

Abstract

The interface plays a very important role in the overall performance of polymer composites. A strong enough interfacial adhesion is generally desired to get an efficient load transfer from the matrix to the reinforcement. Various surface treatment methods for the reinforcements have been developed. However, the physics of interactions between the reinforcements and their surrounding matrix material in such composites has yet to be elucidated, and methods for studying the parameters controlling interfacial characteristics are still challenging.

This thesis aims to investigate the multiscale (nano-, micro-, and macro-scopic) behavior of the composites based on a fine investigation using the most modern techniques, to understand the interfaces and to quantify them. Two series of reinforcements on a micrometer scale, carbon fibers (CFs) and graphene-based materials, were studied here. To improve the interactions between these nanofillers and the surrounding polymer matrix, two major routes were used in this thesis: the oxidation of the fillers and the grafting of carbon nanotubes on their surface.

The study itself was conducted on a microscopic scale on the interfacial strength between CFs and the epoxy matrix, with tensile tests carried out *in-situ* in the chamber of a double-column FIB-SEM microscope (scanning electron microscope coupled to a focused ion beam). The ion beam was used to mill a thin bond-shaped tensile specimen of composite containing both an epoxy and a CF domain. The tensile stress field was applied using the nanomanipulator and the test was observed both via the ionic and the electronic columns (with two different angles of view) to estimate the strain field, hence the interfacial strength when the failure is observed. A similar experiment was led on a composite with GNPs.

Finally, the transmission electron microscopy (TEM) study of the interface region between the epoxy and the graphene-based nanofillers revealed the existence of an interphase and allowed to measure its thickness and give an indication of its nature. For this purpose, an EELS (electron energy-loss spectroscopy) analysis was carried out, making it possible to measure the density of the sample very locally (probe size of the order of a tenth of a nanometer) across or parallelly to an interface. A scenario on the chemical bonding modes between the two media as a function of the surface treatment used makes it possible to explain the nature of the observed interphases.

Key words: Interface/Interphase, GNP/epoxy composites, CF/epoxy composites, FIB-SEM, Surface treatment, STEM-EELS

Résumé

L'interface joue un rôle très important dans la performance globale des composites à base polymère. Une forte adhérence interfaciale est généralement souhaitée pour avoir un transfert de charge efficace de la matrice vers le renfort. Diverses méthodes de traitement de surface pour les renforts ont été développées. Cependant, la physique des interactions entre les renforts et la matrice environnante dans de tels composites n'a pas encore été élucidée, et les méthodes pour étudier les paramètres contrôlant les caractéristiques interfaciales doivent encore faire leurs preuves.

Cette thèse vise à étudier le comportement multiéchelle (nano-, micro- et macroscopique) des composites, basé sur une étude fine utilisant les techniques les plus modernes pour comprendre les interfaces et les quantifier. Deux séries de renforts sur une échelle micrométrique, des fibres de carbone (CF) et des matériaux à base de graphène ont été utilisées ici. Pour améliorer l'interaction entre les nanorenforts et la matrice polymère, deux voies principales ont été utilisées dans cette thèse : l'oxydation des renforts et la greffe de nanotubes de carbone sur leur surface.

L'étude en elle-même a été menée à une échelle microscopique pour étudier la résistance interfaciale entre une fibre de carbone (CF) et la matrice époxy, avec des essais de traction effectués *in situ* dans la chambre d'un microscope à double colonne MEB-FIB (microscope électronique à balayage couplé à un faisceau d'ions focalisé). Le faisceau d'ions a été utilisé pour découper une éprouvette de traction du composite contenant à la fois un domaine époxy et un domaine CF. Le champ de traction a été appliqué via le nanomanipulateur et l'essai a été observé via les deux colonnes ionique et électronique, sous deux angles de vue différents. Cela a permis d'estimer le champ de déformation, et donc la résistance interfaciale au moment de la rupture. Une expérience similaire a été menée sur un composite où les renforts sont des nanoplaquettes de graphène.

Enfin, l'étude en microscopie électronique en transmission de la région de l'interface entre l'époxy et les renforts a révélé la présence d'une interphase et a permis de mesurer son épaisseur et donner une indication de sa nature. À cette fin, une analyse EELS (spectroscopie par pertes d'énergie des électrons) a été effectuée, permettant de mesurer la densité de l'échantillon très localement (taille de sonde de l'ordre du dixième de nanomètre) en travers ou parallèlement à l'interface. Un scénario sur les modes de liaison chimique entre les deux milieux en fonction du traitement de surface utilisé permet d'expliquer la nature des interphases observées.

Mots clés: Interface/Interphase, Traitement de surface, Composites CF/époxy, Composites GNP/époxy, FIB-MEB, STEM-EELS