montré que seuls les microcanaux jouaient un rôle dans la progression capillaire et l'évaporation était un paramètre essentiel. Le modèle classique de

Washburn n'étant plus applicable, un modèle général introduisant un nouveau concept de "temps caractéristique κ " du couple tissu/liquide est proposé.

La structure particulière et ordonnée du tissu est à l'origine d'un phénomène de double front de progression capillaire. La modélisation que nous avons proposée ne permet pas à elle seule d'expliquer la formation d'un double front. Une modélisation plus complète prenant en compte des phénomènes complexes de transfert de liquide n'a pas pu être menée à terme dans le cadre de ce travail.

L'existence de ce double front de progression capillaire a pour conséquence de rendre très difficile, voire même erronées les interprétations des analyses de progression capillaire réalisées par mesure de masse sur des tissus.

Malgré ces phénomènes complexes d'imprégnation apparaissant dans une telle structure, une méthode de caractérisation des tissus de verre est proposée. La taille des pores (rayon des microcanaux) et les propriétés de surface des fibres de verre (composante dispersive de l'énergie de surface et caractère acide/base) sont caractérisées. Les valeurs expérimentales des rayons capillaires mesurés et calculés à partir de considérations géométriques sont du même ordre de grandeur et les mesures de la composante dispersive de l'énergie de surface sont confirmées par la méthode chromatographie gazeuse inverse. De plus, cette méthode de caractérisation permettra pour un traitement inconnu, d'anticiper sa compatibilité avec une résine d'imprégnation dont on connaîtra les caractéristiques de mouillage (tension superficielle et caractéristiques acides/bases).

Chapitre IV : La progression capillaire de résine époxyde ou vernis dans les tissus de verre

Dans le chapitre III, la progression capillaire de liquides modèles dans les tissus de verre a été étudiée. Dans une première partie, l'étude avec des liquides totalement mouillants ($\cos\theta = 1$) a montré que seuls les microcanaux jouent un rôle dans la progression capillaire et que l'évaporation de liquides volatils a une forte influence sur celle-ci. De plus, deux fronts de progression très proches et de même cinétique ont été observés révélant la structure tissée du milieu. Ces deux fronts sont plus séparés et possèdent des cinétiques différentes avec des liquides non-mouillants ($\cos\theta < 1$).

La progression capillaire de vernis (mélange de résines époxydes, de solvants et de durcisseurs) dans les tissus de verre utilisés dans la fabrication des circuits imprimés va maintenant être abordée. Cette analyse est effectuée pour se rapprocher du processus d'imprégnation industriel et pour mettre en évidence les éventuels phénomènes liés à la composition complexe des vernis, à leur forte viscosité et peuvent posséder des caractéristiques rhéologiques particulières (thixotropie par exemple).

IV.1. Etude du vernis

IV.1.1 Composition

Le vernis est un système industriel complexe constitué de DGEBA bromées (Figure 118), de solvants (acétone, méthyle-éthyle-cétone et méthyle-glycol) dont les pourcentages sont donnés dans le Tableau 39, de durcisseurs et de catalyseurs).

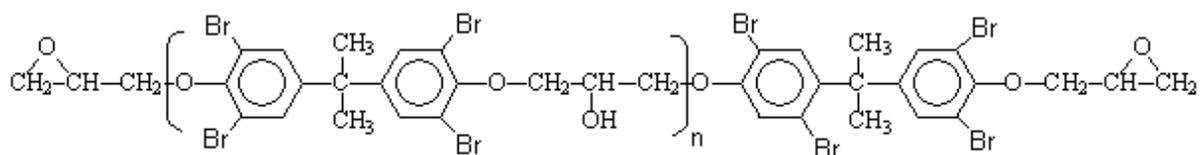


Figure 118 :Diglycidyl-éther de Bisphénol A (DGEBA) : formule générique

Une mesure d'extrait sec (mesure de perte de masse après un passage en étuve à 160°C pendant 10 minutes) permet de donner le pourcentage des solvants présents dont la teneur globale en masse représente 32% du vernis.

Méthyle éthyle cétone	Acétone	Méthyle Glycol
22,6%	17,2%	60,2%

Tableau 39 : Pourcentage de solvants dans le vernis étudié

IV.1.2 Rhéologie du vernis

Cette étude a essentiellement pour objectif de savoir si le vernis utilisé dans notre étude est un liquide Newtonien. Un liquide est dit newtonien ou linéaire si sa viscosité est indépendante de la contrainte de cisaillement appliquée. En effet, du fait que les vernis sont des mélanges complexes composés de polymères, il se peut qu'ils possèdent un comportement thixotrope ou rhéopexique (diminution ou augmentation de la viscosité en fonction du temps à vitesse de cisaillement constante), pseudoplastique (diminution de la viscosité si la contrainte de cisaillement augmente) ou encore rhéoépaississant (augmentation de la viscosité quand la contrainte de cisaillement augmente). De plus, le modèle de Washburn est basé sur l'équation de Poiseuille et donc ne s'applique (hypothèse de départ) qu'à des liquides newtoniens. Ainsi, si les vernis étudiés ne sont pas newtoniens, il sera nécessaire d'établir un modèle décrivant la cinétique de progression capillaire à comportement non linéaire.

La méthode habituellement employée pour déterminer à quelle famille un liquide appartient est de tracer $\tau_{ci} = f(\dot{\gamma})$ (appelée rhéogramme) où τ_{ci} est la contrainte de cisaillement (Pa) et $\dot{\gamma}$ vitesse de cisaillement (s^{-1}) (Figure 119). De plus, le caractère thixotrope ou non est vérifié en traçant η en fonction du temps à contrainte de cisaillement constante. Si la viscosité reste constante, alors le liquide n'est ni thixotrope, ni rhéopexique.

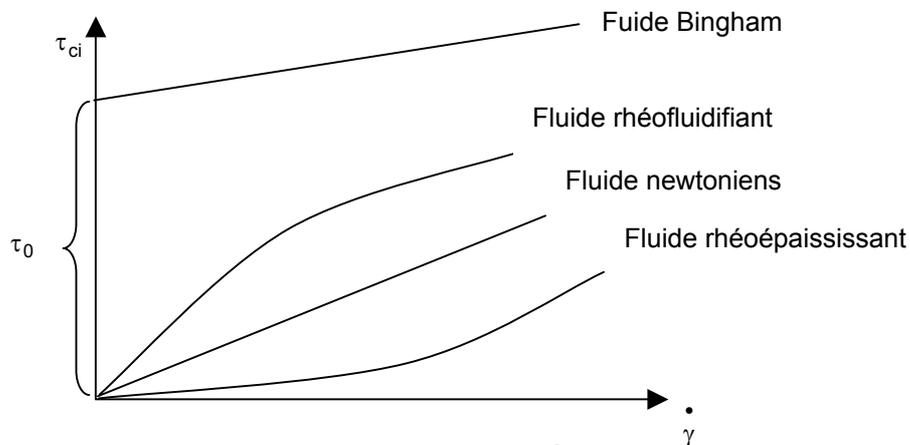


Figure 119 : Principaux types de fluides

Remarque : Le fluide Bingham est un fluide qui reste immobile tant que la contrainte de cisaillement est inférieure à τ_0 . Puis, il se comporte comme un fluide newtonien.

Les mesures ont été effectuées avec un rhéomètre Bohlin à cylindres rotatifs (Figure 120). L'écoulement laminaire est obtenu en communiquant au cylindre interne un couple de rotation Γ . La vitesse de cisaillement est donnée par $\dot{\gamma} = r_0 \omega_0 / (r_1 - r_{01})$, dans le cas où $r_0 \approx r_1$, et la contrainte par $\tau_{ci} = C / (2\pi r_0)$.

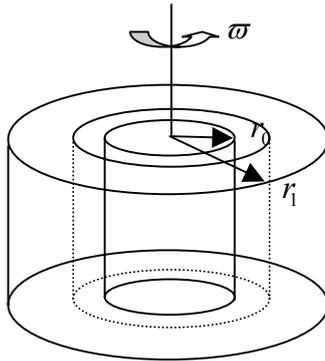


Figure 120 : Principe d'un rhéomètre à cylindres rotatifs

Le rhéogramme est caractéristique des liquides newtoniens (Figure 121). La contrainte de cisaillement est proportionnelle à la vitesse de cisaillement. Ainsi, la pente de la droite permet d'accéder à la viscosité dynamique du liquide.

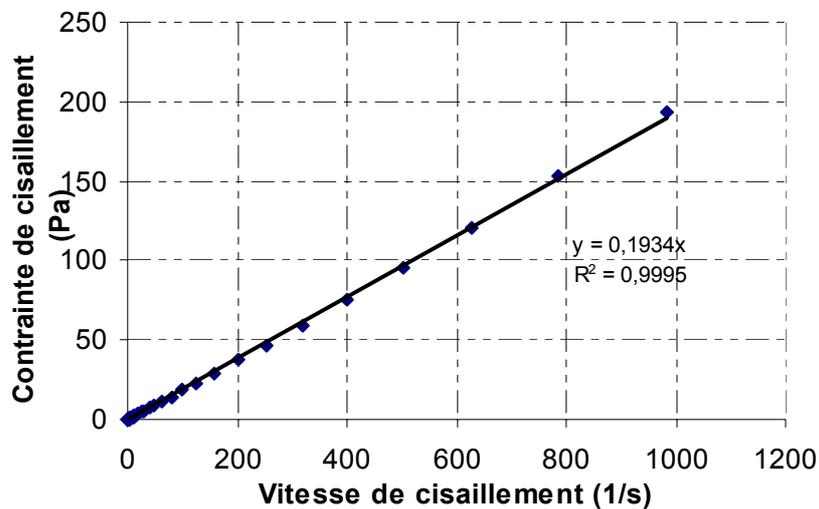


Figure 121 : Rhéogramme du vernis à 25°C

La mesure de la viscosité a aussi été effectuée avec un viscosimètre Brookfield. Elle est obtenue en mesurant le moment de torsion nécessaire pour mettre en mouvement le mobile immergé dans le vernis (vitesse de rotation=100t/min avec le mobile N°2). Les résultats sont reportés dans le Tableau 40

Brookfield (20°C)	Bohlincs10 (25°C)
202 mPa.s	182 mPa.s

Tableau 40 : Mesure de la viscosité du vernis étudié

Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont du même ordre de grandeur (la différence est uniquement liée à la température). Il faut maintenant vérifier si le vernis n'a pas un comportement

thixotrope ou rhéopexique. A l'aide du rhéomètre, une contrainte de cisaillement de 29,3 Pa a été appliquée. La viscosité a alors été mesurée en fonction du temps (Figure 122).

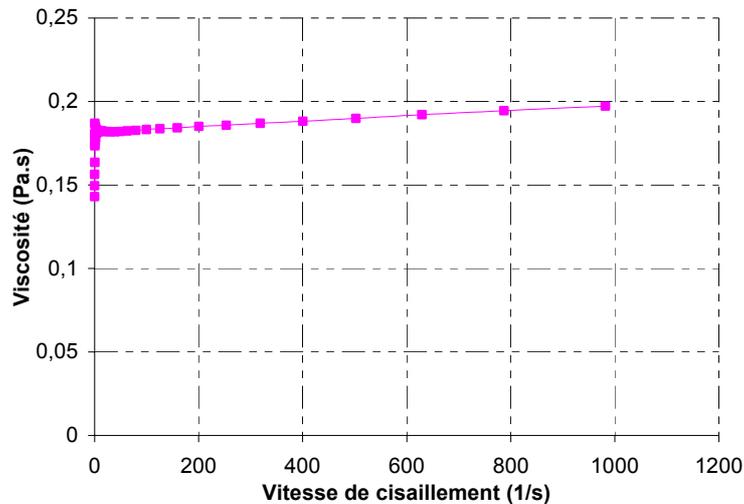


Figure 122 : Evolution de la viscosité du vernis en fonction du temps à contrainte de cisaillement constante ($\sigma = 29,3$ Pa)

L'évolution de la viscosité n'est pas assez significative pour l'attribuer à un caractère rhéopexique. Elle est due à un effet d'évaporation des solvants présents dans le vernis. Le vernis étudié a donc un comportement newtonien. Il sera possible d'appliquer le modèle de Washburn pour décrire sa progression capillaire dans les tissus.

IV.1.3. Etude de la mouillabilité du vernis

IV.1.3.1 Mesure de la tension superficielle γ_L :

La tension superficielle du vernis est déterminée en mesurant la force f agissant sur une lame de platine à l'aide de la balance de Wilhelmy (tensiomètre K12 de Krüss). Le platine possède une surface de haute énergie et, donc, il y a un mouillage total ($\cos\theta = 1$) avec le liquide. L'expression reliant la force à la tension superficielle du liquide est donnée par $\gamma_L = \frac{f}{p}$ où p est le périmètre de la lame de platine. La valeur expérimentale est de $34,6 \text{ mJ/m}^2 \pm 0,3 \text{ mJ/m}^2$. Le vernis étant un mélange, il se peut que l'un des solvants s'adsorbe préférentiellement en surface de la lame de platine. Mais, la valeur obtenue semble montrer le contraire puisque les valeurs de γ_L des solvants sont plus faibles (Tableau 41).

	Méthyle éthyle cétone	Acétone	Méthyle Glycol
γ_L (mJ/m ²)	24,8	22,8	28,4

Tableau 41 : Valeurs de tension superficielle des solvants présents dans le vernis⁹⁵

IV.1.3.2. Mesure du caractère acide/base des vernis avec des surfaces modèles de basicité connue

La mesure du caractère acide/base du vernis va indiquer s'il y a compatibilité entre le vernis et la surface des filaments de verre traités par des agents de couplage.

Matériau	NA	ND	γ_S^d mJ/m ² (*)	Nature Acide/base
PE	0	0	35,6 ± 1	Apolaire
PVC	8,1	2,6	42 ± 2	Acide
PS	1,7	4,3	39 ± 1	Basique

Tableau 42 : Caractère acide/base des surfaces modèles utilisées

Les interactions acides/bases $W_S^{A/B}$ sont déterminées à l'aide de surfaces modèles de caractères acides/bases connus⁹⁶ (Tableau 42). Dans notre cas, le polyéthylène (PE), le chlorure de polyvinyle (PVC) et le polystyrène (PS) ont été choisis. Les mesures ont été réalisées avec un goniomètre G2 de Krüss. La composante dispersive de l'énergie de surface ou de la tension superficielle du vernis est déterminée en mesurant l'angle de contact θ du vernis sur le PE. La valeur obtenue est de 28,1 mJ/m² ± 1 mJ/m². La composante non dispersive du vernis est alors de 6,5 mJ/m² ($\gamma_L^{nD} = \gamma_L - \gamma_L^D$). Ainsi connaissant γ_L^D , il est possible de quantifier les interactions acides/base en calculant $W_{SL}^{A/B} = \gamma_L(1 + \cos\theta) - 2\sqrt{\gamma_L^D \gamma_S^D}$. Pour cela, l'angle de contact θ du vernis sur les plaques de PVC et de PS est mesuré.

	PE	PVC	PS
$W_S^{A/B}$ (mJ/m ²)	0	1 ± 2	4 ± 2

Tableau 43 : Valeurs de $W_S^{A/B}$ du vernis sur différentes plaques modèles

Les valeurs obtenues (Tableau 43) montrent que le vernis à un caractère amphotère avec une légère tendance acide car il a plus d'affinité avec la plaque de PS qui est basique.

* La composante dispersive a été déterminée en mesurant l'angle de contact de l' α – bromonaphtalène et du diiodométhane sur le matériau.

	Vernis	7628 CH-EP	7628 EP	7628 VINAM
γ^D mJ/m ²	28	36	37	40
Caractère acide/base	A _m , A ⁺	A _m	A _m , B ⁺	/

Tableau 44 : Comparaison des caractéristiques de mouillage entre le vernis et les tissus de verre traités par des agents de couplage (A_m=amphotère, A caractère acide, B caractère basique)

D'après le Tableau 44, la composante dispersive de l'énergie de surface du vernis est toujours inférieure à celle des tissus de verre traités par des agents de couplages. De plus, le caractère acide/base du vernis et des tissus traités sont compatibles. Donc un mouillage total des tissus de verre par les vernis devrait être observé.

IV.2. Progression capillaire du vernis

IV.2.1 Rôle de la viscosité

Du fait de l'existence d'une structure tissée et d'une progression capillaire qui a lieu uniquement dans les microcanaux, il est possible que la viscosité d'un liquide newtonien puisse avoir une influence autre que celle prédite par le modèle de Poiseuille. Pour déterminer cette influence, le rayon capillaire du tissu 7628 112 avec différents liquides modèles totalement mouillants de viscosités différentes a été mesuré. Les liquides modèles newtoniens utilisés sont des huiles silicones (PDMS : poly diméthyle siloxane) de masses molaires différentes (Figure 123 et Tableau 45). Ces huiles possèdent des tensions superficielles basses et proches les unes des autres.

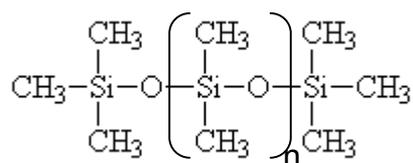


Figure 123 : Représentation générique des huiles silicones

La viscosité des huiles silicones a été mesurée avec un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde. Elle est obtenue en mesurant le temps nécessaire au liquide pour s'écouler d'un tube capillaire.

	T01	T05	T11	T15	T21	T31
n	1	8	15	49	79	376
γ_L mN/m	17,4	19,7	20,1	20,8	20,9	21,2
η mPa.s	0,897	4,65	10,56	48	107	971
η cst	1,1	5,1	11,3	50	50	1000

Tableau 45 : Viscosité dynamique des différentes huiles silicones

Nous avons alors suivi la cinétique de progression capillaire de ces différentes huiles silicones dans le tissu de verre 7628 112. Le rayon capillaire a été déterminé soit à l'aide du modèle modifié de Washburn pour l'huile silicone T01 (liquide volatil), soit avec le modèle classique de Washburn pour les autres huiles.

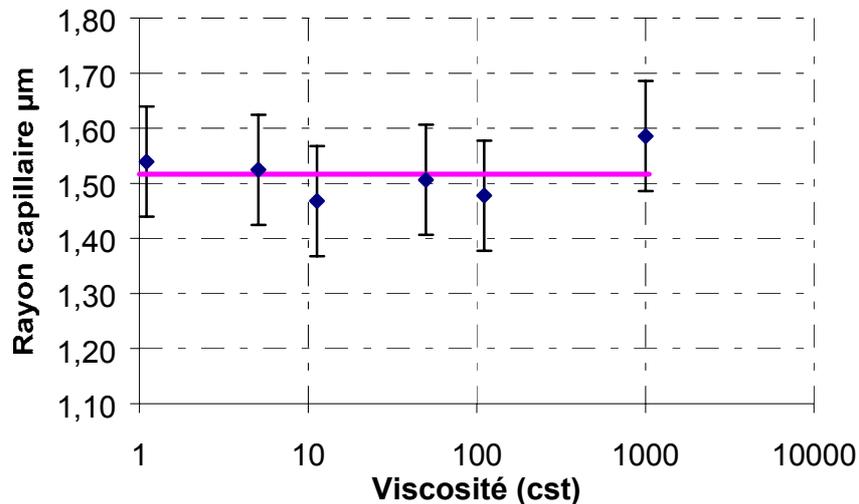


Figure 124 : Rayon capillaire du tissu de verre 7628 112 obtenu avec différentes huiles silicones de viscosité différentes

Quelle que soit la viscosité du liquide, le rayon capillaire mesuré est en moyenne identique (Figure 124). Ainsi, dans le domaine étudié, la viscosité ne semble pas avoir d'influence autre que celle prédite par le modèle de Poiseuille. Donc, la viscosité des vernis ne devrait pas être un paramètre important.

IV.2.2 Etude avec un mélange binaire résine/solvant

Le vernis étudié est un mélange complexe de solvants, de résines époxydes et de durcisseurs. Ainsi, afin de comprendre les effets de la composition et de l'évaporation du solvant, la progression capillaire de mélanges connus de DGEBA et de méthyle éthyle cétone (MEK) a été étudiée (Figure 125). Dès

que la résine est présente dans un mélange, un arrêt brutal de la progression capillaire est observé (Figure 125). En effet, la hauteur à l'équilibre du mélange résine/solvant diminue très rapidement.

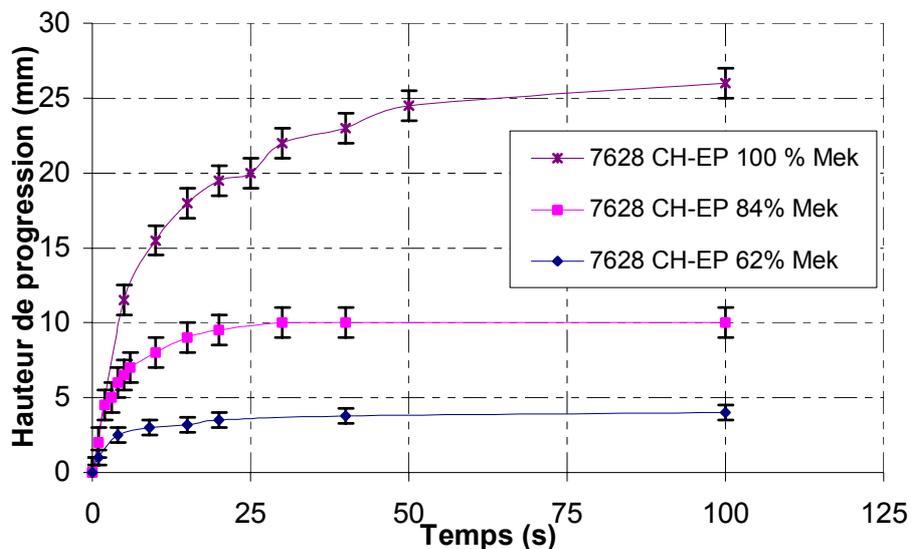


Figure 125 : Progression capillaire de mélanges résine/MEK à différent pourcentage de MEK en masse

Pour un pourcentage de MEK inférieur à 43%, le mélange n'arrive plus à progresser dans le tissu (Figure 126). Il semble que cet arrêt brutal soit dû à la formation d'un front solide de résine suite à l'évaporation du solvant. Ce front solide va alors obstruer les microcanaux.

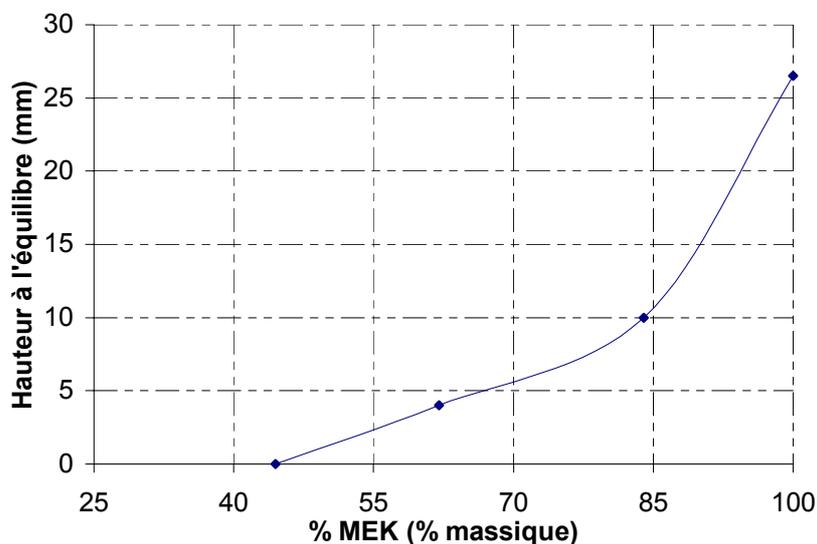


Figure 126 : Influence du pourcentage de MEK dans le mélange résine/MEK sur la hauteur à l'équilibre

Pour mieux décrire ce phénomène, la viscosité et la tension superficielle des mélanges connus ont été mesurées en fonction du pourcentage de MEK (Figure 127). L'énergie de surface de la résine seule a

été mesurée en déposant sur un wafer de silicium à l'aide d'une tournette d'étalement (spin coating) un mélange résine/MEK à 50% en masse. Après séchage dans un dessiccateur sous vide, l'énergie de surface a été déterminée par mesure d'angle de contact d'un liquide apolaire (α – bromonaphtalène) et d'un liquide polaire (l'eau). On obtient une valeur de $\gamma_S^d = 40 \text{ mJ/m}^2$ et de $W_{SL}^{nD} = 23 \text{ mJ/m}^2$ (soit, uniquement à titre de comparaison avec les valeurs de tension de surface d'un liquide, une valeur de $\gamma_S = 43 \text{ mJ/m}^2$). Les valeurs des tensions superficielles des mélanges liquides sont obtenues par tensiométrie.

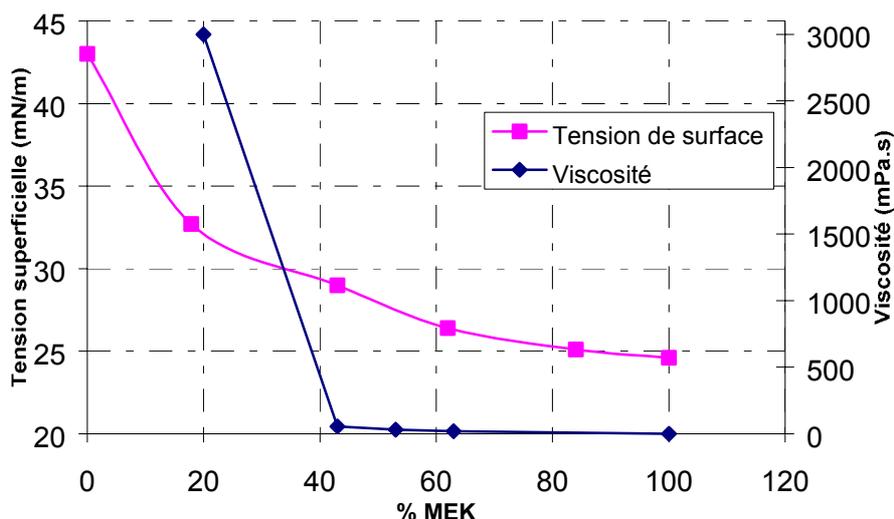


Figure 127 : Variations de la tension superficielle et de la viscosité du mélange résine/MEK en fonction du % en masse de MEK

Il semble donc qu'il existe un pourcentage critique de MEK (40% en masse) dans le mélange pour ce qui concerne la viscosité des vernis. La tension superficielle, quant à elle, varie de façon hyperbolique quand le pourcentage de solvant diminue. Ainsi, l'évaporation du solvant lors de la progression capillaire peut avoir un effet considérable si, au front de progression, le pourcentage de solvant devient inférieur à 40%. En effet, la viscosité peut passer d'environ 100 mPa.s à 2000 mPa.s pour une faible variation de teneur en MEK. Les conditions sont alors réunies pour qu'une diminution importante de la cinétique de progression ait lieu et que cette progression s'arrête quand il n'y a plus assez de solvant, la cinétique étant décrite par la loi de Poiseuille : $\frac{dh}{dt} = \frac{R_S \gamma_L \cos \theta}{2\eta h}$ où la viscosité η du liquide intervient au dénominateur.

De plus, au niveau du front de progression capillaire, la formation d'un bourrelet de résine à la hauteur de saturation a été observée (Figure 128).

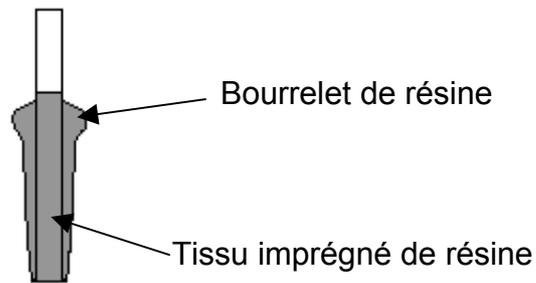


Figure 128 : Représentation schématique du bourrelet observé lors de la progression capillaire du mélange résine/solvant à 84% de MEK en masse

La formation du bourrelet peut être expliquée par l'évaporation du solvant qui induit un gradient de viscosité (mouvement du liquide vers les fortes viscosités) et un gradient de tension superficielle (mouvement du liquide vers les fortes tensions superficielles ou appelé aussi "effet Marangoni"⁹⁷). Ainsi, la progression capillaire d'un mélange connu résine époxy/MEK est très sensible à l'évaporation du solvant et présente des phénomènes qui vont au-delà de ceux relatifs à la mouillabilité de la résine sur le tissu de verre.

IV.2.3 Etude avec le vernis

Le vernis présente les conditions requises pour donner un bon mouillage avec les tissus de verre CH-EP ($\gamma_L^D < \gamma_S^D$ et un caractère basique ou amphotère des tissus de verre traité par des agents de couplages). C'est un liquide newtonien avec une viscosité de 200 mPa.s. Cependant, c'est un mélange composé de résine époxyde, de durcisseurs et de trois solvants dont deux sont extrêmement volatils (la MEK et l'acétone). Le mélange de solvants ne contenant pas de résine progresse bien dans le tissu (Figure 129a). Ce mélange semble présenter les caractéristiques d'un liquide homogène

avec une vitesse d'évaporation α . En effet, la courbe $-\ln\left(1 - \left(\frac{h}{h_{eq}}\right)^2\right) = f(t)$ (Figure 129b) est une droite et traduit donc une vitesse d'évaporation constante.

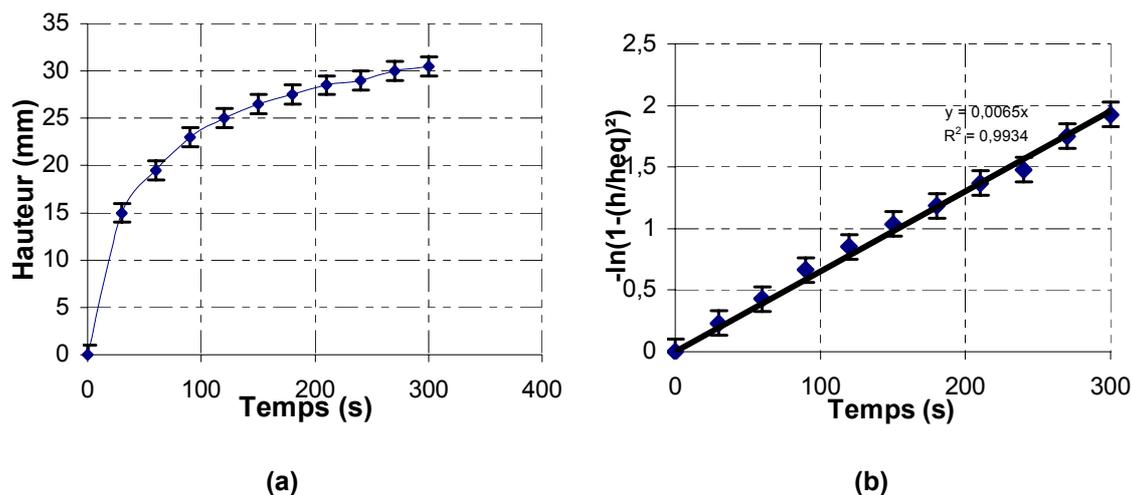


Figure 129 : Progression capillaire du mélange de solvants avec $h_{eq}=33$ mm $\kappa=154$ s (MEK, Acétone et MG)

Cependant, le vernis, contenant 32% du mélange de solvants, ne progresse pas dans le tissu de verre 7628 CH-EP (Figure 130a). Cela n'est pas dû à un non-mouillage, mais aux effets décrits précédemment. L'évaporation du mélange de solvant provoque l'apparition d'un front solide et obstrue les microcanaux.

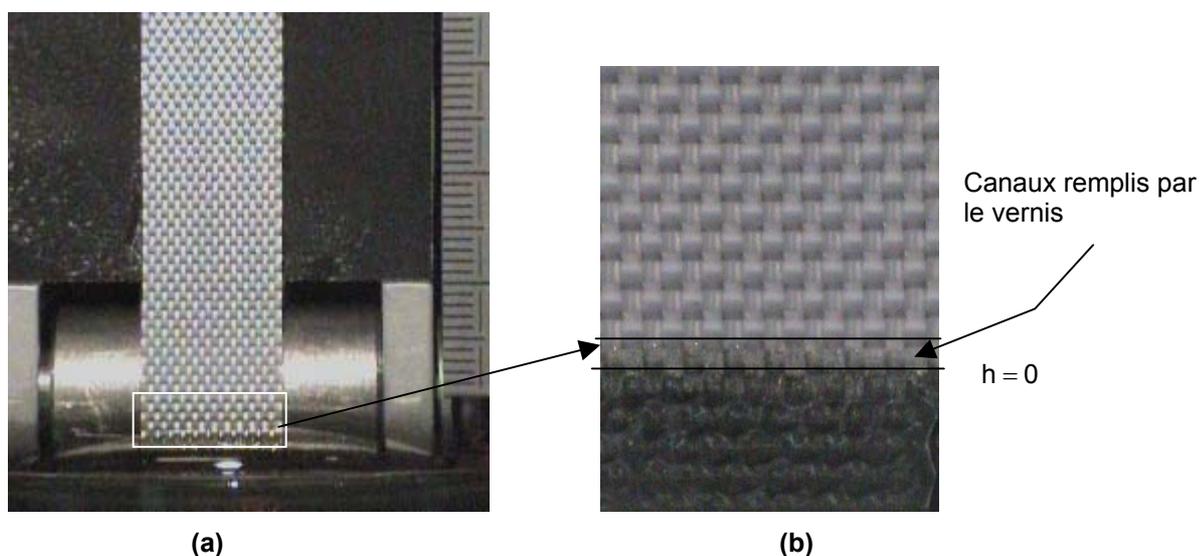


Figure 130 : (a) Progression capillaire du vernis à $t=10$ minutes (b) front de progression grossi 4 fois

L'observation précise du front de progression (Figure 130b) montre que le vernis commence à remplir les canaux avant de stopper sa progression.

IV.3. Conclusion

La transposition du modèle aux vernis d'imprégnation multi-composants a été abordée. L'étude d'un vernis modèle de composition binaire simple (résine époxyde + solvant) a permis de mettre en évidence et de quantifier les effets de l'évaporation sur la viscosité et la tension superficielle. Ces résultats conduisent à une meilleure compréhension des phénomènes observés avec un vernis industriel de formulation complexe (plusieurs résines époxydes et durcisseurs et plusieurs solvants) : malgré un caractère newtonien et amphotère qui laissaient augurer d'une bonne compatibilité avec les tissus étudiés (également amphotères), ce vernis progresse très difficilement. L'évaporation engendre vraisemblablement des gradients de viscosité et de tension superficielle au voisinage du front de progression. Ces gradients peuvent conduire à des mouvements de liquide vers l'extérieur des tissus au détriment de l'imprégnation à cœur.

Conclusion Générale

L'étude générale a porté sur la détermination des paramètres fondamentaux régissant la mouillabilité des tissus de verre. Nous avons procédé en deux étapes : premièrement une caractérisation de l'état de surface du verre à l'aide de méthodes d'analyses usuelles ; deuxièmement l'étude de la progression capillaire de liquides modèles ou non.

L'état de surface des filaments de verre constitue, par sa nature chimique ou par sa topographie, un des facteurs gouvernant le mouillage. Ces caractéristiques, dépendantes des conditions de fabrication des tissus (tissage, traitements thermiques, traitements de fonctionnalisation de surface), ont été étudiées par diverses méthodes d'analyse microscopiques et spectroscopiques. Ces analyses ont permis de mettre en évidence des différences de compositions chimiques en surface des tissus de verre nettoyés thermiquement (teneur en magnésium notamment) en fonction de l'origine des fils de verre. Elles ont également révélé la présence d'hydrocarbures issus de la dégradation thermique des ensimages. L'homogénéité des traitements de fonctionnalisation a été montrée et l'identification des fonctions chimiques résultantes a pu être réalisée.

Cependant, toutes ces analyses ne nous donnent que des informations très locales et partielles ne permettant pas de traduire l'ensemble des paramètres du système. C'est pourquoi, nous nous sommes attachés à étudier la progression capillaire de liquides au sein des tissus. Une telle approche conduit à la détermination simultanée des paramètres d'organisation du tissu et de ses propriétés thermodynamiques de surface.

Le tissu de verre a été décrit comme un milieu poreux hiérarchisé. Les espaces entre fils et entre filaments constituent respectivement des macrocanaux des microcanaux. Une approche géométrique a permis de calculer les rayons capillaires équivalents de ces deux types de canaux, de l'ordre de 100 μm pour les macrocanaux et de l'ordre de 2 μm pour les microcanaux. La progression capillaire de liquides modèles totalement mouillants a mis en évidence le rôle essentiel des microcanaux dans l'imprégnation capillaire. Nous avons montré que le modèle de Washburn décrivant la progression capillaire dans les milieux poreux isotropes doit être complété par la prise en compte de paramètres propres à l'évaporation du liquide. Un modèle général introduisant un concept nouveau de "temps caractéristique κ " du couple tissu/liquide a été proposé. Il a permis de décrire la progression capillaire dans les fils du tissu en s'affranchissant de la mesure de la constante d'évaporation du liquide.

La structure particulière et ordonnée du tissu est à l'origine d'un phénomène de double front de progression capillaire. La distance entre les deux fronts dépend essentiellement de l'angle de contact du liquide sur la surface des filaments et du temps de transfert au croisement de deux fils perpendiculaires. L'approche de modélisation du transfert entre les fils de chaîne et de trame n'a pas permis de rendre compte des résultats expérimentaux. L'approfondissement d'une telle modélisation dépassait le cadre du présent travail. L'existence de ce double front a entre autre comme

conséquence de rendre très difficiles, voire même erronées, les interprétations des analyses de progression capillaire réalisées par mesure de masse sur des tissus.

La transposition du modèle aux vernis d'imprégnation multi composants a été abordée : l'étude d'un vernis modèle de composition binaire simple (résine époxyde + solvant) a permis de mettre en évidence et de quantifier les effets de l'évaporation sur la viscosité et la tension superficielle. Ces résultats conduisent à une meilleure compréhension des phénomènes observés avec un vernis industriel de formulation complexe (plusieurs résines époxydes et durcisseurs et plusieurs solvants).

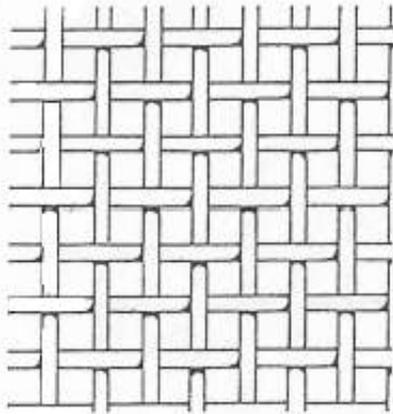
En conclusion, les apports essentiels de ce travail ont été la définition, la validation et la mise en œuvre d'une méthodologie et d'outils de caractérisation des propriétés moyennes du tissu :

- rayons capillaires et tortuosités des microcanaux,
- composante dispersive de l'énergie de surface (validée par des mesures comparatives en chromatographie gazeuse inverse),
- caractère acide/base de la surface.

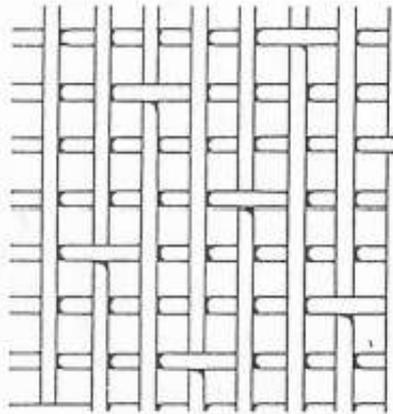
Associée à la caractérisation des résines d'imprégnation, cette démarche permet d'anticiper la compatibilité du couple tissu/résine et d'accroître les performances des composites résultants.

Annexes

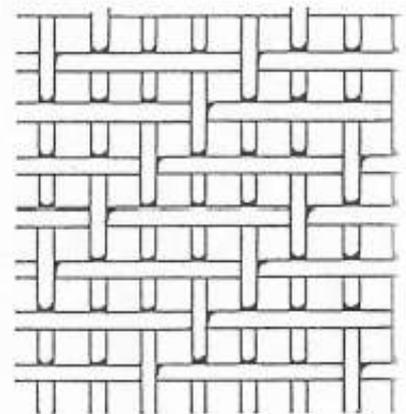
Annexe I : Les différents types d'armures



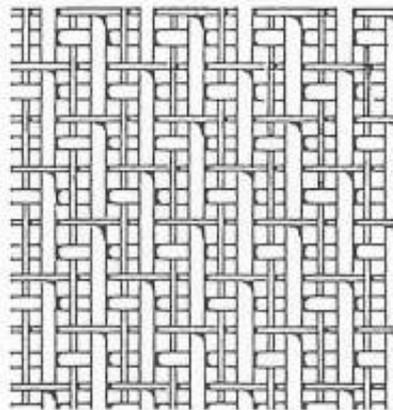
Armure toile ou taffetas



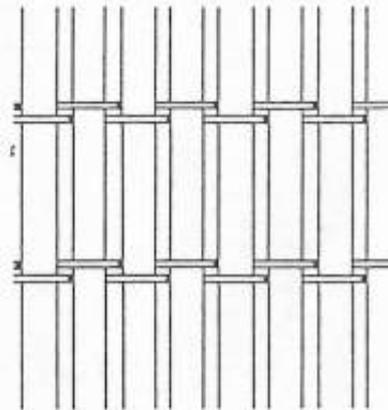
Armure satin: ici satin de 8



Armure sergé



Armure haut module



Armure unidirectionnelle

Annexe II : Les tissus de verres étudiés dans le mémoire

		7629	76290	7628	7255	7630	2166	2116	2165	2113	1080
Grammage	g/m ²	211	210	203	203	163	155	150	121	79	47
Epaisseur	µm	180	180	170	170	150	150	100	110	90	50
Nombre de fil/cm	Chaîne	17,4	17,4	17,4	14,8	11,8	23,6	23,6	23,6	23,6	23,6
	Trame	13,4	12	12	14,6	11,5	14,8	22,8	20,5	22,2	18,1
Type de fils	Chaîne	EC9 68	EC9 68	EC9 68	EC9 68	EC9 68	EC7 22	EC7 22	EC7 22	EC7 22	EC5 11
	Trame	EC9 68	EC9 74	EC9 68	EC9 68	EC9 68	EC9 34	EC7 22	EC7 22	EC7 22	EC5 11
diamètre µm	chaîne	9	9	9	9	9	7	7	7	7	5
	Trame	9	9	9	9	9	9	7	7	7	5
Nb filaments	Chaîne	400	400	400	400	400	200	200	200	200	200
	Trame	400	400	400	400	400	200	200	200	200	200
Espacement	Chaîne	15	15	33	114	235	80	100	110	90	174
	Trame	220	220	232	70	118	120	50	50	140	200
Largeur fils	Chaîne	560	560	521	528	568	360	320	390	290	250
	Trame	580	610	580	596	732	540	390	400	340	350
Porosité	tissu	0,55	0,55	0,54	0,54	0,58	0,60	0,94	0,58	0,66	0,64
	filament chaîne	0,34	0,34	0,25	0,26	0,22	0,62	0,36	0,52	0,21	0,16
	filament trame	0,36	0,40	0,33	0,34	0,40	0,58	0,47	0,53	0,33	0,40

Annexe III : Calcul d'erreur

A partir de considérations géométriques, il est possible de calculer les grandeurs caractéristiques d'un tissu de verre à l'échelle du tissu ou du fil. Ces grandeurs dépendent de valeurs mesurées au microscope (largeur d'un fil, épaisseur du tissu, espace entre fils) qui sont entachées d'erreur. Ils induisent donc une incertitude sur la valeur calculée.

Estimation sur la macroporosité :

Elle correspond à la porosité à l'échelle du tissu. Elle est calculée à l'aide de :

$$\varepsilon_{MA} = 1 - \frac{m_s}{\rho e} \quad (126)$$

avec M_s le grammage du tissu, ρ la masse volumique du verre et e l'épaisseur du tissu.

La différentielle de ε_{MA} est $d\varepsilon_{MA} = -\frac{1}{\rho e} dm_s + \frac{m_s}{\rho e^2} de$, ainsi l'estimation de la macroporosité est donnée par :

$$\Delta\varepsilon_{MA} \leq \frac{\Delta m_s}{\rho e} + m_s \frac{\Delta e}{\rho e^2} \quad (127)$$

Estimation de l'erreur sur la microporosité :

La microporosité correspond à la porosité dans un fil. Elle est calculée par :

$$\varepsilon_{mi} = 1 - \frac{8nr^2}{el} \quad (128)$$

avec l la largeur du fil, n le nombre de filaments dans un fil et r le rayon d'un filament.

La différentielle de ε_{mi} donne :

$$d\varepsilon_{mi} = \frac{8nr^2}{el} \left(\frac{de}{e} + \frac{dl}{l} \right) - \frac{16nr}{el} dr \quad (129)$$

De plus, la section d'un fil correspond à $S = \frac{\pi l e}{8}$. Si on considère la section constante dans un tissu,

alors $\frac{de}{e} = \frac{dl}{l}$ et donc d'après 124, l'estimation de l'erreur sur la microporosité est :

$$\Delta \varepsilon_{mi} \leq \frac{16nr}{el} dr \quad (130)$$

Estimation de l'erreur sur la distance capillaire des macrocanaux :

A l'échelle du tissu, les macrocanaux, correspondant à l'espace entre fils, sont caractérisés par une distance capillaire e_{MA} . D'après le paragraphe III.1.1.3.2., pour le sens chaîne, elle est donnée par :

$$e_{MA} = \left(t_c - \frac{\pi l_c}{8}\right) \frac{u_t}{u_t + l_t} + \frac{1}{2} \left(t_c - \frac{\pi l_c}{4}\right) \frac{l_t}{u_t + l_t} \quad (131)$$

De plus, la structure tissée en toile est aussi caractérisée par le nombre de fils par cm dans le sens chaîne et trame. Cela implique une relation entre la distance entre fils et la largeur d'un fil. La relation est : $u_c = \frac{10^4}{nb} - l_c$ où nb est le nombre de fils par cm dans le sens chaîne et $u_t = \frac{10^4}{nb_t} - l_t$ où nb est

le nombre de fils par cm dans le sens trame. La différentielle de l'équation 131 donne :

$$de_{MA} = \frac{\partial e}{\partial t_c} dt_c + \frac{\partial e}{\partial l_c} dl_c + \frac{\partial e}{\partial u_t} du_t + \frac{\partial e}{\partial l_t} dl_t \quad (132)$$

Or $du_c = -dl_c$, $du_t = -dl_t$, $t_c = u_c + l_c$ et $t_t = u_t + l_t$. soit $dt_c = du_c + dl_c$ et $dt_t = du_t + dl_t$. donc $dt_c = 0$ et $dt_t = 0$. Puis, d'après l'équation 132, on obtient :

$$de_{MA} = -\frac{\pi}{8} dl_c + \frac{1}{2} \frac{t_c}{t_t} dl_t \quad (133)$$

Ainsi l'estimation de l'erreur sur la valeur de la distance capillaire dans le sens chaîne est d'après l'équation 133 :

$$\Delta e_{MA} \leq \frac{\pi}{8} \Delta l_c + \frac{1}{2} \frac{t_c}{t_t} \Delta l_t \quad (134)$$

Estimation de l'erreur sur le rayon capillaire des microcanaux :

A l'échelle du fils, les microcanaux correspondent à l'espace entre les filaments. Le rayon capillaire équivalent est donné par :

$$R_{mi} = \frac{1}{\sqrt{2}} r \sqrt{\frac{\varepsilon_{mi}}{1 - \varepsilon_{mi}}} \quad (135)$$

A partir de la différentielle du rayon des microcanaux, l'estimation de l'erreur est :

$$\Delta R_{mi} \leq \frac{r \sqrt{1 - \varepsilon_{mi}}}{2(1 - \varepsilon_{mi})^2 \sqrt{2\varepsilon_{mi}}} \quad (136)$$

Annexe IV : Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.)

Le MEB utilise un faisceau d'électrons (dits primaires) très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules spécifiques (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés) et de rayonnement X qui sont analysés à l'aide de détecteurs appropriés. Chacun de ces effets peut donner lieu à la formation d'une image, si on dispose d'un détecteur correspondant, capable de transformer l'effet en signal électrique.

Imagerie :

Le signal électrique d'un détecteur sélectionné, après amplification, sert à moduler le faisceau d'un tube image, dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet : l'intensité de ce faisceau est proportionnelle à l'intensité de signal du détecteur, donc à l'intensité du phénomène correspondant dans l'objet. Pour un type d'information choisi, il y a donc une correspondance ponctuelle entre un point de l'image sur l'écran et la surface analysée, à un moment donné.

Les caractéristiques courantes du MEB, dans le mode image, par émission d'électrons secondaires, sont :

- Résolution de l'ordre de 30 à 100 Å.
- Grandissement pouvant varier de 10 à 100 000 ou plus

La Figure 131 donne le schéma de principe de la M.E.B.

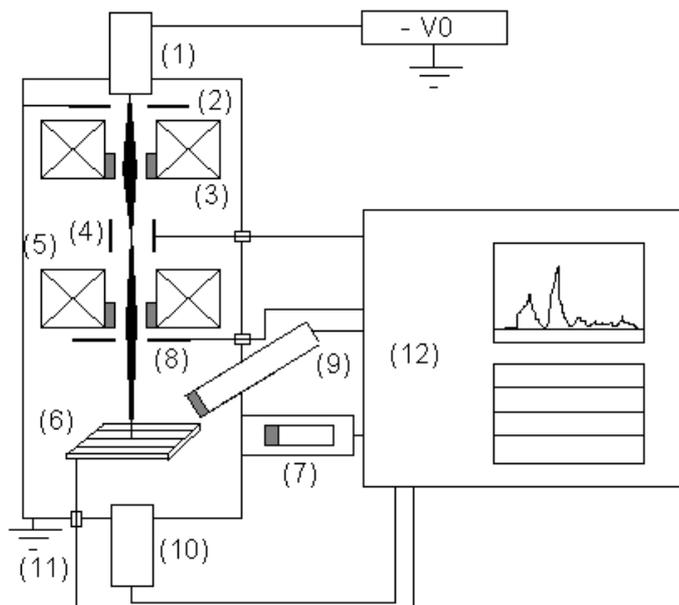


Figure 131: Schéma de principe du microscope électronique à balayage. (1) Canon à électron à la tension $-V_0$. (2) Anode à la masse. (3) Condensateur. (4) Système de déflection-balayage. (5) Objectif. (6) Echantillon. (7) Détecteur d'électrons à scintillateur. (8) Détecteur d'électrons rétrodiffusés à semiconducteur. (9) Spectromètre de rayon X à dispersion d'énergie. (10) Détecteur d'électron transmis. (11) Mesure du courant absorbé. (12) Electronique de commande d'exploitation et de visualisation des images et spectres.

Analyse qualitative (E.D.X.):

On utilise l'émission des rayons X. En effet, le faisceau d'électron est suffisamment énergétique pour "ioniser les couches internes" des atomes et produire ainsi l'émission de rayon X lors de la désexcitation. Les valeurs d'énergie et de longueur d'onde de ces ondes électromagnétiques sont caractéristiques des atomes considérés.

Il est possible de réaliser une analyse semi-quantitative en mesurant l'intégrale des pics d'émission qui est proportionnelle à la concentration de l'élément considéré. Bien que fort élaborée théoriquement et expérimentalement, la démarche n'est pas encore parfaite, car les processus physiques ont un aspect assez complexe. De plus, on n'obtient que des pourcentages massiques des éléments.

Le balayage de la MEB offre la possibilité de réaliser des images X, traduisant la distribution spatiale d'espèce atomique dans l'objet étudié.

Annexe V : Microscopie à Force Atomique (A.F.M.)

La microscopie à force atomique est basée sur l'interaction d'une sonde locale (pointe) en interaction avec un échantillon en fonction du déplacement pointe-échantillon contrôlé (via une céramique piézo-électrique).

On approche une pointe de silicium ou de diamant vers une surface non conductrice et on mesure la déflexion du levier qui caractérisent les interactions entre la sonde et la surface dues aux forces de van der Waals dispersives. Cette approche se fait :

- soit en mode contact. Dans ce cas, la pointe reste constamment en contact avec la surface. La déflexion du levier permet de suivre la topographie de la surface.
- - Soit en mode tapping. Cela consiste à mettre en oscillation le système pointe-levier à une fréquence égale ou proche de sa fréquence de résonance. L'interaction pointe échantillon induit un changement d'amplitude de l'oscillation (qui nous renseigne alors sur la topographie de la surface) ainsi qu'un déphasage entre l'oscillation propre du levier et l'oscillation forcée (ce qui donne essentiellement des informations sur la dureté de la surface: image contraste de phase).

Mode contact :



Figure 132 : Représentation schématique mode contact

Mode tapping :



Figure 133 : Représentation schématique mode tapping

Les images AFM obtenues ont été constituées par les déplacements verticaux(z) de la céramique piézo-électrique, pour maintenir constante, en chaque point (x,y) de la surface une déflexion du levier. Ce mode de fonctionnement élimine la contrainte expérimentale de la planéité de la surface et permet à la pointe de suivre la topographie de la surface.

Annexe VI : Spectroscopie de Photoélectron X (XPS ou ESCA)

Cette technique permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur de 10 nm environ.

Presque tous les éléments sont détectés, sauf l'hydrogène. La méthode est qualitative en terme de composition, soit de pourcentage atomique, du matériau.

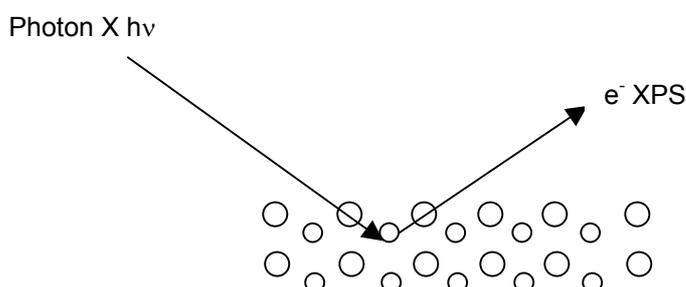


Figure 134 :

L'analyse s'effectue en irradiant un échantillon par une source de rayon X (figure 22). Les sources fréquemment utilisées sont le magnésium et l'aluminium émettant respectivement des photons d'énergie 1253,6 et 1486,6 eV. L'énergie relativement élevée $h\nu$ du rayonnement incident provoque l'émission d'électrons de cœur sous forme de photoélectrons avec une énergie cinétique $E_{\text{cin}} \approx E_I - h\nu$ où E_I est l'énergie de liaison de l'électron dans l'orbitale atomique considérée. En XPS, on mesure la distribution des électrons émis en fonction de leur énergie cinétique et donc de leur énergie de liaison. Les pics du spectre obtenus caractérisent les éléments présents dans l'échantillon. De plus, l'énergie de liaison d'un électron d'un élément X peut être modifiée par l'environnement chimique de celui-ci (déplacement chimique). Ainsi, en exploitant ces déplacements chimiques, il est possible de déterminer par exemple les fonctions organiques présentes dans un échantillon (cétones, amines, ...).

Annexe VII : Calcul de la vitesse d'évaporation

Il est possible de donner une expression de la vitesse d'évaporation α d'un liquide. Pour cela, on considère l'évaporation d'un liquide A dans un tube à paroi sèche (Figure 135). La vitesse va dépendre essentiellement du processus de diffusion des molécules issues du liquide A en régime quasi-stationnaire. Cette situation décrit le tube de Stefan. En effet, dans ce cas, l'évaporation du liquide est orientée dans une seule direction OZ .

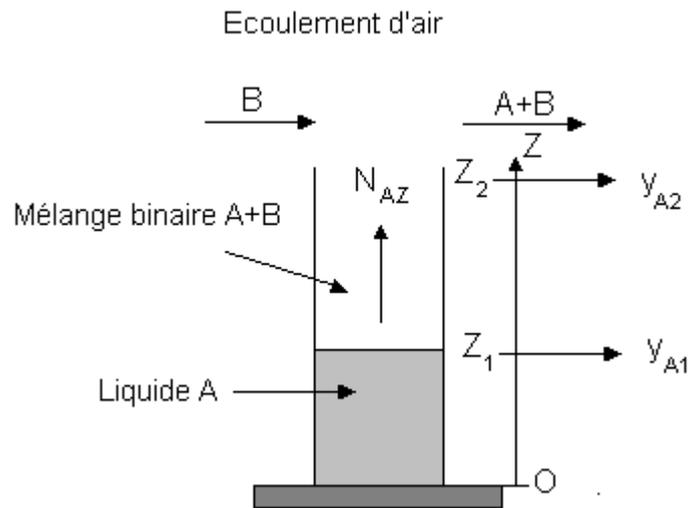


Figure 135 : Tube de Stefan – diffusion de la vapeur du liquide A dans une couche de gaz (A+B) stagnante en régime permanent

Ainsi, d'après la loi de Fick, l'équation du flux en Z est donnée par :

$$N_{AZ} = -C_T D_{AB} \frac{dy_A}{dz} - y_A (N_{AZ} + N_{BZ}) \quad (137)$$

avec D_{AB} le coefficient de diffusion de A dans B, C_T la concentration totale et N_{AZ} et N_{BZ} sont les densités de flux de matière par diffusion moléculaire de A et B, respectivement, dans la direction Z .

Dans le cas d'une diffusion dans une couche de gaz stagnante ($N_{BZ} = 0$), l'équation 137 devient :

$$N_{AZ} = \frac{-C_T D_{AB}}{1 - y_A} \frac{dy_A}{dz} \quad (138)$$

le flux total sortant du tube est obtenu par l'intégration de l'équation 138 dans l'intervalle $[Z_{A1}, Z_{A2}]$:

$$N_A = \frac{D_{AB}}{Z_{A2} - Z_{A1}} C_T \ln \left(\frac{1 - y_{A1}}{1 - y_{A2}} \right) \quad (139)$$

De plus, le bilan de matière macroscopique sur le tube conduit à :

$$\frac{dm}{dt} = -N_A S M_{\text{liquide}} \quad (140)$$

avec m la masse de liquide dans le tube, M_{liquide} sa masse molaire et S la section droite du tube.

Par ailleurs, la vitesse d'évaporation α du liquide A est donnée par :

$$\alpha = \frac{1}{\rho S} \frac{dm}{dt} \quad (141)$$

avec ρ la masse volumique du liquide

Ainsi, en considérant le gaz (A+B) comme un gaz parfait, soit $C_T = \frac{P_T}{RT}$ et en combinaison de 134, 135 et 136, on obtient :

$$\alpha = \frac{M_{\text{Liquide}}}{\rho_{\text{Liquide}}} \frac{D_{A/\text{Air}}}{R T e} P_T \ln \left(\frac{P_T - P_S}{P_T - P_{A2}} \right) \quad (142)$$

avec P_T la pression totale du mélange (A+B) dans le tube, P_S la pression de vapeur saturante du liquide, P_{A2} la pression partielle de la vapeur de A à la sortie du tube, R la constante des gaz parfaits, T la température et $e = Z_{A2} - Z_{A1}$ l'épaisseur de la couche de diffusion.

Bibliographie

- ¹ J. J. Bikerman, *Physical Surfaces*, Academic Press, New York and London (1970)
- ² F. London, *Z Phys. Chem.*, **11** (1930), 222
- ³ P. Debye, *Polar Molecules*, The Chemical Catalog Co., New York (1929)
- ⁴ W.H. Keesom, *Phys. Chem.*, **22** (1921), 129
- ⁵ F.M. Fowkes, *J Adhesion Sci. Technol.*, **1**(1) (1987), 7
- ⁶ R. J. Good, *J Adhesion Sci. Technol.*, **6**(12) (1992), 1269
- ⁷ G.N. Lewis, The Chemical Catalog Co., New York, 141, 1923
- ⁸ G. Klopman, R.F. Hudson, *Iheor. Chim. Acta (BerL)*, **8**, 165, 1967
- ⁹ S.R. Cain, *Acid-Base interactions: relevance to adhesion Science and Techology*, Ed. Mittal & Anderson, VSP, Utrecht (1991)
- ¹⁰ R. S. Drago, G. C. Vogel, T.E. Needham, *J Amer. Chem. Soc.*, **93**(23) (1970), 6014
- ¹¹ V. Gutmann, *The donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York (1978)
- ¹² E. Papirer, St-Flour, *J. Colloid. Inter. Sci.*, **91** (1), 69-75, 1983
- ¹³ D. Maugis, *Communication au Groupe Français de Rhéologie* (1979)
- ¹⁴ J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press Inc (1985)
- ¹⁵ P. Shuttleworth, *Proc. Phys. Soc.*, **63**, 444-457, 1950
- ¹⁶ T Young, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **95** (1805), 65
- ¹⁷ Dupré
- ¹⁸ G Mozzo, colloque Adhésion et Physico-Chimie des surfaces solides, Société Chimique de France, *Compte rendu* p. 29, Mulhouse, (1969)
- ¹⁹ R.E. Johnson, J. R. Dettre, *Surface and Colloid Science*, **2**, 106 (1969).
- ²⁰ J. D. Andrade, D. E. Gregonis, L. Smith in "Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers", Vol. 1 (Ed. J. D. Andrade), Plenum, New York, 1985, Ch. 2, p. 15
- ²¹ M. Wei; R. Bowma, J. L. Wilson, and N. R. Morrow, **157**, 154-159 (1993)
- ²² W. D. Bascom, *Modern Aproaches to Wettability : theory and Application*, edited by M. E. Schrader and G. Loeb, 359-373, (1992 Plenum Press).
- ²³ E. Ramé, , *J. of Colloid Interfaces Sci*, **185**, 245-251, 1997
- ²⁴ B. B. Sauer, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6** (9), 955-968, 1992
- ²⁵ A. Walliser, Thèse caractérisation des interactions liquide-fibre élémentaire par mouillage
- ²⁶ B.J. Carroll, *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, 3, 488-495, 1976
- ²⁷ F. E. Bartell and H. J. Osterhof, *Industrial and Engineering Chemistry*, **19** (11), 1277-1280 (1927)
- ²⁸ P.M. Heertjes and N. W. F. Kossen, *Powder Technology*, **1**, 33-42, 1967
- ²⁹ C. J. Van Oss *et al*, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6** (4), 413-428, 1992
- ³⁰ F.M. Fowes, *J. Coll. Interf. Sci.*, **28**, 493, 1968 et *J. Phys. Chem.*, **72**, 3700 (1968)
- ³¹ F.M. Fowe, "*Treatise on Adhesion and Adhesives*", M. Dekker, R.L. Patrick, Ed., N.Y., **1**, 351 (1967)
- ³² N. Dilsiz, J.P. Wightman, *Carbon*, **37**, 1105-1114 (2999)
- ³³ J. Schultz, H. Simon, *Verres Réfract.*, **34** (1), 23-28 (1980)
- ³⁴ H. Peper, J. Berch, *J. Phys. Chem.*, **68** (6), 1586 (1967)
- ³⁵ J. Schultz, K. Tsutsumi, J.B. Donnet, *J. of Colloid Interfaces Sci*, **59**, 272-277 (1977)
- ³⁶
- ³⁷ G.M. Dorris, D.G. Gray, *J. of Colloid Interfaces Sci*, **77**, 353 (1980)
- ³⁸ J. Schultz, L. Lavielle, C. Martin, *Journal of Adhesion*, **23**, 45 (1987)
- ³⁹ C. Saint Flour, E. Papirer, *J. of Colloid Interfaces Sci*, **91**, 69 (1983)
- ⁴⁰ E. W. Washburn, *Physical Review*, **17** (3), 273-283 (1921).
- ⁴¹ J. L. M. Poiseuille, *Ann. Chim. Phys*, **21**, 75 (1842)
- ⁴² P. Papon, J. Leblond, *Thermodynamique des états de la matière*, Hermann, Paris, 1990, 483
- ⁴³ Szekeley, J. Neumann, A. W. Chuang, *J. of Colloid Interfaces Sci*, **35**, 273 (1971)
- ⁴⁴ B. V. Zhmud, F. Tigerb and K. Hallstenson, *J. of Colloid Interfaces Sci*, **228**, 263-269 (2000)
- ⁴⁵ D. Quéré, *Europhys. Lett.*, **39** (5), 533-538 (1997)
- ⁴⁶ R.J. Hansen and T.Y. Toong, *Journal of Colloid and Interface Science*, **37**, 1, 196-207 (1971)

- 47 A. Hamraoui, K. Thuresson, T. Nylander and V. Yaminsky, *J. Colloid Int. Sci.*, **226**, 199-204 (2000)
- 48 A. Siebold, M. Nardin, J. Schultz, A. Walliser and M. Oppliger, *Colloids and Surfaces A*, **161**, 81-87 (2000).
- 49 D. Quéré, J.M. Di Meglio, *Advances in Colloid and Interface Sci*, **48**, 141-150 (1994)
- 50 F.A.L. Dullien, M. S. El-Sayed and V.K. Batra, , *J. of Colloid Interfaces Sci*, **60** (3) 497-506 (1977).
- 51 K.S. Sorbie, Y.Z. Wu, S.R. McDougall, *J. of Colloid Interfaces Sci*, **30** (12), 3275 (1994)
- 52 C.J. Van Oss, R.F. Giese, Z. Li, K. Murphy, J. Norris, *J. Adh Sci. Technol.*, **6** (4), 413-428 (1992).
- 53 L.R. White, *J. of Colloid Interfaces Sci*, **90**, 536 (1982)
- 54 E. A. Brun at A. Martinot-Lagarde, *mécanique des fluides tome III*, Dunod (1970)
- 55 D. D. Eley and D. C. Peper, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 697-702 (1946)
- 56 R. Caggiano, D. D. Eley, F.R.S. and M.J. Hey, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **340**, 173-185 (1974)
- 57 A. Siebold, A. Walliser, M. Nardin, M. Oppliger and J. Schultz , *J. Colloid Int. Sci.* **186**, 60-70 (1997)
- 58 L. Carino, *H. Mollet, Powder technology*, **11**, 189 (1975)
- 59 C. A. Grattoni, E.D. Chiotis and R.A. Dawe, *J. Chem Tech. Biotechnol.*, **64**, 17-24 (1995)
- 60 J. Bico, *Imprégnation de membranes poreuses*, D.E.A. ESPCI Paris (1996)
- 61 E. Raphaël and P. G. de Gennes, *C.R. Acad. Sci. Paris, Serie II B*, **327**, 685-689 (1999)
- 62 L. Landau, B. Levich, *Acta Physica Chemica*, **17**, 42-54 (1942)
- 63 K.T. Hodgson and J.C. Berg, *J. of Colloid Interfaces Sci*, **121** (1), 22-31 (1988)
- 64 I. Pezron, G. Bourgain and D. Quéré, *J. of Colloid Interfaces Sci*, **173**, 319-327 (1995)
- 65 Y.L. Hsieh and B. Yu, *Textile Res. J.*, **62** (11), 677-685 (1992)
- 66 Y.L. Hsieh, *Textile Res. J.*, **65** (5), 299-307 (1995)
- 67 K. Ghali, B. Jones and J. Tracy, *Textile Tes. J.*, **64** (2), 106-111 (1994)
- 68 S.J. Park, T.J. KiM, *Journal of Applied Polymer Science*, **80**, 1439-1445 (2001)
- 69 E. Kissa, *J. of Colloid Interfaces Sci*, **83**, 265-272 (1981)
- 70 T. Kawase, S. Sekoguchi, T. Fujii and M. Minagawa, *Textile Res. J.*, 409-414 (1986)
- 71 T. Gillespie, *J. of Colloid Interfaces Sci*, **13**, 32-50 (1958)
- 72 Annual Book of ASTM standards, 1-18 (2000)
- 73 A. Kösem, E. Ligot et G. Pajean, *Document interne BSN Emballage* (1997)
- 74 Laurent Vonna, *Thèse soutenue à l'Université de Haute-Alsace*, 1999
- 75 P.K. Gupta, D. Inniss, C.R. Kurkjian and Q. Zhong, *J. of Non-Crystalline Solids*, **262**, 200-206 (2000)
- 76 M. Nardin, A. Alloun and J. Schultz, *J. Adhesion*, **47**, 41-50, 1994
- 77 M.T. McKenzie, S.R. Culler and J.L. Koenig, *Soc. for Applied Spectroscopy*, **38**, 6, 786-790 (1974)
- 78 S. Amico and C. Lekakou, *Composites: Part A*, **31**, 1331-1344 (2000)
- 79 C. LeKakou and M.G. Bader, *Composites Part A*, **29**, 29-37 (1998)
- 80 A. Siebold, thèse : contribution à l'étude des interfaces dans les composites à matrice ciment (1998)
- 81 Dganit Damino and Abraham Marmur, *J. Colloid and Interface Sci*, **166**, 245-250 (1994)
- 82 Handbook of Chemistry and Physics, 62nd edition, CRC Press (1981)
- 83 F.A.L. Dullien, *Chem. Eng. J.*, **10**, 1, 497-506 (1975)
- 84 A. Marmur, *Advances in Colloid and Interface Science*, **39**, 13-33 (1992)
- 85 Loi de Fick, *Bird et al.* (1960)
- 86 Joseph Lieto, *Le génie chimique à l'usage des chimistes*, 92-93 (1998)
- 87 E. A. Brun, A Martinot-Lagarde, *Mécanique des fluides Tome III*, Ed. Dunod (1970)
- 88 M. Gouider, Caractérisation de tissus par chromatographie en phase gazeuse inverse à dilution infinie, Mémoire de DEA (2000).
- 89 L. Lavielle and J. Schultz, *Langmuir*, **7**, 978-981 (1991).
- 90 F. M. Fowkes, D. Dwight and D. A. Cole, *Journal of Non-Crystalline Solides*, **120**, 47-60 (1990)
- 91 J. Schultz and H. Simon, *Verres Réfractaires*, **34**, 123-192 (1980)
- 92 William B. Jensen, *Rubber Chemistry and technology*, **55**, 881-901 (1982)
- 93 V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to molecular Interaction*, N.Y.R. London (1978)
- 94 H. Simon, thèse : Propriétés interfaciales dans les composites : énergie de surface et adhésion fibre de verre/matrice macromoléculaire (1984)
- 95 D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd ed (1991-1992)
- 96 M. F. Pinhas, thèse : Etude thermodynamique des interactions accepteur-donneur d'électrons par mouillabilité : application aux interfaces liquide-liquide et solide-liquide (1993)
- 97 J. C. Berg, *Surfactant Science Series* (wettability), **49**, 261 (1993)