

UTILISATION ORIGINALE DE L'ANALYSE THERMOMECHANIQUE A BASSE FREQUENCE POUR L'ETUDE DU COMPORTEMENT DE POLYMERES ET DE MATERIAUX COMPOSITES

B. CHABERT, J. CHAUCHARD, G. LACHENAL et J.P. SOULIER

Laboratoire d'Etudes des Matériaux Plastiques et des Biomatériaux II, ERA CNRS 745, Université "Claude Bernard", Lyon 1, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex (France)

(Reçu le 30 août 1983)

ABSTRACT

An original system of thermomechanical "three points flexure mode" with a low frequency oscillatory load is described. This thermal analysis technique is more informative than DSC and more sensitive than TMA, particularly in well-cured systems. Some applications of this technique are given to study the effects of heating and moisture on the behaviour of polymers and composites.

RESUME

Un dispositif original de mesures thermomécaniques à flexion trois points et sous sollicitations alternatives à basse fréquence est présenté. Les thermogrammes obtenus avec ce dispositif sont comparés avec ceux obtenus par d'autres méthodes d'analyse thermique. Des applications sont proposées afin d'étudier le comportement thermique de polymères et de leurs composites. Sur ces matériaux l'action de la température et de l'eau peut être suivie.

Pour des matériaux très réticulés la technique proposée donne plus d'informations que la DSC et amplifie fortement les résultats fournis en TMA classique.

INTRODUCTION

Un matériau composite est généralement constitué d'un matériau de renfort maintenu par un matériau liant (exemple: fibres haute tenacité-matrice polymère). Une troisième entité, l'interface entre le renfort et la matrice, doit être obligatoirement prise en compte, car elle constitue généralement le maillon le plus faible du système composite, surtout en présence d'eau.

La compréhension du rôle de l'interface et la possibilité de la contrôler sont aussi importantes que la compréhension et le contrôle des deux composants primaires. Il a été suggéré par plusieurs auteurs [1–5] qu'au cours de la préparation de composites fibres de verre ensimées/résine époxyde, les

différentes interfaces peuvent disparaître et entraîner la formation d'une couche de liaison ou interphase. Les groupements résinophiles de l'agent de couplage réagissent avec les molécules de résine entraînant une variation d'entropie de conformation des segments de polymère au voisinage de la surface du verre. Il se crée alors une modification graduelle de la structure de la matrice à l'interphase sur une épaisseur difficilement mesurable de l'ordre de 30 à 500 Å suivant les auteurs [5] avec un changement de rigidité et de module.

D'autre part, les composites étant de plus en plus utilisés industriellement, les études du vieillissement s'avèrent indispensables, et se sont développées par exemple par des techniques non destructives aussi diverses que thermographiques, ultrasoniques, acoustiques [6-8], microscopie optique et à balayage [9], rayons X [9,10]. Le rôle de l'humidité est comme l'indiquent Ishida et Koenig dans un article de synthèse [11] très prépondérant dans le vieillissement des composites.

Mais, comme le souligne Plueddemann [2], les nombreuses techniques expérimentales n'ont pas apporté à ce jour une complète compréhension des phénomènes existant aux interfaces et interphases. A part la spectrométrie IR, les techniques d'analyse habituelles ont des possibilités limitées pour observer les réactions chimiques pouvant se produire entre l'agent de couplage et la fibre ou entre l'agent de couplage et la matrice polymérique. Il précise en outre que la connaissance des interfaces et des interphases peut être déduite d'une façon indirecte à partir des propriétés du composite.

Afin de procéder à cette étude indirecte, nous avons choisi d'étudier les propriétés thermiques du composite. Parmi les nombreuses techniques d'analyse thermique décrites par Wendlandt [12], nous avons choisi un appareillage thermomécanique (TMA) qui, couplé avec un dispositif original de flexion "trois points" avec sollicitations alternatives à basse fréquence, constitue un ensemble intermédiaire entre le TMA et le DMA [12].

Comme le nom TMA est réservé à la technique dans laquelle la déformation de l'échantillon créée sous charge constante est suivie en fonction de la température, nous appellerons notre dispositif "TMA dynamique".

Bien que de nombreuses mesures thermomécaniques aient déjà été effectuées sur des résines et des composites [13-15], notre méthode de "TMA dynamique", dont nous ne donnons ici qu'une description et que quelques applications, permet de suivre l'évolution de la matrice dans le composite et doit permettre une meilleure connaissance de l'interphase.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage

On a utilisé un ensemble d'analyse thermomécanique Mettler TA 3000 équipé de la cellule de mesure TMA 40 couplée à un "TA processor TC10"

et à une imprimante Matrix. La cellule de mesure est prévue pour travailler en traction ou en compression avec une force d'application soit constante soit alternative. Nous avons également utilisé un ensemble Mettler HE20 BE20 permettant sur un même échantillon l'étude thermogravimétrique et thermique différentielle. L'enthalpiométrie différentielle a été effectuée grâce à un DSC DuPont 910 équipé du programmeur table traçante 990.

Mode opératoire

Outre les techniques habituelles de mesure au TMA, nous avons utilisé de plus un montage original différent de celui que nous avons déjà utilisé en traction [16], ce montage est présenté Fig. 1.

L'échantillon de faible épaisseur constitué soit de polymère soit de composite est placé sur le support en quartz et d'une façon voisine de celle généralement utilisée lors des études de "flexion trois points": la sonde, également en quartz appuyant au centre de l'échantillon. Nous avons utilisé des sondes de 3 mm de diamètre à surface d'appui soit planes soit hémisphériques; la force d'application est imposée et ce sont les déplacements de la sonde qui sont enregistrés. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus en adjoignant à ce dispositif une force d'application alternative avec une périodicité fixée à 12 s, la force appliquée ayant une valeur fixée durant 6 s puis une autre durant les 6 autres secondes.

Dans ce cas, une information supplémentaire est fournie par le thermogramme en étudiant l'amplitude des battements engendrés par la force d'application alternative. Cette amplitude ainsi que son évolution avec la température sont certainement plus représentatives du comportement du

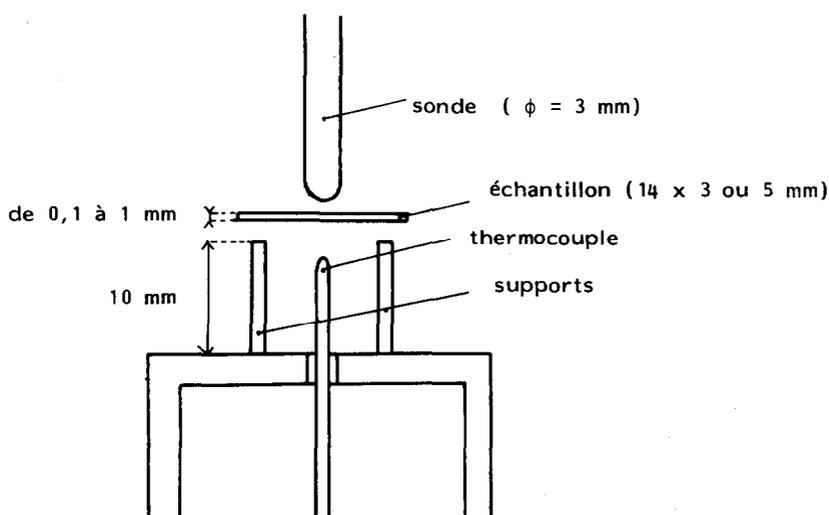


Fig. 1. Schéma représentant le dispositif expérimental.

matériau et permet une bonne visualisation des modifications de ce comportement.

Précisons enfin qu'un thermocouple chromel-alumel placé au voisinage du centre de l'échantillon assure une mesure correcte de la température. Ce thermocouple est relié à une piste d'un enregistreur, l'autre piste donnant indépendamment de l'imprimante un tracé des battements.

RESULTATS

Comparaison des thermogrammes obtenus sur un même échantillon en compression statique et en compression dynamique

Nous présentons tout d'abord (Fig. 2), une étude comparative effectuée au TMA en compression sous force d'application constante, sous force d'application alternative et enfin sous force d'application alternation mais en utilisant notre dispositif "trois points". L'échantillon de 14 mm de long et 5 mm de large sur 1 mm d'épaisseur, était constitué d'"araldite" commerciale à durcissement rapide, avant les essais le mélange est resté 24 h à la température ambiante puis 3 h à 170°C.

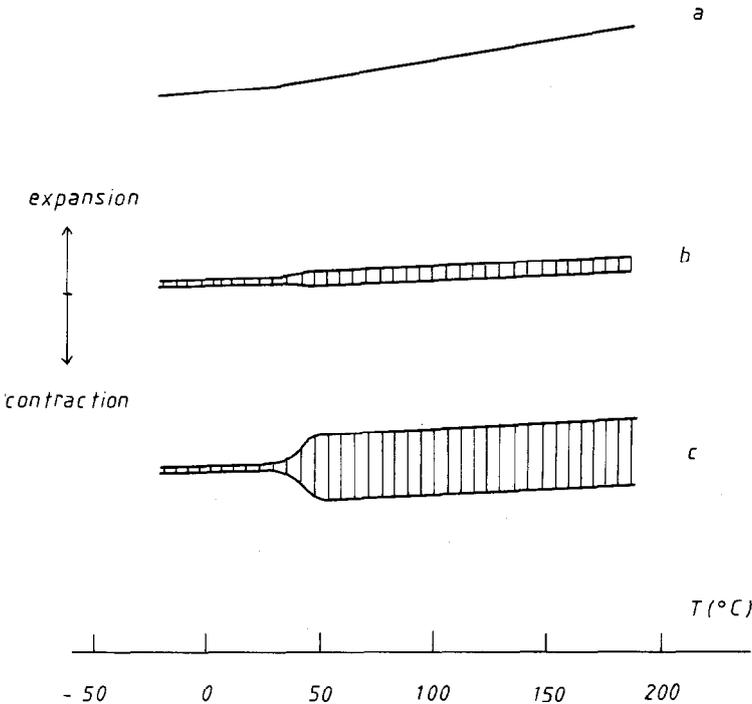


Fig. 2. Thermogrammes obtenus en deuxième montée en température (5 K min^{-1}): (a) avec force d'application constante (0,03 N) et en compression; (b) sous force d'application alternative (0,02 et 0,04 N) et en compression; (c) sous force d'application alternative (0,02 et 0,04 N) et en "flexion trois points".

Notons que les thermogrammes présentés correspondent aux tracés obtenus après conditionnement et positionnement des échantillons obtenus grâce à une première montée en température. Des résultats obtenus, il apparaît une excellente visualisation du ramollissement de ce matériau. Cette transition est ainsi beaucoup plus facilement repérable grâce à notre montage.

Il est également utile de préciser que contrairement aux résultats obtenus par analyse thermique différentielle, cette technique thermomécanique fournit des thermogrammes dont la sensibilité est indépendante de la vitesse de montée en température, ce qui permet de travailler, à de très faibles vitesses de chauffage [20]. De plus, il est beaucoup plus intéressant de constater que si les difficultés propres au premier passage longuement décrites [21] ne sont pas réglées, même avec un échantillon souple, d'une part la mise en place de la sonde est plus aisée; et d'autre part, quelles que soient les fluctuations de la ligne de base, toujours aléatoires lors de la première montée en température (Fig. 3), l'évolution des oscillations avant et après la zone de transition vitreuse est toujours identique, à condition bien sûr d'utiliser des échantillons de mêmes dimensions.

Enfin, contrairement à certains auteurs travaillant en pénétration [15–22]

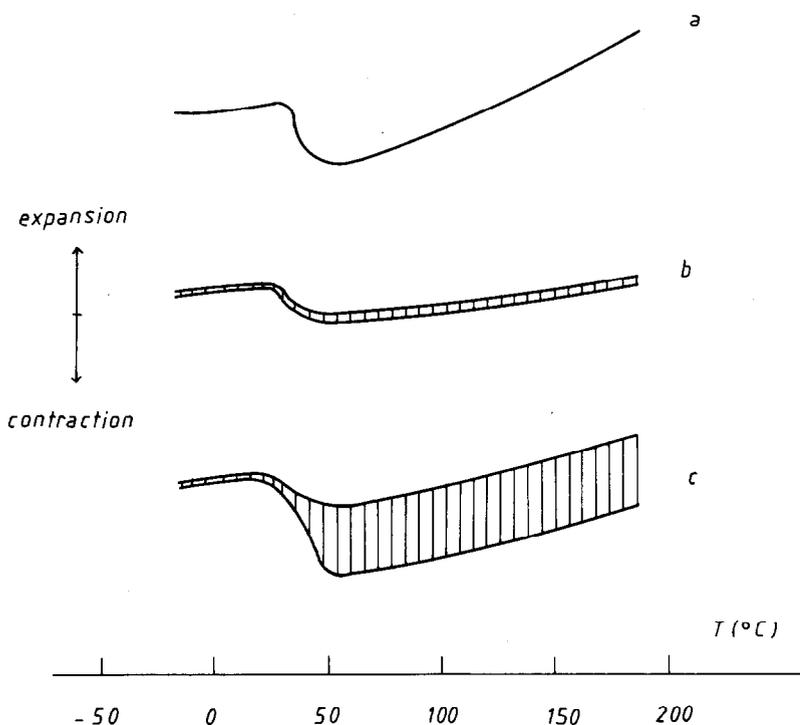


Fig. 3. Thermogrammes obtenus en première montée en température (5 K min^{-1}): (a) avec force d'application constante (0,03 N) et en compression; (b) sous force d'application alternative (0,02 et 0,04 N) et en compression; (c) sous force d'application alternative (0,02 et 0,04 N) et en "flexion trois points".

le choix de l'épaisseur de l'échantillon, fonction du module du matériau, est effectué de façon à réduire au maximum la contribution de la pénétration de la sonde vis-à-vis du phénomène de flexion.

Exemples d'application de la méthode thermomécanique dynamique

Application à l'étude d'un composite

Nous présentons (Fig. 4) une comparaison obtenue, par notre dispositif trois points et sous force d'application alternative, entre un échantillon de résine époxyde (DGEBA + DDM) et d'un composite obtenu avec cette même résine et les fibres de verre.

Préparation des échantillons. Nous avons étudié des résines époxydes et des composites obtenus à partir de mélanges:

(1) de diépoxyde: le 2,2-bis[4(2,3-époxypropoxy)phényl]propane, couramment appelé diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) obtenu par polycondensation de l'épichlorhydrine et du 4,4 isopropylidène diphénol (bisphénol A);

(2) de fibres de verre composés de 400 filaments de 10 μm chacun, ensimées silane fournies par la Société Vetrotex St Gobain;

(3) de la 4,4'-diaminodiphénylméthane (DDM) pour analyse (produits Merck).

Ces produits ont déjà été étudiés [17-19] au laboratoire.

Les échantillons de résine seule sont obtenus par usinage d'un cylindre de résine réticulée, l'épaisseur de l'échantillon étant inférieure à 1 mm, la longueur d'environ 14 mm et la largeur d'environ 5 mm. Le composite utilisé a été préparé à partir de mèches préimprégnées avec la même résine. Le taux de fibre étant voisin de 60%. Les échantillons de composite de 0,1 à 0,3 mm

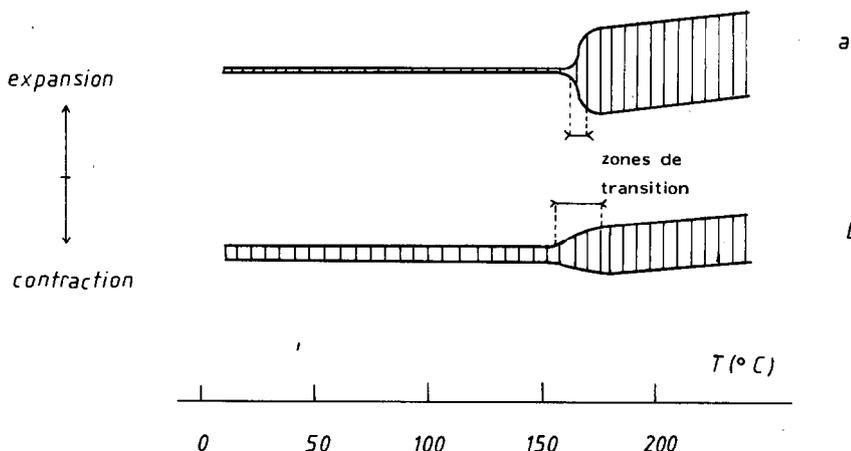


Fig. 4. Thermogrammes obtenus sous force d'application alternative (0,04 et 0,08 N) en flexion "trois points", vitesse de montée en température 5 K min^{-1} : (a) avec un échantillon constitué de résine seule; (b) avec un échantillon de composite préparé avec la même résine.

d'épaisseur avaient une longueur d'environ 14 mm et une largeur d'environ 3 mm. Dans tous les cas, la réticulation a été obtenue [17] par traitement thermique de 4 h à 170°C. Le thermogramme obtenu pour le composite correspond au positionnement classique: la sonde étant perpendiculaire à l'axe des fibres lesquelles sont parallèles à la longueur de l'échantillon.

Le ramollissement observé pour les échantillons de matrice polymérique seule et de composite s'effectue à des températures très voisines. Cette température de ramollissement, est d'après différents auteurs citée par Prime [23] en étroite corrélation avec la température de la transition vitreuse de la matrice polymérique.

L'influence du renfort est toutefois visible en se manifestant par une forte diminution de l'évolution des battements avant et après Tg. Ceci montre à l'évidence l'augmentation du module apporté par le renfort.

Application à l'étude du vieillissement à haute température

Les résines époxydes et les composites obtenus avec des fibres de verre, pouvant être utilisés à haute température, nous avons étudié grâce à notre montage thermomécanique, le vieillissement de nos échantillons à températures assez élevées (180–220°C).

L'étude thermogravimétrique dynamique de la résine a montré (Fig. 5) une perte de masse que l'on peut attribuer essentiellement à des départs d'humidité des échantillons qui avaient été stockés à l'atmosphère ambiante. Un traitement à température constante (Fig. 6) montre qu'un échantillon sec ne subit aucune perte de masse après un traitement de 24 h à 190°C; s'il n'en est pas de même pour des températures supérieures, il est utile de préciser que cette perte de masse reste inférieure à 0,5% après 24 h à 220°C.

Les mesures thermomécaniques ont donc été conduites de la manière suivante: après une montée en température effectuée à la même vitesse que celle de la thermogravimétrie dynamique (5 K min⁻¹), les échantillons sont

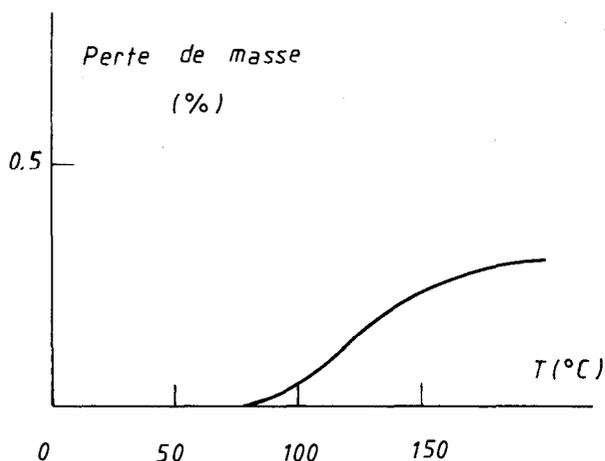


Fig. 5. Thermogravimétrie effectuée sur la résine seule.

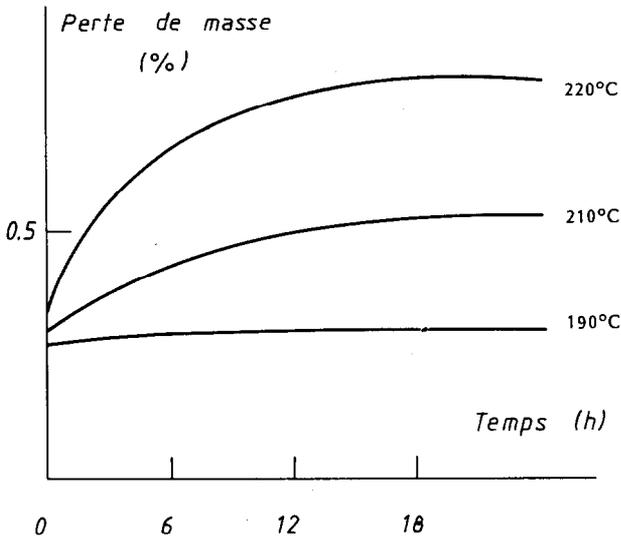


Fig. 6. Thermogravimétrie isotherme effectuée sur la résine seule à différentes températures, le temps 0 correspond au début de l'isotherme obtenu après montée dynamique à 5 K min^{-1} .

maintenus plusieurs heures à des températures comprises entre 180 et 220°C puis refroidis à 5 K min^{-1} jusqu'à la température ambiante.

Il a pu être observé aussi bien pour la résine seule que pour le composite, étudié avec le cycle précédemment décrit à 180°C , des différences très peu

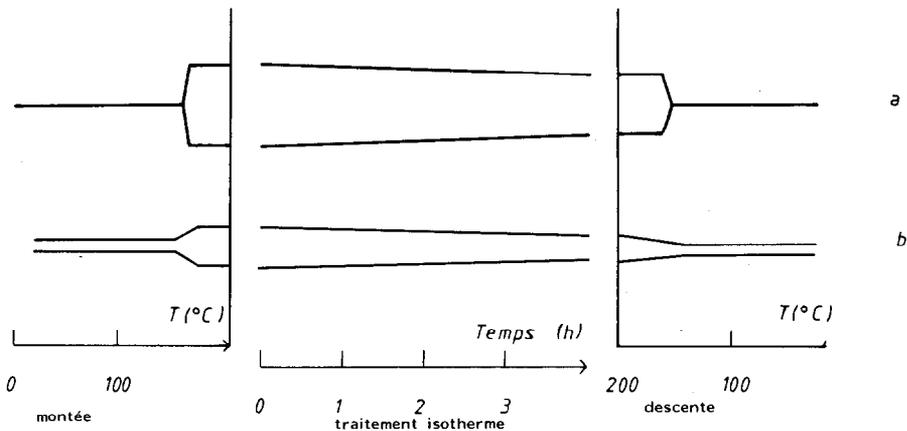


Fig. 7. Schéma représentant un cycle thermique effectué avec montée en température à 5 K min^{-1} , isotherme à 210°C et descente à -5 K min^{-1} . (a) Echantillon de résine seule; (b) échantillon de composite.

significatives entre le premier cycle thermique et les cycles suivants. Les cycles thermiques effectués à 210°C sont présentés Fig. 7.

On constate pour un même échantillon (résine ou composite) et aux températures inférieures à celle attribuée à la transition vitreuse, T_g , une variation négligeable de l'amplitude des battements obtenus avant et après le cycle thermique. Pour les températures supérieures à celle de la transition vitreuse, on constate au contraire une baisse régulière de ces amplitudes.

Ajoutons que nous avons tout de même vérifié que la diminution de l'amplitude des battements observée aux températures supérieures à T_g ne pouvait être attribuée ni à la fatigue du composite ni à la pénétration de la sonde, puisqu'un échantillon ayant subi le même cycle thermique mais sans sollicitation mécanique présente la même diminution d'amplitude lorsqu'on impose à nouveau la sollicitation, qu'un échantillon ayant subi tout le cycle avec sollicitations.

L'ensemble de ces résultats n'est pas surprenant puisque c'est à 170°C que nous avons effectué la réticulation de tous nos échantillons, température où la réticulation peut être considérée comme achevée [17]. La très faible perte de masse observée à 220°C, en ATG (Fig. 6) n'est pas accompagnée d'un abaissement notable de la température de transition vitreuse contrairement à ce qui a été observé à la même température sur un autre système époxyde. Dans ce dernier cas cet abaissement semble pouvoir être relié selon Manley [24] à une dégradation se manifestant par une diminution du taux de réticulation.

Beaucoup plus intéressante est l'évolution des battements au voisinage de la transition vitreuse. En effet, pour la résine seule, traitée avec ou sans sollicitation à une température supérieure à celle de la transition vitreuse, la variation des battements observés lors d'une montée en température est très importante et se situe dans un domaine restreint compris principalement entre 160 et 170°C.

Pour le composite au contraire, traité dans les mêmes conditions, cette évolution s'étale régulièrement sur un domaine grossièrement compris entre 160°C et la température de traitement qu'avait subi le composite; par exemple, ce domaine s'étale (Fig. 8) de 160 à 210°C si le composite a été traité à 210°C.

Il est vraisemblable que cette différence observée est à rapprocher des résultats obtenus par Droste et Dibenedetto [25] qui, sur des résines voisines ont observé une augmentation de la température de transition vitreuse qu'ils interprètent par une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires au voisinage des fibres de renfort et qui doit se manifester par une augmentation de la rigidité. D'autres auteurs cités par Elbirli Bunyamin [3] ont étudié d'autres résines et ont constaté des modifications au voisinage des fibres de renfort. Ce déplacement de la transition vitreuse vers les hautes températures a été également constaté par mesures d'expansion thermique par Pinheiro et Rosenberg [26]; tandis que Reed [27] observe par mesures

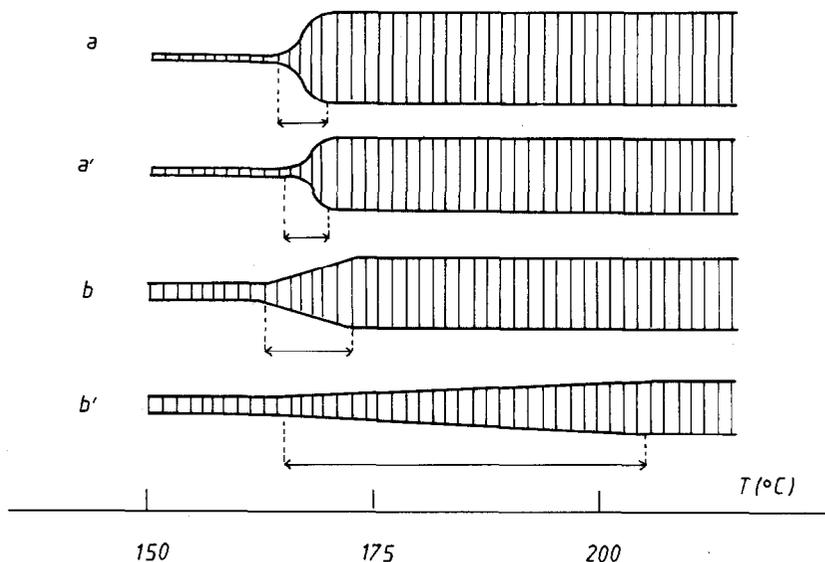


Fig. 8. Thermogrammes enregistrés pour différents échantillons au voisinage de la transition vitreuse. (a) Echantillon de résine seule; (a') échantillon de résine seule traité 4 h à 210°C; (b) échantillon de composite; (b') échantillon de composite traité 4 h à 210°C.

thermomécaniques un élargissement du domaine de cette transition. Récemment, Chiang et Koenig [5] montrent, avec d'autres composites formés de résines époxydes et de fibres de verre ensimées silanes, un accroissement sensible du taux de réticulation de la résine au voisinage des fibres, il propose comme décrit précédemment, un modèle dans lequel la présence de fibre entraîne également un gradient de concentration des différentes phases depuis la résine seule éloignée des fibres jusqu'à la fibre.

En admettant ces résultats il est donc logique que ceci se traduise dans le cas du composite, par une transition débutant à la même température que pour la résine seule, mais s'étalant ensuite vers les hautes températures.

Signalons que par études DSC, Chakar [28] observe également un étalement de la zone de transition vitreuse entre -68°C et -5°C pour une résine polyuréthane renforcée par des fibres de verre, alors que la résine seule manifeste cette transition entre -65 et -30°C .

Nos échantillons ont été également étudiés en DSC, toutefois, après traitement de 6 h à 220°C , si la transition vitreuse est parfaitement repérée en atmosphère ambiante sur la résine seule, le déplacement vers les hautes températures de cette transition pour le composite est plus délicat à mesurer, car ce domaine de température est précisément celui où s'amorce la perte de masse que nous avons observée en analyse thermogravimétrique sur le polymère. Ce fait a déjà été constaté par Ennis et Williams [29] qui indiquent que les mesures thermomécaniques apportent plus d'informations que la DSC lorsqu'il s'agit de composés très réticulés.

Application à l'étude de l'évolution des composites en présence d'eau

Dans le cadre d'une étude de la biocompatibilité des composites, nous nous sommes intéressés au vieillissement à 40°C en présence de sérum physiologique. Après immersion durant deux mois, les thermogrammes obtenus ne présentent pas de différence significative par rapport aux composites initiaux. Lorsque le composite est immergé deux semaines dans de l'eau à 85°C, il peut être constaté à la température ambiante, que les battements engendrés par les forces applications alternatives, sont beaucoup plus importants que ceux observés sur l'échantillon non traité, ce qui s'explique par une nette diminution de rigidité du matériau traité [30].

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur divers composites où il a été établi [31–32] que tant que les températures d'absorption d'eau restent faibles (inférieures à 50°C), la présence de l'eau au sein du matériau n'a pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques ce qui n'est pas le cas surtout pour des immersions à des températures supérieures à 80°C.

L'immersion à 85°C semble causer des endommagements irréversibles puisqu'après immersion puis séchage même prolongé, le matériau ne retrouve pas ses propriétés initiales. Des résultats comparables ont été présentés pour des échantillons de composites préparés à partir de résines polyester SMC et de diverses fibres de verre [33–34].

De plus le rapport des amplitudes des battements enregistrés avant et après la zone associée à la transition vitreuse est très différent pour l'échantillon traité et pour l'échantillon non traité. Ce rapport pourrait constituer un indice numérique d'endommagement du composite lors de traitements à l'eau.

CONCLUSION

Le dispositif original d'analyse thermomécanique dynamique que nous présentons constitue un outil très adapté à l'étude des polymères et des composites. Si la reproductibilité des thermogrammes obtenus est très bonne, l'interprétation des résultats s'avère très délicate car ces résultats sont obtenus par superposition de plusieurs phénomènes non indépendants comme la flexion, le cisaillement, le frottement sur les deux appuis, la pénétration de la sonde, etc. Il est possible toutefois en faisant varier l'épaisseur de l'échantillon, l'écartement des appuis et les forces d'application, de rendre prépondérants certains paramètres par rapport aux autres.

Les avantages du dispositif expérimental présenté nous semblent importants par rapport aux dispositifs existants, car il est possible:

- (1) d'utiliser des échantillons dont l'usinage n'est pas parfait;
- (2) de travailler avec des échantillons très minces, ce qui est intéressant pour l'étude du vieillissement à l'humidité ou aux radiations;
- (3) d'utiliser des fréquences très faibles ne pouvant ainsi causer aucun

échauffement de l'échantillon, et évitant les interprétations délicates des dédoublements de pics observés parfois lors des études à hautes fréquences de matériaux très chargés;

(4) de procéder à des montées en température très lentes, tout en conservant une très bonne sensibilité, ce qui assure une homogénéité de la température dans des échantillons très peu conducteurs;

(5) de s'affranchir généralement de la ligne de base puisque l'exploitation des thermogrammes s'effectue en suivant l'évolution des amplitudes des battements, ce qui permet d'exploiter la première montée en température;

(6) d'effectuer des mesures sur un composite à renfort unidirectionnel soit avec les fibres perpendiculaires aux appuis soit parallèles ce qui dans ce cas, assimile le renfort à une charge et permet de mieux étudier la matrice et l'interphase.

Des études sont actuellement en cours pour suivre l'évolution de composites réticulés à plus de 95% et dont l'augmentation de ce taux de réticulation, entraîné par des traitements thermiques, devient difficile à suivre par les autres techniques. De plus, nous espérons grâce à cet appareillage apporter des renseignements intéressants sur l'interphase des composites.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E.P. Plueddemann, *Interfaces in Polymer Matrix Composites*, Academic Press, New York, 1974, Ch. 6.
- 2 E.P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, London, 1982.
- 3 Elbirli Bunyamin, PhD Thesis, Connecticut University, 1978.
- 4 Souheng Wu, dans *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, Basel, 1982.
- 5 Chwan-Hwa Chiang et J.L. Koenig, *J. Polym. Sci.*, 20 (1982) 2135.
- 6 F. de Charentenay, K. Kamimura et A. Lemascon, dans W.W. Stinchcomb (Ed.), *Mechanics of Non Destructive Testing*, Plenum Press, New York, 1980.
- 7 J.H. Williams, S.S. Lee et T.K. Wang, *J. Composite Mat.*, 16 (1982) 20.
- 8 G.C. Knollman, D. Carver et J.J. Hartog, *Materials Evaluation*, Nov. (1978) 41.
- 9 M. Baron, D. Perrin et G. Trebuchon, *Rapport GMC-CND*, Lyon INSA, juin, 1983.
- 10 W.L. Shelton, *Air-Force Materials Laboratory*, Wright Patterson Air Force Base, OH, T.R., 134 pp.
- 11 H. Ishida et J.L. Koenig, *Polym. Eng. Sci.*, 18 (1978) 128.
- 12 W.W. Wendlandt et P.K. Gallagher, dans E.A. Turi (Ed.), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, New York, London, 1981, pp. 1-90.
- 13 R.B. Prime, dans E.A. Turi (Ed.), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, New York, London, 1981, pp. 435-569.
- 14 B. Cassel, *Perkin-Elmer Thermal Analysis Application Study*, 19 (1977).
- 15 B. Cassel, *Perkin-Elmer Thermal Analysis Application Study*, 20 (1977).
- 16 J. Chauchard et G. Lachenal, *Thermochim. Acta*, 62 (1983) 53.
- 17 H.L. Tighzert, Thèse, Université Claude Bernard, Lyon, 1982.
- 18 B. Chabert, J. Chauchard, G. Lachenal, T. Philibert et J.P. Soulier, *C.R. Acad. Sci., Paris*, t 295, Sér. C, (1982) 967.

- 19 H.L. Tighzert, P. Berticat, B. Chabert, J. Chauchard, J.P. Soulier, G. Nemoz et H. Cheradame, *Europ. Polym. J.*, 17 (1981) 1061.
- 20 A. Schwartz, *J. Thermal Anal.*, 13 (1978) 489.
- 21 R.B. Prime, in E.A. Turi (Ed.), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, New York, London, 1981, pp. 498, 500.
- 22 *Technique ASTM*, D 648.
- 23 R.B. Prime, dans E.A. Turi (Ed.), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, New York, London, 1981, p. 493.
- 24 T.R. Manley, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A8(1) (1974) 53; dans J. Chio (Ed.), *Polymer Characterization by Thermal Methods of Analysis*, Marcel Dekker, New York, 1974, pp. 53-64.
- 25 D.M. Droste et A.T. Dibenedetto, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13 (1969) 2149.
- 26 M. de F.F. Pinheiro et H.M. Rosenberg, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 18 (1980) 217.
- 27 K.E. Reed, *Polym. Composites*, 1 (1980) 44.
- 28 A. Chakar, Thèse, Université Claude Bernard, Lyon, 1983.
- 29 B.C. Ennis et J.G. Williams, *Thermochim. Acta*, 21 (1977) 355.
- 30 E.P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, London, 1982, pp. 8-19, 143-150.
- 31 P. Bonniau et A.R. Bunsell, *Compte Rendu des Troisièmes Journées Nationales sur les Composites*, JNC 3, Paris, Sept. 1982, p. 51-63.
- 32 B. Dewille et A.R. Bunsell, *Ann. Composites*, 1 (1982) 1-36.
- 33 D.B. Edwards et N.S. Sridharan, *Polym. Composites*, 3 (1982) 1.
- 34 C. Martelet, *Les Matériaux Composites et l'Automobile, Compabilité entre Fibres et Matrice*. Rapport du Laboratoire de Physicochimie des Interfaces, Ecole Centrale de Lyon, 1983.