

**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE A L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE**

Ecole doctorale n°37

SPIM : Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques

Doctorat de Mécanique et énergétique

Par

M. CADU Thomas

Contribution au développement de l'utilisation des fibres naturelles dans les composites structuraux.
Étude du comportement d'un composite Lin/Epoxy lors d'un vieillissement hygrothermique.

Thèse présentée et soutenue à l'IFSTTAR - Champs-sur-Marne, le 22 octobre 2018.

Composition du Jury :

BERGERET Anne	Professeur des Universités – IMT Mines Alès	Présidente, Rapporteur
DAVIES Peter	Chercheur – Ifremer	Rapporteur
DIVET Loïc	Directeur du laboratoire CPDM – IFSTTAR	Invité, encadrant
FONTAINE Stéphane	Professeur des Universités – Université de Bourgogne	Directeur de thèse
GONG Xiao-Lu	Professeur des Universités – UTT	Examineur
SICOT Olivier	Maître de conférences – Université de Bourgogne	Examineur, encadrant
VAN SCHOORS Laetitia	Chargée de Recherche – IFSTTAR	Examinatrice, encadrante

Cette thèse a été financée par :

La région Bourgogne Franche-Comté



et

L'IFSTTAR



Les travaux ont été réalisés au sein des laboratoires :

DRIVE à Nevers



et

CPDM à Champs-sur-Marne



Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier Anne Bergeret et Peter Davies d'avoir accepté de juger mes travaux ainsi que Xiao-Lu Gong d'avoir participé au jury de ma thèse.

Je remercie ensuite Stéphane Fontaine, mon directeur de thèse, et Loïc Divet pour m'avoir fait confiance et accueilli au sein de leurs équipes. Je leur suis reconnaissant de leur disponibilité, de leur expérience et de leurs conseils durant ces trois ans. Je tiens à remercier chaleureusement mes co-encadrants : Laëtitia Van Schoors et Olivier Sicot. Leur confiance, leur attention, leurs conseils avisés et leur écoute ont été primordiaux à la réussite de cette thèse. J'ai ainsi pris un grand plaisir à travailler avec quatre chercheurs qui ont su me transmettre le goût de la recherche.

Je remercie Jérôme Rousseau, Véronique Person, Benoît Piezel et Shahram Aivazzadeh pour leur temps, leur écoute et leurs conseils. J'adresse aussi mes remerciements à Birame Gning et Ameer Chettah pour leur aide précieuse lors de la préparation de l'encadrement des TP.

Je remercie Fabienne Farcas et Sandrine Marceau, pour le partage de leur expertise en physico-chimie, domaine au départ obscur, qu'elles ont contribué à éclaircir. Merci également à Emmanuel Keita, pour m'avoir permis d'accéder aux essais de micro-tomographie et pour les discussions très constructives lors de la détermination des protocoles de vieillissement.

A l'ISAT et à l'IFSTTAR, pour fabriquer, détruire, caractériser ou faire vieillir ce composite, nombreux sont ceux qui m'ont aidé et je souhaite leur renouveler mes remerciements aujourd'hui : Sandrine Moscardelli, pour la transmission de son impressionnant savoir-faire expérimental ; Sylvain Erard et Nicolas Barberis pour la mise en place des essais mécaniques ; Béatrice Desrues pour la réalisation des images MEB ; Mickaël Saillio et Julien Vincent pour les essais de diffraction des rayons X. Je souhaite aussi remercier Virginie Malki, Martine Aimé et Agnes Vailhe pour le soutien administratif qu'elles m'ont apporté.

Je remercie et félicite Nicolas et Loren pour leur participation au travers de leurs stages.

Je souhaite remercier Issam Nour, pour m'avoir gardé à jour de tous les résultats sportifs lors de la rédaction de ce manuscrit et également adresser un immense merci aux doctorants de l'ISAT : Michael, Vincent, Géremie, Loïc, Alexandre, Ayoub, Mohamed, Tareck, William ; et à ceux de l'IFSTTAR : Guillaume (mon fantastique co-bureau), Lucy, Mehdi, Anaïs et Marion, pour leur aide et leur bonne humeur. Ils ont su faciliter les moments les plus difficiles, et enrichir les meilleurs.

Enfin, je remercie ma famille qui, bien que parfois dubitative devant mes chapitres, m'a toujours soutenu et encouragé. Mes parents, pour leur soutien sans faille ; ma sœur, pour avoir traversé Paris pour mon anniversaire et Pauline pour sa patience, ses encouragements à chaque étape et son soutien indéfectible.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Bibliographie	5
Introduction	6
1. L'utilisation des composites à base de fibres végétales	8
2. Les fibres de lin	9
2.1. Structure et composition chimique	12
2.1.1. La structure de la fibre unitaire.....	12
2.1.2. Les constituants de la fibre	14
2.2. Les propriétés des fibres	18
2.2.1. Les propriétés mécaniques.....	18
2.2.2. Les caractéristiques physico-chimiques	21
2.3. La sensibilité à l'humidité.....	23
3. Les résines époxy	25
3.1. La composition chimique et l'organisation du réseau	25
3.1.1. Les compositions chimiques du pré-polymère et du durcisseur.....	25
3.1.2. Les mécanismes de réticulation du réseau.....	26
3.2. Les propriétés des résines époxy.....	27
3.3. Les interactions des résines époxy avec l'eau	27
3.3.1. Les effets physiques de l'eau.....	29
3.3.2. Les effets chimiques de l'eau	30
4. Les composites stratifiés lin/époxy	31
4.1. La mise en œuvre.....	31
4.2. Les interfaces époxy/lin	32
4.3. Les propriétés mécaniques et physico-chimiques.....	33
4.4. Le vieillissement des composites bio-sourcés en présence d'eau.....	37

Conclusion.....	41
Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales.....	45
1. Matériaux.....	46
1.1. Les fibres de lin.....	46
1.2. La matrice Epoxy.....	48
1.3. Le composite lin/Epoxy.....	48
2. Méthodes de vieillissement.....	49
3. Techniques d'analyses et de caractérisations.....	50
3.1. Caractérisation mécanique.....	51
3.2. Caractérisation morphologique : Microscopie Électronique à Balayage.....	52
3.3. Caractérisations physico-chimiques.....	53
3.3.1. Densimétrie.....	53
3.3.2. Mesure des taux volumiques.....	55
3.3.3. Gravimétrie d'absorption de vapeur d'eau (DVS).....	56
3.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	57
3.3.5. Calorimétrie Différentielle à Balayage Modulée (mDSC).....	58
3.3.6. Caractérisation micro-structurale : Diffraction des Rayons X (DRX).....	60
3.3.7. Dosage des hémicelluloses.....	62
3.3.8. Analyse chimique de surface par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	62
Chapitre 3 : Mise au point du procédé de fabrication des composites.....	65
1. Développement du procédé de mise en œuvre.....	66
1.1. Conditionnement des fibres.....	66
1.2. Imprégnation et stratification.....	67
1.3. Cycle de cuisson et de post-cuisson.....	68
2. Influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés des composites.....	70
2.1. Taux volumique de fibres, taux volumique de porosité et température de transition vitreuse.....	71

2.2.	Influence sur les propriétés mécaniques (E_1 , E_2 et σ_{\max})	72
2.2.1.	Influence des paramètres de mise en œuvre sur E_1 :.....	72
2.2.2.	Influence des paramètres de mise en œuvre sur le module E_2 :	74
2.2.3.	Influence des paramètres de mise en œuvre sur σ_{\max}	76
3.	Étude de l'influence et choix des paramètres	78
	Conclusion	83
	Chapitre 4 : Influence du vieillissement sur les propriétés longitudinales du composite lin/époxy.	85
1.	Propriétés mécaniques	86
2.	Impact du vieillissement hygrothermique cyclique sur les modules du composite	89
2.1.	Comportement hygrophile des fibres et du composite (jusqu'à 9 semaines de vieillissement).....	91
2.2.	Évolutions morphologiques du composite.....	93
3.	Impact du vieillissement hygrothermique cyclique sur la contrainte et la déformation à rupture	95
3.1.	Évolutions morphologiques des faisceaux de fibres de lin.....	97
3.2.	Évolutions microstructurales des faisceaux de fibres de lin	97
3.3.	Évolutions chimiques des faisceaux de fibres de lin	99
3.4.	Comportement hygrophile du composite (jusqu'à 52 semaines de vieillissement).....	100
	Conclusion.....	103
	Chapitre 5 : Influence du vieillissement sur les propriétés transverses du composite lin/époxy.	107
1.	Caractéristiques mécaniques du composite	108
2.	Effet du vieillissement hygrothermique cyclique sur la résine.....	109
2.1.	Évolutions physiques de la résine au cours du vieillissement	115
2.2.	Évolutions chimiques de la résine au cours du vieillissement.....	117

3. Identification des phases responsables de la variation de la contrainte à rupture du composite.....	119
4. Relation entre module et propriétés physico-chimiques.....	122
Conclusion.....	126
Conclusion générale et perspectives.....	129
Références	135
Liste des équations	148
Liste des tableaux	149
Liste des figures.....	150

Introduction générale

Les matériaux composites sont aujourd'hui utilisés afin de renforcer et d'alléger les structures dans presque tous les domaines d'applications. On les retrouve dans celui des transports, de l'aéronautique, de la construction ou des sports et loisirs. Depuis le début du XXI^e siècle, les composites à charges ou renforts bio-sourcés sont en plein développement et représentent actuellement environ 15 % du marché européen [1]. Le développement de l'utilisation de fibres végétales dans ces matériaux vise notamment à réduire l'empreinte environnementale des composites en utilisant des fibres dont le coût énergétique est faible [2,3]. L'impact environnemental peut, de plus, être optimisé par l'utilisation de fibres produites localement. La France, et plus précisément la Normandie, est par exemple le premier producteur mondial des variétés de « lin fibre » [4]. Cette production, importante et structurée, est historiquement dédiée à l'industrie textile qui valorise la fibre longue (de l'ordre du décimètre). Les fibres courtes et les granulats (anas), sous-produits de cette production, sont valorisés en tant que charges dans les matériaux composites depuis une vingtaine d'années [5,6]. De plus, la faible densité et les bonnes propriétés mécaniques et vibratoires des fibres longues de lin leur permettent de se poser comme une alternative possible à la fibre de verre [7] et ainsi de la concurrencer en tant que renforts tissés ou non-tissés de matériaux composites. Cela a ouvert un nouveau débouché pour la fibre longue de lin dans les composites. Ainsi, de nombreuses études se sont intéressées aux propriétés des matériaux composites qui résultent de l'association de fibres de lin à des matrices polymères (thermodurcissables et thermoplastiques).

Cependant, comme la majorité des fibres végétales, les fibres de lin sont sensibles aux variations d'humidité de leur environnement. Les variations d'humidité peuvent modifier la teneur en eau des fibres, ce qui influe directement sur leurs propriétés mécaniques [8–10]. Les propriétés des composites qui intègrent ces fibres sont donc également impactées et le comportement à long terme de ces matériaux en milieu humide reste méconnu. La méconnaissance de la durabilité de ces matériaux reste un frein à leur utilisation à plus grande échelle, notamment dans le cadre d'applications semi-structurales. Un grand nombre d'études s'est intéressé à l'influence d'une immersion prolongée de ces composites dans l'eau (distillée, de mer...) à différentes températures [11–18]. Ce type de vieillissement est néanmoins sévère et peut s'avérer

ne pas être le plus représentatif lorsque le matériau n'est pas soumis à des expositions répétées à de l'eau liquide. Un vieillissement hygrothermique peut alors s'avérer plus « réaliste ». Par ailleurs, les expositions successives à des conditions humides et sèches, qui entraînent un gonflement différentiel des constituants induit par leur différence d'hydrophilie, ont également été peu étudiées.

De plus, en raison de leur plus faible stabilité thermique, l'utilisation de fibres de lin pour le renforcement de matrice polymère nécessite de repenser les procédés de mise en œuvre qui étaient maîtrisés pour les fibres synthétiques. Et la littérature présente des conditions de mise en œuvre très diverses et peu normalisées.

L'objectif de ces travaux de thèse est d'étudier l'influence d'un vieillissement hygrothermique cyclique sur les propriétés mécaniques d'un composite lin/époxy et par l'intermédiaire d'une analyse multi-échelle, d'identifier les mécanismes responsables des évolutions du matériau au cours du vieillissement. Pour ce faire, un travail préliminaire a été mené afin d'obtenir un matériau maîtrisé pour l'étude de durabilité. L'objectif de cette première partie a été de déterminer les conditions optimales de mise en œuvre par thermocompression d'un stratifié unidirectionnel lin/époxy pour obtenir des propriétés mécaniques se rapprochant de la fibre de verre tout en gardant une durée de fabrication compatible avec une possible industrialisation du procédé.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est dédié à l'étude bibliographique des composites à base de fibres de lin. Ce chapitre reprend tout d'abord un historique de l'utilisation industrielle des composites à base de fibres végétales. Il présente ensuite plus en détail la fibre de lin, en abordant sa structure et sa composition chimique ainsi que ses propriétés et sa sensibilité à l'humidité. La section suivante introduit les résines époxy, en présentant l'organisation du réseau et les propriétés usuelles de ces résines, avant de se focaliser sur les interactions des résines époxy avec l'eau. La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux composites stratifiés lin/époxy, elle évoque les aspects relatifs à la mise en œuvre puis les caractéristiques des interfaces lin/époxy avant de présenter les propriétés des composites lin/époxy issues de la littérature. La dernière sous-section est consacrée à la description des vieillissements en immersion des composites à base de fibres de lin ainsi qu'à leurs effets sur le matériau, elle présente également une

ouverture sur les quelques études qui se sont intéressées au vieillissement hygrothermique de ces composites.

Le deuxième chapitre regroupe les présentations des matériaux de cette étude ainsi que de la méthode de vieillissement mise au point pour étudier leur durabilité. Ensuite, toutes les méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux et leurs évolutions au cours du vieillissement sont exposées. Ces analyses mécaniques, physiques et chimiques ont permis les caractérisations multi-échelle des matériaux initiaux et après vieillissement, dont les résultats sont présentés dans les chapitres suivants.

Le troisième chapitre détaille la mise au point et l'optimisation du procédé de mise en œuvre du composite lin/époxy en fonction de l'influence des paramètres du procédé sur les propriétés mécaniques du matériau tout en limitant les temps de fabrication. Une étude ANOVA a ainsi permis de classer les paramètres en fonction de leur rang d'influence sur les propriétés mécaniques du composite.

Le quatrième chapitre se focalise sur l'influence du vieillissement hygrothermique cyclique sur les propriétés longitudinales du composite lin/époxy en se concentrant sur l'effet du vieillissement des fibres de lin et l'évolution des interfaces sur les propriétés du composite.

Le cinquième chapitre est, quant à lui, dédié à l'étude de l'impact du vieillissement sur les propriétés transverses du stratifié lin/époxy ainsi qu'à la contribution de la matrice et des interfaces sur l'évolution des propriétés.

Chapitre 1 : Bibliographie

Introduction	6
1. L'utilisation des composites à base de fibres végétales	8
2. Les fibres de lin	9
2.1. Structure et composition chimique	12
2.1.1. La structure de la fibre unitaire.....	12
2.1.1.1. Une structure multicouche	12
2.1.1.2. Les défauts structuraux.....	14
2.1.2. Les constituants de la fibre	14
2.1.2.1. La cellulose	15
2.1.2.2. Les hémicelluloses	16
2.1.2.3. Les lignines	16
2.1.2.4. Les pectines	17
2.1.2.5. L'eau et les cires.....	17
2.2. Les propriétés des fibres	18
2.2.1. Les propriétés mécaniques.....	18
2.2.1.1. Les propriétés de la fibre unitaire.....	18
2.2.1.2. Les propriétés des interfaces fibre/fibre des faisceaux.....	20
2.2.2. Les caractéristiques physico-chimiques	21
2.3. La sensibilité à l'humidité.....	23
3. Les résines époxy	25
3.1. La composition chimique et l'organisation du réseau	25
3.1.1. Les compositions chimiques du pré-polymère et du durcisseur.....	25
3.1.2. Les mécanismes de réticulation du réseau.....	26
3.2. Les propriétés des résines époxy.....	27

3.3. Les interactions des résines époxy avec l'eau	27
3.3.1. Les effets physiques de l'eau	29
3.3.2. Les effets chimiques de l'eau	30
4. Les composites stratifiés lin/époxy	31
4.1. La mise en œuvre	31
4.2. Les interfaces époxy/lin	32
4.3. Les propriétés mécaniques et physico-chimiques.....	33
4.4. Le vieillissement des composites bio-sourcés en présence d'eau.....	37
Conclusion	41

Introduction

Depuis quelques années, la fibre de lin connaît un regain d'intérêt pour son utilisation en tant que renforts de matériaux composites. Celui-ci est dû à la prise de conscience écologique grandissante et aux incitations normatives, comme par exemple la directive européenne 2000/53/CE qui impose une part minimale de matériaux recyclables dans les automobiles. Mais cet intérêt vient également des avantages de ces fibres tels que leur faible densité, leurs bonnes propriétés spécifiques [7], leur coût énergétique 5 à 7 fois plus faible que celui des fibres synthétiques [2,3], leur disponibilité en France [4], le développement de renforts dédiés à la fabrication de composites... Les composites qui utilisent des fibres de lin sont de plus en plus utilisés notamment dans le domaine du loisir pour la fabrication de cadres de vélo, de planches de surf ou encore de raquettes de tennis [19]. L'utilisation de fibres de lin permet la réduction de l'empreinte environnementale de ces objets [2], mais peut également apporter un confort supplémentaire par une meilleure absorption des vibrations. Dans le domaine des transports et notamment automobile, l'utilisation de ce type de matériaux permet également l'allègement des véhicules, et par conséquent, de réduire la consommation de carburant et donc les émissions de CO₂. Cependant l'utilisation de ce

type de fibres fait intervenir de nouveaux enjeux lors de la mise en œuvre (notamment sensibilité à la température), mais aussi au cours de la vie du produit. Les composites constitués de fibres végétales peuvent en effet être sensibles à un certain nombre de dégradations induites par différents vecteurs tels que l'eau, les UV, la pollution ou encore les micro-organismes [17].

Ce chapitre bibliographique est divisé en quatre parties.

La première partie présentera brièvement un tour d'horizon historique de l'utilisation des composites à base de fibres végétales. La deuxième partie sera consacrée aux fibres de lin, à leur organisation, leur structure, leur composition chimique et les propriétés qui en découlent. L'influence de l'eau sur les propriétés de ces fibres sera également exposée. Dans la deuxième partie nous nous intéresserons aux matrices époxy amine. Les mécanismes de réticulation, l'organisation en réseau, les propriétés et les interactions avec l'eau y seront décrits. Dans la troisième partie, nous nous intéresserons aux composites qui résultent de l'association d'une résine époxy et de fibres longues de lin. Nous détaillerons les procédés de mise en œuvre, la nature et les propriétés des interfaces lin/époxy ainsi que les propriétés mécaniques des composites. Enfin, nous ferons la description des mécanismes de dégradations physiques, chimiques et microstructurales, qui interviennent au sein de ces matériaux composites lorsqu'ils sont exposés à l'eau.



Figure 1 : Champs de lin

1. L'utilisation des composites à base de fibres végétales

Les fibres végétales sont depuis très longtemps utilisées par l'homme, une de leur utilisation la plus ancienne au sein d'un matériau composite est le renforcement de murs en torchis. Leur utilisation industrielle commence à la fin du XIX^e et au début du XX^e siècle avec par exemple la fabrication de réservoirs à carburant et de sièges d'avions [20]. Ces matériaux sont également utilisés dans le secteur automobile. Suite à l'impulsion d'Henry Ford dans les années 30, le constructeur automobile américain éponyme présente le 13 août 1941 la « Soybean Car », un prototype avec une carrosserie 100 % bio-sourcée [21], le projet est cependant stoppé et oublié avec l'entrée en guerre des Etats-Unis. Avec le développement des fibres synthétiques, plus stables thermiquement et moins hydrophiles, l'utilisation des fibres naturelles pour la fabrication de composites a connu un coup d'arrêt dans l'industrie durant les années 60.



Figure 2 : La « Soybean car » présentée par Ford en 1941 [21].

Au cours des années 90, les composites à fibres végétales connaissent un regain d'intérêt avec la prise de conscience écologique illustrée notamment par la signature de la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques en 1992 puis du Protocole de Kyoto fin 1997. Dans le domaine des transports ce sont d'abord les constructeurs automobiles, incités par les nouvelles normes européennes, qui intègrent

des fibres végétales dans leurs véhicules. Mercedes-Benz© intégra par exemple des composites jute/époxy dans les panneaux de porte de sa classe-E dès 1996 [22]. Plus récemment l'équipementier Faurecia© a développé une structure sandwich renforcée par des fibres longues de lin unidirectionnelles non tissées pour une application en tant que plancher de coffre qui permet un gain de masse de 35% par rapport aux solutions sandwich traditionnelles constituées de résine polyuréthane et de fibres de verre [23]. En 2018, Electric GT a présenté une voiture électrique de course avec des pièces de carrosserie renforcées par des fibres de lin en remplacement des traditionnelles fibres de carbone [19].

Les composites utilisant des fibres de lin comme renfort, trouvent également de plus en plus d'applications dans les domaines du sport et du loisir. On peut par exemple citer la fabrication de raquette de tennis, de planche de surf, de ski ou de cadre de vélo mais également la fabrication d'instruments de musique [19].

2. Les fibres de lin

Parmi les fibres végétales qui remplissent les conditions requises pour le renforcement des matériaux composites structuraux et semi-structuraux, on peut citer la fibre de lin. Celle-ci semble particulièrement bien adaptée en raison notamment de sa faible densité, de ses propriétés spécifiques élevées et, en France, de sa production locale [24]. Le Tableau 1 compare les propriétés des fibres unitaires de lin à celles d'autres fibres végétales et synthétiques. On observe que les propriétés spécifiques (i.e. propriété / densité) des fibres de lin rivalisent avec celles de la fibre de verre.

Tableau 1 : Propriétés et masses volumiques de quelques fibres végétales et synthétiques, adapté de [24].
Avec : σ_r la contrainte à rupture, ε_r la déformation à rupture, E le module et ρ la masse volumique.

		σ_r (MPa)	ε_r (%)	E (GPa)	ρ (g.cm ⁻³)
Végétales	Lin	400 - 2000	1,2 - 3	30 - 110	1,5
	Lin (faisceau)	600 - 700	-	50 - 60	1,5
	Coton	300 - 600	7 - 8	6 - 13	1,5
	Sisal	600 - 700	2 - 3	28 - 38	1,3
	Noix de coco	220	15 - 25	6	1,3
	Jute	400 - 800	1,8	10 - 30	1,5
	Ramie	550	2	44	1,5
	Chanvre	550 - 1100	1,6 - 1,8	60 - 70	1,5
	Ortie	370 2200	1,3 - 2,9	25 - 105	1,5
Synthétiques	Verre-E	2300 - 2500	3,2 - 3,5	72 - 74	2,5
	Kevlar 49 (Aramide)	3620	2,9	124	1,4
	Carbone	2500 - 3200	0,6 - 1,3	230 - 390	1,8

Pour extraire les fibres longues de lin de la tige de la plante, plusieurs étapes sont nécessaires (Figure 3), l'arrachage, le rouissage¹, le teillage² et le peignage. Au sein de la tige les fibres de lin sont organisées en faisceaux qui peuvent comporter jusqu'à une quarantaine de fibres. Elles sont collées entre elles par la lamelle mitoyenne, une interface de polysaccharides amorphes, composée majoritairement de pectines [25]. Après les étapes d'extraction, les fibres sont plus ou moins bien individualisées mais toujours présentes sous la forme de faisceaux de deux à une vingtaine de fibres unitaires, appelés fibres techniques. Les objectifs des étapes d'extraction sont donc d'isoler les faisceaux de fibres pour obtenir des fibres techniques et de les individualiser

¹ Le rouissage correspond à l'étape où les pailles de lin sont laissées au sol, en andains, dans le champ. Des microorganismes (champignons et bactéries) se développent alors sur les tiges et sécrètent des enzymes qui fragilisent le ciment pectique qui entoure les faisceaux de fibres, ce qui facilitera l'extraction mécanique (teillage) des fibres. La gestion de cette étape reste empirique mais est déterminante pour la qualité du lin. L'attaque microbiologique doit être suffisante pour permettre l'extraction des fibres mais limitée pour ne pas les dégrader.

² Lors du teillage, les graines de lin sont récupérées, puis les tiges sont battues pour extraire les morceaux de bois, ou « anas ». Cette étape mécanique permet l'extraction des fibres longues, mais des fibres courtes, les « étoupes », sont également arrachées durant l'opération.

le plus possible. Ces étapes permettent de réduire le nombre de fibres unitaires par fibre technique mais peuvent générer des dommages plus ou moins sévères qui réduisent les propriétés mécaniques des fibres [26]. Des étapes de filature et de tissage peuvent également être menées pour mettre en forme des renforts tissés.

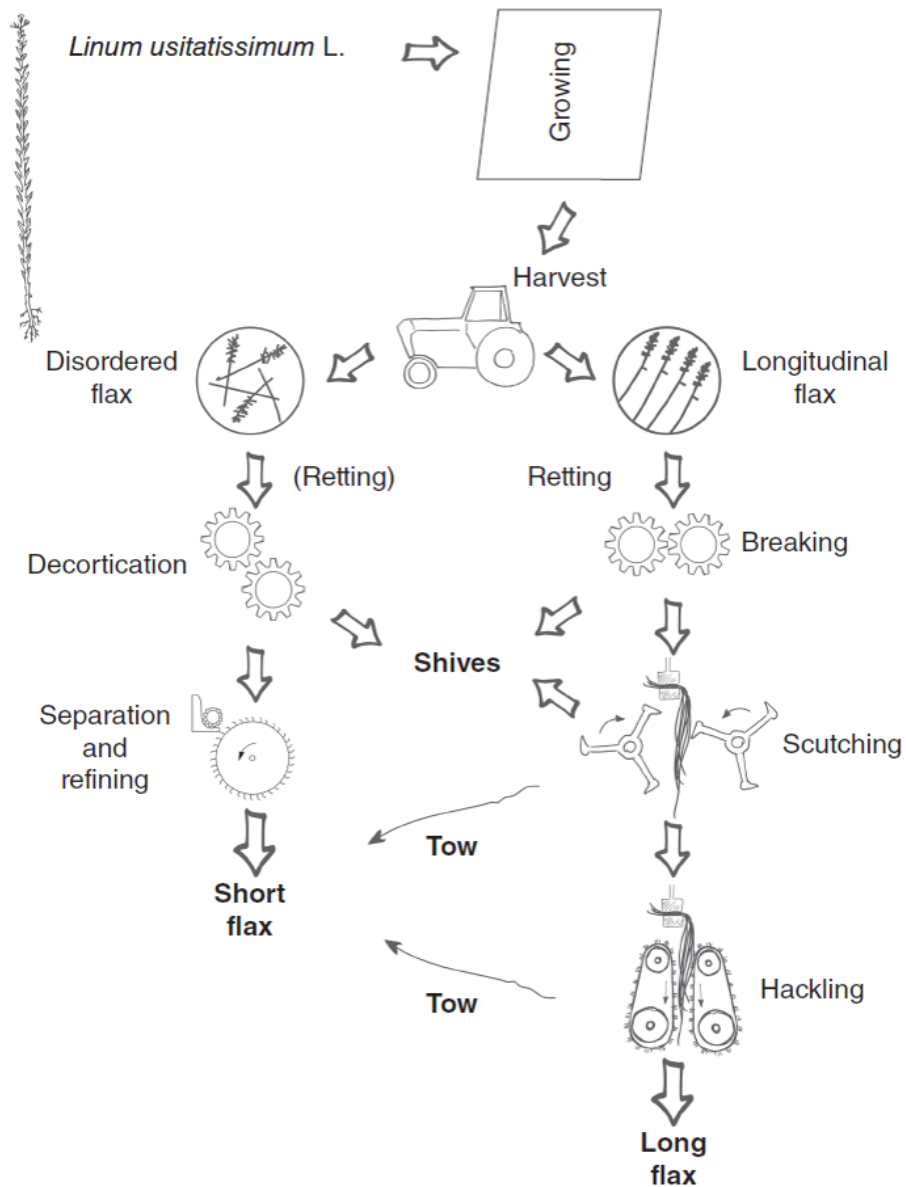


Figure 3 : Processus d'extraction des fibres de lin [27].

2.1. Structure et composition chimique

La structure et la composition des fibres de lin sont dépendantes de la croissance de la plante et peuvent légèrement varier en fonction de différents paramètres comme l'ensoleillement ou la pluviométrie mais également de la position dont provient la fibre dans la tige ou de la variété étudiée [28]. Les fibres situées en bas de la tige se développent généralement dans des conditions environnementales défavorables (avril), c'est pourquoi elles grandissent plutôt dans une direction radiale que longitudinale, ce qui crée des cellules courtes, larges et vides. Les bonnes conditions météorologiques de mai et juin permettent aux fibres du milieu et du haut de la tige de se développer rapidement dans les deux directions (radiale et longitudinale), ce qui crée des fibres plus longues, plus denses et plus fines [29,30].

La Figure 4 présente la structure du lin, de la tige aux micro-fibrilles.

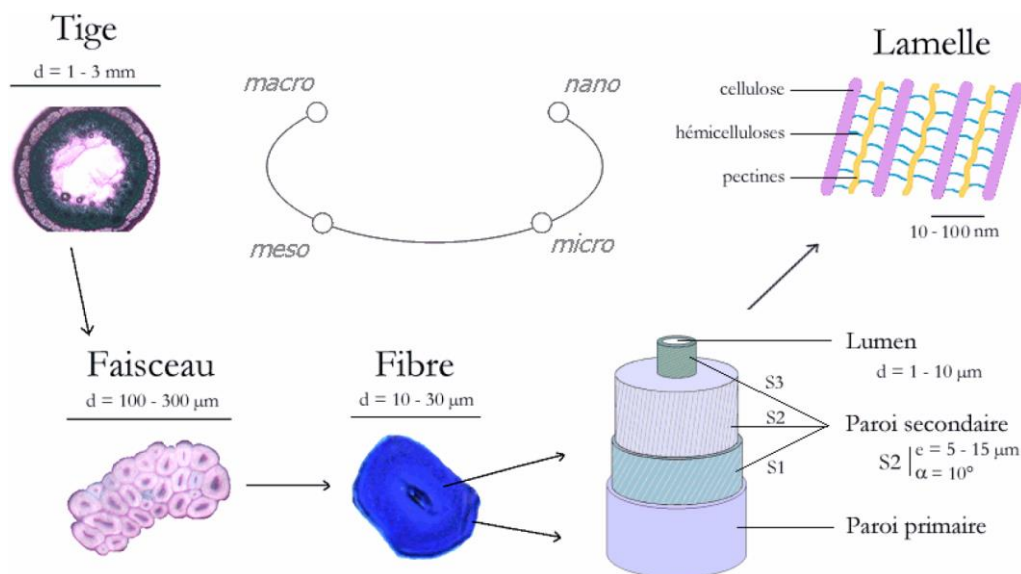


Figure 4 : Schéma descriptif de la structure du lin, de l'échelle macroscopique à l'échelle nanoscopique [24].

2.1.1. La structure de la fibre unitaire

2.1.1.1. Une structure multicouche

La fibre de lin unitaire a une section polygonale (entre 5 et 7 côtés) ou elliptique [25,31,32], sa longueur est d'environ 25 à 80 mm [7,33] et son diamètre est généralement compris entre 10 et 30 μm [7,25]. La structure des fibres de lin unitaires

est relativement complexe. Ces fibres peuvent en effet être vues comme un matériau composite (Figure 4), dans lequel les micro-fibrilles cristallines de cellulose jouent le rôle de renforts, la pectine le rôle de matrice et les hémicelluloses constituent une interphase entre les renforts et la matrice [25,34]. Les fibrilles de cellulose apportent la résistance en traction et en flexion ainsi que la rigidité. L'hémicellulose constitue la matrice qui permet la liaison des micro-fibrilles de cellulose. Les lignines participent également à la rigidité de la fibre et protègent la cellulose et l'hémicellulose de l'eau tandis que les pectines apportent de la flexibilité [35]. Lefeuvre *et al.* [36] ont procédé à des extractions sélectives puis à des tests de tractions sur des fibres unitaires de lin. Ils ont conclu que les pectines sont plus impliquées dans le transfert de charge, et donc la résistance en traction, alors que les hémicelluloses assurent la cohésion entre les micro-fibrilles de cellulose et contribuent ainsi à la rigidité de la fibre.

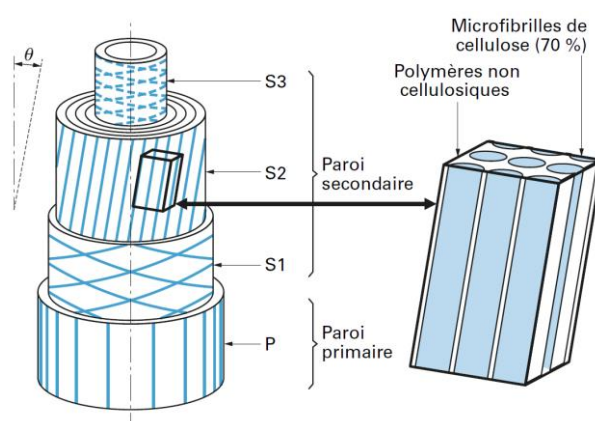


Figure 5 : Microstructure d'une fibre végétale (lin, chanvre) [37].

La fibre de lin (Figure 5) est constituée, à sa périphérie, d'une paroi primaire (P) fine et élastique qui renferme peu de cellulose (entre 8 et 14% [37]). Au sein de cette paroi, l'organisation des micro-fibrilles cristallines est désordonnée. La paroi P entoure une paroi secondaire qui est divisée en trois couches (S1, S2 et S3). La couche S2 est la plus épaisse et la plus riche en cellulose, c'est elle qui conditionne le comportement de la fibre et gouverne majoritairement les propriétés mécaniques. Au sein de cette paroi, les micro-fibrilles cristallines de cellulose sont ordonnées de façon hélicoïdale selon un angle θ , appelé angle micro-fibrillaire [35]. Thuault *et al.* [38] ont mesuré l'épaisseur des différentes couches de la paroi cellulaire secondaire (S) de fibres de lin. D'après leurs mesures, S1 représente de 2 à 10% de S, S2 est la plus épaisse et représente entre 55 et 70%. Enfin S3 représente 20 à 25% de S. Les auteurs ont également mis en

évidence que cette couche (S3) se décompose en 3 ou 4 sous-couches, ce qui reflète la complexité de la structure de la fibre de lin. Enfin une cavité, le lumen, est présente au centre de la fibre.

2.1.1.2. Les défauts structuraux

Les fibres de lin et plus généralement les fibres végétales présentent des défauts à leur surface et dans leur volume. Les défauts de surface peuvent être des nœuds, des dislocations ou des microfissures. En volume il peut s'agir de discontinuités géométriques ou d'hétérogénéités de composition [24]. Une partie de ces défauts apparaît au cours de la croissance de la plante, durant laquelle chaque fibre est influencée par ses voisines, ce qui explique que les défauts se répètent souvent au même endroit sur plusieurs fibres d'un même faisceau. Une autre partie des défauts est causée par le processus d'extraction mécanique (teillage et peignage) des fibres de la tige [10]. La Figure 6 présente une illustration de défauts qui peuvent être présents sur les fibres de lin.

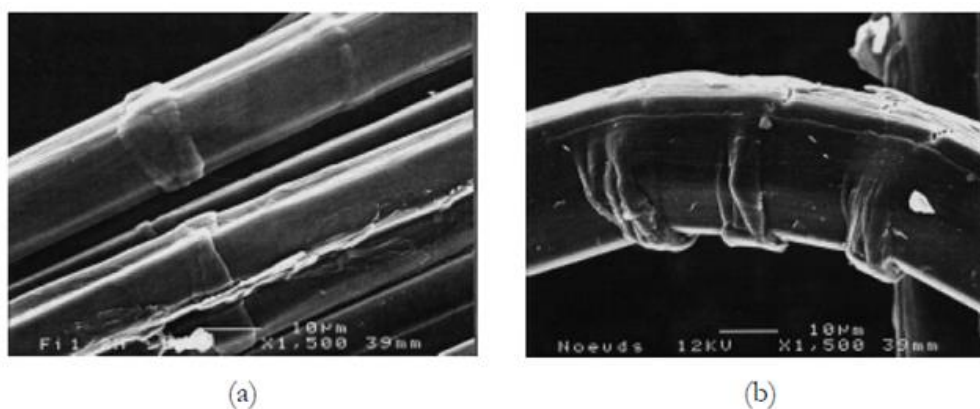


Figure 6 : Fibres de lin présentant des défauts dans la même zone (a) et défauts créés par flexion sur la face en compression (b) [24].

2.1.2. Les constituants de la fibre

Les parois cellulaires des fibres de lin sont constituées de différentes espèces biochimiques dont les proportions peuvent changer en fonction de la variété considérée, des conditions climatiques auxquelles elles ont été exposées au cours de leur croissance, de la nature du sol ou encore de la technique de mesure employée [25]. Les constituants

principaux sont la cellulose, les hémicelluloses, les lignines et les pectines. Le Tableau 2 présente des exemples de compositions des fibres de lin que l'on trouve dans la littérature.

Tableau 2 : Proportion des constituants de la fibre de lin issues de la littérature (fractions massiques)

Cellulose	Hémicelluloses	Eau	Lignines	Pectines	Cires et graisses	Autre	Référence
64	17	10	2	2	1,5	3,5	[39]
65	16	8	2,5	3	1,5	4	[40]
68	10-15	10	3-5	2-5	1-2	0,5	[41]
71	18,6-20,6	-	2,2	-	1,5	4,7-6,7	[42]
74	14	8	3	-	-	1	[43]

2.1.2.1. La cellulose

La cellulose est le constituant majoritaire des fibres libériennes (60 à 75%) et apporte la résistance mécanique. Comme représenté sur la Figure 7 (a), il s'agit d'une chaîne polymérique linéaire formée d'unités de D-anhydroglucose ($C_6H_{10}O_5$) liées par des liaisons 1,4- β -D-glucosidiques [35]. La formule brute de la cellulose est $[(C_6H_{10}O_5)_2]_n$. Son degré de polymérisation est d'environ 8 000 - 10 000. Chaque unité de la chaîne comporte trois groupes hydroxyles dont la capacité à créer des liaisons hydrogènes, intra-chaîne et inter-chaîne, joue un rôle important dans le processus de cristallisation et gouverne également les propriétés physiques de la cellulose. Son taux de cristallinité est élevé (de l'ordre de 60-70% [44–46]). L'organisation supramoléculaire hélicoïdale en micro-fibrilles de la cellulose d'origine naturelle, constituées de 30-100 molécules de cellulose d'un diamètre compris entre 10 et 30nm, est connue sous le nom de cellulose I. Son module élastique a été estimé à environ 134 GPa [47]. Cette rigidité, élevée pour un polymère, lui est conférée par son organisation très structurée. La cellulose est résistante aux alcalins forts mais les acides l'hydrolysent facilement en sucres solubles dans l'eau. Par ailleurs, elle est relativement résistante aux agents oxydants. La pyrolyse de la cellulose intervient entre 315 et 400 °C [48].

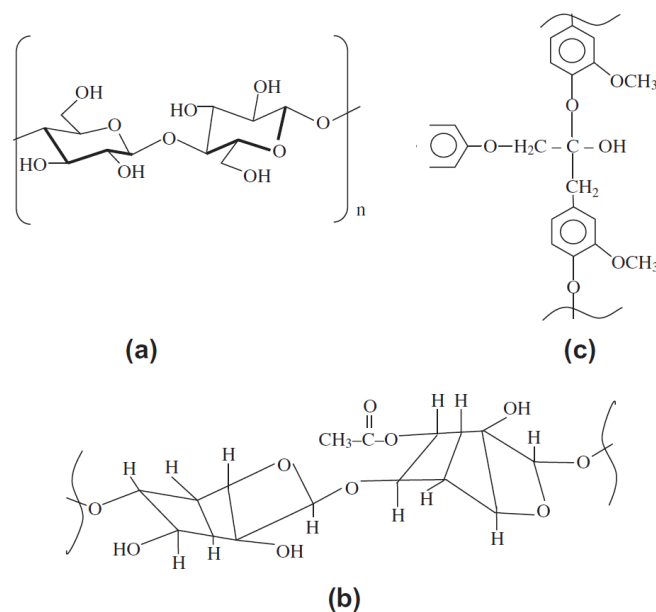


Figure 7 : Structures chimiques (a) de la cellulose, (b) des hémicelluloses et (c) des lignines [20].

2.1.2.2. Les hémicelluloses

Contrairement à la cellulose, les constituants des hémicelluloses diffèrent d'une plante à l'autre [20]. Elles constituent entre 10 et 21% des fibres de lin. Elles comprennent un ensemble de polysaccharides composés d'une combinaison de sucres à cycle de 5 ou 6 atomes de carbone. Ce sont des polymères non linéaires fortement ramifiés, ce qui génère une structure non cristalline. Un schéma est présenté en Figure 7 (b). Parmi les hémicelluloses on compte par exemple le glucomanane, le xylane et le xyloglucane, dont le degré de polymérisation est 10 à 100 fois inférieur à celui de la cellulose.

Les hémicelluloses constituent l'interphase entre les micro-fibrilles de celluloses et le ciment pectique (Figure 4). Elles sont très hydrophiles, et sont donc responsables de l'absorption d'une partie de l'eau au sein de la fibre. Cette forte hydrophilie modifie considérablement le module d'élasticité des hémicelluloses qui peut passer de 8 GPa à 10 MPa à saturation [49]. Elles sont également solubles dans les solutions alcalines et facilement hydrolysées par les acides. Les hémicelluloses se dégradent à plus faible température que la cellulose. Leur pyrolyse intervient entre 220 et 315 °C [48].

2.1.2.3. Les lignines

Les lignines sont des polymères hydrocarbonés tridimensionnels complexes avec des constituants aliphatiques et aromatiques dont les poids moléculaires sont très élevés.

La Figure 7 (c) présente la structure des lignines. Elles sont totalement insolubles dans la plupart des solvants et ne sont pas sécables en unités monomères. La fibre de lin se distingue de la majorité des autres fibres végétales par son faible taux de lignines qui apparaissent surtout en fin de croissance au niveau de la lamelle mitoyenne [34,50]. Les lignines sont totalement amorphes et hydrophobes par nature. Elles sont principalement composées de guaiacycle (dans le cas du lin) et forment une pellicule autour de la fibre qui lui permet à la fois de rester hydratée et de réduire son hydrophilie [51]. Les lignines apportent également de la rigidité à la plante [35]. La température de transition vitreuse (T_g) des lignines se situe autour de 90°C et leur température de fusion autour de 170°C [35]. Leur pyrolyse intervient sur une large plage de température, de 150 à 900°C [48]. Les lignines ne sont pas hydrolysées par les acides mais sont solubles dans les solutions alcalines à haute température et sont facilement oxydées du fait de leur pouvoir antioxydants [52,53].

2.1.2.4. Les pectines

Les pectines regroupent les hétéropolysaccharides. Dans le cas du lin ce sont principalement des rhamnogalacturonanes, des homogalacturonanes et des galactanes, dont les molécules peuvent être reliées entre elles par des ions calcium. Ces constituants donnent leur flexibilité à la plante [35] mais pilotent également leur porosité des parois et leur croissance [24], le ralentissement de la croissance de la plante correspond à une abondance de pectines acides. Les pectines commencent à se dégrader aux alentours de 180°C [54].

2.1.2.5. L'eau et les cires

L'eau représente 8 à 10% de la masse d'une fibre de lin à conditions ambiantes [8,54,55]. Cette eau est principalement liée aux composants hydrophiles de la fibre que sont les pectines et les hémicelluloses [9]. Elle joue également un rôle important dans le comportement mécanique des fibres [8,9,54,56]. Cette partie sera détaillée dans la section 2.3.

Les cires sont également un des constituants des fibres de lin et sont principalement constituées d'acides gras et d'alcools gras [57]. Leur température de fusion est de l'ordre de 60°C et leur dégradation intervient à partir de 120°C [54,57].

2.2. Les propriétés des fibres

2.2.1. Les propriétés mécaniques

2.2.1.1. Les propriétés de la fibre unitaire

Contrairement aux fibres synthétiques, qui ont un comportement élastique linéaire en traction, les fibres de lin présentent un comportement élasto-viscoplastique [24,37,58]. La Figure 8 montre l'allure typique d'une courbe Force-Déplacement.

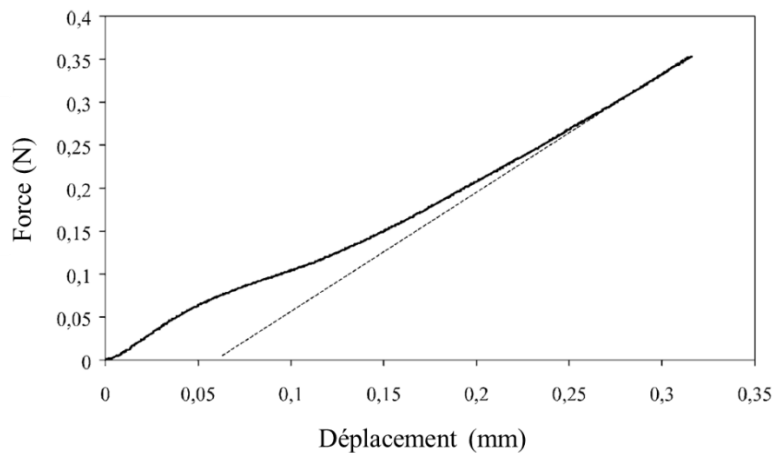


Figure 8 : Courbe typique Force-Déplacement d'une fibre élémentaire de lin (longueur 10mm, diamètre 23 μ m, vitesse d'essai 1mm/min) [25].

L'angle micro-fibrillaire, entre la direction des fibrilles et l'axe de la fibre, est un paramètre important puisqu'il conditionne les propriétés mécaniques de la fibre. Plus cet angle est faible, plus la fibre est rigide et résistante [59] ; plus il est important, plus l'allongement à rupture est important [37]. La première partie de la courbe de traction de la fibre unitaire de lin (Figure 8) est curviligne et correspond à la mise sous tension de la fibre et de ses défauts transversaux puis au début de la réorientation des fibrilles de cellulose [24,58]. De plus, en cours d'essai de traction les fibrilles de cellulose qui tendent à s'orienter suivant l'axe de sollicitation entraînent une augmentation de la rigidité [25]. Hearle [31] propose un modèle du réalignement des fibrilles, en traction d'une structure hélicoïdale analogue à la couche S2 d'une fibre de lin (Figure 9 a). La déformation de la fibre commence par une augmentation de la longueur des fibrilles et des régions non-cristallines suivie d'un déroulement hélicoïdal des micro-fibrilles ce qui induit un cisaillement des régions non-cristallines. Page *et al.* [60], suggèrent que la

torsion des parois cellulaires, provoquée par les contraintes de cisaillement est à l'origine de la non-linéarité du comportement en traction Figure 9 b). Nilsson et Gustafsonn [61] suggèrent que la non-linéarité provient plutôt de mouvements de dislocations le long des micro-fibrilles qui seraient apparues lors de la croissance de la fibre.

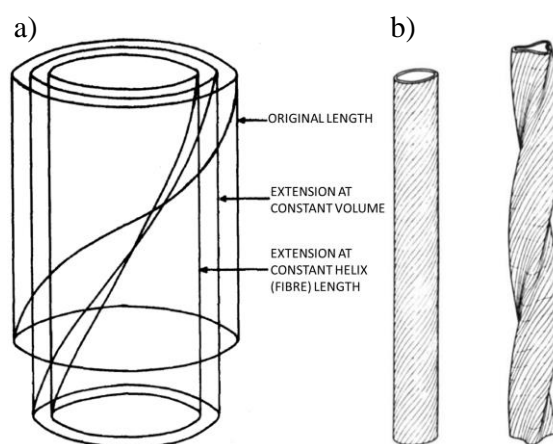


Figure 9 : Schémas de la déformation d'une fibre unitaire en traction [31,60].

Lors d'un essai, de nombreux paramètres peuvent influencer le comportement en traction de la fibre, comme par exemple : son diamètre, le nombre de défauts transversaux, la quantité d'eau dans la fibre, la vitesse de sollicitation ou encore la température et l'humidité relative lors de l'essai [24,25,58]. Pour certains lots de fibres, le module d'Young et la contrainte à la rupture évoluent avec le diamètre des fibres. Dans ce cas, plus le diamètre est faible et plus la rigidité et la résistance sont importantes [25]. Les effets de l'humidité seront décrits dans la section 2.3.

Des essais de traction sur des fibres unitaires de lin ont été menés lors de multiples études. Le Tableau 3 présente un aperçu des propriétés en traction des fibres unitaires de lin que l'on retrouve dans la littérature en fonction de la variété étudiée. Il faut également noter que les essais de caractérisation de ces fibres ne sont pas encore complètement normés et que les protocoles peuvent légèrement varier entre les études.

Tableau 3 : Propriétés des fibres unitaires de lin en traction issues de la littérature (*X : variété non précisée).

Variété	Diamètre moy (μm)	E (GPa)	σ (MPa)	Allongement à rupture (%)	Réf.
Multiples	$16,8 \pm 2,7$	$52,5 \pm 8,6$	945 ± 200	$2,07 \pm 0,45$	[7]
Agatha	$21,3 \pm 6,3$	57 ± 29	865 ± 413	$1,8 \pm 0,7$	[28]
Alizée	$15,20 \pm 3,3$	$47,9 \pm 16,1$	1012 ± 391	$2,3 \pm 0,7$	[62]
Ariane	$17,8 \pm 5,2$	$54,1 \pm 15,1$	1339 ± 486	$3,3 \pm 0,8$	[25]
Electra	$15,4 \pm 4,9$	$51,1 \pm 15,0$	808 ± 342	$1,6 \pm 0,5$	[63]
Hermès	$19,6 \pm 6,7$	$68,2 \pm 35,8$	1454 ± 835	$2,3 \pm 0,6$	[30]
Oliver	$15,3 \pm 4,5$	$55,5 \pm 20,9$	899 ± 461	$1,7 \pm 0,6$	[64]
Oliver	$17,5 \pm 3,6$	$47,2 \pm 21,3$	751 ± 414	$1,7 \pm 0,6$	[59]
Marylin	$15,85 \pm 3,9$	$53,8 \pm 14,3$	1215 ± 500	$2,2 \pm 0,6$	[65]
X*	$18,9 \pm 4,3$	$31,4 \pm 16,2$	974 ± 419	3,0	[66]

2.2.1.2. Les propriétés des interfaces fibre/fibre des faisceaux

Comme évoqué précédemment, après extraction de la tige, les fibres de lin se présentent généralement sous forme de fibres techniques qui regroupent plusieurs fibres unitaires. Plusieurs études [58,67–69] se sont intéressées au comportement en traction des faisceaux et des fibres techniques. Elles ont mis en évidence l'influence de la longueur d'éprouvette testée sur les propriétés mécaniques des échantillons. Les valeurs de résistance en traction et de module sont proches de celles de la fibre unitaire pour des éprouvettes d'une longueur proche de la fibre unitaire. Plus la longueur testée augmente, plus les propriétés diminuent. Elles finissent par se stabiliser à partir d'une longueur d'environ 25 mm pour les fibres techniques [58] et entre 125 et 250 mm pour les faisceaux [69]. Les auteurs expliquent ce phénomène par la modification du mécanisme de rupture. Celui-ci passe d'une rupture des fibres élémentaires et d'une faible influence des défauts, pour des éprouvettes de courtes longueurs, à une rupture complète aux niveaux des interfaces fibres/fibres, se traduisant par la stabilisation des propriétés. Pour des longueurs intermédiaires, la rupture est gouvernée par la rupture de fibres élémentaires (souvent au niveau de défauts) et la séparation des fibres au niveau de l'interface. Charlet et Béakou [70] ont étudié les propriétés de l'interface entre deux fibres élémentaires de lin. Ils ont mesuré une contrainte de cisaillement moyenne

d'environ 2,9 MPa, ce qui est 2 à 7 fois inférieur aux valeurs mesurées pour les interfaces entre les matrices couramment utilisées pour la fabrication de composites (époxy, polyester, PLA, polyéthylène, polypropylène) et les fibres de lin. Le module de cisaillement moyen a été mesuré à environ 18,7 kPa. C'est pourquoi les auteurs font remarquer que la lamelle mitoyenne n'est sans doute pas uniquement composée de pectines puisque cette valeur est très largement supérieure à la plus haute valeur trouvée dans la littérature pour la pectine (environ 1 kPa).

2.2.2. Les caractéristiques physico-chimiques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique permet de quantifier les constituants présents dans les fibres. La Figure 10 présente une courbe d'ATG, sous air, réalisée sur une fibre de lin. La courbe dérivée de la masse présente en général trois pics associés à des pertes de masses. Le premier pic est attribué à la perte d'eau du matériau, le second à la dégradation des composés cellulosiques (principalement cellulose et hémicelluloses) et le troisième à la dégradation des composés non-cellulosiques tandis que la masse résiduelle correspond au pourcentage de cendres [54,55]. Van de Velde et Baetens [54] ont estimé par analyse thermogravimétrique que la perte d'eau commence dès 60 °C, qu'à 120 °C toute l'eau est extraite et que les cires et graisses superficielles se dégradent, que la dégradation des pectines commence vers 180 °C et celles des hémicelluloses et de la cellulose ne commence pas avant 230 °C. Cette sensibilité des fibres de lin à la température est un paramètre important à prendre en compte lors de la mise en œuvre de composites à matrices polymères. La quantité d'eau dans les fibres de lin évaluée par ATG est comprise entre 6,5 et 10 % [8,54,55] pour un stockage en conditions ambiantes (≈ 23 °C et 50% HR).

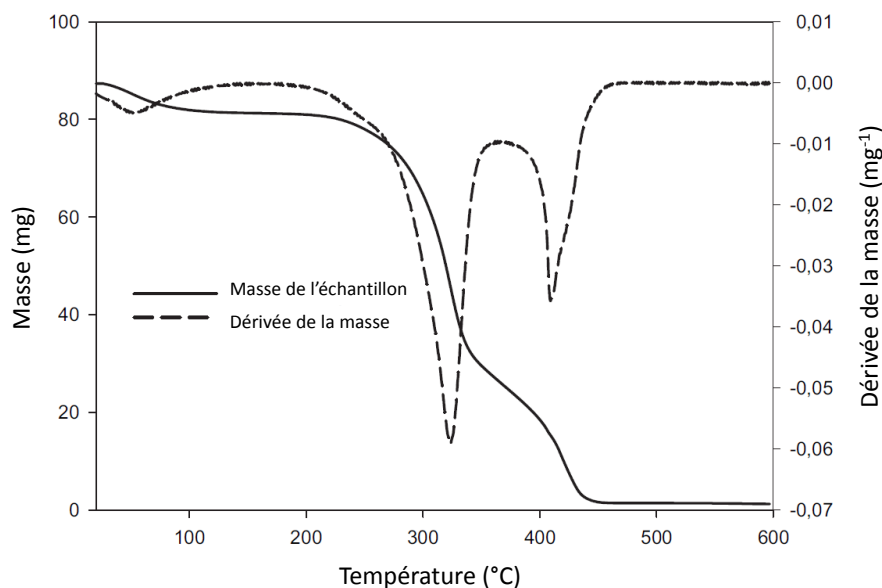


Figure 10 : Analyse thermogravimétrique d'une fibre de lin (sous air) [55].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode réflectance totale atténuée (ATR) est une technique souvent utilisée pour caractériser les espèces chimiques présentes en surface des fibres végétales [71–74].

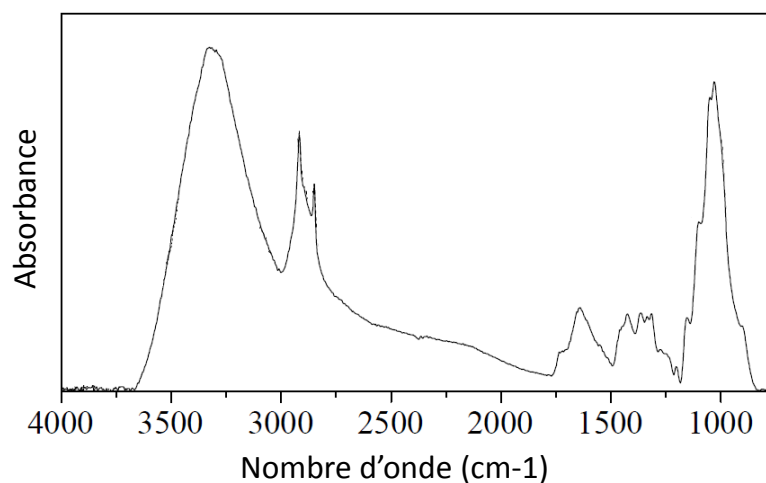


Figure 11 : Spectre IRTF (ATR) de fibres de lin [74].

Une autre technique d'analyse utilisée pour la caractérisation des fibres de lin est la diffraction des rayons X (DRX), comme présentée en Figure 12. Dans ces fibres, la cellulose est présente sous sa forme cristalline I. Le double pic bien défini aux alentours de 16° est typique des fibres avec un taux de cellulose important, comme c'est le cas pour le lin ($\approx 70\%$, [39,41]). Lorsque le taux de constituants amorphes (hémicelluloses,

lignines...) est plus important, comme dans le cas du bois par exemple, les deux pics ont tendance à fusionner en un pic plus large [74].

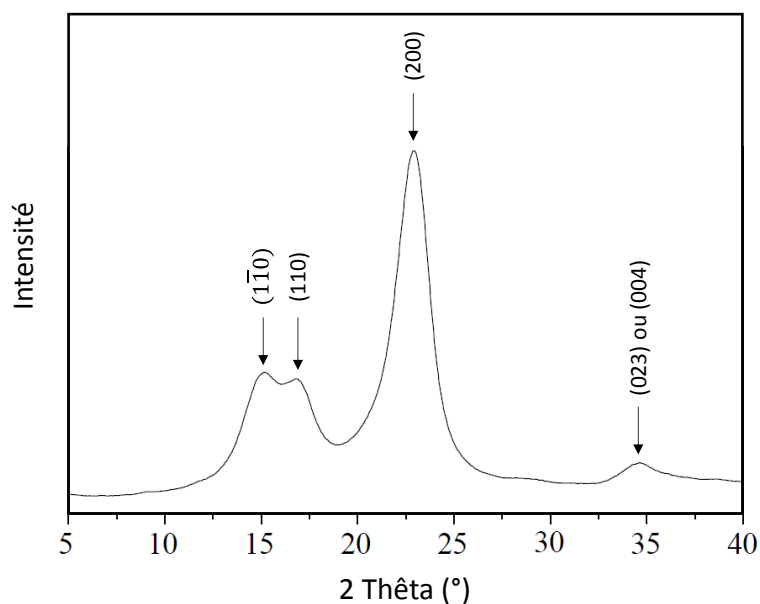


Figure 12 : Diagramme de diffraction des rayons X pour des fibres de lin (adapté de [74]).

2.3. La sensibilité à l'humidité

En raison de la nature de leurs constituants (section 2.1.2), les fibres de lin sont hydrophiles et captent facilement l'humidité de leur environnement. De plus il a été observé que le taux d'humidité influe directement sur leurs propriétés mécaniques [8,9,56]. Comme exposé dans les sections précédentes, la structure des fibres de lin résulte de l'association de nombreux constituants [34]. En s'insérant entre les chaînes moléculaires des constituants, les molécules d'eau jouent le rôle de plastifiant et modifient leurs comportements. Cela est particulièrement vrai pour la matrice polysaccharide [75], ce qui affecte les interactions entre les fibrilles de cellulose et la matrice pectique et ainsi le module [8]. Davies et Bruce [10] ont estimé une chute d'environ 0,4 GPa/% HR lors de l'augmentation de l'humidité relative.

Certains auteurs ont également émis l'hypothèse qu'une modification de la teneur en eau pourrait générer l'apparition de contraintes internes au sein de la fibre en raison des différences dans les variations dimensionnelles induites, de la cellulose, des pectines et des hémicelluloses [8,54]. Des gonflements différentiels pourraient donc intervenir

entre les différentes couches de la fibre en raison de leur constitution [76] et par conséquent créer des dommages structuraux responsables d'une chute des performances mécaniques. Dans certains cas, des fissures initiées dans la zone du lumen, peuvent être mise en évidence lors de l'observation de sections de fibres après immersion [16].

Pucci *et al.* [72] ont mesuré une augmentation du diamètre des fibres unitaires de lin de l'ordre de 127 % à saturation après avoir plongé une de leur extrémité dans de l'eau à température ambiante. Une variation importante de la quantité d'eau au sein de la fibre peut entraîner des modifications irréversibles, notamment des fissures [16,76]. Des fibres complètement séchées ne retrouvent pas leurs propriétés initiales même après que le taux d'humidité soit revenu à la normale [9]. Il semble donc qu'il existe, pour les propriétés mécaniques, un optimal de la teneur en eau au sein de la fibre qui soit celui de son état « naturel » c'est-à-dire aux alentours de 8 % [24].

Dans la plupart des cas [76,77], l'absorption d'eau par les fibres de lin est bien modélisée par la loi de Fick. Cependant, certaines études montrent que la loi de Fick n'est pas toujours adaptée. Célineo *et al.* [78] se sont intéressés à l'absorption d'eau par des fibres végétales (lin, chanvre et sisal) dans différentes conditions d'humidité relative (30, 50, 60, 75, 85 et 97 %) à température ambiante. Ils ont alors pu observer que leurs résultats expérimentaux étaient mieux corrélés par le modèle de Carter et Kibler. Ce modèle développé en 1978 par Carter et Kibler [79] suppose que l'eau absorbée dans le matériau est constituée de deux phases : une phase d'eau mobile et une phase d'eau liée. Ceci se traduit par deux étapes de piégeage et dépiégeage des molécules d'eau, inspirées de la théorie de Langmuir. D'après Célineo *et al.* [78] des molécules d'eau se lieraient aux fonctions hydroxyles ou carboxyles (eau liée) et d'autres molécules d'eau se diffuseraient au travers de la structure poreuse des fibres (eau libre).

Après nous être intéressés aux fibres de lin nous allons nous pencher sur les propriétés des résines époxy.

3. Les résines époxy

3.1. La composition chimique et l'organisation du réseau

3.1.1. Les compositions chimiques du pré-polymère et du durcisseur

Les résines époxydes ont été découvertes au début des années 1900 et se définissent comme des pré-polymères de faible masse moléculaire contenant plus d'un groupe époxyde (Figure 13). Elles ont trouvé leurs premières applications industrielles dans les années 40 après la découverte de leur processus de réticulation suite à l'ajout d'anhydrides d'acides [80]. Ces résines sont largement utilisées en raison de leur résistance mécanique élevée, de leur bonne adhésion sur de nombreux substrats, leur bonne résistance chimique et thermique ainsi que leur faible retrait après réticulation.

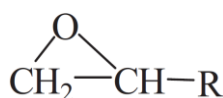


Figure 13 : Groupe époxyde [81].

Les premières résines époxydes furent synthétisées en faisant réagir une certaine quantité de bisphénol A avec de l'épichlorhydrine en présence de soude pour former le diglycidyléther de bisphénol A, également appelé DGEBA (Figure 14). Ce sont encore les résines DGEBA qui sont les plus utilisées aujourd'hui. Leurs propriétés découlent directement de leur structure comme présenté sur la Figure 14. La résistance thermique est assurée par les noyaux aromatiques, les propriétés d'adhésion sont apportées par les fonctions hydroxyles, la résistance à la corrosion et la rigidité sont issues des noyaux de bisphénol A, tandis que la tenue à l'hydrolyse résulte de la présence des ponts éthers.

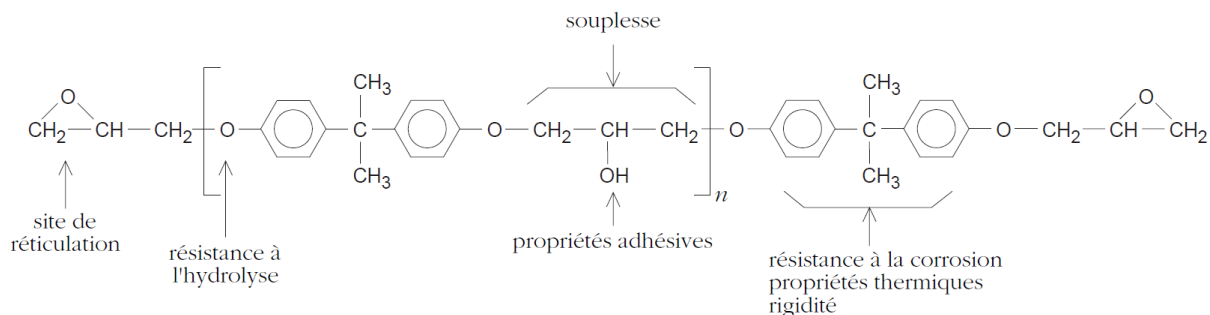


Figure 14 : Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA). Relation entre structure et propriétés [82].

Le réseau tridimensionnel est formé suite à la réticulation de la résine par polycondensation avec le durcisseur. Le choix du durcisseur influe sur les propriétés du réseau obtenu, notamment la masse entre 2 nœuds de réticulation, la vitesse de réaction, la température de transition vitreuse ou encore le degré d'exothermie [83]. Le choix du durcisseur se fait en fonction des conditions de mise en œuvre et des propriétés souhaitées. Les deux grandes familles de durcisseurs utilisés classiquement sont les amines et les anhydrides. Les époxy-amines présentent une adhésion plus élevée que les époxy-anhydrides [83].

3.1.2. Les mécanismes de réticulation du réseau

La réticulation a pour effet de transformer le mélange liquide, pré-polymère/durcisseur, en un réseau solide. La réaction comporte deux étapes. La première est la gélification, elle correspond à la formation d'une macromolécule de masse molaire très élevée (dite infinie) et aboutie à la transformation irréversible du mélange en un gel élastique. Suite à cette étape, la masse et la viscosité du polymère augmentent brusquement [82,83]. Le matériau présente alors une fraction soluble et une fraction insoluble. La deuxième étape est la vitrification, elle correspond à la transformation réversible du gel précédemment formé en solide viscoélastique vitreux.

Gillham [84] a développé, en 1986, le diagramme TTT (Température-Temps-Transformation) qui permet d'illustrer les phénomènes de transformation qui interviennent lors de la réticulation.

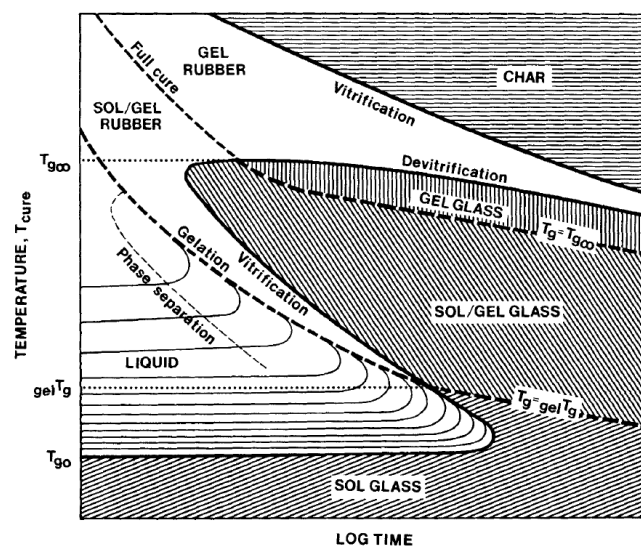


Figure 15 : Diagramme TTT proposé par Gillham [84].

3.2. Les propriétés des résines époxy

Les résines époxy sont réputées pour leurs bonnes propriétés mécaniques, et leur densité de réticulation élevée leur confère généralement une bonne tenue aux agents chimiques. Les propriétés générales des résines époxy sont présentées dans le Tableau 4. La gamme des propriétés mécaniques rapportées dans la littérature est très large en fonction des différentes applications (collage, matériau composite, peinture...), ces propriétés dépendent notamment du choix du pré-polymère époxyde, de celui du durcisseur ainsi que des conditions de mise en œuvre [80,81].

Tableau 4 : Propriétés des résines époxy issues de la littérature.

	ρ (g/cm ³)	σ (MPa)	Allongement à rupture (%)	E (GPa)	Retrait (%)	T _g (°C)	Réf
Epoxy	1,10 – 1,5	15 – 80	3 – 10	2,5 – 3,5	0,1 – 0,4	< 0 – 250	[85]
Epoxy	1,1 – 1,4	35 – 100	1 – 6	3 – 6	1 – 2	/	[86]
Epoxy – amine	/	78 ± 6	3.1 ± 0,54	3,3 ± 0,13	/	/	[87]
DGEBA – amine (aromatique)	1,21	85	9	2,68	5,4	130	[88]
DGEBA – amine (aliphatique)	1,16	75	5	3,24	4,4	/	[88]

3.3. Les interactions des résines époxy avec l'eau

La nature polaire des résines époxy les rend sensible à l'absorption des solvants polaires tels que l'eau. Lorsqu'un durcisseur aminé est utilisé pour la réticulation, les liaisons -OH sont susceptibles d'entraîner une absorption d'eau, typiquement 2 à 3,5 % pour les systèmes DGEBA [85,89]. De manière générale, la quantité d'eau absorbée est gouvernée par deux aspects, la proportion de volume libre d'une part et l'affinité entre les molécules d'eau et celles du polymère d'autre part [83]. L'eau migre dans le réseau par capillarité entre les macromolécules de polymère enchevêtrées. Les molécules qui migrent de site en site dans le volume libre et n'établissent pas d'interactions avec le réseau sont considérées comme libres [90].

Une partie de l'eau est également liée au réseau. Les interactions entre l'eau et les résines époxy ont été classées en deux catégories, les liaisons de type I et de type II [89,91]. Le type I regroupe les molécules d'eau qui forment une seule liaison hydrogène avec le réseau époxy. Les molécules d'eau liées de cette façon cassent les forces de Van des Waals inter-chaînes et les liaisons hydrogène initialement formées entre les chaînes du polymère, ce qui augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires. L'eau agit alors comme un plastifiant induisant une réduction de la température de transition vitreuse (T_g) de la résine [92]. Pour des temps d'expositions suffisamment longs et accélérées par la température, les molécules d'eau peuvent former plusieurs liaisons hydrogène avec le réseau époxy, ce qui correspond au type II [89]. Les molécules d'eau forment alors des ponts au sein du réseau, ce qui peut être assimilé à une « réticulation secondaire » et contribue à faire légèrement réaugmenter la T_g . La Figure 16 illustre schématiquement les différents types de liaisons qui peuvent intervenir entre les molécules d'eau et les résines époxy.

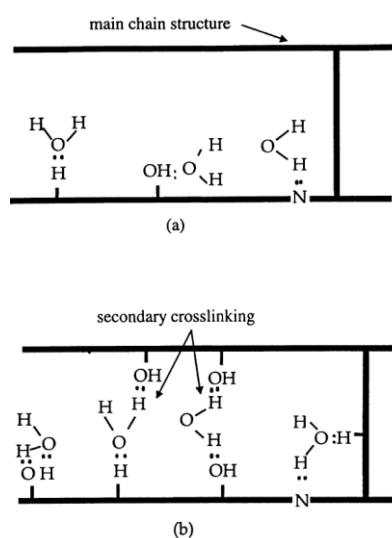


Figure 16 : Eau liée dans un réseau époxy (a) liaison de type I, (b) liaison de type II [89].

L'absorption et la diffusion de l'eau au sein des réseaux époxy est le plus souvent décrit par la loi de Fick [83,93]. Cependant, comme montré par Crank [94] celle-ci ne permet pas toujours de bien modéliser le comportement observé expérimentalement. D'autres modèles plus complexes existent. On peut par exemple citer celui de Carter et Kibler [79] qui est l'un des plus utilisés. Adapté de la théorie de Langmuir, il fait intervenir deux étapes : le piégeage et le dé-piégeage des molécules d'eau.

L'eau absorbée par les résines époxy peut modifier les propriétés du matériau. Ces vieillissements sont répartis en deux grandes catégories : physiques et chimiques.

3.3.1. Les effets physiques de l'eau

Le premier type d'altération d'une résine époxy qui peut être rencontré en présence d'eau est le vieillissement physique. Un vieillissement physique correspond à une évolution des propriétés mécaniques et physico-chimiques du polymère sans qu'il y ait de modification de la structure chimique moléculaire de celui-ci. Ce type de vieillissement est donc généralement réversible. Les deux symptômes principaux de ce type de vieillissement sont la plastification et le gonflement du matériau [92,95].

Comme décrit dans la section précédente, la polarité des molécules d'eau leur permet de former des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles des chaînes moléculaires de l'époxy. Les molécules d'eau qui s'insèrent entre les chaînes augmentent ainsi la distance entre celles-ci et entraînent un gonflement du matériau [95]. Dans les premiers temps de vieillissement, les molécules d'eau occupent principalement le volume libre au sein du réseau, le gonflement est alors inférieur au volume d'eau absorbé [96]. Puis lorsque l'équilibre de diffusion est atteint le gonflement est égal au volume d'eau absorbé [97]. Enfin, pour des temps de vieillissement suffisamment long, un état d'équilibre se met en place et le gonflement reste constant à saturation [98].

Les molécules d'eau qui s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et se lient au réseau ont également pour effet de briser les liaisons secondaires inter-chaînes initialement formées [92]. Cela entraîne une plus grande mobilité des chaînes moléculaires et se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse et généralement une modification des propriétés mécaniques, à savoir une diminution du module élastique et de la contrainte à rupture accompagnée d'une augmentation de l'allongement à rupture en traction [11,92].

La sévérité de la plastification par l'eau dépend uniquement de la quantité d'eau absorbée [99,100] et est d'autant plus marquée que la Tg du polymère sec est élevée [99]. Plusieurs approches sont proposées dans la littérature pour prédire la diminution de Tg. L'approche de la loi des mélanges est la plus simple et permet généralement une bonne description de la diminution de Tg. Gordon et Taylor [101,102] ont proposé une loi empirique pour décrire cette évolution, sous la forme :

$$\frac{1}{Tg} = \frac{f_{eau}}{Tg_{eau}} + \frac{f_{poly}}{f_{poly,sec}} \quad (1)$$

Avec f_{eau} et f_{poly} respectivement les fractions massique de l'eau et du polymère ; Tg_{eau} et $Tg_{poly,sec}$ sont respectivement la Tg de l'eau (134 K [103,104]) et la Tg du polymère à l'état initial sec.

3.3.2. Les effets chimiques de l'eau

Le deuxième type d'altération auquel peut être soumis une résine en présence d'eau est le vieillissement chimique. Contrairement au vieillissement physique, le vieillissement chimique est irréversible même après séchage du matériau. Le phénomène qui fait intervenir des coupures de chaînes au sein du réseau est appelé hydrolyse [105,106]. La cinétique de l'hydrolyse est très lente à température ambiante et est contrôlée par la diffusion de l'eau, elle est cependant accélérée par l'élévation de la température. Les groupements amides, esters et imides sont très sensibles à l'hydrolyse. Les altérations induites par l'hydrolyse se superposent aux effets physiques décrits précédemment et contribuent à la dégradation des propriétés mécaniques, notamment du module d'Young à l'état vitreux et caoutchoutique [107]. Le module caoutchoutique peut être relié à la masse moléculaire moyenne entre nœuds de réticulation (M_c) [108], cette chute de module peut donc être reliée au degré de scission des chaînes du polymère. Le module d'Young d'une matrice polymère à l'état caoutchoutique (E_c) est relié à la masse moléculaire moyenne entre nœuds de réticulation (M_c) par la formule suivante :

$$E_c(T) = \frac{3RT\rho}{M_c} \quad (2)$$

Avec R et T respectivement la constante des gaz parfaits et la température absolue et ρ la densité du polymère.

4. Les composites stratifiés lin/époxy

Un composite stratifié est fabriqué par une superposition de plis de renforts fibreux, qui peuvent se présenter sous plusieurs formes (tissé, UD, mat, ...), liés par une matrice. Les fibres apportent les propriétés mécaniques et la matrice permet le transfert des contraintes entre les éléments de renfort et entre les plis. Le drapage choisi permet de renforcer le matériau dans les directions souhaitées et ainsi d'optimiser les performances globales. Sauf pour certaines stratifications très particulières, le matériau ainsi fabriqué n'est pas isotrope.

4.1. La mise en œuvre

Plusieurs procédés permettent de fabriquer des composites stratifiés. Le choix du procédé dépend directement des propriétés de la matrice et notamment de sa viscosité, de sa température de mise en œuvre ou encore de son temps de gel ainsi que de la complexité de la forme finale de la pièce. On trouve par exemple, le moulage au contact, l'injection, l'infusion ou la (thermo)compression. Ce dernier procédé consiste à mettre simultanément en forme les fibres et la résine sous une presse (avec ou sans apport de température). La résine peut se présenter sous forme liquide ou sous forme de films. Ce mode de mise en œuvre, permet d'obtenir un taux volumique de fibres important, et donc des propriétés mécaniques de premier ordre [24]. Pour des stratifiés lin/époxy fabriqués par thermocompression, Gning *et al.* [109] ont observé que, toutes choses égales par ailleurs, le taux volumique de fibre est directement lié à la pression appliquée lors de la fabrication (une évolution de 34 à 46 % pour une augmentation de pression de 2 à 7 bars) mais celui-ci dépend également du nombre de plis choisi. Lors de la fabrication, optimiser la température de cuisson peut permettre une meilleure réticulation des matrices époxy [110], mais cela peut également dégrader les fibres de lin [111]. Il faut donc veiller à choisir un couple pré-polymère/durcisseur et un cycle de cuisson compatible avec les fibres naturelles. Il est généralement admis que la mise en œuvre des composites renforcés par des fibres végétales ne doit pas faire intervenir des expositions à des températures supérieures à 170 °C pendant plus de 2 minutes [24,54]. En effet, les fibres naturelles ne peuvent souvent pas supporter des processus de fabrication dont les températures dépassent 180 à 200 °C (voire 175 °C pour des

expositions longues) sans souffrir d'une diminution très significative de leurs propriétés mécaniques [112]. Par exemple, Van de Velde et Baetens [54] ont observé des diminutions des propriétés mécaniques des fibres unitaires de lin de l'ordre de 8 % de la contrainte à rupture et de 16 % de la déformation à rupture après une exposition de 15 minutes à 180 °C. Ces chutes passent respectivement à 34 % et 48 % après une exposition de 2 heures.

4.2. Les interfaces époxy/lin

L'interface entre les fibres de renfort et la matrice est un élément sensible et déterminant pour les propriétés mécaniques du composite à court et long terme. C'est en effet sa qualité qui permet un transfert de charge efficace entre les renforts.

Le Duigou *et al.* [113] ont utilisé des micro-composites, c'est-à-dire une microgoutte de résine déposée sur une fibre unitaire (Figure 17), pour caractériser l'adhérence entre une résine DGEBA amine et des fibres de lin. Ils ont mesuré la contrainte apparente de cisaillement lors de la décohésion fibre/matrice pour deux variétés de lin. Les valeurs mesurées pour les deux variétés de lin sont les suivantes : pour l'Hermes $\tau_{app} = 22,5 \pm 1,5$ MPa et pour l'Electra $\tau_{app} = 13,2 \pm 3,2$ MPa. Ces propriétés sont plus faibles que pour une adhésion verre/époxy ($\tau_{app} = 29,3 \pm 2,4$ MPa), il faut cependant préciser que l'adhésion verre/époxy a été optimisée au cours des années par l'ajout d'ensimage (comme par exemple l'aminosilane) sur les fibres de verre. Ces valeurs restent cependant nettement supérieures à celles de l'interface fibre de lin/fibre de lin mesurées lors de la décohésion de deux fibres élémentaires, qui est de l'ordre de 3 MPa [70]. Ainsi, El Sawi *et al.* [114] ont observé au MEB que la liaison pectique entre les fibres élémentaires est un élément sensible où peuvent s'initier les fissures dans les composites lin/époxy.

L'adhésion entre les fibres de lin et les résines DGEBA amine repose sur la création de liaisons covalentes entre les sites réactifs de la résine (amine et époxydes) et ceux de la surface de la fibre (hydroxyles) [115]. La nature de l'interface de ces systèmes est plus complexe que dans le cas de fibres « classiques » comme les fibres de verre par exemple et les mécanismes responsables d'une adhésion durable entre les fibres de lin et l'époxy

ne sont pas encore complètement connus. Il semble que la surface réelle impliquée dans l'adhésion ne corresponde pas à la surface externe des fibres. Le Duigou *et al.* [113] ont mis en évidence (Figure 17) une pénétration de la résine époxy au sein de la fibre de lin à travers la paroi cellulaire primaire jusqu'à la couche S1 ou S2 de la paroi cellulaire secondaire. Cette pénétration d'environ 2 μm varie selon la variété de lin étudiée. Il semble que les différences d'adhésion observées ne dépendent pas de la nature chimique de la surface externe des fibres, qui est quasi-identique pour les deux variétés, mais plutôt de la composition biochimique des parois pénétrées par la résine. Les observations effectuées sur les micro-composites ont également permis de mettre en évidence que lorsque l'adhésion est bonne entre la fibre et la résine, la décohésion intervient au sein de la fibre, entre les parois cellulaires pénétrées par la résine et celles qui ne le sont pas, comme présenté sur la Figure 17 D.

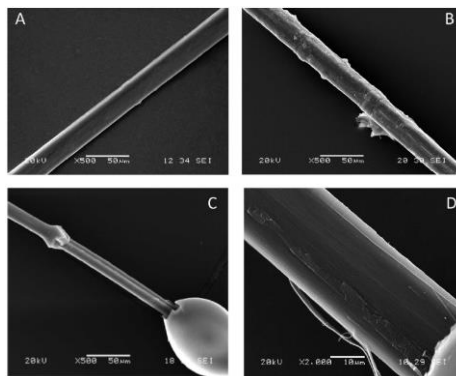


Figure 17 : Test d'adhésion époxy/lin sur micro-composite [113]

4.3. Les propriétés mécaniques et physico-chimiques

Le comportement en traction des composites unidirectionnels lin/époxy est non-linéaire [8,116,117]. Une courbe Contrainte-Déformation typique est présentée Figure 18. A température et humidité ambiante, celle-ci peut être décomposée en deux régions « linéaires », l'inflexion s'effectue aux alentours de 0,2 % de déformation. La première partie est quasi-élastique et la deuxième visco-élasto-plastique. Poilâne *et al.* [116] ont étudié l'origine de ce comportement et conclu qu'il provient majoritairement du comportement de la fibre unitaire et qu'il pourrait être corrélé à un réarrangement collectif des micro-fibrilles de cellulose et à une déformation plastique du renfort après la zone quasi-élastique. La conséquence d'un réalignement des

micro-fibrilles est l'hypothèse la plus répandue dans la littérature mais ne fait pas encore totalement consensus au sein de la communauté scientifique.

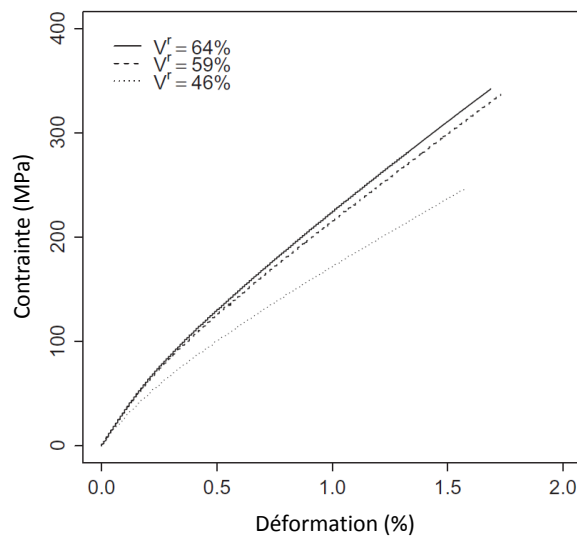


Figure 18 : Courbes Contrainte-Déformation typique d'un composite lin époxy à température ambiante en fonction du taux de fibre [116].

Comme pour les composites à fibres synthétiques, les propriétés des composites stratifiés à fibres naturelles sont étroitement liées au taux volumique de fibres (V_f) qui les composent. En général, les propriétés mécaniques croissent de manière proportionnelle avec l'augmentation du taux volumique de fibre (V_f) (Figure 18) [13,116]. Mais il existe trois seuils importants pour V_f : $V_{f \min}$, $V_{f \text{ crit}}$ et $V_{f \max}$ [118]. La Figure 19 présente schématiquement l'évolution des propriétés d'un composite en fonction de son taux volumique de fibres.

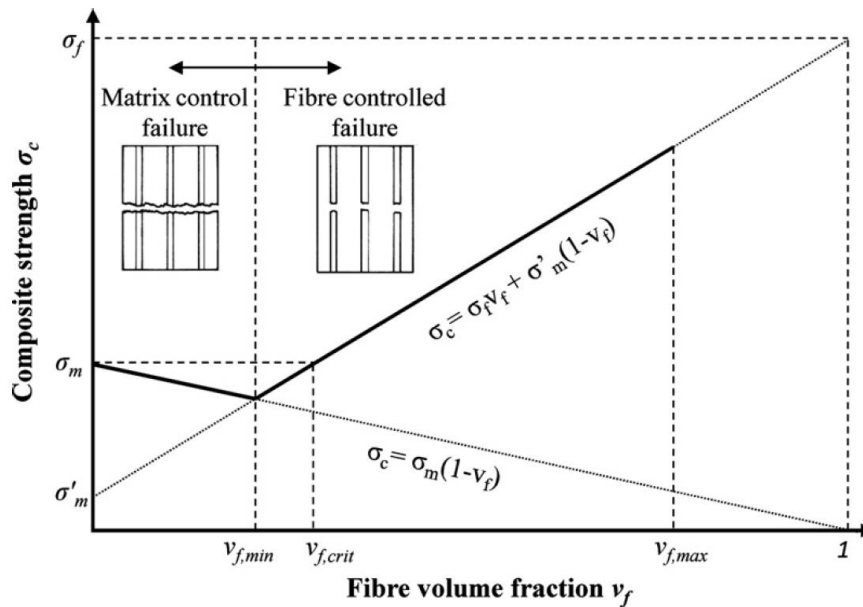


Figure 19 : Illustration schématique de la résistance d'un composite unidirectionnel en fonction de V_f [118].

Les composites contenant peu de fibres, $V_f < V_{f,min}$, voient leurs fibres rompre sous l'effet des contraintes internes au composite sans sollicitation extérieure. Les fibres ne renforcent alors pas le matériau et jouent le rôle de défauts. Les propriétés mécaniques d'un composite ainsi fabriqué sont inférieures à celles de la résine seule. Le rôle de renfort joué par les fibres est observé au-delà d'un taux volumique appelé critique ($V_{f,crit}$) à partir duquel les fibres améliorent les propriétés mécaniques du matériau. Il a été observé que $V_{f,crit}$ est plus élevé pour des fibres végétales que pour des fibres synthétiques (respectivement de l'ordre de 10 % et 3 %) [118]. De plus, il y a dans la pratique un taux maximal de fibres ($V_{f,max}$) au-dessus duquel l'imprégnation des fibres est insuffisante, ce qui nuit au transfert de charge entre le renfort et la matrice. Dès lors, les propriétés du composite se détériorent et/ou le taux de porosité augmente très fortement [118–120].

D'après la littérature, pour une mise en œuvre par thermocompression, le taux volumique de fibre pour une résine époxy renforcée par des fibres unidirectionnelles longues de lin est compris entre 20 et 65 % [11,30,87,116,117,121–125]. Les propriétés en traction induites sont comprises entre 9 et 34 GPa pour le module d'Young et entre 130 et 355 MPa pour la contrainte à rupture [11,30,87,116,117,121–125].

Le Tableau 5 présente un tour d'horizon des propriétés mécaniques en traction des composites lin/époxy unidirectionnels que l'on peut trouver dans la littérature. Les

différences de propriétés observées peuvent provenir des différents taux volumiques, de la variabilité des propriétés des fibres unitaires [7] ou encore de la différence d'adhésion entre la résine et les fibres en fonction de leur variété [113].

Tableau 5 : Propriétés de composites UD lin/époxy en traction issues de la littérature.

Matériau	V _f (%)	E (GPa)	σ (MPa)	ε (%)	Réf.
Epoxy/lin UD	46	15	240	1,5	[124]
	64	20	351	1,7	
Epoxy/lin UD	30	23 ± 3,3	249 ± 25	/	[125]
Epoxy/lin UD	64	33,6 ± 1,5	331 ± 29	1,6 ± 0,1	[116]
Epoxy/lin Ariane UD	40	28	133	/	[122]
Epoxy/lin Hermes UD	19,7	12,4 ± 1,3	126 ± 14	3 ± 0,2	[30]
	19,8	11,1 ± 1,4	113 ± 11	1,5 ± 0,1	
	20,1	16,7 ± 3,7	127 ± 14	0,9 ± 0,2	
Epoxy/lin Hermes UD	22 ± 2	13 ± 0,3	208 ± 21	1,2 ± 0,20	[87]
	42 ± 1	22 ± 0,6	362 ± 19	1,3 ± 0,13	
	51 ± 2	26 ± 2,0	408 ± 36	1,3 ± 0,05	
Epoxy/lin Andrea UD	23 ± 1	11 ± 1,9	165 ± 11	1,1 ± 0,08	[87]
	36 ± 1	20 ± 3,0	207 ± 8	1,2 ± 0,09	
	51 ± 4	28 ± 3,6	290 ± 22	1,1 ± 0,15	
Epoxy/lin Marlin	36 ± 1	24 ± 1,8	271 ± 32	1,3 ± 0,09	[87]
	48 ± 2	31 ± 1,5	348 ± 28	1,2 ± 0,1	
	54 ± 3	34 ± 3,0	364 ± 14	1,3 ± 0,01	
Epoxy/ lin Alizée UD	26 ± 0,4	16,0 ± 1,0	234 ± 12	1,7 ± 0,1	[117]
	40 ± 1,5	21,0 ± 1,5	269 ± 27	1,4 ± 0,3	
	48 ± 4,3	25,4 ± 1,1	316 ± 41	1,3 ± 0,2	
	65 ± 3,3	33,6 ± 4,1	353 ± 12	1,2 ± 0,1	

Les composites stratifiés lin/époxy présentent également un avantage en ce qui concerne l'absorption acoustique et vibratoire. En effet, Prabhakaran *et al.* [126] rapportent que pour une même épaisseur, les composites à base de fibres de lin possèdent un coefficient d'absorption acoustique 20% plus élevé qu'un composite verre/époxy à

haute fréquence (2000 Hz) et jusqu'à 25% à plus basse fréquence (100 Hz). Le coefficient d'amortissement a également été calculé en suivant la norme ASTM E756 (méthode de vibration libre). Les auteurs rapportent que pour les matériaux testés, les composites lin/époxy ont des performances d'amortissement supérieures de 51 % comparés aux composites fibres de verre/époxy.

4.4. Le vieillissement des composites bio-sourcés en présence d'eau

Comme tout matériau, les composites bio-sourcés peuvent subir des évolutions liées à des vieillissements lors de leur utilisation. Ceux-ci peuvent être provoqués par une exposition à l'eau liquide ou vapeur mais aussi aux UV, à de hautes températures, à des chargements répétés, des agents agressifs ou encore aux micro-organismes... [17,127–129]. La partie suivante s'intéresse spécifiquement aux vieillissements induits par une exposition à l'eau.

La grande majorité des études de vieillissement de composite bio-sourcés se sont focalisées sur les effets de l'immersion sur les propriétés mécaniques. Contrairement aux fibres de verre ou de carbone, les fibres de lin ont une grande affinité avec l'eau. La vapeur d'eau ou l'eau liquide peuvent donc facilement être absorbées par les composites contenant ces fibres. Cela conduit ces matériaux à avoir une capacité d'absorption d'eau élevée. Par exemple, Li et Xue [11] ont obtenu une masse à saturation après immersion à respectivement 23 °C et 60 °C de 7 à 9 % pour un composite unidirectionnel lin/époxy avec un taux volumique de fibres de 37 %, et des masses à saturation de la résine seule de 1,25 à 2,75 %. Il a également été observé que l'absorption d'eau est proportionnelle au taux de fibres végétales du matériau [12–14]. Ainsi, pour un composite lin/époxy avec un taux volumique de l'ordre de 50 %, la prise de masse à saturation est de l'ordre de 14 % après immersion à température ambiante [15]. Pour des composites à base de fibres végétales, il a été observé que l'absorption d'eau suit généralement un comportement Fickien à température ambiante [12,14,15] mais ce comportement peut devenir non-Fickien à température élevée (100°C) du fait de l'évolution des fibres [12]. En général pour ces matériaux la température accélère la cinétique d'absorption et la prise de masse à saturation.

Munoz *et al.* [14] ont observé, pour un composite époxy renforcé par un tissé de lin, que le module de traction diminue avec l'absorption d'eau (de l'ordre de 25 % après saturation à 23 °C) et que la contrainte à rupture est plus élevée sur le matériau humide que sur le matériau « sec » (de l'ordre de 20 % après saturation à 23 °C). Les auteurs attribuent la diminution de module à une plastification du matériau par l'eau absorbée et l'augmentation de la contrainte à rupture à une liaison interfaciale fibre/matrice plus importante en raison du gonflement des fibres, qui peut s'apparenter à un ancrage mécanique. Li et Xue [11], ont observé une modification de la forme de la courbe de traction et des variations notables des propriétés mécaniques de composites unidirectionnels lin/époxy après immersion (Figure 20). La résistance en traction augmente d'environ 15 % après la première semaine, attribuée par les auteurs à l'effet de plastification de l'eau, et diminue d'environ 20 % après 17 semaines. Dans le même temps, le module diminue d'environ 55 % après la première semaine et d'environ 70 % après 17 semaines (pour une immersion dans de l'eau à 60 °C). Les auteurs ont également remarqué que le séchage du composite restaure la forme initiale de la courbe de traction, mais les propriétés sont inférieures aux valeurs initiales (environ -40 % pour le module et la résistance, après 17 semaines de vieillissement), en raison de dommages irréversibles créés dans le matériau.

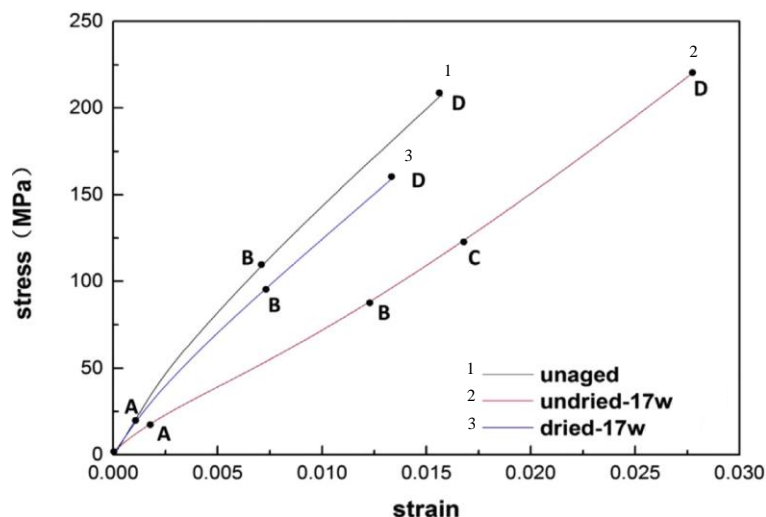


Figure 20 : Comportement en traction d'un composite lin/époxy : 1) non-vieilli, 2) immergé 17 semaines et 3) séché après une immersion de 17 semaines.

Comme évoqué précédemment dans les sections 2.3 et 3.3 l'eau peut altérer les propriétés des fibres de lin et des matrices époxy et donc celles des composites. Cependant un phénomène supplémentaire entre en jeu dans le cas des composites. La

nature plus hydrophile des fibres, comparées à la matrice, induit des phénomènes de gonflement différentiel qui induisent l'apparition de contraintes au niveau des interfaces. Le gonflement radial important des fibres de lin lors de l'immersion ($\approx 127\%$ [72]) peut déformer, même de manière irréversible, les matrices polymères et ainsi dégrader l'adhésion fibre/matrice [13,15–17], comme présenté sur la Figure 21 a). Des microfissures peuvent également être observées autour des fibres qui ont gonflé, ce qui favorise la pénétration de l'eau par capillarité et la diffusion de l'eau dans le polymère (Figure 21 b). Les composés solubles des fibres (pectines et hemicellulose) peuvent également être lixiviés et extraits, ce qui réduit encore la qualité de l'interface [11,16] (Figure 21 c). Ces dégradations sont irréversibles même après séchage du matériau (Figure 21 d).

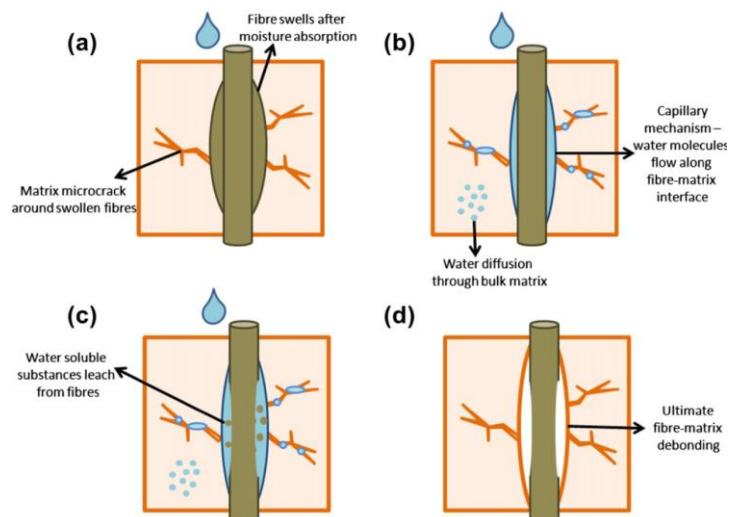


Figure 21 : Influence de l'eau sur les composite bio-sourcés [17].

Li et Xue [11] ont étudié le vieillissement de composites unidirectionnels lin/époxy induit par leur immersion dans de l'eau déminéralisée, pendant 17 semaines, à différentes températures (entre 23 et 60 °C). Ils ont pu constater trois phases différentes. Au cours de la première phase interviennent majoritairement les mécanismes de vieillissement physique, qui entraînent des modifications réversibles des matériaux, comme la plastification physique et le gonflement des matériaux. La seconde phase est caractérisée par la propagation des dommages microstructuraux au sein des fibres et de la matrice, qui induisent un endommagement irréversible du matériau. Finalement, au cours de la troisième phase interviennent les phénomènes de dégradations chimiques telles que l'hydrolyse et la lixiviation des composés de la première paroi cellulaire des

fibres de lin. Les auteurs ont alors observé une dissolution partielle des pectines, des hémicelluloses et de la cellulose la moins cristalline.

Ces mécanismes de dégradation sont encore accentués par des cycles d'humidification/séchage, du fait de la différence de cinétique des phénomènes entre les fibres et la résine. Kim et Seo [130] se sont, par exemple, intéressés à un composite époxy renforcé par un tissu à armure toile de sisal. Ils l'ont soumis à des cycles de vieillissement composés de 9 jours d'immersion dans de l'eau distillée à 20 ± 1 °C suivis d'un jour de séchage à 50 °C. Après le 1^{er} cycle, les auteurs ont observé une diminution de la résistance en traction du composite de 11 % mais la chute passe à 84 % après le 4^e cycle. Ce phénomène d'endommagement « auto-accélééré » lors de cycles d'immersion-séchage, i.e. les endommagements créés lors d'un cycle permettent une diffusion plus rapide lors du cycle suivant, a également été observé par Newman [18] pour un composite époxy renforcé par un tissé de lin. L'auteur a noté que la perte de masse induite par le vieillissement s'élève à environ 0,4 % après le 1^{er} cycle et environ 1 % après 12^e cycle.

Ainsi, l'influence d'un vieillissement par immersion a été largement étudiée dans la littérature. Cependant, en fonction de l'utilisation que l'on souhaite faire du matériau, ce type de vieillissement peut s'avérer trop sévère pour être réellement représentatif. Celui-ci fait notamment intervenir une dissolution et une extraction de certains composants des fibres. Beaucoup moins d'études se sont intéressées au vieillissement hygrothermique, c'est-à-dire lié à l'absorption d'eau sous forme vapeur [121,131].

On peut cependant citer certaines études sur le vieillissement d'un composite unidirectionnel lin/époxy. Berges *et al.* [121] l'ont étudié à 70 °C et 85% HR et Scida *et al.* [131] à deux températures (20 et 40 °C) à une humidité relative de 90 %. Les auteurs ont observés que l'absorption de vapeur d'eau dans ces matériaux peut être bien modélisée par une loi de Fick 1D. Scida *et al.* [131] ont de plus observé qu'augmenter la température de vieillissement a pour effet de diminuer le temps nécessaire pour saturer le matériau et augmente la prise de masse à saturation.

Ces études ont également permis d'observer qu'une fois le matériau saturé en vapeur d'eau, celui-ci présente un comportement en traction très différent (Figure 22). Ceci se traduit par une chute significative du module d'Young (environ 33 % après 3 jours et environ 55 % après 38 jours) mais seulement d'une faible diminution de la contrainte à rupture. Celle-ci est de l'ordre de 12 % après 38 jours dans l'étude de Scida *et al.*, tandis

que Berges *et al.* n'ont pas noté d'évolution [121,131]. Dans les deux études, les auteurs attribuent cette évolution des propriétés à la plastification de la résine et des fibres par les molécules d'eau absorbées. Cependant comme les essais sont menés sur les matériaux saturés en vapeur d'eau, il n'est pas possible de distinguer les phénomènes réversibles et les dégradations réelles du matériau. De plus l'influence d'une exposition à des cycles d'humidification-séchage n'a pas encore été étudiée.

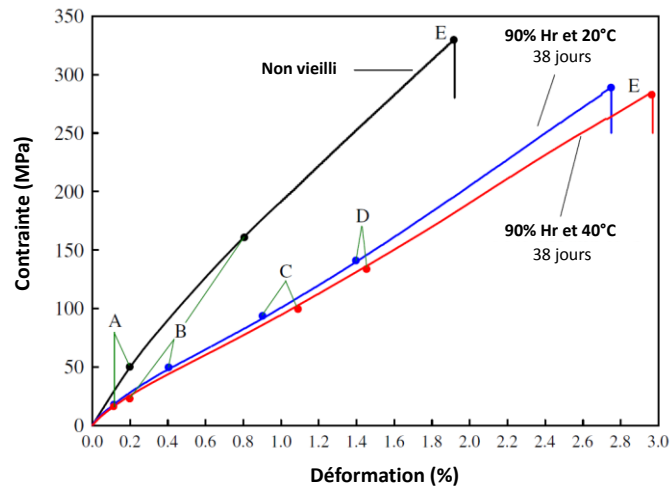


Figure 22 : Courbes Contrainte-Déformation en traction d'un composite lin/époxy unidirectionnel [131].

Conclusion

Depuis un certain temps maintenant, les fibres de lin sont reconnues pour leur potentiel d'utilisation au sein de matériaux composites, en tant que renfort de matrices polymères. En effet, leurs bonnes propriétés mécaniques pour des fibres végétales, associées à une faible densité (≈ 1.45), leurs permettent de présenter des valeurs de contraintes spécifiques à la rupture comparables à celles des fibres de verres et même supérieures en ce qui concerne le module d'élasticité spécifique. Leur faible densité présente également un attrait évident pour le domaine des transports en permettant d'envisager l'allègement des véhicules. La fabrication de matériaux composites à base de ces fibres et de résines compatibles (époxy par exemple) se révèle donc intéressante. L'utilisation de matériaux composites constitués de fibres naturelles fait cependant apparaître de nouveaux défis. Tout d'abord, il est plus difficile de maîtriser les

propriétés de ces fibres issues de la biomasse qui sont directement dépendantes des conditions de culture de la plante dont elles sont tirées. Ces fibres nécessitent également des températures de fabrication plus faibles, qu'il faut assortir à celles des matrices polymères. Mais un des défis majeurs apparaît certainement du point de vue de leur durabilité. En effet, de manière générale, les fibres naturelles sont enclines à absorber les molécules d'eau avec lesquelles elles se trouvent en contact et les fibres de lin ne font pas exception. Ceci induit des modifications physiques et chimiques de leur structure et donc des modifications des propriétés du matériau composite dans lequel elles sont intégrées. Les résines époxy, couramment utilisées pour la fabrication de composites, peuvent également être altérées à long terme. De plus, l'écart de variations dimensionnelles entre les fibres et la matrice peut également engendrer une dégradation des interfaces. Mais, les mécanismes responsables des modifications des propriétés de ces matériaux sont encore méconnus, ce qui peut être un frein à leur utilisation industrielle.

Les chapitres suivants ont pour objectifs d'optimiser la mise en œuvre d'un composite à base de fibres de lin puis de préciser les mécanismes de modifications ayant lieu au sein d'un composite lin/époxy au cours du vieillissement hygrothermique ainsi que leur impact sur les propriétés macroscopiques du matériau.

Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales.

1. Matériaux.....	46
1.1. Les fibres de lin.....	46
1.2. La matrice Epoxy.....	48
1.3. Le composite lin/Epoxy.....	48
2. Méthodes de vieillissement.....	49
3. Techniques d'analyses et de caractérisations.....	50
3.1. Caractérisation mécanique.....	51
3.2. Caractérisation morphologique : Microscopie Électronique à Balayage.....	52
3.3. Caractérisations physico-chimiques.....	53
3.3.1. Densimétrie.....	53
3.3.2. Mesure des taux volumiques.....	55
3.3.3. Gravimétrie d'absorption de vapeur d'eau (DVS).....	56
3.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	57
3.3.5. Calorimétrie Différentielle à Balayage Modulée (mDSC).....	58
3.3.6. Caractérisation micro-structurale : Diffraction des Rayons X (DRX).....	60
3.3.7. Dosage des hémicelluloses.....	62
3.3.8. Analyse chimique de surface par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	62

L'objectif de ce chapitre sera d'abord de présenter les matériaux étudiés au cours de ces travaux, à savoir : les fibres de lin, la matrice époxy ainsi que les composites formés par leur association. Puis les conditions de vieillissement auxquelles ces matériaux ont été exposés seront décrites. Enfin, les différentes techniques de caractérisations mécaniques, morphologiques, structurales et physico-chimiques seront présentées.

1. Matériaux

Cette première section sera l'occasion de décrire les différents matériaux utilisés au cours de ces travaux de thèse.

1.1. Les fibres de lin



Figure 23 : Renfort purement unidirectionnel FlaxTape™.

Les fibres de lin utilisées pour cette étude ont été cultivées en Normandie et fournies par la société LINEO©. Le renfort se présente sous la forme de fibres longues arrangées de manière unidirectionnelle sans torsion (Figure 23). Il a été sélectionné pour la qualité de ses propriétés mécaniques et leur homogénéité permise par la maîtrise du procédé industriel. Par ailleurs, afin de limiter encore d'avantage la possible hétérogénéité entre l'ensemble des renforts utilisés pour ces travaux, toutes les fibres ont été commandées au même moment et sont issues de lots successifs. Aucun fil de trame n'est utilisé pour maintenir l'alignement des fibres entre-elles. La cohésion est garantie par la

réactivation, lors de la mise en forme du renfort, du ciment pectique en surface des faisceaux de fibres par la pulvérisation d'une brume d'eau, comme présenté en Figure 24. L'absence de fils de trame a également été un paramètre pour guider le choix de ce renfort, car cela permet de limiter les interférences de cisaillement lors des essais de traction des composites unidirectionnels.

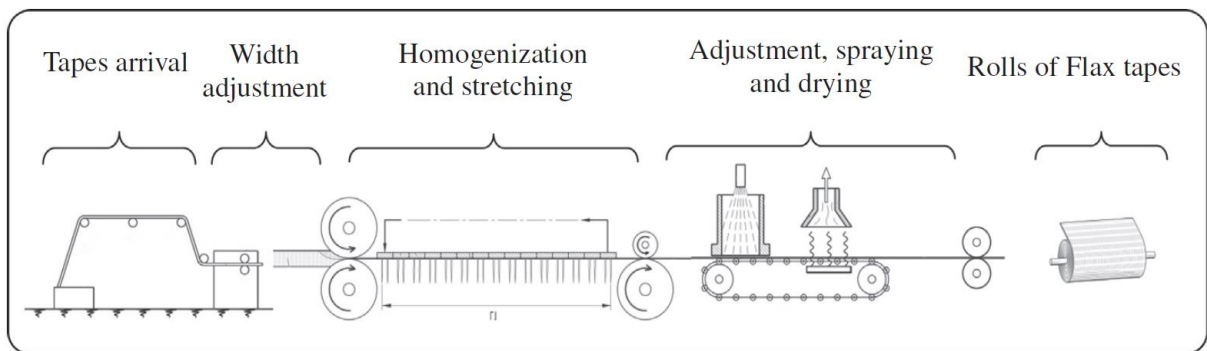


Figure 24 : Fabrication des bandes de fibres de lin unidirectionnelles FlaxTape™ [132].

Le procédé de fabrication commence par le décortiquage et l'extraction des faisceaux des tiges de lin. Ils sont ensuite teillés pour les nettoyer et retirer les résidus d'anas. Puis, les faisceaux de lin sont assemblés sous forme d'un ruban de renfort purement unidirectionnel de 40 cm de large, d'une masse surfacique de 110 gr/m² et commercialisé sous le nom de FlaxTape™ 110. Le procédé est décrit en Figure 24. Les fibres sont alignées, étirées puis humidifiées par une brume d'eau et continuellement séchées par passage dans un four infrarouge.

Afin de réaliser les essais de traction, des éprouvettes ont été découpées dans le ruban de renfort. Celles-ci ont une largeur de $5 \pm 0,5$ mm et une longueur entre talons de $150 \pm 0,5$ mm, comme présenté en Figure 25. Une section rectangulaire d'une largeur de 5 mm et d'une épaisseur de 0,2 mm a été utilisée pour le calcul de la contrainte apparente et du module apparent des faisceaux. Les éprouvettes ont été pesées avant de coller les talons en acier à l'aide de Loctite® Super Glue 3. La masse des échantillons est de 140 ± 18 mg. Pour chaque campagne d'essais, 40 éprouvettes ont été testées en traction.



Figure 25 : Faisceau de fibre pour essai de traction.

1.2. La matrice Epoxy

La résine époxy utilisée est fournie par Sicomin©. Il s'agit d'un couple prépolymère de DiGlycidyl Éther de Bisphénol A (DGEBA) (SR 8500 – densité 1,17) et d'un durcisseur aminé (SZ 8525 – densité 0,94). Le rapport massique est de 4:1. Pour une mise en œuvre par thermocompression, le fabricant préconise une cuisson à 80 °C pendant 1 h. Pour ces conditions, il indique également que la résine a un temps de gel de 8 min et que les températures de transition vitreuse (T_g) sont comprises entre 104 et 106 °C. Pour confirmer ces valeurs, nous avons effectué des essais de calorimétrie différentielle à balayage modulée, comme décrit en section 3.3.5 page 58, sur 4 échantillons de résine thermo-pressés à 80 °C pendant 1 h et post-cuits à 80 °C pendant 2 h (qui est le cycle de mise en œuvre retenu pour le composite dans le chapitre 3). Nous avons mesuré une T_g de $109 \pm 0,1$ °C, ce qui est compatible avec les températures d'utilisation visées pour les matériaux composites que nous étudions.

Afin de pouvoir réaliser les essais de traction sur des échantillons de résine seule, des éprouvettes haltères ont été réalisées dans des moules en silicone. Pour éviter la présence de bulles dans les éprouvettes, la résine a été dégazée sous 250 mbar pendant 12 min, avant d'être coulée dans les moules. La cuisson a été effectuée dans une étuve Memmert UF55 avec un cycle analogue au composite. Leurs dimensions sont présentées en Figure 26.

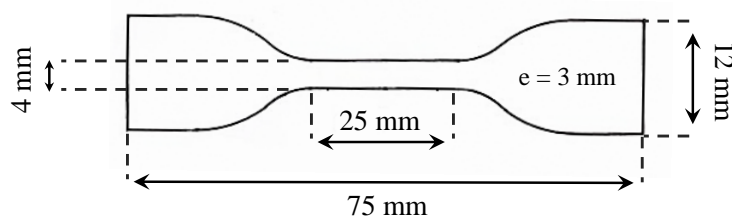


Figure 26 : Dimensions des éprouvettes haltères de résine.

1.3. Le composite lin/Epoxy

Cette section présente les éprouvettes de composites utilisées (Figure 27) ainsi que leur préparation. Le procédé de mise en œuvre des plaques de composite est décrit en détail dans le chapitre 3 suivant et ne sera donc pas détaillé ici.

Les éprouvettes de traction ont été découpées dans les plaques à l'aide d'une scie circulaire refroidie par eau. Les échantillons ont été immédiatement séchés avec un papier absorbant après la découpe pour limiter l'absorption d'eau. Les tranches des éprouvettes ont été protégées par l'ajout d'une fine couche de résine époxy SR 8500 – SZ 8525, qui réticule au cours de la phase de post-cuisson. En accord avec la géométrie 4 de la norme ISO 527, elles ont une longueur de $250 \pm 0,5$ mm et une largeur de $25 \pm 0,5$ mm. Elles sont composées de 12 plis de renfort et leur épaisseur est comprise entre 1,7 et 1,8 mm.



Figure 27 : Éprouvettes de composite unidirectionnel (0° et 90°).

2. Méthodes de vieillissement

La méthode de vieillissement a été développée de manière à favoriser le gonflement différentiel entre les fibres et la matrice au sein du composite. Par calorimétrie différentielle à balayage modulée, décrite en section 3.3.5, nous avons mesuré la température de fusion des cires et graisses de nos fibres de lin aux alentours de 60 °C. Il s'agit du premier phénomène induit par la température sur nos matériaux. La température de vieillissement a ainsi été fixée à 55 °C avec pour objectifs d'accélérer les mécanismes, de limiter le développement des micro-organismes, qui est optimal aux alentours de 30 °C [133], sans initier de potentiels mécanismes thermo-activés.

Afin d'éviter le point de rosé et l'apparition d'eau liquide en surface de nos matériaux, la température et l'humidité sont progressivement augmentées lors de la mise en place des échantillons dans l'enceinte climatique. Au cours des cycles de vieillissement des rampes de 2 h ont été utilisées pour faire varier l'humidité entre les étapes sèches et humides (Figure 28). Les vieillissements cycliques ont été réalisés dans une enceinte climatique (CTS® C-20/200). Comme présenté en Figure 28, un cycle de vieillissement

est composé d'une étape d'humidification de 3,5 jours à $90 \pm 1\%$ HR et d'une étape de « séchage » de 3,5 jours à $40 \pm 1\%$ HR. Ces durées ont été choisies pour réaliser un cycle complet en une semaine.

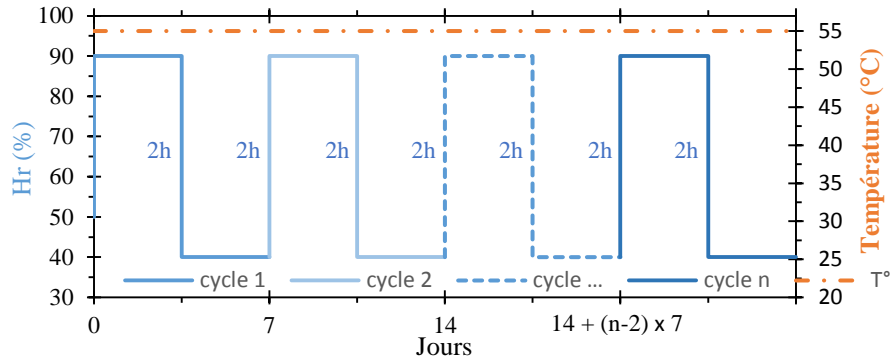


Figure 28 : Cycles de vieillissement hygrothermique.

3. Techniques d'analyses et de caractérisations

Les échantillons vieillis sont sortis de l'enceinte après l'étape sèche (40% HR) de la méthode de vieillissement (Figure 28). Afin de limiter l'influence de la quantité d'eau présente dans les matériaux sur les résultats obtenus, tous les échantillons (vieillis et non-vieillis) sont ensuite conditionnés une semaine à 23 °C et 50% HR dans une enceinte climatique (CTS CP+ 10/600) avant toutes les analyses et caractérisations.

3.1. Caractérisation mécanique

Les propriétés mécaniques ont été déterminées par des essais de traction monotone sur les éprouvettes de traction décrites dans les sections ci-dessus.

Les essais de traction des faisceaux de fibres ont été réalisés à température ambiante sur une machine de traction Instron 5969 équipée d'un capteur de force de 2 kN à une vitesse de 1 mm/min. La rigidité des faisceaux a été calculée sur la plage de déformation linéaire de 0,05 % à 0,25 %. Comme la dispersion des mesures peut être importante pour ce type d'échantillon en raison de la variabilité des caractéristiques intrinsèques des fibres et des différences de tension dans celles-ci, 40 éprouvettes ont été testées pour chaque échéance.

Les essais de traction sur les éprouvettes haltères de résine ont également été réalisés à température ambiante sur une machine de traction Shimadzu AGS-X équipée d'un capteur de force de 10 kN et d'un système de vidéo-extensométrie intégré. Ils ont été réalisés à une vitesse de 1 mm/min. Le module d'Young a été calculé sur la partie linéaire à savoir sur la plage de déformation de 0,5 à 1,5 %. Pour chaque échéance de vieillissement 10 éprouvettes ont été testées.

Les essais de traction sur le matériau composite ont été réalisés à température ambiante sur une machine de traction MTS Criterion C45, équipée d'un capteur de force de 100 kN et d'un extensomètre mécanique MTS 634.31F-24, d'une longueur de jauge de 50 mm. Les essais ont été réalisés à une vitesse de 1 mm/min. Suivant les recommandations de la norme ISO 527, relative aux essais de traction des matériaux composites, le module d'Young doit être calculé sur la plage de déformation de 0,05 à 0,25 %. Cependant, comme cela a déjà été observé dans d'autres études [116,121,134], les composites lin/epoxy unidirectionnel 0° présentent un comportement bilinéaire sur cette plage de déformations (Figure 29). Pour cette orientation, deux modules ont donc été définis, E_1 et E_2 . E_1 est calculé sur la partie linéaire de la courbe située avant le point d'inflexion et E_2 sur la partie linéaire juste après ce point, comme illustré sur la Figure 29. Les zones de calcul de E_1 et E_2 sont respectivement marquées par des carrés et des cercles. Pour chaque échéance de vieillissement et chaque orientation, 5 éprouvettes de composite ont été testées.

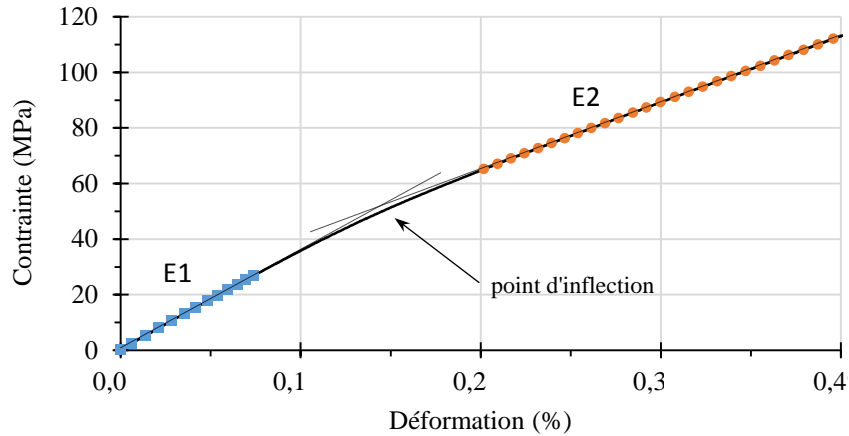


Figure 29 : Comportement en traction du composite unidirectionnel lin-époxy (0°) sur la plage de déformation 0 à 0,4 %. E1 est calculé sur la plage marquée par les carrés bleus et E2 est calculé sur la plage marquée par les ronds oranges (à gauche) et machine de traction MTS Criterion C45 (à droite).

3.2. Caractérisation morphologique : Microscopie Électronique à Balayage

Différentes observations des fibres et des échantillons de composites ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) en mode Electrons Secondaire (SE). Pour ce mode, la surface du matériau observé est bombardée d'électrons primaires incidents qui provoquent l'émission d'électrons secondaires. Les images résultent d'un contraste topologique de la surface de l'échantillon. Le microscope utilisé est un Philips FEI XL 30 (Figure 30).

Pour les observations transversales de composites ou de fibres, les échantillons ont été enrobés dans une résine époxy qui réticule à température ambiante (EpoFix©). Les échantillons sont ensuite découpés à l'aide d'une micro-tronçonneuse (Struers©

Accutom-50) puis polis à l'aide d'une polisseuse (Struers© LaboForce-100) en 9 étapes. Pour les observations de la surface des fibres, les échantillons ont été collés sur des disques carbonés de 12 mm de diamètre. Enfin tous les échantillons ont été métallisés avec une fine couche de carbone pour éviter la charge de l'échantillon lors des observations. Pour les observations de la surface des fibres de lin, la tension d'accélération utilisée est de 7 kV pour une distance de travail de 7,7 mm et un grossissement x800 (Figure 30) ; pour les observations de coupes transversales de composites et de fibres, la tension d'accélération a été fixée à 7 kV, la distance de travail à 10 mm et le grossissement x700.

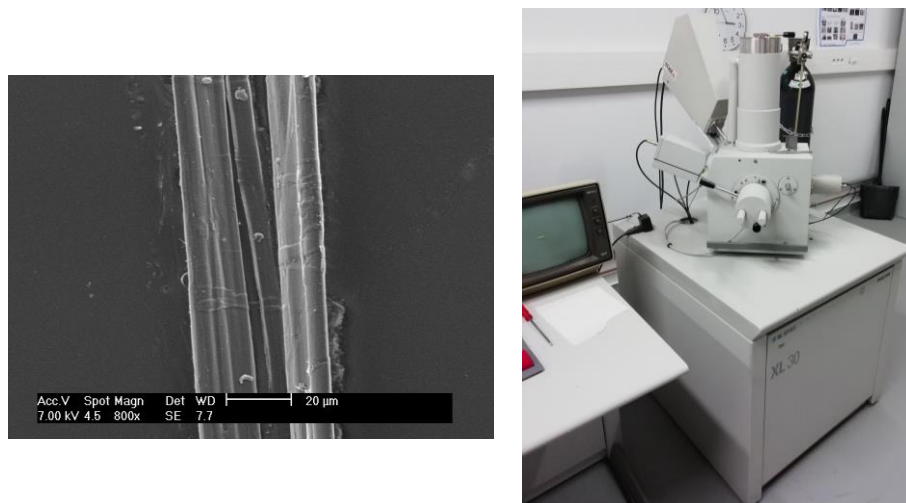


Figure 30 : Observation d'un faisceau de fibres de lin (à gauche) et microscope électronique à balayage Philips FEI XL 30 (à droite).

3.3. Caractérisations physico-chimiques

3.3.1. Densimétrie

La méthode de détermination de la densité que nous avons utilisée est fondée sur le principe de la poussée d'Archimède. Le dispositif expérimental est installé sur une balance Mettler Toledo ML104, la Figure 31 présente un schéma de celui-ci. Le solvant choisi est le dodécane car il est apolaire, ce qui limite les interactions avec les fibres de lin ou le composite sur la durée de la mesure. Cette technique a permis de mesurer une densité de $1,45 \pm 0,01$ pour les fibres de lin et de $1,19 \pm 0,001$ pour la résine.

Les échantillons se présentent sous la forme de petites pelotes nouées d'environ 0,2 g pour les fibres et de petits pavés d'environ 0,3 g pour le composite et d'environ 0,2 g

pour la résine. Les échantillons ont été tout d'abord placés dans la coupelle de suspension (4. en Figure 31) pour être pesés dans l'air, puis ils ont été pesés dans le dodécane (3. en Figure 31).

La pesée dans l'air permet d'obtenir M_1 tel que :

$$M_1 = m_{éch.} - V_{éch.} \times \rho_{air} = V_{éch.} \times (\rho_{éch.} - \rho_{air}) \quad (3)$$

Avec :

- $V_{éch.}$: le volume de l'échantillon ;
- $m_{éch.}$: la masse de l'échantillon ;
- $\rho_{éch.}$: la densité de l'échantillon ;
- ρ_{air} : la densité de l'air.

La pesée dans le dodécane permet d'obtenir M_2 tel que :

$$M_2 = m_{éch.} - V_{éch.} \times \rho_{dodé.} = V_{éch.} \times (\rho_{éch.} - \rho_{dodé.}) \quad (4)$$

Avec $\rho_{dodé.}$: la densité du dodécane.

En calculant $M_1 \times \rho_{dodé.} - M_2 \times \rho_{air}$ et en isolant $\rho_{éch.}$, on peut calculer la densité des échantillons telle que :

$$\rho_{éch.} = \frac{M_1 \times \rho_{dodé.} - M_2 \times \rho_{air}}{M_1 - M_2} \quad (5)$$

Avec à 20 °C $\rho_{dodé.} = 0,7487$ et $\rho_{air} = 6 \times 10^{-4}$.

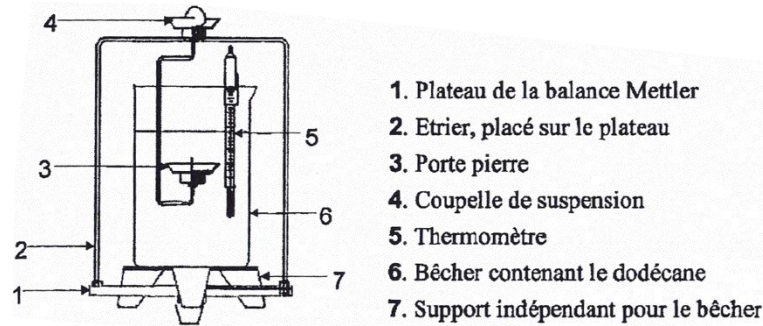


Figure 31 : Dispositif de mesures de densité.

3.3.2. Mesure des taux volumiques

Les taux volumiques de fibres, de matrice et de porosité au sein du composite ont été mesurés par une méthode de pesée inspirée de la norme ASTM D 3171-99. Les échantillons ont été pesés avec une balance (Kern PRS, précision 0,1 g), leur longueur, leur largeur et leur épaisseur ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse (Moineau Instruments, précision 0,03 mm). Cette méthode nécessite de connaître la masse volumique des fibres (1,45 g/m³) et celle de la résine (1,19 g/m³), celles-ci ont été déterminées par la méthode de densimétrie décrite en section 3.3.1 page 53.

Puis les taux volumiques de fibre, de résine et de porosité ont été calculés à l'aide des équations suivantes :

$$M_f = M_{surf.} \times N \times L \times l \quad (6)$$

$$V_f = \frac{M_f}{\rho_f \times V_c} \times 100 \quad (7)$$

$$V_r = \frac{M_c - M_f}{\rho_r \times V_c} \times 100 \quad (8)$$

$$V_p = 100 - V_f - V_r \quad (9)$$

Avec :

- M_f : la masse de fibre (g) ;
- $M_{surf.}$: la masse surfacique du renfort (g/m²) ;
- N : le nombre de plis du composite ;
- L : la longueur de l'échantillon (m) ;
- l : la largeur de l'échantillon (m) ;
- V_f : le taux volumique de fibre (%) ;

- ρ_f : la masse volumique des fibres (g/m^3) ;
- V_c : le volume du composite (m^3) ;
- V_r : le taux volumique de résine (%) ;
- M_c : la masse du composite (g) ;
- ρ_r : la masse volumique de la résine (g/m^3) et
- V_p : le taux volumique de porosité (%).

3.3.3. Gravimétrie d'absorption de vapeur d'eau (DVS)

Les analyses de gravimétrie d'absorption de vapeur d'eau ou Dynamic Vapour Sorption (DVS) ont été effectuées à l'aide d'un SMS DVS-Advantage (Figure 32). Les mesures DVS permettent d'obtenir de manière très précise les variations de masse d'un échantillon en fonction de l'humidité relative de l'environnement. Un échantillon de l'ordre de 150 mg est placé dans une nacelle de verre suspendue à une microbalance. La chambre, étanche et isolée, est parcourue par un flux d'air dont la quantité en eau est contrôlée de manière à faire varier le taux d'humidité. Les analyses DVS qui ont été menées lors de ces travaux sont réalisées à 25 °C et sont composées d'une étape humide (3,5 jours à 90% HR) et d'une phase sèche (3,5 jours à 40% HR). Ces paramètres ont été choisis afin de mesurer les variations de masse de nos matériaux dans des conditions d'hygrométrie analogues à celles d'un cycle de vieillissement. La température est cependant plus basse (25 °C) que celle utilisée pour le vieillissement (55 °C). Les phénomènes sont donc sous-estimés du fait de la cinétique de diffusion plus lente à 25 °C qu'à 55 °C. Les échantillons utilisés se présentent sous la forme de petites pelotes d'environ 0,5 cm³ pour les fibres et de carrés d'environ 1 cm de côté pour le composite et la résine. Les essais ont été menés sur des échantillons non-vieillis et vieillis 9 et 52 semaines. La Figure 32 présente les courbes caractéristiques de variation de masse des fibres de lin et du composite.

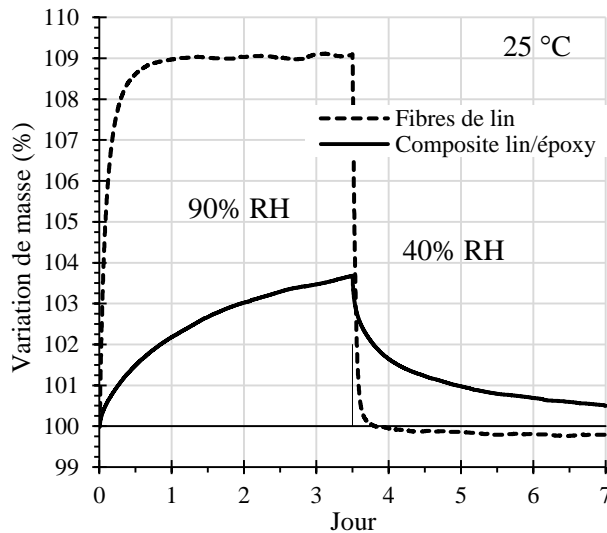


Figure 32 : Mesures DVS sur les fibres de lin et sur le composite lin/époxy (à gauche) et SMS DVS-Advantage (à droite).

3.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques consistent à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température et/ou du temps. Elles permettent de quantifier les pertes ou gains de masse liés à la pyrolyse ou la déshydratation du matériau.

Deux types d'analyses ont été menés au cours de ces travaux :

- Une montée en température de 35 °C à 1200 °C avec une vitesse de montée de 10 °C/min sous argon, pour étudier la dégradation thermique des matériaux sans oxydation et combustion. Les analyses de montées en température ont été réalisées à l'aide d'une thermo-balance Netzsch STA 449 F1 Jupiter (Figure 33).

- Deux isothermes successives, pour évaluer la quantité d'eau au sein des matériaux. Celles-ci ont été réalisées sous azote et suivant deux paliers comme décrit par Baley *et al.* [8] : un premier palier de 14 h à 105 °C suivi d'un second palier de 5 h à 150 °C. Une vitesse de montée en température de 20 °C/min est utilisée entre les paliers. Les isothermes ont été réalisées à l'aide d'une thermo-balance Netzsch STA 409 CD (Figure 33).



Figure 33 : thermo-balance Netzsch STA 449 F1 Jupiter à gauche et thermo-balance Netzsch STA 409 CD à droite.

3.3.5. Calorimétrie Différentielle à Balayage Modulée (mDSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une méthode d'analyse thermique. Cette technique permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo et exo-thermiques qui accompagnent un changement d'état physique ou une réaction chimique. Elle consiste à comparer les échanges de chaleur entre un échantillon placé dans une capsule et une référence en fonction d'un profil de température appliqué. Dans le cas de nos essais, les capsules de masse normalisée sont hermétiquement scellées et la référence est une capsule vide. En calorimétrie différentielle à balayage modulée (mDSC), un profil de chauffe plus complexe que celui utilisé dans le cas de la DSC conventionnelle est appliqué à l'échantillon. Plus précisément, une modulation sinusoïdale est superposée à la rampe de chauffe conventionnelle linéaire, pour obtenir un profil dans lequel la température moyenne de l'échantillon change sinusoïdalement plutôt que linéairement. Cela permet de décomposer le flux thermique total, mesuré par DSC conventionnelle, en deux composantes, l'une appelée « réversible » et l'autre « irréversible ». Les mesures de température de transition vitreuse (T_g) ont été effectuées sur les signaux réversibles (Figure 34) et les mesures d'enthalpie de réticulation sur les signaux non-réversibles. Pour les échantillons de composite, les mesures d'enthalpie de réticulation ont également été corrigées par rapport à la masse de résine présente dans l'échantillon de composite. Pour cela le taux massique de résine a été calculé en

fonction des taux volumiques des constituants et de leurs densités suivant l'équation suivante :

$$M_r = \frac{V_r \times \rho_r}{V_f \times \rho_f + V_r \times \rho_r} \quad (10)$$

Avec :

- M_r le taux massique de résine ;
- V_r le taux volumique de résine ;
- ρ_r la densité de la résine époxy ;
- V_f le taux volumique de fibre ;
- ρ_f la densité des fibres de lin

Les densités, de la résine et des fibres, ont été mesurées par une méthode basée sur le principe de la poussée d'Archimède et sont les suivantes : $\rho_r = 1,19$ et $\rho_f = 1,45$. Par ailleurs, les taux volumiques ont été mesurés par une méthode de pesée inspirée de la norme ASTM D 3171-99 et sont les suivants : $V_r = 0,51$ et $V_f = 0,47$. Le taux de porosité du composite mesuré par cette méthode est de 2% ($V_p = 0,02$).

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage TA Instrument DSC 250. Le profil de température utilisé est une rampe de 25 à 200 °C à une vitesse de 1 °C/min et une modulation de $\pm 0,16$ °C pour 60 sec. Par ailleurs, l'enthalpie totale de réaction (ΔH_T) a été mesurée sur la résine non-réticulée en utilisant une rampe de -70 °C à 280 °C à une vitesse de 10 °C/min.

Pour chaque échéance, au moins deux essais ont été réalisés pour les composites et la résine. Les masses des échantillons de composite sont d'environ 30 mg et ceux de la résine de 20 mg.

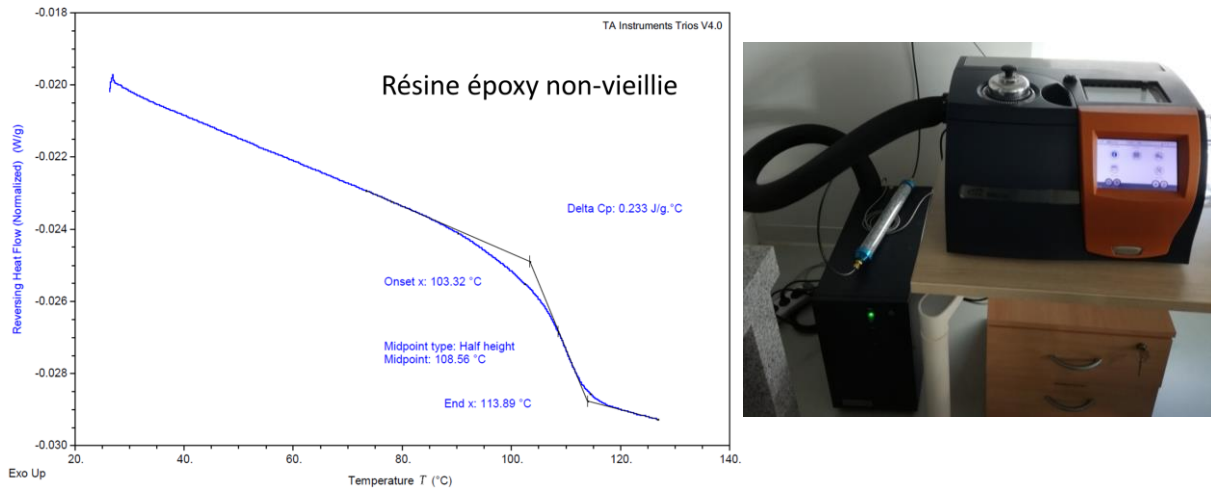


Figure 34 : Signal réversible du flux de chaleur mesuré sur la résine époxy (à gauche) et calorimètre différentiel à balayage TA Instrument DSC 250 (à droite).

Afin de tester la réversibilité des évolutions de T_g observées, des échantillons de résine et de composites vieillis ont été séchés, pendant 9 semaines à température ambiante dans un dessiccateur contenant du gel de silice (Figure 35). Puis deux nouvelles mesures de mDSC ont été menées sur ces échantillons.



Figure 35 : Séchage à température ambiante des échantillons de résine et de composites vieillis.

3.3.6. Caractérisation micro-structurale : Diffraction des Rayons X (DRX)

Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été utilisées pour suivre l'évolution de la microstructure des fibres de lin, et particulièrement le taux de cristallinité. L'intensité de diffraction a été enregistrée en mode réflexion au moyen d'un diffractomètre Philips PW 3830 équipé d'un compteur proportionnel, avec une source

de rayonnements $\text{CoK}\alpha 1$ ($\lambda=1,79 \text{ \AA}$). Les échantillons ont été posés sur un support en silicium et les mesures ont été réalisées pour une plage d'angles 2θ de 4 à 76° (Figure 36).

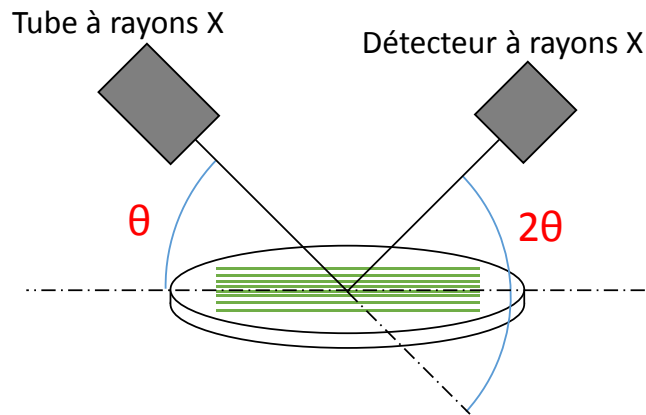


Figure 36 : Schéma du montage de diffractométrie. Les fibres de lin sont représentées en vert.

Les taux de cristallinité des fibres ont été déterminés par une déconvolution complète du signal, en Gaussiennes, réalisée avec le logiciel Origin™, comme présenté sur la Figure 37. Le taux de cristallinité est ensuite calculé en faisant le ratio des phases amorphe et cristalline.

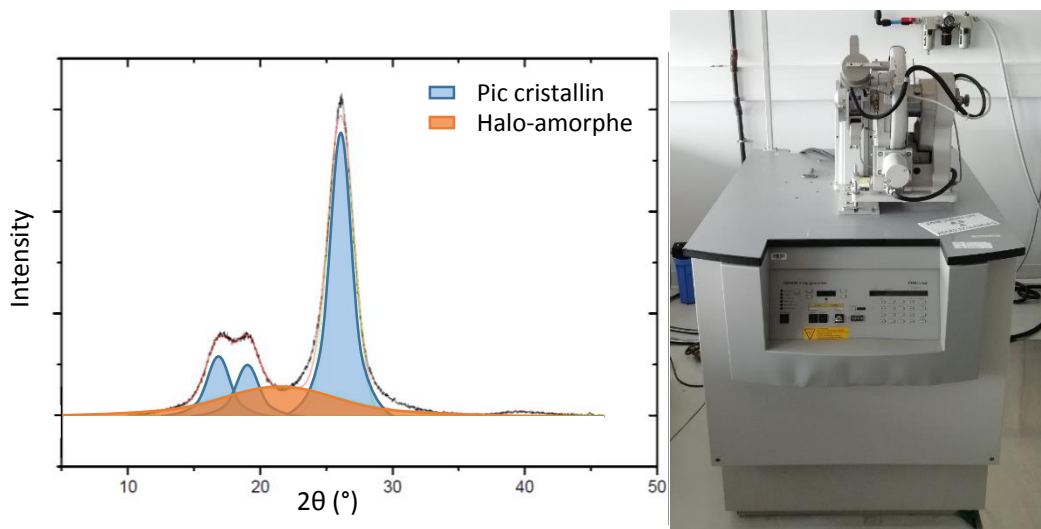


Figure 37 : Diffractogramme DRX typique des fibres de lin (noir), pics élémentaires de la déconvolution (bleu et orange) et leur somme (rouge) à gauche et diffractomètre Philips PW 3830 à droite.

3.3.7. Dosage des hémicelluloses

La proportion d'hémicellulose dans les fibres de lin a été quantifiée par la méthode de Van Soest et suivant la norme NF V18-122 [135,136], au moyen d'un Fibretherm (Gerhardt©). Les échantillons sont broyés et contrairement à toutes les autres analyses ils sont également séchés. L'analyse consiste à réaliser deux hydrolyses successives. La première hydrolyse (NDF) est effectuée par une solution de détergent neutre. Elle est suivie de phases de lavage et d'une phase de séchage. Au cours de ces étapes, les protéines et les pectines sont extraites. Le résidu contient les hémicelluloses, les lignines et la cellulose. La deuxième hydrolyse (ADF) est effectuée sur ce résidu, par une solution acide et également suivie de lavages et d'un séchage. Le second résidu contient les lignines et la cellulose. Les analyses ont été menées sur des échantillons non-vieillis et vieillis 9, 26 et 52 semaines. Pour chacune de ces échéances, les analyses ont été réalisées trois fois. La teneur en hémicellulose est exprimée en pourcentage de la masse sèche et calculée grâce à la formule suivante :

$$NDF - ADF = \text{teneur en hémicellulose} \quad (11)$$

3.3.8. Analyse chimique de surface par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour suivre l'évolution de la composition chimique de la surface des fibres de lin, de la résine et du composite au cours des cycles de vieillissement. Les analyses ont été conduites sur un spectromètre Nicolet™ impact 380 en mode réflectance totale atténuée (ATR), utilisant un diamant Durascope.

Le principe de l'ATR consiste à mettre en contact un cristal (dans notre étude, le diamant) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau infrarouge circule dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal. En ATR, on travaille donc au-delà de l'angle critique. En réalité une onde, dite onde « évanescente », émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. C'est cette onde qui « produit » le spectre infrarouge observé. Cette méthode permet de caractériser la surface des échantillons sur une profondeur de l'ordre de 10 µm.

Pour chaque mesure, 32 scans ont été effectués, avec une résolution de 4 cm^{-1} sur une plage de longueur d'onde de $400\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$. Le spectre typique obtenu pour des fibres de lin non-vieillies est présenté en Figure 38. Pour leur comparaison, les spectres ont été corrigés par rapport à leur ligne de base. Pour les fibres, ils ont été normalisés par rapport au pic présent à 1160 cm^{-1} caractéristique de la liaison C-C de la cellulose qui est supposée ne pas être impactée au cours du vieillissement, comme rapporté par Alix *et al.* [71]. Pour la résine, ils ont été normalisés par rapport au pic présent à 1508 cm^{-1} , qui correspond aux groupements aromatiques (C=C) supposés ne pas évoluer dans les conditions de vieillissement décrites en section 2 [137]. Pour chaque durée de vieillissement, 5 mesures ont été réalisées.

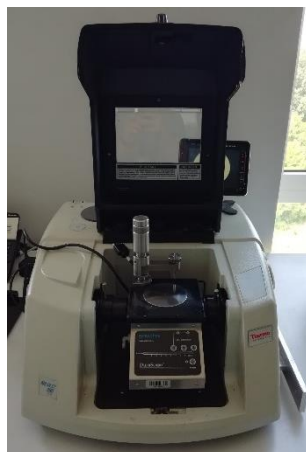
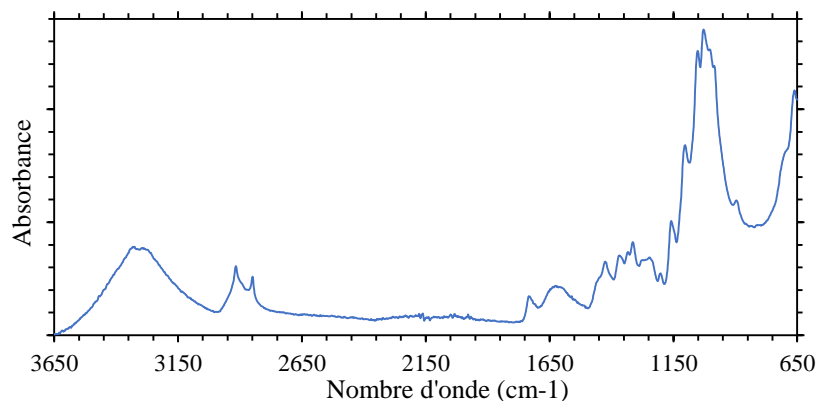


Figure 38 : Spectre typique obtenu en FTIR pour des fibres de lin non-vieillies (à gauche) et spectromètre Nicolet™ impact 380 (à droite).

Après avoir décrit les matériaux de l'étude, les conditions de vieillissement et les techniques d'analyses et de caractérisations utilisées, nous allons maintenant nous intéresser au procédé de mise en œuvre du composite et aux évolutions qui interviennent au sein des matériaux dans ces conditions de vieillissement.

Chapitre 3 : Mise au point du procédé de fabrication des composites.

1. Développement du procédé de mise en œuvre	66
1.1. Conditionnement des fibres	66
1.2. Imprégnation et stratification.....	67
1.3. Cycle de cuisson et de post-cuisson.....	68
2. Influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés des composites	70
2.1. Taux volumique de fibres, taux volumique de porosité et température de transition vitreuse	71
2.2. Influence sur les propriétés mécaniques (E_1 , E_2 et σ_{\max})	72
2.2.1. Influence des paramètres de mise en œuvre sur E_1 :.....	72
2.2.2. Influence des paramètres de mise en œuvre sur le module E_2 :	74
2.2.3. Influence des paramètres de mise en œuvre sur σ_{\max}	76
3. Étude de l'influence et choix des paramètres	78
Conclusion.....	83

Dans ce chapitre, l'objectif est de mettre au point le procédé de fabrication de plaques de composites unidirectionnels. Ainsi, l'influence de différents paramètres de fabrication sur la qualité et les propriétés des stratifiés a été étudiée. La sélection de ces paramètres permet de produire un composite de bonne qualité. Le procédé de fabrication retenu est la thermocompression. Cette méthode présente l'avantage de permettre la fabrication de matériau avec un taux de fibre important et donc d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques.

Les paramètres qui ont été étudiés sont : (i) le pré-conditionnement des renforts, (ii) la température de cuisson, (iii) la pression³ appliquée lors de la cuisson, (iv) la vitesse de refroidissement, (v) la température de sortie de la plaque, (vi) la température de post-cuisson et (vii) la durée de post-cuisson.

1. Développement du procédé de mise en œuvre

Au cours de cette étude, le procédé de fabrication a été développé afin d'être adapté aux fibres de lin et à une matrice thermodurcissable pour obtenir un stratifié unidirectionnel avec les meilleures propriétés mécaniques en traction possibles. L'objectif étant d'obtenir un matériau avec une contrainte à rupture supérieure à 300 MPa et un module supérieur à 30 GPa. Les différentes étapes de mise en œuvre sont détaillées ci-après.

1.1. Conditionnement des fibres

Comme indiqué précédemment dans le chapitre bibliographique, le taux d'humidité au sein des fibres de lin influe directement sur leurs propriétés mécaniques [8,9,56]. Afin de garantir la répétabilité du procédé de mise en œuvre et des propriétés des matériaux produits, il est nécessaire de maîtriser le taux d'humidité au sein des fibres avant la fabrication.

Dans le cadre de cette étude, les fibres ont été séparées en deux lots. Le premier a été stocké dans le laboratoire à conditions ambiantes tandis que le second a été placé pendant 7 jours, avant la fabrication des composites, dans une enceinte climatique (Vötsch® VC 7100), afin d'atteindre la stabilisation en masse.

Au cours de la période de stockage, les conditions ambiantes stabilisées du laboratoire ont été mesurées à l'aide d'un enregistreur (Voltcraft DL-141TH) avec un relevé toutes les 10 minutes. La température relevée est de 22 ± 2 °C et l'humidité relative

³ L'influence de la pression sur les propriétés du composite a été étudiée dans le cadre d'une étude commune avec Michael Berges, doctorant au sein du laboratoire DRIVE de l'université de Bourgogne et du laboratoire C2MA de l'école des Mines d'Alès.

de $30 \pm 5\%$ HR. Les fibres placées dans l'enceinte climatique ont été maintenues à 23 ± 1 °C et $50 \pm 1\%$ HR.

Par analyses thermogravimétriques, la quantité d'eau dans les fibres a été mesurée entre 5 et 7 % en masse pour les fibres non conditionnées et à environ 7 % pour les fibres conditionnées pendant 1 semaine juste avant la fabrication. Ces valeurs sont en accord avec celles présentes dans la littérature pour ce qui concerne les fibres de lin et la technique utilisée (ATG isothermes) [8].

1.2. Imprégnation et stratification

Après leur conditionnement, les renforts sont prêts pour la mise en œuvre. L'imprégnation manuelle et la stratification ont été effectuées dans un moule spécialement développé pour cette étude. Celui-ci est conçu et ajusté pour permettre d'évacuer la résine introduite en excès, par application de la pression, tout en maintenant les fibres bien alignées sans qu'elles ne soient entraînées par le flux de résine extrait. Afin de permettre le démoulage, le moule a été recouvert par des feuilles de téflon.

La méthode de répartition de la résine a été choisie afin de permettre une bonne imprégnation de tous les plis. Deux méthodes ont été testées. La première consiste à imprégner complètement chaque pli à l'aide d'un pinceau. Cependant cette technique demande une quantité de résine (rapport massique résine/fibre de 4) et un temps importants ($\approx 1h15$ pour imprégner tous les plis). Ceci peut poser problème compte tenu de la durée de vie en pot de la matrice d'environ 85 minutes à 23 °C. La technique qui s'est révélée la plus efficace (45 ± 5 min pour imprégner tous les plis et $1 h \pm 5$ min entre le mélange des composants de la résine et l'introduction du moule sous la presse) est l'application, sur chaque pli, d'un bandeau de résine au centre de la plaque, perpendiculairement aux fibres, comme présenté en Figure 39 a). La résine est ensuite répartie sur toute la surface par la pression appliquée lors de la cuisson dès 40 °C, comme schématisé en Figure 39 b) et c).

Différents rapports massiques résine/fibres ont été testés (respectivement 4:1, 3:1, 2:1 et 1:1) pour garantir une bonne imprégnation tout en limitant la quantité de résine évacuée par pression. Le rapport qui a été retenu pour l'étude est de 2:1 pour une fabrication sous 3 bars. Ce rapport permet une complète imprégnation des renforts tandis qu'avec

un rapport de 1:1, des zones sèches sont visibles dans les coins des plaques. Il est à noter que ce rapport dépend de la valeur de pression choisie.

Un soin particulier a également été apporté au nettoyage des surfaces du moule ainsi que des feuilles de téflon car celles-ci sont électrostatiques et les petites poussières qui peuvent se coller entre les deux surfaces entraînent un défaut sur la plaque composite.

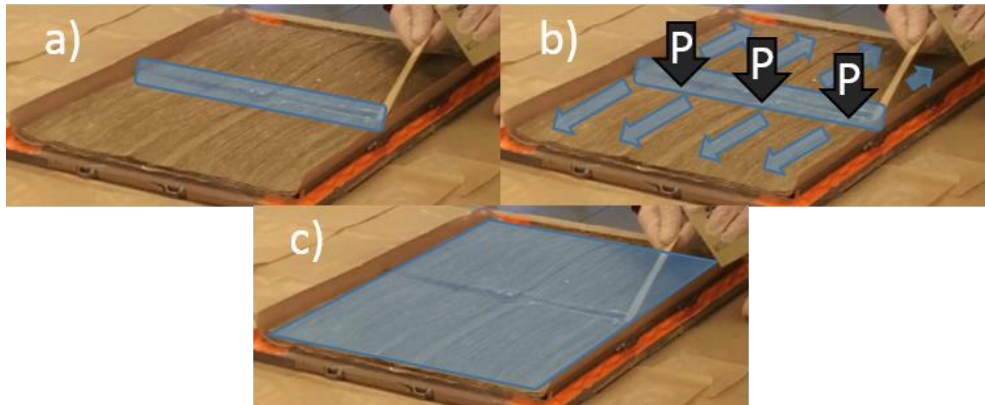


Figure 39 : Imprégnation d'un pli a), répartition de la résine sous l'effet de la pression lors de la cuisson b), résine répartie sur toute la surface de la plaque c).

1.3. Cycle de cuisson et de post-cuisson

Après avoir été fermé, le moule est introduit sous la presse de thermocompression. Le cycle de cuisson adopté est inspiré de celui utilisé pour la fabrication de composites à base de fibres synthétiques. Il a cependant été adapté pour correspondre aux spécificités des fibres de lin, notamment leur plus grande sensibilité à la température. Différents niveaux ont été testés pour chaque paramètre puis sélectionnés afin d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau. Le cycle de température/pression utilisé pour la mise en œuvre est présenté en Figure 40.

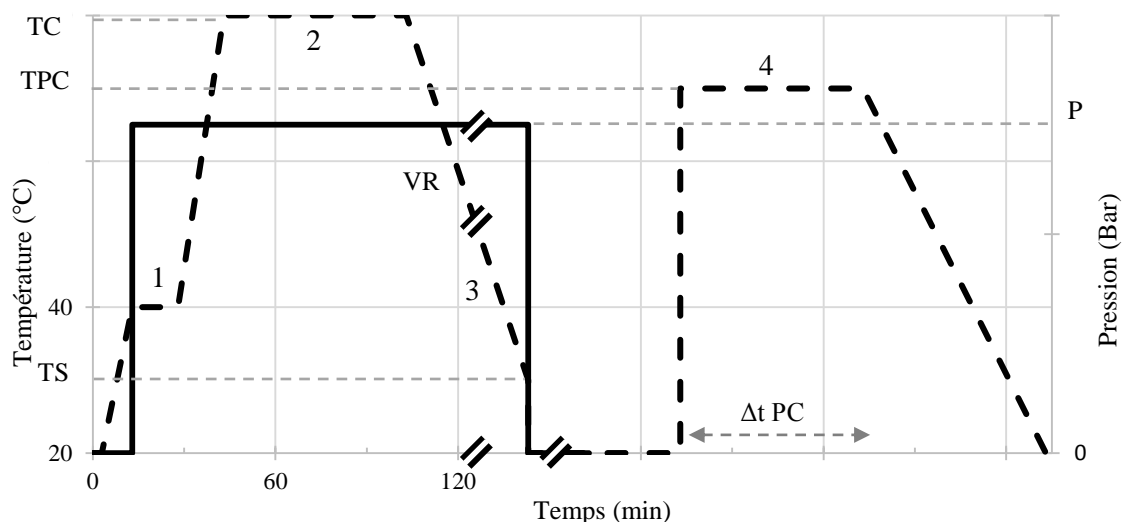


Figure 40 : Représentation schématique du cycle de cuisson du composite.

Tout d'abord, la température augmente de 20 °C à 40 °C en 10 minutes (2 °C/min). Cette première étape permet de diminuer la viscosité de la résine et d'optimiser l'imprégnation des renforts. D'après les données du fournisseur de la résine (Sicominc®), la viscosité passe de 1800 ± 400 mPa.s à 20 °C à 320 ± 60 mPa.s à 40 °C. La pression (P) est appliquée lorsque la température atteint 40 °C et est maintenue jusqu'à la fin du refroidissement. Pour la deuxième étape, la température est augmentée jusqu'à la température de cuisson souhaitée (TC ; 60 °C ou 80 °C) en 15 minutes et est maintenue pendant 1 heure. Lors de la troisième étape, le moule est refroidi, de la température de cuisson (TC), jusqu'à la température de sortie (TS ; 20 °C, 40 °C ou 60 °C) à une vitesse de refroidissement (VR) pouvant être de : environ -0.08 °C/min pour le refroidissement naturel (nat), -1 °C/min ou -2 °C/min. Le refroidissement accéléré (-1 °C/min ou -2 °C/min) est imposé et contrôlé grâce à un groupe froid (Frigosystem® RACA) raccordé à la presse de thermocompression. Finalement, la post-cuisson est effectuée dans les deux jours suivant la cuisson. Entre la cuisson et la post-cuisson les plaques sont stockées dans une enceinte climatique (Vötsch® VC 7100) à 23 ± 1 °C et $50 \pm 1\%$ HR. La post-cuisson est effectuée dans un four (Mettler UN 450+) à une température (TPC) et une durée (Δt PC) fixées, respectivement à 60 °C / 80 °C et 1 h, 2 h ou 4 h.

Afin d'évaluer l'influence des paramètres de fabrication sur les propriétés mécaniques des composites, différentes combinaisons ont été testées. Les valeurs testées sont résumées dans le Tableau 6. Celui-ci présente également la nomenclature utilisée dans

l'étude pour désigner les plaques en fonction de leurs paramètres de fabrication. Ainsi, une plaque fabriquée avec le cycle de cuisson de référence, en gras dans le Tableau 6, sera référencée comme suit : C/12P/3B/80/nat/20/x/x (fibres conditionnées/12 plis/3 bars/cuisson à 80 °C/refroidissement naturel/sortie de la plaque à 20 °C/sans post-cuisson/sans post-cuisson).

Tableau 6 : Paramètres de mise en œuvre étudiés (les paramètres de référence sont en gras)

Paramètres du procédé	Conditionnement des fibres (NC - C)	Nombre de plis (NP)	Pression (P)	Température de cuisson (TC)	Vitesse de refroidissement (VR)	Température de sortie de la plaque (TS)	Température de post-cuisson (TPC)	Durée de post-cuisson (Δt PC)			
Nomenclature	NC ou C	12P 20P	1 B (bar) 3 B (bars) 5 B (bars)	60 (°C) 80 (°C)	Nat (Naturel) 1 (1°C/min) 2 (2°C/min)	20 (°C) 40 (°C) 60 (°C)	X (Sans) 60 (°C) 80 (°C)	X (Sans) 1 (h) 2 (h) 4 (h)			
Valeurs testées	NC	12	3 (bars)	80 (°C)	Nat	20 (°C)	x	x			
		20		60 (°C)		60 (°C)			1 (h)		
	C (7 jours à 23°C et 50%RH)	12		80 (°C)		2 (°C/min)	40 (°C)	80 (°C)	1 (h)		
							20 (°C)	80 (°C)	1 (h)		
							x	x	x		
						20	1 (bar) 3 (bars) 5 (bars)	1 (°C/min)	Nat	40 (°C)	x
					40 (°C)					x	x
					40 (°C)					x	x

2. Influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés des composites

Dans cette partie, les résultats sont présentés et traités de manière à classer l'influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés microstructurales (taux volumique de fibre, taux volumique de porosité, température de transition vitreuse) et mécaniques (modules E_1 et E_2 et contrainte à rupture σ_{max}) des stratifiés produits.

2.1. Taux volumique de fibres, taux volumique de porosité et température de transition vitreuse

Parmi les paramètres de mise en œuvre étudiés, celui qui s'est révélé avoir le plus d'impact sur la microstructure des composites est la pression appliquée (P) en début de cycle. Par mesures géométriques, le taux volumique de fibre a été calculé à environ 38 % pour 1 bar, 46 % pour 3 bars et 51 % pour 5 bars (Figure 41).

De la même manière, le taux de porosités est impacté par la pression utilisée. Ainsi, des taux de porosités d'environ 2,4 %, 2,5 % et 3,1 % ont été calculés respectivement pour des pressions de 1, 3 et 5 bars (Figure 41). Les observations microscopiques réalisées sur des coupes de ces matériaux confirment les valeurs obtenues par mesures géométriques (Figure 42).

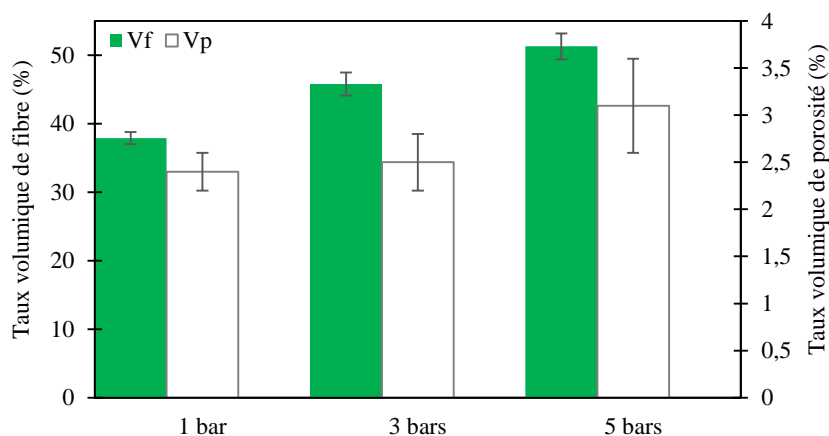


Figure 41 : Taux volumique de fibre (Vf) et de porosité (Vp) en fonction de la pression utilisée.

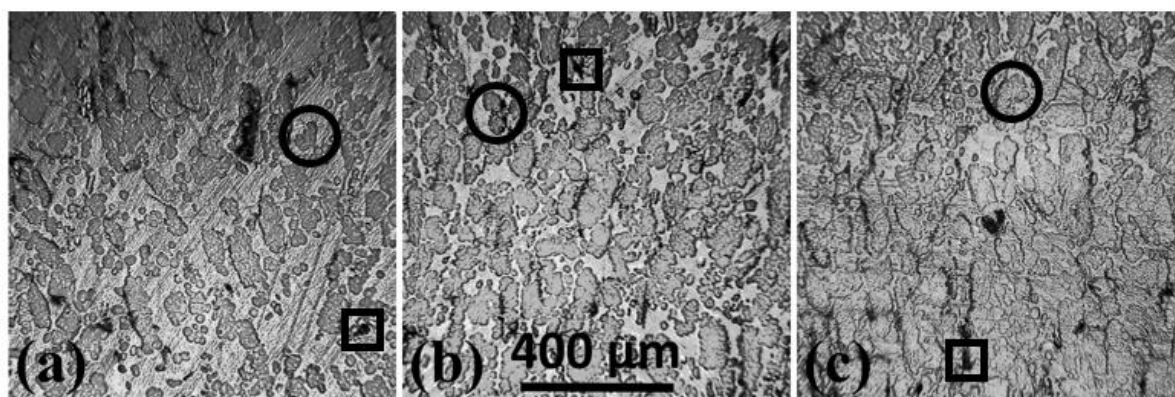


Figure 42 : Observations microscopiques des composites fabriqués sur : (a) 1 bar ; (b) 3 bars ; (c) 5 bars. Entourés par des cercles, des faisceaux de fibres ; par des carrés, des porosités.

Pour chaque combinaison de paramètres étudiés, la température de transition vitreuse du composite fabriqué a été mesurée par calorimétrie différentielle à balayage modulée, et comparée à la valeur donnée par le fabricant pour la résine seule cuite 2 heures à 80 °C ($T_g = 106$ °C). Dans tous les cas étudiés, celle-ci était légèrement supérieure pour les composites. La matrice est donc considérée comme bien réticulée pour toutes les combinaisons testées.

2.2. Influence sur les propriétés mécaniques (E_1 , E_2 et σ_{max})

Dans cette partie, les paramètres de mise en œuvre ont été hiérarchisés en fonction de leur influence sur les propriétés mécaniques des composites (les modules et la contrainte à rupture en traction). Les paramètres classés de rang 1 et 2 correspondent respectivement à une influence majeure ou mineure sur les propriétés du matériau. Une influence est considérée comme majeure, lorsqu'est observée une variation de la valeur moyenne supérieure à 15 % et que S est supérieur à 1 pour le test ANOVA. Une influence mineure correspond, quant à elle, à une variation comprise entre 10 et 15 % avec S supérieur à 1. De plus, un paramètre de rang 3 correspond à une tendance, c'est-à-dire une variation de la valeur moyenne supérieure à 10 % mais avec S compris entre 0,5 et 1. Enfin, une évolution négligeable est mentionnée par un X. Les critères utilisés pour la classification des paramètres sont résumés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Définition du rang d'influence en fonction de la variation de la valeur moyenne et de la significativité de cette variation (S).

	$S > 1$	$1 \geq S \geq 0,5$	$0,5 > S$
var. > 15 %	1	3	X
10 % < var. < 15 %	2	3	X
var. < 10 %	X	X	X

2.2.1. Influence des paramètres de mise en œuvre sur E_1

La Figure 43 présente l'influence des différents paramètres de mise en œuvre sur le module E_1 . Une partie des paramètres, la température de cuisson, la vitesse de refroidissement et la température de post-cuisson ont une influence négligeable sur cette propriété fonctionnelle. Ces paramètres induisent une variation de la valeur moyenne

de E_1 inférieure à 10 % avec une valeur de S inférieure à 0,2 (dans la gamme des paramètres étudiés).

La durée de post-cuisson n'a pas d'effet significatif sur la valeur moyenne de E_1 . Cependant, une nette réduction de l'écart type a été observée pour des durées de post-cuisson de 2 et 4 heures. Une post-cuisson de 2 heures permet de réduire l'écart type de 64 % comparée à une fabrication sans post-cuisson. Les éprouvettes testées pour déterminer l'influence de la durée de post-cuisson ont été aléatoirement sélectionnées sur les plaques initiales. De plus, l'ordre dans lequel ces échantillons ont été testés est également aléatoire. Ceci tend à indiquer que la réduction de la dispersion des résultats est liée à la durée de post-cuisson plus qu'à la sélection ou aux conditions d'essai des éprouvettes. Ce paramètre est donc important pour garantir la répétabilité du procédé de fabrication et améliorer l'homogénéité du matériau, son influence a été classée de rang 2.

Par ailleurs, le pré-conditionnement des fibres, la pression et la température de sortie ont une influence significative sur E_1 . Ainsi, pour les stratifiés à 12 plis, l'utilisation de renforts pré-conditionnés induit une augmentation de 12 % de E_1 ($S=1,20$) ce qui fait du pré-conditionnement un paramètre de rang 2.

De plus, augmenter la pression lors de la cuisson permet d'augmenter le taux volumique de fibre et donc la valeur moyenne de E_1 de 16 et 23 % pour respectivement un passage de 1 à 3 bars ($S=1,37$) et de 1 à 5 bars ($S=4,55$). De même, une augmentation de 21 % de la valeur moyenne de E_1 est observée lorsque la plaque est démoulée à 20 °C par rapport à un démoulage à 60 °C ($S=2,04$). La pression et la température de sortie sont donc classées comme paramètres de rang 1.

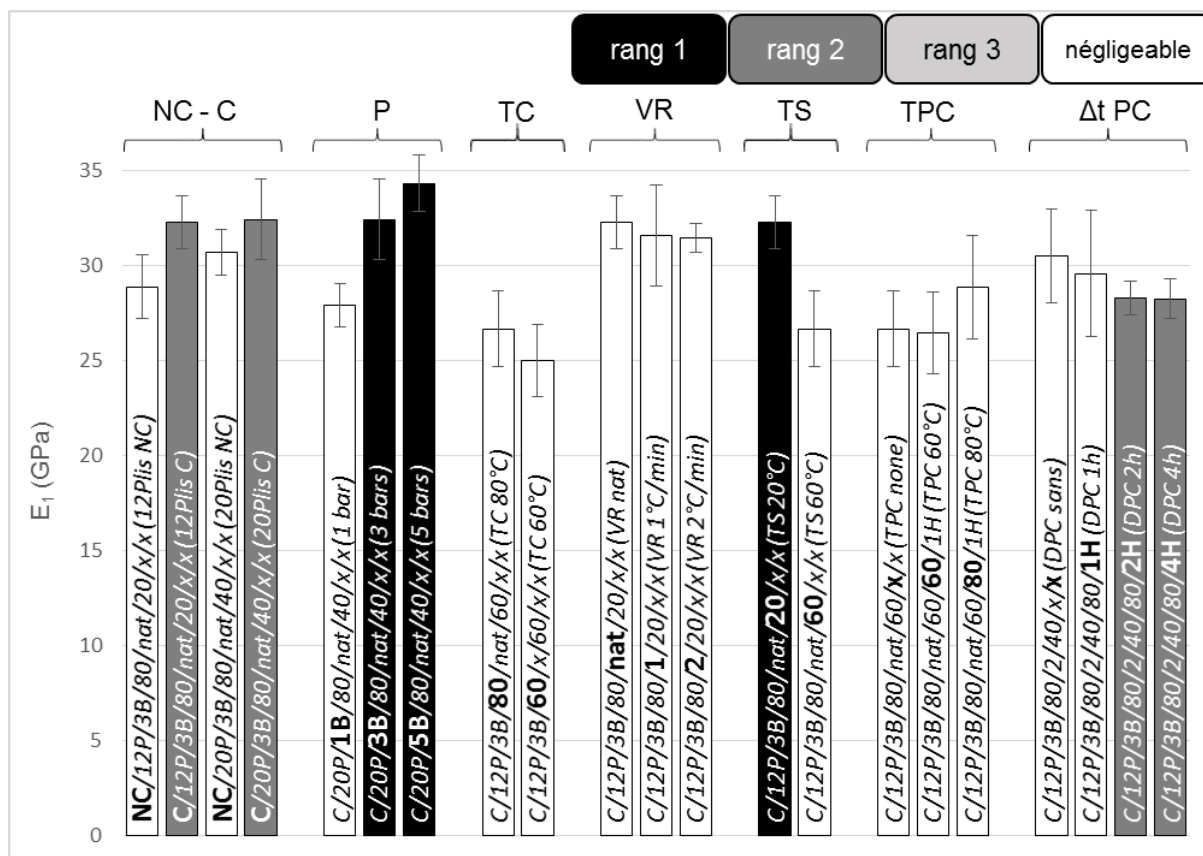


Figure 43 : Influence des paramètres de mise en œuvre sur le module E_1 (GPa) avec :
 une influence de rang 1 en noir, une influence de rang 2 en gris foncé, une influence de rang 3 en
 gris clair et une influence négligeable en blanc.

Influence de : NC – C) pré-conditionnement des fibres, P) pression, TC) Température de cuisson, VR)
 Vitesse de refroidissement, TS) Température de sortie, TPC) température de post-cuisson et Δt PC) durée
 de post-cuisson.

2.2.2. Influence des paramètres de mise en œuvre sur le module E_2 :

La Figure 44 présente les évolutions qui concernent le module E_2 . Tout comme pour E_1 , la température de cuisson et la vitesse de refroidissement ont une influence négligeable, avec moins de 10 % de variation de la valeur moyenne et S inférieur à 0,2 (dans la gamme des paramètres étudiés).

Cependant, contrairement à ce qui a été observé pour E_1 , la température de post-cuisson a ici une influence un peu plus marquée et peut être classée comme un paramètre de rang 3, avec une augmentation de 13 % de la valeur moyenne de E_2 pour une température de 80 °C comparée à 60 °C ($S=0,54$).

Comme pour le module E_1 , la durée de post-cuisson n'a pas d'impact significatif sur le module E_2 (moins de 6 %). Cependant, une nette réduction de l'écart type a été observée

pour des durées de post-cuisson de 2 et 4 heures. Une post-cuisson de 2 heures permet de réduire l'écart type de 32 % comparée à une fabrication sans post-cuisson. Comme évoqué pour E_1 , les éprouvettes ont été aléatoirement sélectionnées et testées, ce paramètre est donc important pour garantir la répétabilité du procédé de fabrication et son influence a été classée de rang 2.

Le pré-conditionnement des fibres a ici un impact plus marqué que sur E_1 avec une augmentation de la valeur moyenne de 20 % pour les stratifiés à 20 plis ($S=2,68$) et de 25 % pour ceux à 12 plis ($S=5,64$). La pression (de 1 à 3 bars) et la température de sortie sont toujours des paramètres de rang 1 avec respectivement une augmentation de la valeur moyenne de E_2 de 20 % ($S=1,59$) et de 28 % ($S=3,72$).

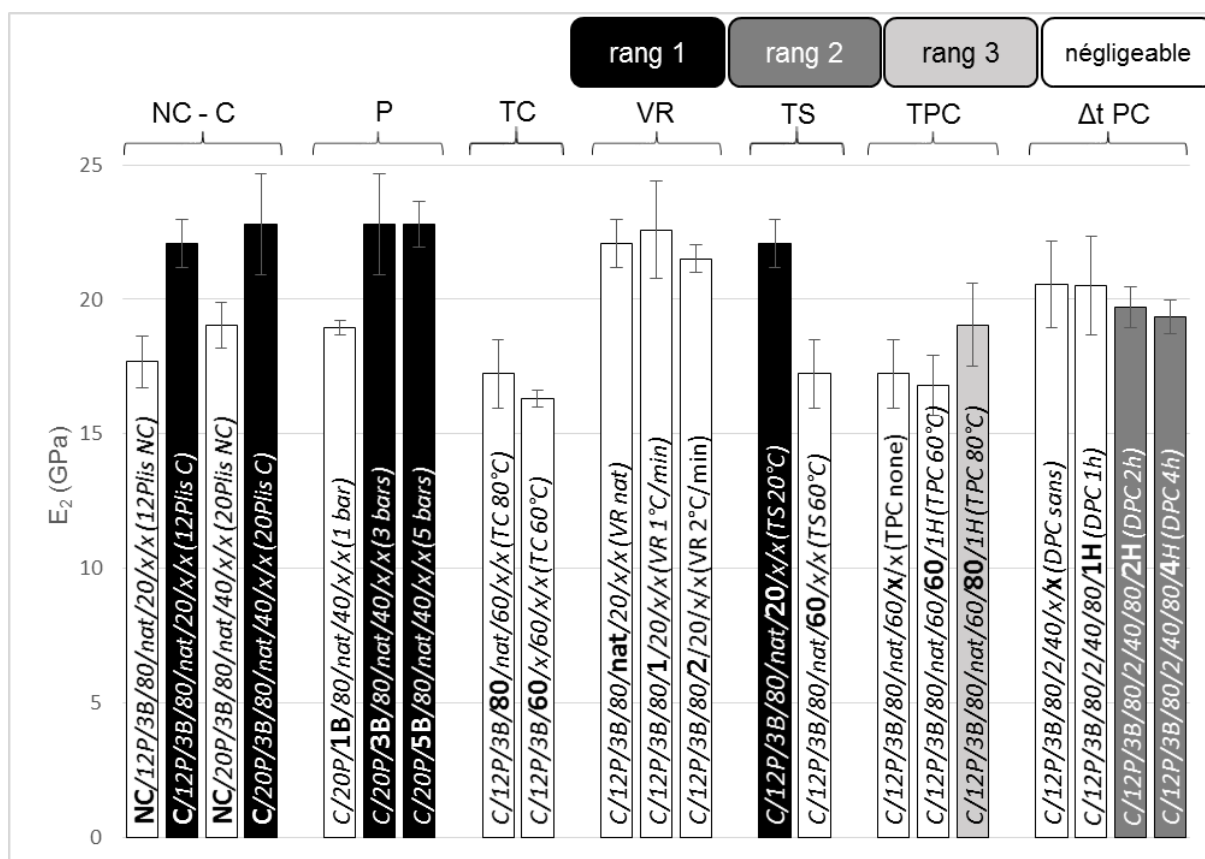


Figure 44 : Influence des paramètres de mise en œuvre sur le module E_2 (GPa) avec : une influence de rang 1 en noir, une influence de rang 2 en gris foncé, une influence de rang 3 en gris clair et une influence négligeable en blanc.
 Influence de : NC – C) pré-conditionnement des fibres, P) pression, TC) Température de cuisson, VR) Vitesse de refroidissement, TS) Température de sortie, TPC) température de post-cuisson et Δt PC) durée de post-cuisson.

2.2.3. Influence des paramètres de mise en œuvre sur σ_{max} .

Contrairement à ce qui a été observé pour les modules, le pré-conditionnement des fibres, n'a pas un impact significatif sur σ_{max} . La température de cuisson et la température de post-cuisson ont également une influence négligeable sur la contrainte à rupture (dans la gamme des paramètres étudiés), avec une variation inférieure à 10 % et S inférieur à 0,6 ; comme présenté sur la Figure 45. L'augmentation de la température de cuisson de 60 °C à 80 °C induit une augmentation de la valeur moyenne de σ_{max} de 12 % mais celle-ci n'est pas significative au vu du test ANOVA avec S=0,15.

La durée de post-cuisson a toujours le même effet que pour les modules E_1 et E_2 . Il n'y a pas de variation significative de la valeur moyenne mais une nette réduction de l'écart type a été observée pour des durées de post-cuisson de 2 et 4 heures. Une post-cuisson de 2 heures permet de réduire l'écart type de 52 % comparée à une fabrication sans post-cuisson. Comme indiqué pour E_1 et E_2 , les échantillons ont été aléatoirement sélectionnés et testés. Pour garantir la répétabilité du procédé de fabrication, l'influence de la durée de post-cuisson sur σ_{max} peut également être considérée comme importante et est donc classée comme un paramètre de rang 2.

La température de sortie a une influence plus faible sur σ_{max} que ce qui a été observé sur les modules mais une tendance peut toujours être observée avec une augmentation de la valeur moyenne de 16 % lorsque le composite est démoulé à température ambiante comparée à un démoulage à 60 °C (S=0,68), elle a donc été classée de rang 3.

La vitesse de refroidissement a ici une influence de rang 2. En effet, passer d'un refroidissement contrôlé de 2 °C/min à un refroidissement naturel ($\approx 0,08$ °C/min) provoque une augmentation de 14 % la valeur moyenne de σ_{max} (S=2,50).

Tout comme pour les modules, la pression a toujours une influence importante, en relation avec l'évolution du taux volumique de fibre. Cela conduit à une augmentation de 18 % de la valeur moyenne lors du passage de 1 bar à 3 bars (S=1,86) et de 22 % lors du passage de 1 bar à 5 bars (S=3,14). La pression est donc classée comme un paramètre de rang 1.

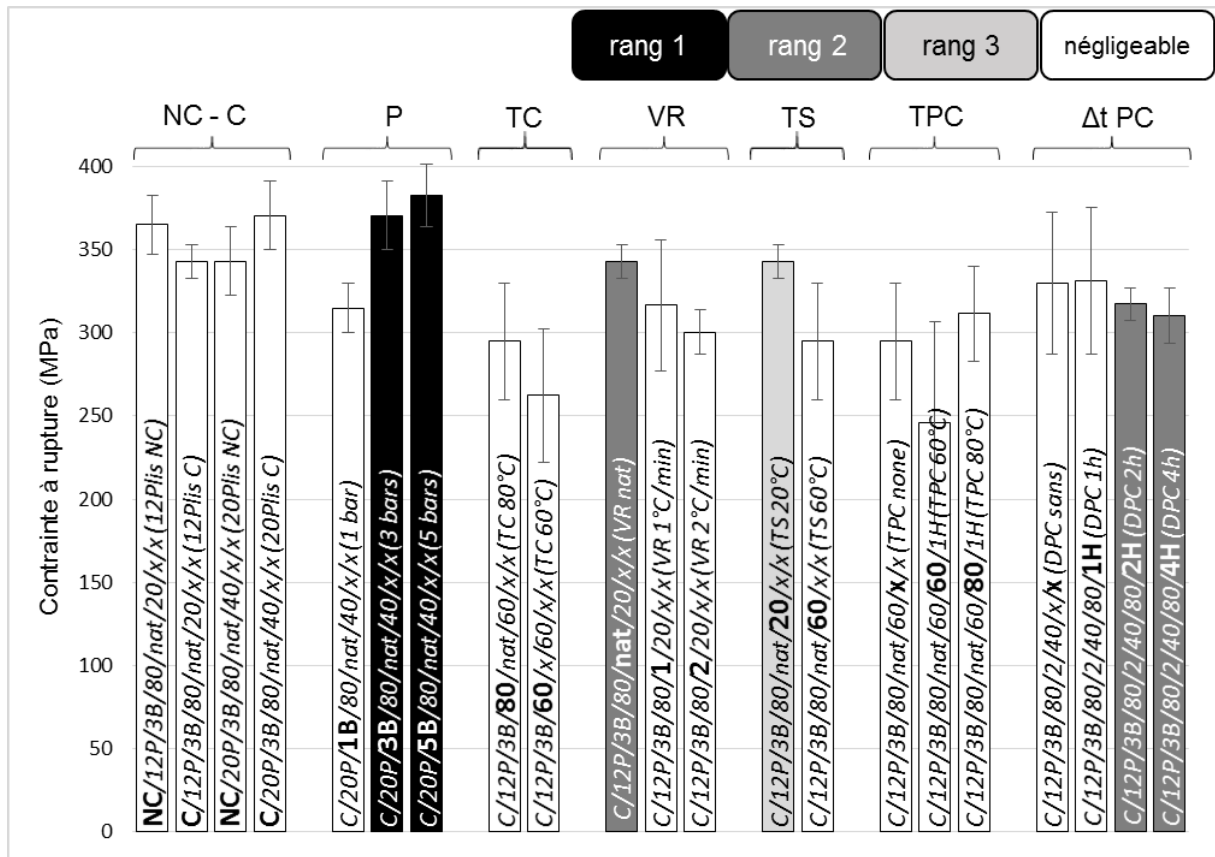


Figure 45 : Influence des paramètres de mise en œuvre sur la contrainte à rupture σ_{max} (MPa) avec : une influence de rang 1 en noir, une influence de rang 2 en gris foncé, une influence de rang 3 en gris clair et une influence négligeable en blanc.

Influence de : NC – C) pré-conditionnement des fibres, P) pression, TC) Température de cuisson, VR) Vitesse de refroidissement, TS) Température de sortie, TPC) température de post-cuisson et Δt PC) durée de post-cuisson.

Le Tableau 8 résume les résultats précédemment présentés, en terme de hiérarchisation des rangs d'influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés finales des composites.

Tableau 8 : Influence des paramètres de mise en œuvre sur la microstructure, sur E1, sur E2 et sur σ_{max} des stratifiés fabriqués (2* = rang 2 car effet sur l'écart type).

Étape du procédé		NC – C	P	TC	VR	TS	TPC	Δt PC
Rang d'influence sur la microstructure	Tg	X	X	X	X	X	X	X
	Vf	X	1	X	X	X	X	X
	Vp	X	1	X	X	X	X	X
Rang d'influence sur les propriétés mécaniques	E1	2	1	X	X	1	X	2*
	E2	1	1	X	X	1	3	2*
	σ_{max}	X	1	X	2	3	X	2*

Les paramètres les plus importants pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques, dans le champ de nos conditions d'essais, ont été identifiés. La pression appliquée lors de la cuisson détermine la microstructure du matériau et a un effet de premier ordre sur les propriétés mécaniques. La température de sortie a une influence importante sur les modules E_1 et E_2 . De même, les deux modules sont impactés par le pré-conditionnement des fibres. La modification n'est pas négligeable pour E_1 mais elle est encore plus marquée pour E_2 . De plus, pour garantir la répétabilité de la fabrication, la durée de post-cuisson est le paramètre le plus important.

Même si l'influence de ces différents paramètres a été identifiée, les phénomènes responsables des modifications de propriétés sont nombreux et complexes. Le but de la prochaine partie est de discuter du lien entre les paramètres de mise en œuvre et les propriétés mécaniques obtenues.

3. Étude de l'influence et choix des paramètres

La Figure 46 présente l'organigramme de la mise en œuvre, avec pour chaque paramètre les niveaux testés et l'influence sur les propriétés mécaniques du composite. Cette figure présente également le cycle de fabrication optimal dans la gamme des paramètres testés. Les objectifs étaient d'optimiser les propriétés mécaniques, d'améliorer leur homogénéité et de réduire la durée nécessaire au procédé de mise en œuvre.

Ces travaux ont permis de mettre en évidence qu'au moins 4 paramètres de fabrication ont un impact majeur sur les propriétés mécaniques du composite. Néanmoins, certains paramètres n'ont pas été étudiés comme par exemple la méthode d'imprégnation, la vitesse de montée en température et la durée de cuisson.

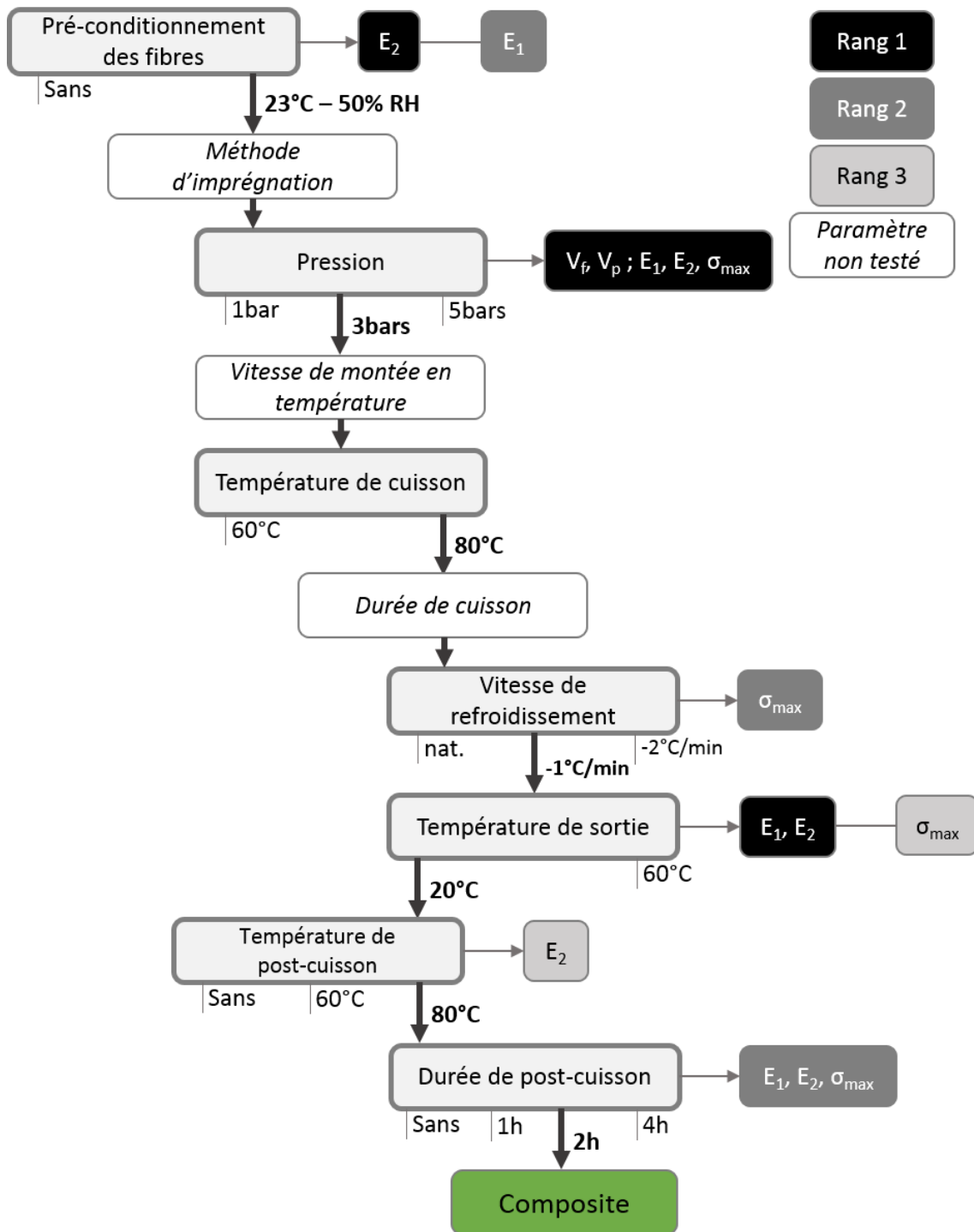


Figure 46 : Organigramme du procédé de fabrication et influence des différents paramètres de mise en œuvre sur les propriétés mécaniques du composite.

La pression est un paramètre de rang 1 pour les deux modules et la contrainte à rupture. Les observations microscopiques menées sur les échantillons de nos composites, présentées en Figure 42, confirment que le taux volumique de fibre augmente quand la pression utilisée passe de 1 bar à 3 bars et de 3 bars à 5 bars. La même tendance est observée pour les propriétés mécaniques, même si l'amélioration n'est pas significative

entre 3 et 5 bars. En parallèle, le taux volumique de porosités augmente légèrement entre 3 et 5 bars alors qu'il est stable entre 1 et 3 bars. Cela tend à montrer que la pression optimale est dépassée à 5 bars. Cette pression optimale, qui permet d'obtenir le meilleur compromis entre propriétés mécaniques initiales et taux de porosité, est donc comprise entre 3 et 5 bars.

Le pré-conditionnement des fibres est un paramètre de rang 1 pour le module E_2 et de rang 2 pour le module E_1 . L'effet significatif qui a été observé sur les deux modules est en accord avec la littérature, il a en effet été prouvé que le taux d'humidité affecte fortement les propriétés mécaniques des fibres de lin [8]. D'après les résultats de ces travaux, un pré-conditionnement à 50% HR semble plus adapté au composite lin/époxy que celui à 30% HR. Ceci est cohérent avec les observations de l'influence du taux d'humidité sur les propriétés mécaniques des fibres unitaires [56], mais également avec l'influence du séchage des fibres avant mise en œuvre sur les propriétés mécaniques des composites [8,138]. Ainsi la possible interférence des molécules d'eau présentes dans les fibres de lin avec l'adhésion fibre/matrice semble, dans notre cas, négligeable en comparaison de la perte de modules induite sur le composite par une diminution du taux d'humidité des renforts avant la mise en œuvre. Cependant les paramètres de conditionnement idéaux pour ce type de fibres n'ont pas été précisément déterminés au cours de cette étude.

La température de sortie est également un paramètre de rang 1 pour les deux modules. Cependant, cette modification des propriétés ne semble pas venir d'une meilleure réticulation de la résine. En effet la température de transition vitreuse des plaques sorties à 20 °C a été mesurée à $109 \pm 0,1$ °C et celle de plaques sorties à 60 °C à $109 \pm 0,6$ °C. L'influence de ce paramètre pourrait être dû à des contraintes internes résiduelles, liées au fait que le réseau époxy se fige trop rapidement lors d'une sortie à 60 °C, ce qui pourraient affecter les propriétés mécaniques.

La durée de post-cuisson est un paramètre de rang 2 pour les deux modules et la contrainte à rupture, en raison de la diminution de la dispersion des mesures. Les résultats obtenus au cours de ces travaux, montrent qu'une durée de post-cuisson suffisante (2 h) permet d'homogénéiser les propriétés mécaniques des composites. La post-cuisson a en général deux effets : compléter la réticulation de la matrice et relaxer

les contraintes résiduelles. Tout comme pour la température de sortie, l'influence de la durée de post-cuisson ne semble pas venir d'une meilleure réticulation de la résine puisque la variation des paramètres de post-cuisson n'a pas d'effet significatif sur la température de transition vitreuse. En effet, la T_g mesurée sur les quatre combinaisons testées pour déterminer l'influence de la durée de post-cuisson est de $110 \pm 1,0$ °C. Une post-cuisson suffisamment longue peut cependant relaxer les contraintes résiduelles qui peuvent modifier les mécanismes d'endommagement et de rupture induisant une dispersion des résultats. Cela est également en accord avec les observations de l'évolution des propriétés de nos matériaux en fonction de la température de sortie.

- Choix des paramètres de mise en œuvre :

Quelques recommandations pour obtenir un composite lin-époxy avec de bonnes propriétés peuvent être faites sur la base des résultats de cette étude. Une photographie et une observation microscopique d'une plaque composite, fabriquée avec ces paramètres recommandés, sont présentées en Figure 47.

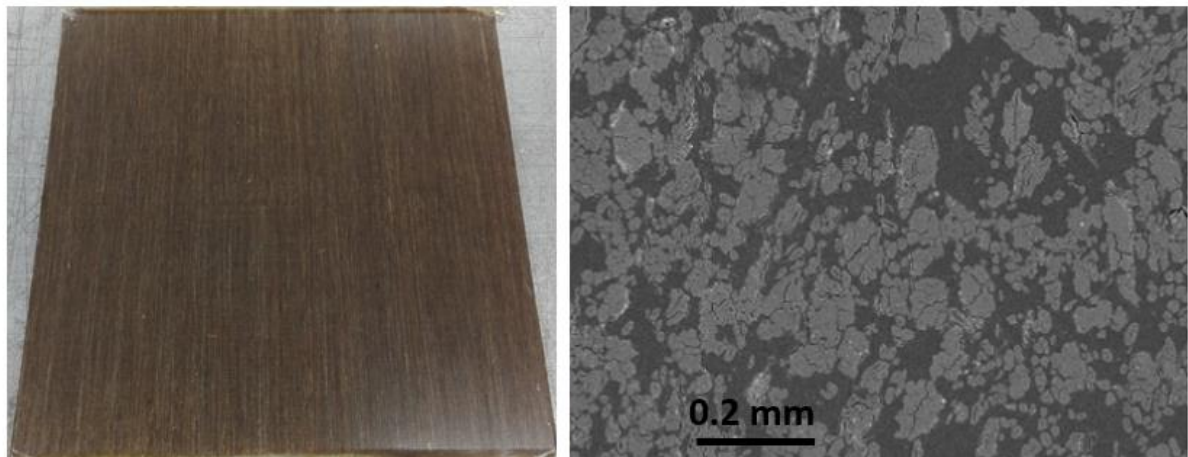


Figure 47 : Composite fabriqué avec le cycle optimisé : plaque (à gauche) et observation microscopique (à droite).

Tout d'abord, comme les fibres de lin sont sensibles aux températures élevées, la résine doit être choisie afin de réticuler à une température compatible avec ces fibres. D'après notre étude, une température autour de 80 °C semble bien adaptée aux fibres de lin et à un cycle de fabrication court.

Il est ensuite important de contrôler l'état hygrothermique des renforts avant la mise en œuvre pour permettre la répétabilité du procédé. Conditionner les fibres avant la fabrication des composites semble la solution la plus adaptée pour les fibres végétales puisque cela améliore les modules des stratifiés. Les paramètres optimaux de conditionnement (T° et HR) doivent être déterminés en fonction de la nature des fibres et de la matrice.

Par ailleurs, parmi les paramètres étudiés lors de ces travaux, la pression s'est révélée être celui dont l'influence est la plus marquée sur les propriétés des composites. Dans notre cas, la pression choisie est de 3 bars mais d'après nos résultats la valeur optimale est comprise entre 3 et 5 bars. Cette valeur optimale doit être déterminée en fonction de la nature des constituants, car la structure et la masse surfacique du renfort mais également la viscosité de la matrice utilisée, peuvent influencer sur l'écoulement et la répartition de la résine sur la plaque.

De plus, la fin du cycle de cuisson ne doit pas être négligée puisque la température de sortie a un impact majeur sur les deux modules. Si la durée de cycle est une préoccupation, il est conseillé d'utiliser un refroidissement contrôlé avec une vitesse de -1 ou -2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ et de bien procéder au démoulage à 20 $^\circ\text{C}$. Même si le refroidissement « naturel » jusqu'à 20 $^\circ\text{C}$ dans la presse de thermocompression permet d'obtenir les meilleurs résultats en matière de contrainte à rupture, celui-ci est bien plus long et peut ne pas être le choix le plus adapté à la production industrielle.

Finalement, il est utile de procéder à une post-cuisson afin d'homogénéiser les propriétés mécaniques du composite. Sa durée doit être déterminée afin de réduire la dispersion jusqu'à un niveau acceptable pour l'usage considéré. Cependant, nous avons observé que l'écart type décroît jusqu'à un minimum (après 2 heures dans notre cas) et est ensuite constant. Pour confirmer l'utilisation de cette étape et sa pertinence, il serait cependant intéressant de quantifier son impact sur l'empreinte environnementale globale de la structure dans laquelle le matériau sera utilisé, au travers d'une analyse de cycle de vie complète.

Conclusion

Lors de ces travaux, l'influence de nombreux paramètres de fabrication sur les propriétés mécaniques des composites lin-époxy a été étudiée, à savoir : le pré-conditionnement des fibres, la pression appliquée lors de la cuisson, la température de cuisson, la vitesse de refroidissement, la température de sortie après cuisson, la température de post-cuisson et la durée de post-cuisson. Les résultats de cette étude ont permis de mettre en évidence que 4 paramètres de mise en œuvre ont un impact majeur sur les propriétés des composites. Ces paramètres sont le conditionnement des renforts, la pression, la température de sortie et la durée de post-cuisson. La pression est sans doute le paramètre le plus influent car il gouverne directement le taux de renfort dans le matériau et a par conséquent une forte influence à la fois sur les modules mais aussi sur la contrainte à rupture. Il a cependant été observé qu'à partir d'une certaine pression les propriétés ne sont plus significativement augmentées et qu'en parallèle le taux de porosité au sein du matériau augmente. La température de sortie est également un paramètre influant avec un fort effet sur les deux modules, tandis que le pré-conditionnement des renforts influe également sur les modules alors qu'il ne semble pas avoir d'impact sur la contrainte à rupture. La tendance d'amélioration suite au pré-conditionnement est observée pour les deux modules, mais elle est plus marquée pour E_2 . Enfin, la durée de la post-cuisson influe significativement sur la dispersion des propriétés mécaniques.

Au cours de cette étude, un procédé de mise en œuvre robuste a été développé afin de permettre l'obtention, de manière répétable, d'un composite avec de bonnes propriétés mécaniques. Les chapitres suivants seront consacrés au vieillissement de ce matériau dans un environnement humide contrôlé et aux mécanismes mis en jeu lors de ce vieillissement.

Chapitre 4 : Influence du vieillissement sur les propriétés longitudinales du composite lin/époxy.

1. Propriétés mécaniques	86
2. Impact du vieillissement hygrothermique cyclique sur les modules du composite	89
2.1. Comportement hygrophile des fibres et du composite (jusqu'à 9 semaines de vieillissement).....	91
2.2. Évolutions morphologiques du composite.....	93
3. Impact du vieillissement hygrothermique cyclique sur la contrainte et la déformation à rupture	95
3.1. Évolutions morphologiques des faisceaux de fibres de lin.....	97
3.2. Évolutions microstructurales des faisceaux de fibres de lin.....	97
3.3. Évolutions chimiques des faisceaux de fibres de lin	99
3.4. Comportement hygrophile du composite (jusqu'à 52 semaines de vieillissement).....	100
Conclusion.....	103

Dans ce chapitre les résultats obtenus sur les propriétés longitudinales du composite seront présentées, c'est-à-dire dans le sens des fibres. Les objectifs sont tout d'abord de déterminer l'impact du vieillissement hygrothermique cyclique sur les propriétés mécaniques longitudinales du composite, puis d'identifier les phénomènes responsables de ces évolutions de propriétés en se basant sur une analyse multi-échelle.

1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques longitudinales initiales du composite unidirectionnel lin/époxy ont été mesurées par des essais de traction réalisés sur 7 éprouvettes non-vieillies. Les caractéristiques obtenues sont les suivantes : $\sigma_{\max} = 328 \pm 23$ MPa ; $E1 = 30,8 \pm 0,8$ GPa ; $E2 = 21,3 \pm 0,5$ GPa [134]. Les éprouvettes de composites ont ensuite été soumises à des cycles de vieillissement hygrothermique (cf. Chapitre 2 : 1 cycle = 55 °C x [3,5 jours à 90% HR + 3,5 jours à 40% HR]), pour des durées d'exposition allant jusqu'à 1 an. Puis, des essais de traction ont été menés sur les échantillons vieillis, à chaque échéance de prélèvement (Figure 48).

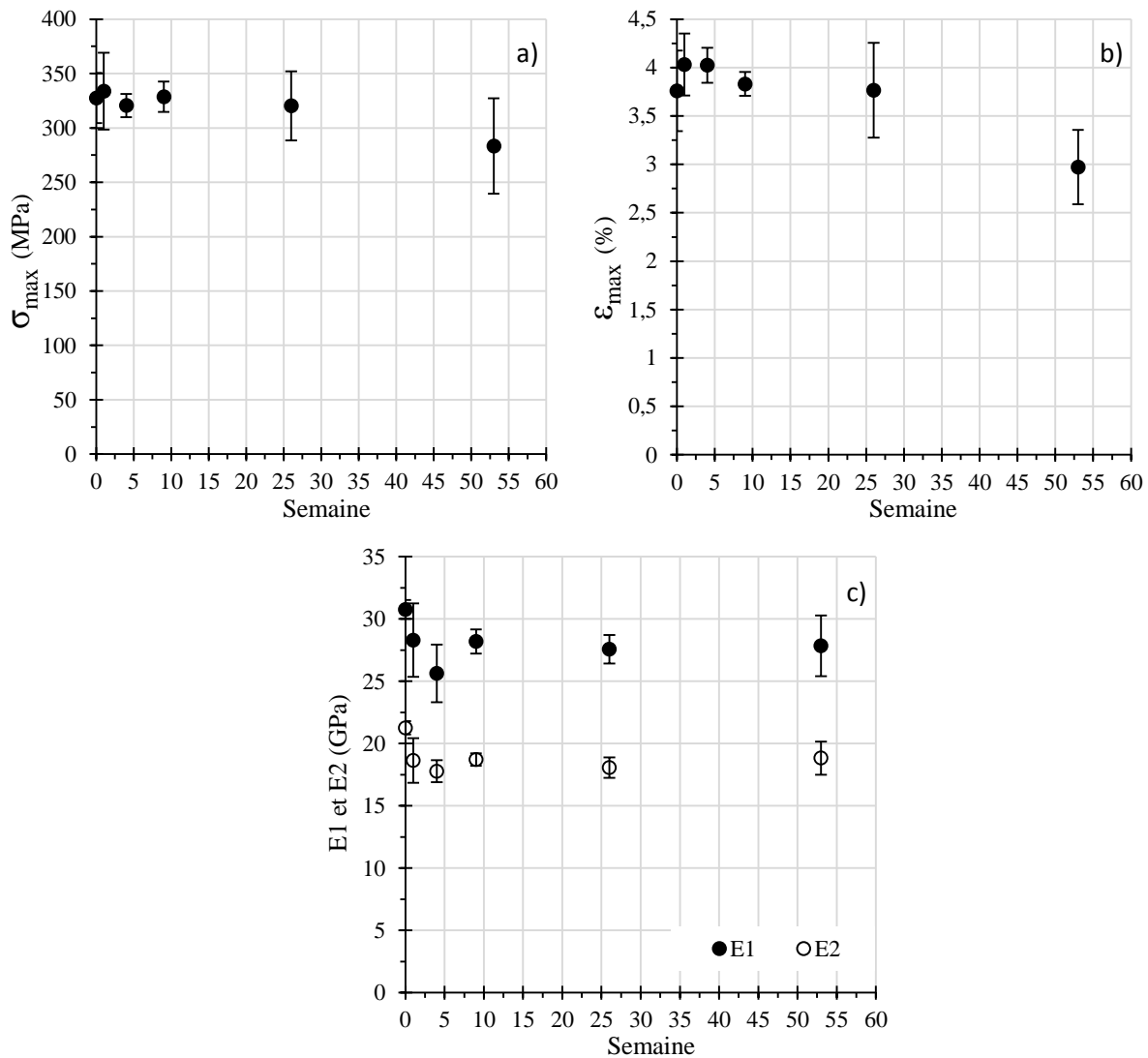


Figure 48: Évolution des propriétés mécaniques longitudinales du composite (fibres orientées à 0°), en fonction de la durée de vieillissement. a) Contrainte à rupture en traction, b) Déformation à rupture et c) Modules E1 et E2. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).

Comme le montre la Figure 48 (a et b), la contrainte à rupture du composite (σ_{\max}) et la déformation à rupture (ε_{\max}) sont stables jusqu'à 26 semaines d'exposition, ce qui est confirmé par le test ANOVA. Une diminution de ε_{\max} de l'ordre de 20 % intervient entre la 26^e et la 52^e semaine. Au cours de cette période, une diminution de σ_{\max} est également visible mais son amplitude est plus faible, environ 12 %. L'évolution des deux modules E1 et E2 intervient plus tôt (Figure 48 c). La diminution a lieu dès la 1^{re} semaine d'exposition et continue jusqu'à la 4^e. Les diminutions sont respectivement de 8 % et 12 %, puis les modules se stabilisent jusqu'à 52 semaines. Ces diminutions de modules sont bien plus faibles que les valeurs rapportées dans la littérature pour des vieillissements hygrothermiques non-cycliques (pour lesquels la diminution est déjà de 33 % après 3 jours) [121,131]. Cependant dans ces études de la littérature, les bords des échantillons n'étaient pas protégés et les essais étaient réalisés sur des matériaux saturés en vapeur d'eau. La saturation en eau des composites génère certainement des chutes supplémentaires liées aux phénomènes de plastification, comme cela a été mentionné par les auteurs. Par ailleurs, dans ces études le taux volumique de porosité des matériaux composites était compris entre 6 % et 9 %. Or, par une méthode de pesées inspirée de la norme ASTM D 3171 – 99, nous avons mesuré un taux volumique de porosité d'environ 2,5 % dans notre matériau. Ainsi, l'impact plus faible du vieillissement pourrait également être lié à la plus faible porosité de notre composite.

Nous avons cherché à savoir quelles pouvaient être les origines de l'évolution des propriétés mécaniques du composite unidirectionnel. Suivant l'axe longitudinal (0°), les propriétés du composite sont majoritairement gouvernées par les propriétés des fibres. Pour comprendre si les évolutions de propriétés du composite venaient directement d'une dégradation des propriétés des fibres, des essais de traction ont été menés sur des faisceaux de fibres exposés aux mêmes conditions de vieillissement que le composite (Figure 49).

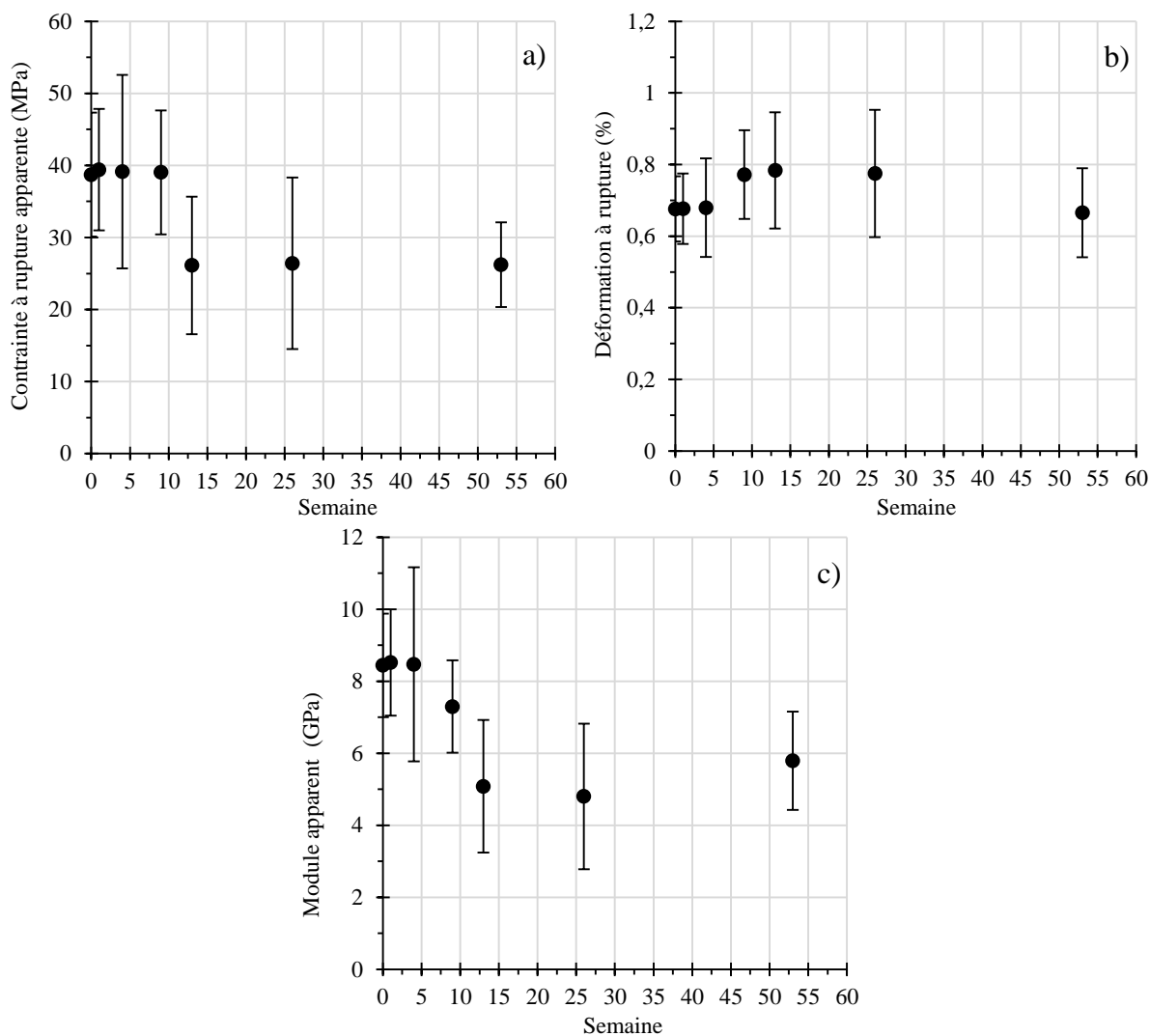


Figure 49: Évolution des propriétés mécaniques en traction des faisceaux de fibres de lin en fonction de la durée de vieillissement. a) Contrainte à rupture apparente, b) Déformation à rupture et c) Module apparent. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).

Il apparaît que les propriétés mécaniques des faisceaux de fibres de lin sont dispersées. Néanmoins, les 40 éprouvettes testées pour chaque durée de vieillissement permettent d'être confiant dans les tendances observées. La Figure 49 montre qu'aucune évolution des trois caractéristiques mécaniques n'a été observée jusqu'à 4 semaines d'exposition. Mais contrairement au composite, la contrainte à rupture en traction diminue d'environ 30 % entre la 9^e et la 13^e semaine puis se stabilise jusqu'à 52 semaines. La déformation à rupture augmente légèrement entre la 4^e et la 9^e semaine puis se stabilise jusqu'à 26 semaines. Une diminution semble avoir lieu entre 26 et 52 semaines. Concernant le module des faisceaux, il décroît d'environ 40 % entre la 4^e et la 13^e semaine.

Le Tableau 9 résume les évolutions des propriétés mécaniques du composite et des faisceaux de fibres de lin. Les variations sont exprimées en pourcentage de la valeur initiale, du matériau non-vieilli. Les cases grisées indiquent également si les variations sont significatives ou non au vu du test ANOVA. Le noir indique une variation significative d'après le test ANOVA ($S > 1$) avec une amplitude supérieure à 20 %. Le gris foncé indique une variation significative au vu du test ANOVA ($S > 1$) avec une amplitude inférieure à 20 %. Le gris clair indique une variation presque significative ($S \approx 1$) avec une amplitude supérieure à 10 %. Le Tableau 9 permet de constater que les évolutions des propriétés mécaniques du composite et des faisceaux de fibres de lin ont lieu à des échéances de vieillissement différentes.

Tableau 9 : Évolutions des propriétés mécaniques du composite et des faisceaux de fibres en fonction de la durée de vieillissement, exprimées en pourcentage de la valeur initiale. Les cases grisées indiquent les variations significatives au vu du test statistique.

E	1 semaine	4 semaines	9 semaines	13 semaines	26 semaines	52 semaines
E1 Composite	-8,0	-16,7	-8,4	--	-10,4	-9,5
E2 Composite	-12,3	-16,3	-12,0	--	-15,0	-11,4
Faisceaux de fibres	+0,9	+0,4	-13,6	-39,8	-43,1	-31,4
σ_{max}	1 semaine	4 semaines	9 semaines	13 semaines	26 semaines	52 semaines
Composite	+1,9	-5,3	+0,3	--	-2,2	-13,5
Faisceaux de fibres	+1,8	+1,1	+0,8	-32,5	-31,8	-32,3
ϵ_f	1 semaine	4 semaines	9 semaines	13 semaines	26 semaines	52 semaines
Composite	+7,2	+17,6	+1,9	--	+0,1	-21
Faisceaux de fibres	+0,1	+0,5	+14,2	+16,0	+14,7	-1,5
	x	: S > 1 et var. > 20 %	x	: S > 1	x	: S ≈ 1 et var. > 10 %

2. Impact du vieillissement hygrothermique cyclique sur les modules du composite

En comparant les évolutions de modules au cours du vieillissement, il apparaît que les chutes significatives ont lieu respectivement jusqu'à 4 semaines pour le composite et après 9 semaines pour les faisceaux de fibres. On aurait pu penser que le module des fibres non-enrobées soit impacté avant celui du composite. Comme ce n'est pas le cas, le module de traction des faisceaux de fibres de lin ne peut pas être directement transposé à celui du composite. Cependant, le mode de sollicitation des fibres n'est pas exactement le même dans les faisceaux et dans le composite. En effet, pour les

faisceaux de fibres dont les longueurs de jauge sont plus importantes que la fibre élémentaire, Bos [58] suppose que ce sont majoritairement les interfaces fibre/fibre qui sont sollicitées, tandis que dans le cas du composite c'est majoritairement la fibre élémentaire qui est sollicitée. Les modules des faisceaux de fibres et du composite, mesurés lors de nos essais, se situent entre les valeurs des interfaces fibre/fibre et celles des fibres élémentaires tirées de la littérature (Tableau 10).

L'évolution du module de traction des faisceaux de fibres indique que l'interface fibre/fibre, qui est composée de constituants sensibles à l'eau (majoritairement des pectines [70]), n'est pas dégradée lors des 4 premières semaines de vieillissement. Il est donc raisonnable de supposer : que la fibre élémentaire et la cellulose hautement cristalline ne sont pas non plus endommagées et de la même manière, que les pectines et l'hémicellulose à l'intérieur de la couche S2, responsables de la cohésion des microfibrilles de cellulose [34], ne sont pas plus dégradées qu'en surface. Ainsi, les variations des modules du composite jusqu'à 4 semaines ne peuvent pas être directement expliquées par l'évolution des caractéristiques des faisceaux de fibres.

Tableau 10 : Propriétés mécaniques des fibres de lin mesurées avec une vitesse de sollicitation de 1mm/min.

	Résistance en traction (MPa)	Module (GPa)	T (°C)	HR (%)	Ref.
Fibre élémentaire	945 ± 200	52,5 ± 8,6	23	48	[7]
Composite unidirectionnel (0°)	328 ± 23	30,8 ± 0,8	22	40	Cette étude
Interface fibre/fibre	2,9 ± 2,1	18,7 10 ⁻⁶ ± 10,1 10 ⁻⁶	ambiante		[70]

Pour expliquer ces évolutions de modules, des analyses physico-chimiques ont été réalisées sur les matériaux et les résultats obtenus sont présentés dans les sections suivantes.

2.1. Comportement hygrophile des fibres et du composite (jusqu'à 9 semaines de vieillissement)

Tout d'abord, pour tenter de comprendre la chute des modules du composite, nous nous sommes intéressés aux interactions entre les matériaux et la vapeur d'eau. Des analyses DVS ont été réalisées sur les faisceaux de fibres, sur la résine et sur des échantillons de composite, comme présenté Tableau 11, Figure 50, Figure 51 et Figure 52.

Les analyses DVS qui ont été menées sont comparables à un cycle de vieillissement avec les mêmes étapes humide de 3,5 jours à 90% HR et sèche de 3,5 jours à 40% HR. Ces deux étapes ont toutefois été réalisées à 25 °C et peuvent sous-estimer les phénomènes qui interviennent au cours du vieillissement, pour lequel la température est de 55 °C.

Il apparaît clairement que la cinétique de diffusion est plus rapide pour les faisceaux de fibres non-vieillis que pour le composite non-vieilli (Figure 50). Les faisceaux de fibres atteignent la saturation au cours de l'étape humide et leur masse se stabilise après désorption lors de la phase sèche. Mais pour le composite non-vieilli, la masse ne se stabilise pas après 3,5 jours, que ce soit pour la phase humide ou la phase sèche. Le Tableau 11 montre également que la prise de masse liée à l'absorption d'eau lors de l'étape humide est plus importante pour les faisceaux de fibres (9,1 %) que pour le composite (3,7 %). De plus, il apparaît que la matrice seule n'absorbe presque pas d'eau (0,3 %) comparée aux faisceaux de fibres et au composite.

Comme la matrice est moins hydrophile que les fibres de lin, cela peut engendrer deux effets : la matrice réduit la diffusion de l'eau et empêche les fibres de gonfler et de se rétracter librement dans le composite.

Par ailleurs, les analyses DVS montrent que toute l'eau absorbée par le composite non-vieilli au cours de l'étape humide n'est pas complètement désorbée après l'étape sèche. Une petite quantité d'eau résiduelle peut ainsi rester dans le matériau après la première semaine de vieillissement, même après le conditionnement d'une semaine. Cela pourrait quelque peu participer à la diminution des modules du composite après les premières semaines de vieillissement. De plus, pour le composite vieilli 9 semaines, l'eau absorbée est totalement désorbée (-0,2 %) (Tableau 11 et Figure 52) et une légère augmentation des modules du composite est observée entre la 4^e et la 9^e semaine, ce qui renforce l'hypothèse de l'influence d'une petite quantité d'eau résiduelle sur le module.

Les analyses DVS seront également discutées dans la suite du chapitre dans la section 3.4.

Tableau 11 : Prises de masse mesurées par analyses DVS à 25 °C

	Prise de masse	
	Étape humide	Étape sèche
	3,5 jours à 90% HR	3,5 jours à 40% HR
Époxy	0,3%	0,04%
Fibres de lin – non-veillées	9,1%	-0,2%
Fibres de lin – vieilles 9 semaines	7,6%	-0,4%
Fibres de lin – vieilles 52 semaines	7,4%	-0,3%
Composite – non-veilli	3,7%	0,5%
Composite – vieilli 9 semaines	3,4%	-0,2%
Composite – vieilli 52 semaines	3,4%	-0,2%

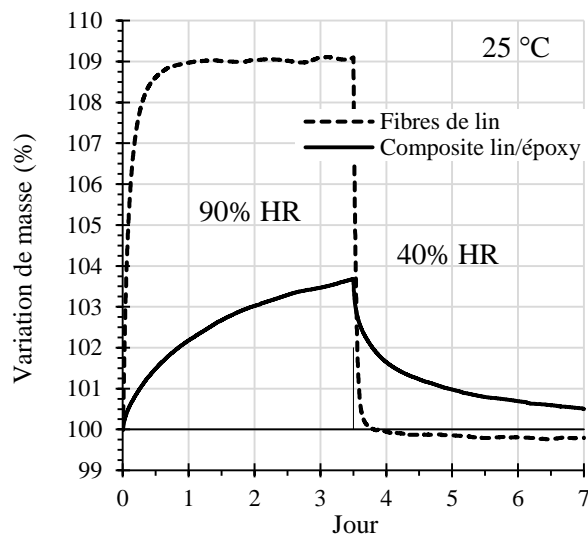


Figure 50: Variations de masse des fibres de lin et du composite (non-veillis) mesurées par analyses DVS.

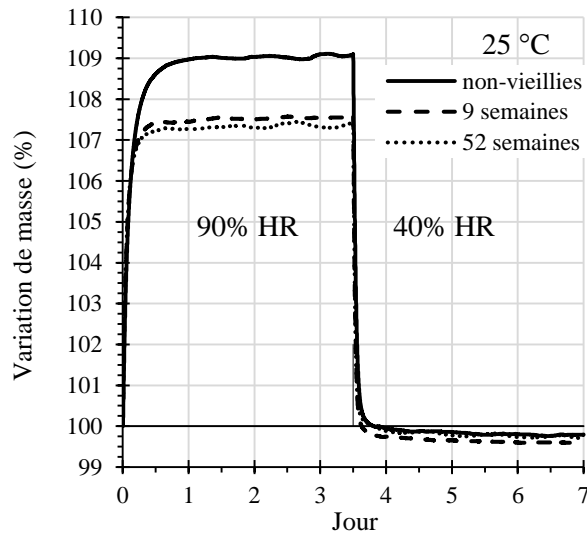


Figure 51: Variations de masse des échantillons de fibres : non-vieillis, vieillis 9 semaines et vieillis 52 semaines ; mesurées par analyses DVS.

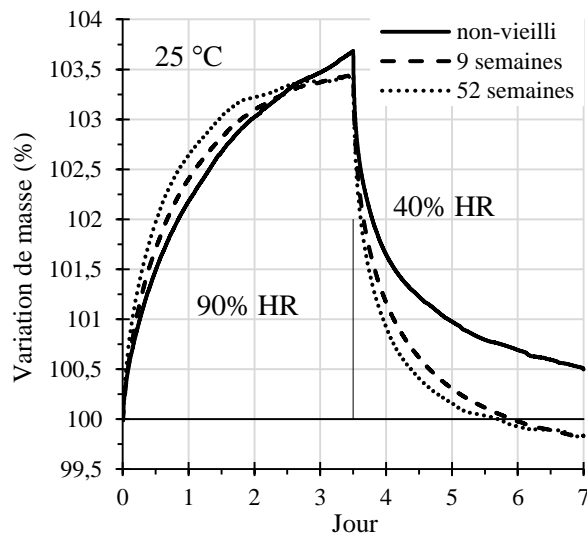


Figure 52: Variations de masse des échantillons de composite : non-vieilli, vieilli 9 semaines et vieilli 52 semaines ; mesurées par analyses DVS.

2.2. Évolutions morphologiques du composite

Pour évaluer si d'autres paramètres peuvent expliquer la chute des modules du composite observée dès la première semaine, nous avons étudié des coupes transverses de celui-ci. Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées pour suivre l'évolution des interfaces au sein du composite au cours du vieillissement. Elles ont tout d'abord été réalisées sur le composite avant vieillissement et après 1 semaine d'exposition (Figure 53). Dans certaines zones très localisées, une

adhésion imparfaite entre les fibres de lin et la matrice époxy peut être observée, même pour le composite non-vieilli (Figure 53 a). Ces défauts, peut-être provoqués par le polissage, sont plus particulièrement situés au niveau de zones qui présentent des fragments résiduels du cortex de la tige (écorce). Ceux-ci semblent constituer des obstacles à la bonne cohésion des fibres et de la matrice. Cependant, l'adhésion est bonne pour la majorité des fibres. Certaines différences ont été observées sur le composite vieilli 1 semaine (Figure 53 b). Au cours de cette période, des fissures supplémentaires apparaissent entre les fibres de certains faisceaux du composite.

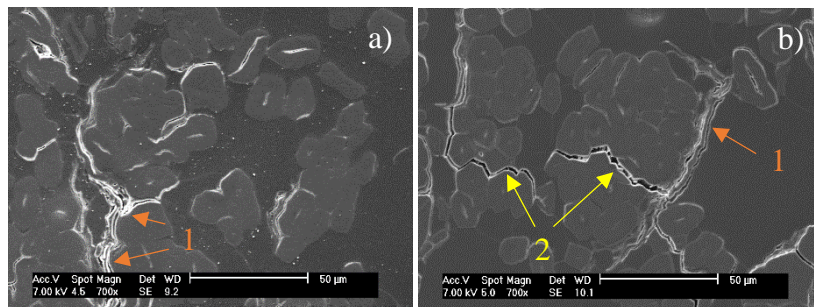


Figure 53: Observations MEB du composite lin/époxy : a) non-vieilli et b) vieilli 1 semaine. Les flèches indiquent : 1) une adhésion imparfaite entre du cortex résiduel (écorce) et la matrice et 2) une décohésion fibre/fibre.

Ces fissures pourraient être provoquées par le gonflement et le retrait des fibres de lin causés par les variations d'humidité au cours des cycles de vieillissement. Comme mentionné précédemment et présenté dans le Tableau 11, les prises de masse mesurées lors des analyses DVS indiquent que les fibres de lin absorbent beaucoup plus d'humidité que la résine époxy. Après saturation en immersion à température ambiante, le diamètre moyen d'une fibre élémentaire de lin est multiplié par environ 1,27 [72]. Mais dans le composite, les variations volumiques des fibres sont contraintes et elles ne peuvent pas autant gonfler qu'elles le devraient car elles sont enrobées dans une matrice. Le gonflement des fibres induit par l'absorption d'humidité, au cours de l'étape humide, peut donc générer des contraintes. Ces contraintes pourraient provoquer des modifications de la structure des fibres, qui ne peuvent pas gonfler librement. On peut donc se demander si une variation de l'angle micro-fibrillaire des fibres peut avoir lieu, et/ou une déformation de la matrice et une dégradation des interfaces. L'angle micro-fibrillaire de la fibre de lin gouverne sa rigidité [20,37]. Une variation de cet angle pourrait impacter les modules du composite, ce qui peut expliquer les observations faites pour la Figure 48. Au cours de l'étape sèche les fibres sont

contraintes quand elles se rétractent, en raison de leur cohésion avec la matrice. Si les fibres ne sont pas totalement individualisées et se présente sous la forme de faisceaux au sein du composite, comme dans notre cas, les fissures apparaissent préférentiellement au niveau de l'interface fibre/fibre que fibre/matrice. En effet, certains auteurs ont rapporté dans la littérature que la résistance en cisaillement des interfaces lin/époxy est environ 4 fois supérieure à celle de l'interface fibre de lin/fibre de lin [70,113] (respectivement entre $13,2 \pm 3,2$ MPa et $22,5 \pm 1,5$ MPa, en fonction de la variété de lin, pour lin/époxy ; et $2,9 \pm 2,1$ MPa pour fibre/fibre). Pour quelques fibres individualisées, les fissures peuvent apparaître entre la fibre et la matrice dans les zones les plus faibles, ou accentuer les décohésions. Ce phénomène de décohésion au sein de certains faisceaux de fibres du composite peut altérer le transfert de charge, ce qui est une explication supplémentaire à la réduction de module observée après les premières semaines de vieillissement.

Ainsi, la chute de modules du composite observée jusqu'à 4 semaines résulterait d'une petite quantité d'eau supplémentaire dans le matériau après le vieillissement, associée à des décohésions fibre/fibre au sein de faisceaux de fibres du composite auxquelles pourrait s'ajouter une augmentation de l'angle micro-fibrillaire des fibres.

3. Impact du vieillissement hygrothermique cyclique sur la contrainte et la déformation à rupture

En comparant, les évolutions de contraintes à rupture du composite au cours du vieillissement, il apparaît que la chute significative a lieu aux alentours de 52 semaines (Tableau 9). Nous allons maintenant nous concentrer sur les chutes de contrainte et de déformation à rupture du composite observées entre 26 et 52 semaines de vieillissement. Pour expliquer ces évolutions de propriétés mécaniques du composite au cours du vieillissement, des analyses morphologiques ont été menées sur des coupes transverses du composite. Les fissures au sein du composite n'ont pas semblées être significativement plus nombreuses après 26 semaines (Figure 54 a) qu'après 1 semaine d'exposition (Figure 53 b). Cependant, les fissures sont plus clairement définies (Figure 54 a). Après 52 semaines de vieillissement, des fissures supplémentaires sont visibles dans le composite. Elles sont localisées autour des fibres élémentaires, qu'elles soient individualisées ou sous forme de faisceaux (Figure 54 b). Ces décohésions plus

nombreuses aux interfaces fibre/fibre et fibre/matrice, observées au sein du composite vieilli 52 semaines, sont autant de défauts probablement induits par les variations dimensionnelles différentielles que provoque ce vieillissement entre les fibres et la matrice.

La présence de ces défauts peut expliquer les chutes de contrainte et déformation à rupture du composite observées grâce aux essais de traction entre la 26^e et la 52^e semaine (Figure 48). De plus, ces fissures plus nombreuses facilitent la diffusion des molécules d'eau dans le composite. Nous avons également observé ce phénomène par des analyses DVS, pour lesquelles nous avons noté une sorption/désorption plus rapide pour les composites vieillis (Figure 52).

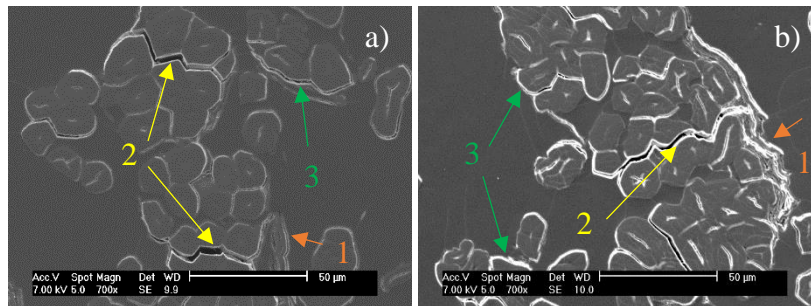


Figure 54 : Observations MEB du composite lin/époxy : a) vieilli 26 semaines et b) vieilli 52 semaines. Les flèches indiquent : 1) une adhésion imparfaite entre du cortex résiduel (écorce) et la matrice, 2) une décohésion fibre/fibre et 3) une décohésion fibre/matrice.

Nous pouvons également supposer que la diminution de contrainte et de déformation à rupture entre la 26^e et la 52^e semaine est un effet retardé des phénomènes observés pour les faisceaux de fibres non-enrobées. En effet dans le composite, les fibres sont protégées de l'eau par la matrice. La réduction des propriétés mécaniques des faisceaux de fibres de lin mise en évidence entre 5 et 13 semaines par les essais de traction (Tableau 9) indique que, principalement, les interfaces fibre/fibre sont affaiblies au cours de cette période. Or, la cohésion des faisceaux de fibres et les propriétés de l'interface fibre/fibre proviennent de la structure chimique de la surface des fibres de lin. Nous avons donc étudié l'évolution multi-échelle des faisceaux de fibres au cours du vieillissement, ce qui est présenté dans les sections suivantes.

3.1. Évolutions morphologiques des faisceaux de fibres de lin.

Des observations au microscope électronique à balayage de la surface des fibres non-enrobées ont été réalisées à chaque échéance de vieillissement pour suivre l'évolution des fibres de lin. La Figure 55 présente ces observations pour un faisceau a) non-vieilli et b) vieilli 52 semaines. Aucune modification significative de la surface des fibres n'a été observée entre les fibres non-vieillies et après 52 semaines d'exposition. Des coupes transverses des faisceaux de fibres de lin ont également été observées (Figure 55 c et d). Aucun endommagement structural, comme des fissures initiées au niveau du lumen, n'a été observé après 52 semaines de vieillissement. Pour le composite, la fissuration des fibres n'a pas non plus été observée, contrairement à ce qu'ont pu noter Le Duigou *et al.* [16] après un vieillissement en immersion dans l'eau.

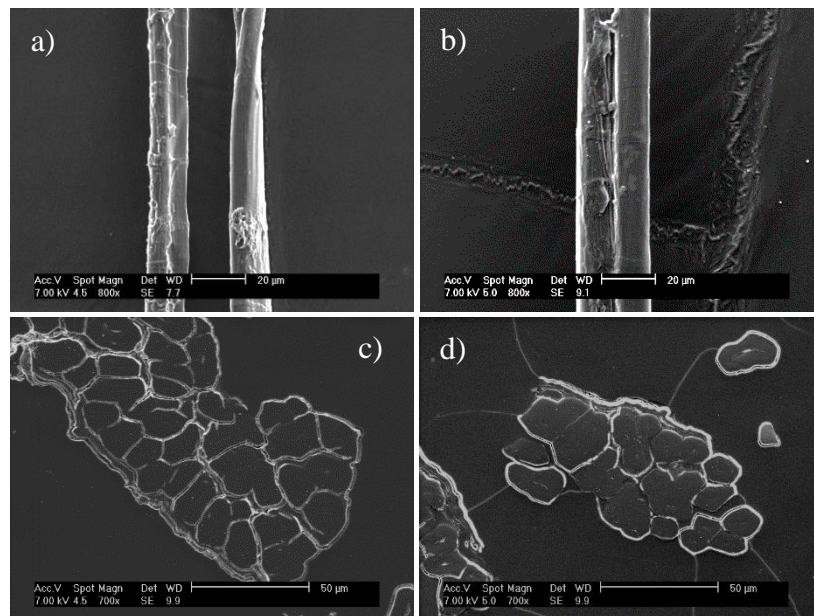


Figure 55 : Observations MEB des fibres de lin au sein des faisceaux, a) non-vieillis, b) vieillis 52 semaines, c) coupe transverse d'un faisceau de fibres non-vieillis et d) coupe transverse d'un faisceau de fibres vieillis 52 semaines.

3.2. Évolutions microstructurales des faisceaux de fibres de lin

Comme aucune évolution de la surface des fibres non-enrobées n'a été observée au MEB, nous avons utilisé des analyses physico-chimiques pour étudier les évolutions de la surface des fibres au cours du vieillissement. Des analyses de diffraction des

rayons X (DRX) ont été réalisées afin de mesurer l'influence du vieillissement sur la microstructure des fibres dans les faisceaux. La Figure 56 montre l'évolution du taux de cristallinité des fibres de lin en fonction de la durée de vieillissement.

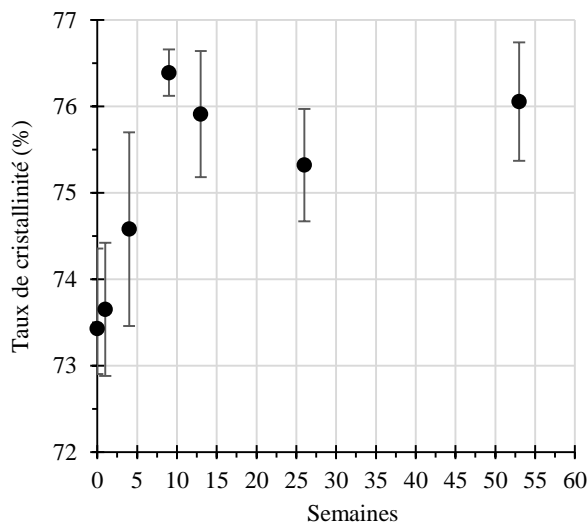


Figure 56 : Taux de cristallinité des fibres de lin en fonction de la durée de vieillissement. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).

Il apparaît que le taux de cristallinité moyen des fibres non-vieillies est aux alentours de $73,4 \pm 0,6$ %. Nous avons observé que celui-ci augmente d'environ 2,5 points au cours du vieillissement. Cette faible évolution pourrait venir d'une diminution de la quantité d'espèces amorphes à la surface des fibres. De plus, la variation du taux de cristallinité devient significative entre la 4^e et la 9^e semaine d'exposition. Cela correspond à la légère variation de déformation à rupture des faisceaux de fibres (Figure 49) et à la période durant laquelle le module des faisceaux chute (entre la 4^e et la 13^e semaine). De plus, la diminution de contrainte à rupture des faisceaux intervient peu de temps après (entre la 9^e et la 13^e semaine). Une modification de la microstructure des fibres induite par le vieillissement serait également en accord avec les analyses DVS menées sur les fibres non-enrobées. En effet, après 9 semaines de vieillissement la prise de masse des fibres saturées (7,1 %) est inférieure de 2 points à celle des fibres non-vieillies (9,1 %) (Tableau 11 et Figure 51). Ceci tend à indiquer la perte de certains composés hydrophiles de la fibre. Pour renforcer cette hypothèse et identifier les espèces amorphes impliquées dans la modification du taux de cristallinité, la surface des faisceaux de fibres de lin a également été analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

3.3. Évolutions chimiques des faisceaux de fibres de lin

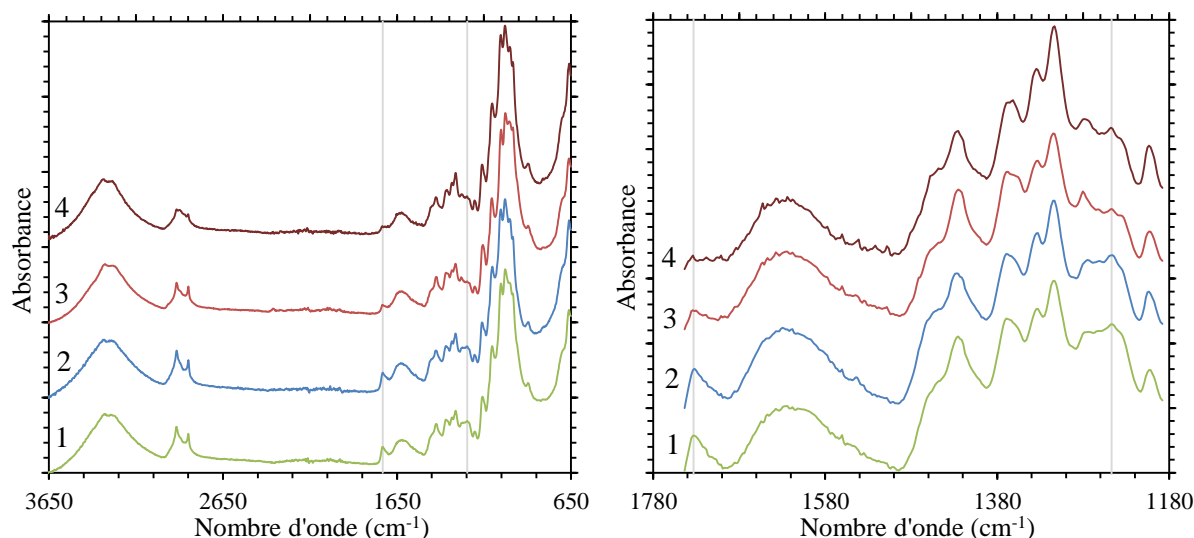


Figure 57 : Spectre IRTF des fibres de lin dans les faisceaux, 1) non-vieillies, 2) vieillies 13 semaines, 3) vieillies 26 semaines et 4) vieillies 52 semaines.

La Figure 57 présente les spectres infrarouges normalisés des faisceaux de fibres pour différentes durées de vieillissement. Jusqu'à 13 semaines (2), aucune évolution des espèces chimiques en surface des fibres n'a pu être observée par spectroscopie infrarouge. Cependant, après 26 semaines d'exposition (3), des variations peuvent être observées avec une diminution du pic situé à 1735 cm^{-1} . Cette diminution est encore plus marquée après 52 semaines (4). Ce pic est attribué à la vibration d'élongation du C=O de l'acide carboxylique des pectines ou des groupements ester des hémicelluloses [78]. La diminution de ce pic peut être mise en relation avec celle du pic à 1245 cm^{-1} , qui est assigné au C-O de la fonction acétyle des pectines ou des hémicelluloses. Ceci tend à traduire une perte de ces constituants et est en accord avec les observations de DRX puisque les pectines et les hémicelluloses sont des composés amorphes. De plus, la méthode de Van Soest menée sur la matière sèche des faisceaux de fibres montre une perte d'hémicellulose au cours du vieillissement (Figure 58). Ainsi, ce vieillissement hygrothermique cyclique induit une perte de certaines pectines mais également certaines hémicelluloses.

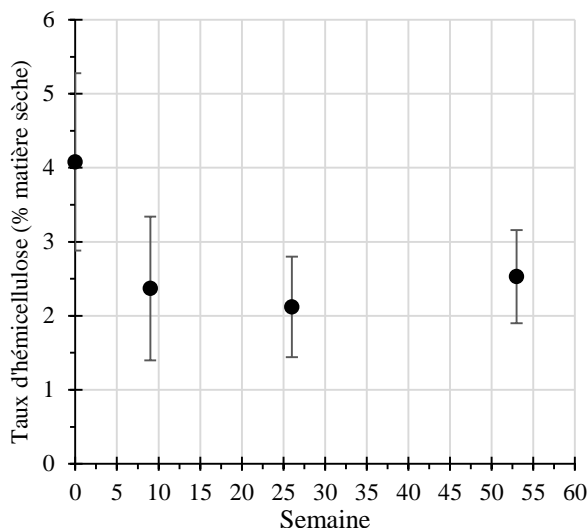


Figure 58 : Évolution du taux d'hémicellulose (% de la matière sèche) des fibres au cours du vieillissement, déterminé par la méthode de Van Soest.

La perte de certaines pectines et hémicelluloses à la surface des faisceaux de fibres de lin après plusieurs semaines peut expliquer la diminution de contrainte à rupture observée pour les faisceaux de fibres en Figure 49 a) et c). Ainsi, les évolutions des propriétés mécaniques des faisceaux de fibres sont corrélées à une perte de constituants hydrophiles amorphes (pectines et hémicelluloses) responsables de la cohésion fibre/fibre, mise en évidence par analyses DRX, DVS et IRTF-ATR.

3.4. Comportement hygrophile du composite (jusqu'à 52 semaines de vieillissement)

Pour déterminer si, comme supposé précédemment, les diminutions de contrainte et de déformation à rupture sont des effets retardés des phénomènes observés pour les faisceaux de fibres, le comportement hydrophile du composite (jusqu'à 52 semaines d'exposition) a été étudié. La quantité d'eau dans le composite a tout d'abord été mesurée par analyses thermogravimétriques (ATG) sur des échantillons prélevés juste à côté de ceux utilisés pour les analyses DVS. Les analyses ATG isothermes montrent que la quantité d'eau est identique pour le composite non-vieilli ($4,12 \pm 0,72$ %) et après 52 semaines de vieillissement ($4,11 \pm 0,41$ %).

Tout d'abord, en considérant les analyses DVS réalisées sur le composite jusqu'à 52 semaines (Figure 52 et Tableau 11), il apparaît que la prise de masse du composite (après l'étape humide) est inférieure de 0,3 points après 9 semaines d'exposition, comparée au non-vieilli. Cela peut être attribué à une légère perte de certains constituants hydrophiles des fibres de lin dans le composite au cours des 9 premières semaines de vieillissement. Ceci a été observé par analyses DRX, IRTF-ATR et par la méthode de Van Soest menées sur les fibres non-enrobées : ces constituants sont une partie des pectines et hémicelluloses.

Ensuite, la même prise de masse mesurée pour les composites vieillis 9 et 52 semaines tend à indiquer que les fibres, au sein du composite, ne sont pas plus affectées après 1 an de vieillissement qu'elles ne le sont après 9 semaines d'exposition. Or, la contrainte et la déformation à rupture du composite sont affectées après 26 semaines de vieillissement. Ainsi, cela exclut un effet retardé des fibres sur ces propriétés du composite. On peut cependant noter que la diffusion de l'eau est plus rapide (pour la sorption et la désorption) entre 9 et 52 semaines d'exposition (Figure 52). Ce phénomène est en accord avec le plus grand nombre de fissures observées au MEB au sein du composite.

En considérant ces résultats, les diminutions de contrainte et déformation à rupture du composite, observées entre la 26^e et la 52^e semaine, semblent être majoritairement dues au plus grand nombre de fissures et à la dégradation des interfaces fibre/matrice au sein du matériau, mises en évidence au MEB. L'hypothèse d'un effet retardé sur les fibres de lin et de l'altération de la cohésion fibre/fibre peut être écartée car celle-ci a lieu pour des expositions plus courtes, c'est-à-dire inférieures à 9 semaines.

La Figure 59 propose un scénario de l'impact du vieillissement hygrothermique cyclique et des mécanismes qui ont lieu au sein du composite pour des durées allant de 1 semaine à 1 an d'exposition. L'état du matériau est dépeint après 1 semaine de conditionnement à 23 °C et 50% HR qui suit un vieillissement de : a) 0 semaine, b) 1 semaine, c) 4 semaines, d) 9 semaines, e) 26 semaines et f) 52 semaines. Le nombre d'icônes représente schématiquement la quantité d'éléments présents dans le matériau et son évolution est seulement donnée comme une tendance pour mettre en évidence les modifications qualitatives qui ont lieu dans le composite au cours du vieillissement.

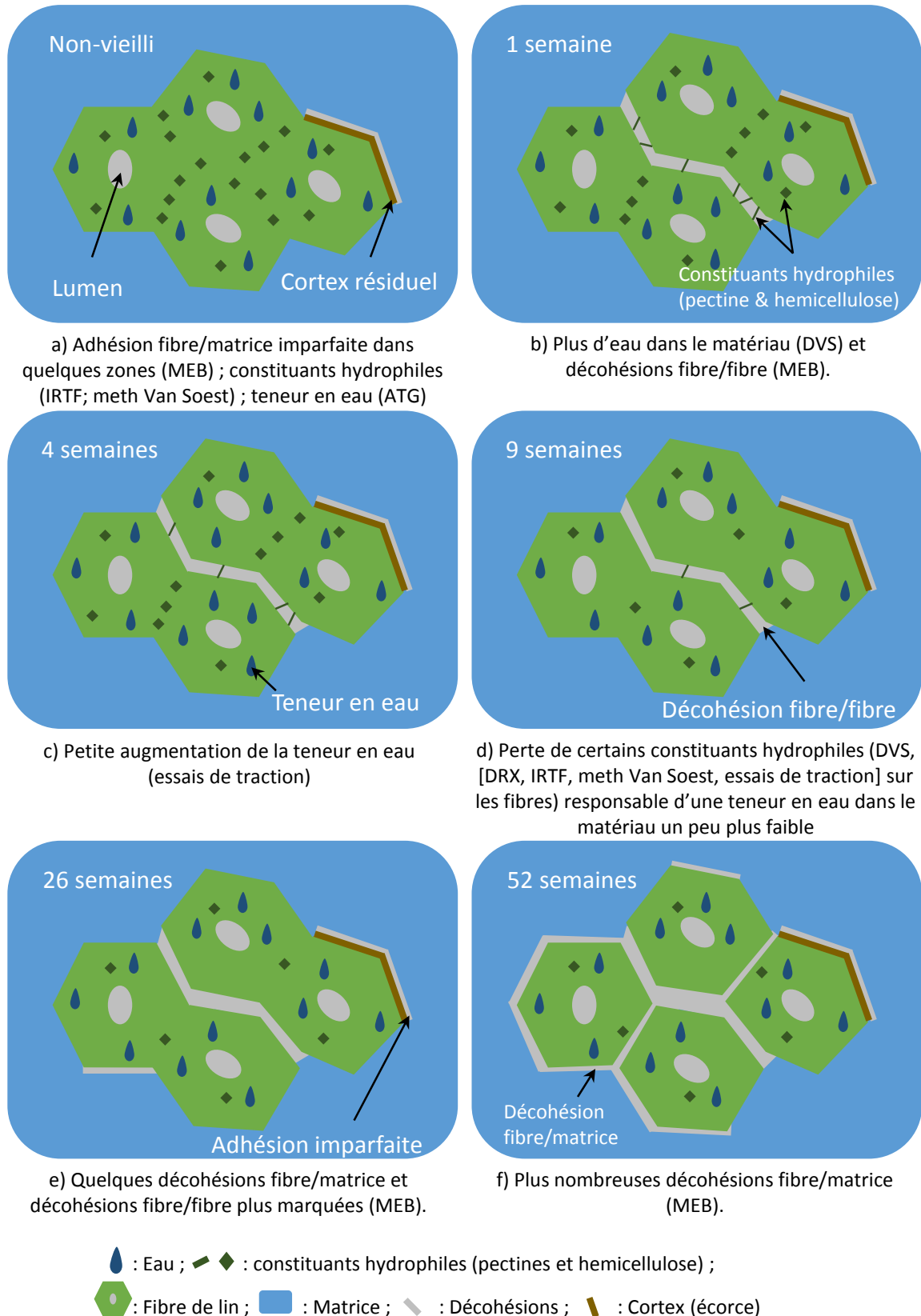


Figure 59 : Influence du vieillissement hygrothermique cyclique sur le composite lin/époxy de 1 semaine à 1 an d'exposition. Les conditions de vieillissement sont les suivantes : 55 °C x [3,5 jours à 90% HR + 3,5 jours à 40% HR]. L'état du matériau est dépeint après 1 semaine de conditionnement à 23 °C et 50% HR qui a suivi un vieillissement de :

a) 0 semaine, b) 1 semaine, c) 4 semaines, d) 9 semaines, e) 26 semaines et f) 52 semaines.

Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence du vieillissement hygrothermique sur les propriétés d'un composite à base de fibre de lin a été étudiée, plus précisément l'influence d'expositions cycliques à des conditions humide (90% HR) et sèche (40% HR). La température a été choisie pour accélérer les phénomènes sans provoquer de dégradation supplémentaire du matériau. Les essais de traction menés sur le composite unidirectionnel ont montré que les modules sont altérés à court terme (jusqu'à 4 semaines), tandis que la contrainte et la déformation à rupture sont impactées après de longues expositions (entre 26 et 52 semaines). Puisque les propriétés mécaniques longitudinales sont principalement gouvernées par les fibres, nous avons exposé des faisceaux de fibres de lin aux mêmes conditions de vieillissement pour comprendre l'origine des modifications des propriétés du composite. Les essais de tractions menés sur les faisceaux de fibres ont montré que les évolutions de propriétés ont lieu entre la 4^e et la 13^e semaine, une période différente de celles du composite. Les analyses DVS, DRX et FTIR-ATR ont mis en évidence que les évolutions de propriétés mécaniques des faisceaux de fibres sont liées à une perte de constituants hydrophiles amorphes (pectine et hémicellulose) responsables de la cohésion fibre/fibre. De plus, les analyses ont montré que l'évolution de comportement des fibres non-enrobées n'est pas directement transposable au composite. Les observations au MEB et les analyses DVS réalisées sur le composite tendent à indiquer que la diminution de modules du composite, observée jusqu'à 4 semaines, résulte d'une légère augmentation de la quantité d'eau résiduelle au sein du matériau après les premières semaines de vieillissement, associée à des décohésions fibre/fibre au sein des faisceaux du composite. À ces phénomènes, pourrait également s'ajouter une augmentation de l'angle micro-fibrillaire des fibres. En outre, les diminutions de contrainte et déformation à rupture du composite, observées entre 26 et 52 semaines, ne semblent pas être induites par un effet retardé sur les fibres de lin et l'altération de la cohésion fibre/fibre. En effet, d'après les analyses DVS menées sur le composite, ces modifications ont lieu pour des durées d'exposition plus courtes, c'est-à-dire inférieures à 9 semaines. La chute de ces propriétés mécaniques du composite vient plus probablement du plus grand nombre de fissures et de la dégradation des interfaces fibre/matrice au sein du matériau, mis en évidence au MEB. Finalement, ce composite s'est montré résistant à un vieillissement hygrothermique « réaliste ». Ces résultats sont

prometteurs pour le développement de ce type de matériaux bio-sourcés, même en conditions humides.

Ce chapitre s'est concentré sur le comportement longitudinal du composite unidirectionnel, dans le chapitre suivant nous allons nous intéresser au comportement transverse du composite et à la contribution de la matrice à l'évolution de ses propriétés au cours du vieillissement.

Chapitre 5 : Influence du vieillissement sur les propriétés transverses du composite lin/époxy.

1. Caractéristiques mécaniques du composite	108
2. Effet du vieillissement hygrothermique cyclique sur la résine.....	109
2.1. Évolutions physiques de la résine au cours du vieillissement	115
2.2. Évolutions chimiques de la résine au cours du vieillissement.....	117
3. Identification des phases responsables de la variation de la contrainte à rupture du composite.....	119
4. Relation entre module et propriétés physico-chimiques.....	122
Conclusion.....	126

Dans ce chapitre seront présentés les résultats obtenus sur les propriétés transverses du composite unidirectionnel lin/époxy, i.e. dans le sens perpendiculaire à celui des fibres. Les objectifs sont dans un premier temps de déterminer l'influence des cycles de vieillissement hygrothermique sur les propriétés mécaniques transverses du composite. Puis dans un second temps, en se basant sur une analyse multi-échelle, le but est d'identifier les phénomènes responsables des évolutions de propriétés mécaniques observées au cours des cycles de vieillissement.

1. Caractéristiques mécaniques du composite

Les propriétés mécaniques initiales du composite, dans le sens transverse (90°), ont été déterminées par des essais de traction sur des éprouvettes non-vieillies. Les propriétés mesurées sont les suivantes : $\sigma_{\max} = 20,4 \pm 1,2$ MPa ; $\varepsilon_{\max} = 0,57 \pm 0,06$ % et $E = 4,1 \pm 0,2$ GPa. Puis, les essais de traction monotone menés sur les éprouvettes vieilles ont permis de suivre l'évolution de ces propriétés au cours des cycles de vieillissement (Figure 60). La méthode de vieillissement a été présentée au Chapitre 2, elle est composée de cycles d'une semaine : 1 cycle = 55 °C x [3,5 jours à 90% HR + 3,5 jours à 40% HR].

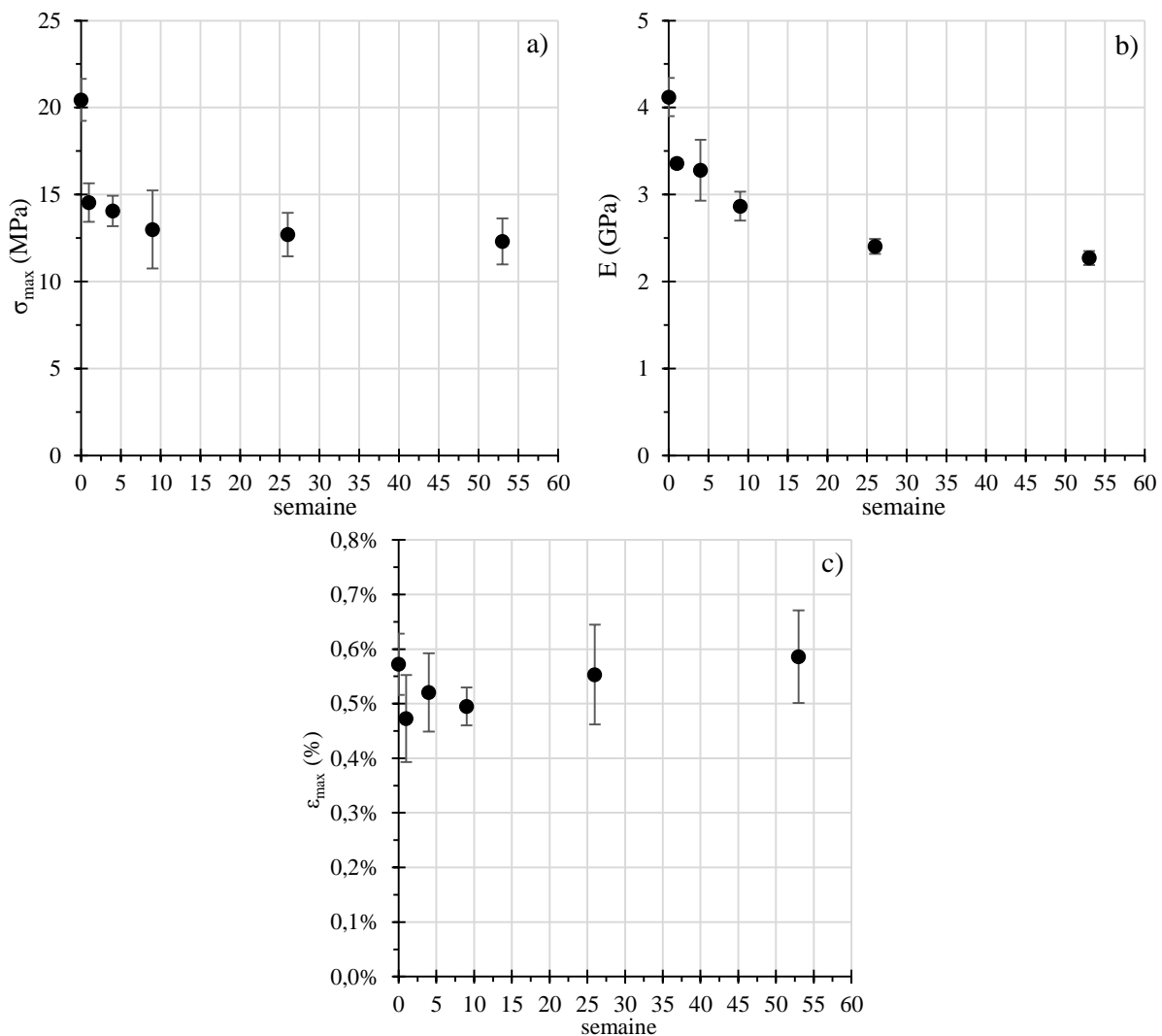


Figure 60 : Évolution des propriétés mécaniques transverses du composite (fibres orientées à 90°), en fonction du temps de vieillissement. a) contrainte à rupture, b) module d'Young et c) déformation à rupture. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).

Il apparaît que la contrainte à rupture (σ_{\max}) (Figure 60 a) chute de 22 % après la 1^{re} semaine de vieillissement puis diminue plus faiblement jusqu'à la 9^e semaine (-8 %). Entre 9 et 52 semaines, σ_{\max} semble se stabiliser. En effet, les diminutions de σ_{\max} sont inférieures à 5 % entre ces deux échéances de vieillissement.

Le module d'Young (E) (Figure 60 b) du composite diminue également fortement après la 1^{re} semaine (-18 %). La diminution de module se poursuit jusqu'à la 26^e semaine (-23 %) et semble quasiment se stabiliser entre la 26^e et la 52^e semaine (-3 %).

Par ailleurs, aucune tendance claire n'a été observée pour l'évolution de la déformation à rupture (ϵ_{\max}) (Figure 60 c).

Les essais mécaniques ont donc permis de mettre en évidence une évolution de la contrainte à rupture et du module d'Young transverses du composite au cours des cycles de vieillissement hygrothermique. A l'aide d'une analyse multi-échelle, nous allons d'abord chercher à comprendre si l'évolution de contrainte à rupture est liée à l'apparition de défauts dans les différentes phases qui constituent le composite, c'est-à-dire les fibres et la matrice, ou au niveau des interfaces. En ce qui concerne le module, nous chercherons ensuite à identifier si la diminution observée est aussi liée à l'évolution de la résine et/ou des interfaces et/ou des fibres.

Pour d'identifier les modifications qui ont lieu au sein du composite au cours des cycles de vieillissement hygrothermique, plusieurs types d'analyses physico-chimiques ont été menées sur des échantillons de composite et de résine, dont les résultats sont présentés dans les sections suivantes.

2. Effet du vieillissement hygrothermique cyclique sur la résine

Afin de déterminer si les chutes de propriétés mécaniques du composite sont dues à une dégradation de la résine, des analyses de calorimétrie différentielle à balayage en mode modulé (mDSC), ont été menées à chaque échéance de vieillissement sur des échantillons de composites et de résine seule. L'utilisation du mode modulé rend possible la dissociation du signal irréversible et du signal réversible. Tout d'abord, l'analyse du signal irréversible a été effectuée pour mesurer l'enthalpie de réticulation résiduelle (ΔH_r) de la résine seule et du composite (Figure 61). Pour les échantillons de composite, ΔH_r est recalculé sur la base du taux massique de résine, c'est-à-dire 47 %.

Les analyses menées sur la résine non-réticulée ont également permis de mesurer l'enthalpie totale de réaction $\Delta H_T = 444 \text{ J/g}$, cette valeur est cohérente avec les valeurs de la littérature pour les résines époxy DGEBA/amine pour lesquelles ΔH_T est comprise entre 400 et 500 J/g [139,140].

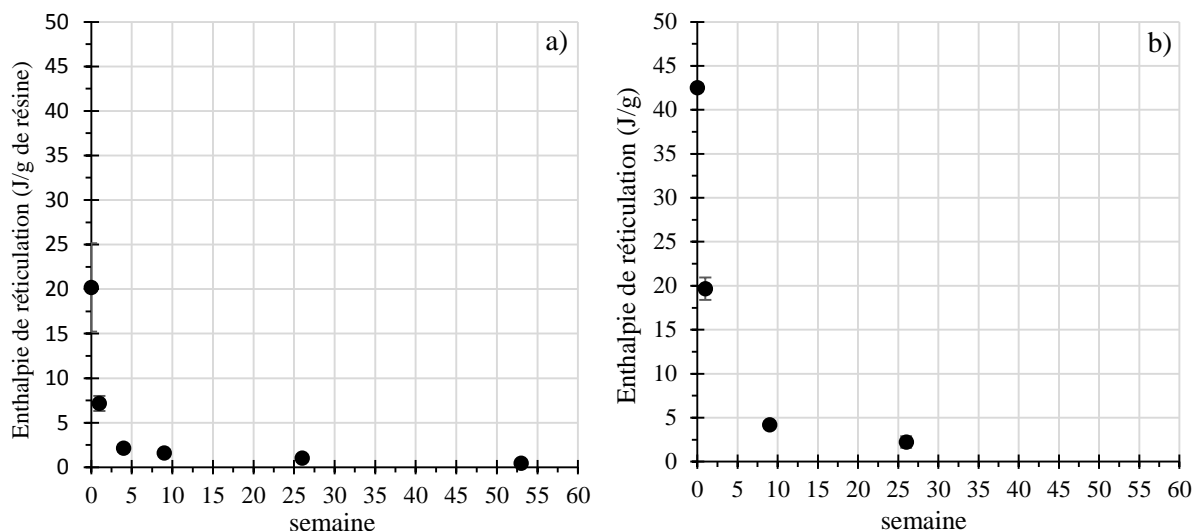


Figure 61 : Évolution de l'enthalpie mesurée sur le signal non-réversible des mesures mDSC : a) du composite (fibres orientée à 90° et b) de la résine, en fonction du temps de vieillissement. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).

La Figure 61 a) montre que l'enthalpie de réticulation résiduelle (ΔH_r) du composite diminue fortement au cours des 4 premiers cycles de vieillissement. En effet, elle diminue de 65 % après le 1^{er} cycle et de 25 % entre le 1^{er} et le 4^e cycle. Au cours de cette période, elle passe de $20,2 \pm 4,9 \text{ J/g}$ à $8,3 \pm 0,9 \text{ J/g}$, puis à $2,8 \pm 0,1 \text{ J/g}$. Après la 4^e semaine ΔH_r évolue très faiblement, moins de 3 % entre chaque échéance testée, pour atteindre $0,47 \pm 0,03 \text{ J/g}$ après 52 semaines de vieillissement. De même, la Figure 61 b) montre l'évolution de l'enthalpie de réticulation résiduelle de la résine seule au cours du vieillissement. Tout comme pour le composite, celle-ci diminue fortement au cours des cycles. Ces résultats seront discutés plus en détail dans la suite du chapitre. Grâce à ces mesures d'enthalpie, l'état de réticulation des résines a pu être évalué et les degrés d'avancement de la réaction de réticulation (α) de la résine du composite et de la résine seule ont été calculés en se basant sur la relation suivante :

$$\alpha = \frac{\Delta H_T - \Delta H_r}{\Delta H_T} \quad (12)$$

Avec : α le degré d'avancement de la réaction de réticulation ; ΔH_T l'enthalpie totale de réaction et ΔH_r l'enthalpie de réticulation résiduelle.

La Figure 62 présente le degré d'avancement de la réaction de réticulation de la résine dans le composite et de la résine seule. Il apparaît que, pour les matériaux non-vieillis, la réticulation de la matrice n'est pas complète mais toutefois élevée que ce soit pour le composite ou pour la résine seule. De plus, le réseau époxy tend à être totalement réticulé au cours du vieillissement.

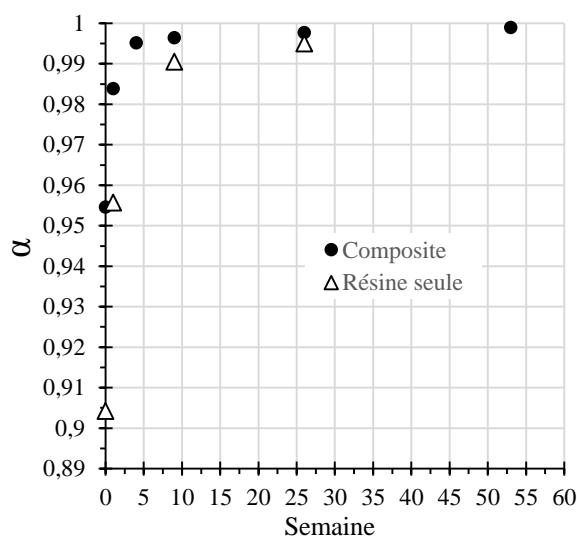


Figure 62 : Le degré d'avancement de la réaction de réticulation (α), du composite et de la résine seule, en fonction de la durée de vieillissement.

La Figure 62 montre également que le degré d'avancement de la réaction de réticulation est plus important pour le composite que pour la résine seule, dans les mêmes conditions de cuisson. Pour les matériaux non-vieillis, α est de respectivement 0,956 pour le composite et 0,904 pour la résine. Ainsi, soit la T_g du composite est plus élevée que celle de la résine, soit les fibres ont un impact sur sa réticulation.

Pour répondre à cette question, les signaux réversibles obtenus par les essais de mDSC ont été analysés pour mesurer la T_g du composite et de la résine (Figure 63).

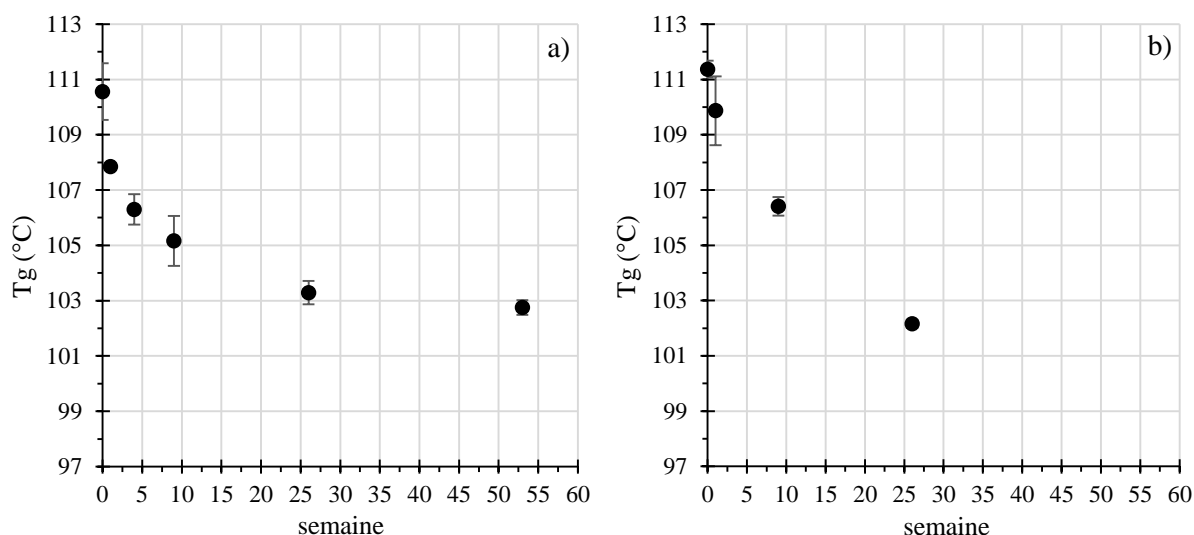


Figure 63 : Évolution de la Tg mesurée par mDSC, en fonction du temps de vieillissement :
a) du composite (fibres orientées à 90°) et b) de la résine. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).

La Figure 63 montre qu'avant vieillissement, les Tg du composite ($110,6 \pm 1,0$ °C) et de la résine seule ($111,4 \pm 0,3$ °C) sont très proches. Il semblerait donc que la résine seule ne soit pas moins réticulée que celle présente dans le composite. La différence d'enthalpie de réticulation résiduelle peut alors être liée à la présence des fibres dans le composite. Les fibres pourraient interagir physiquement ou chimiquement et limiter la réticulation, ce qui expliquerait l'enthalpie de réticulation plus faible mesurée pour le composite. Le ΔH_T du composite serait donc sans doute inférieur à celui de la résine seule. Les fibres pourraient ainsi jouer le rôle d'obstacles à la réticulation de la matrice à partir d'un certain taux de réticulation du réseau polymère.

Par ailleurs, la diminution de l'enthalpie de réticulation (Figure 61), et l'augmentation de α (Figure 62), signifient que le taux de réticulation du réseau époxy augmente au cours des cycles de vieillissement. Ceci s'explique par l'exposition du composite à une température de 55 °C, pouvant s'apparenter à une « post-cuisson ». Cette température permet aux groupes époxy et amines, qui n'avaient pas pu réagir lors des différentes étapes de mise en œuvre, de réagir. Comme, l'augmentation du taux de réticulation entraîne une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires constitutives du réseau tridimensionnel du polymère elle est donc, habituellement, accompagnée d'un décalage de la température de transition vitreuse (Tg) vers les hautes températures [110]. Or, contrairement à ce qui est attendu, les Tg des matériaux diminuent au cours des cycles de vieillissement (Figure 63). Ainsi les évolutions des Tg

observées résultent d'autres phénomènes que la post-réticulation évoquée précédemment.

L'eau en contact avec la matrice au cours du vieillissement peut être à l'origine d'une modification chimique (non-réversible) et/ou physique (plastification) qui expliquerait la diminution de T_g observée.

Pour identifier les phénomènes liés à l'eau pouvant être responsables de cette évolution des T_g , nous avons suivi dans un premier temps l'évolution de la T_g en fonction de la prise d'eau du composite au cours du vieillissement. Pour cela, les échantillons de composites ont été pesés après chaque échéance de vieillissement. Les pesées sont réalisées sur les matériaux vieillis et conditionnés une semaine à 23 °C et 55% HR. Comme illustré en Figure 64, l'évolution de la T_g en fonction de la prise d'eau est linéaire.

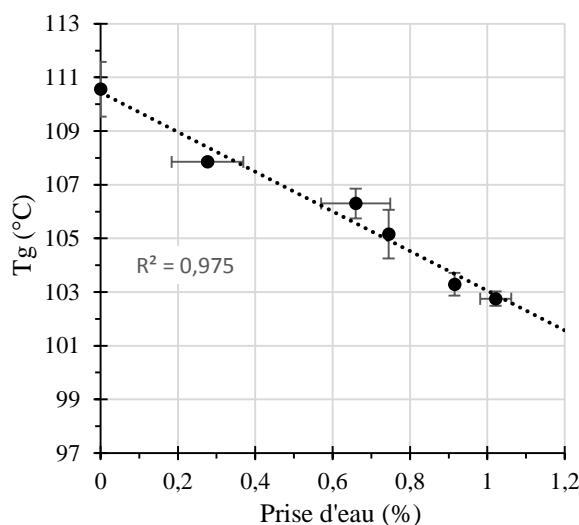


Figure 64 : Évolution de la T_g du composite en fonction de la prise d'eau.

Les analyses DVS (Figure 65), ont mis en évidence que la diffusion de l'eau dans les fibres de lin est plus rapide que dans le composite, qui est elle-même plus rapide que dans la résine époxy. Elles ont également permis de constater que la masse finale des échantillons est supérieure à la masse initiale dans le cas du composite et de la résine seule mais pas dans celui des fibres. Ainsi pour le composite, on peut supposer que seule la résine « stocke » des molécules d'eau au cours des cycles de vieillissement,

c'est-à-dire que c'est uniquement la matrice qui est responsable de la prise de masse mesurée après vieillissement.

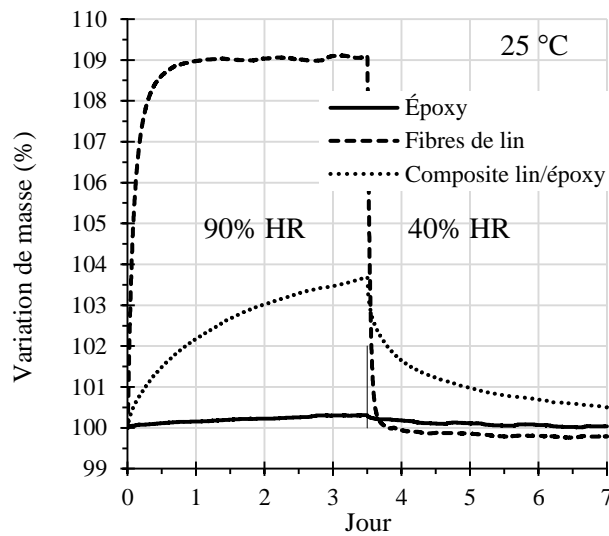


Figure 65 : Mesures DVS sur les fibres de lin et la résine non-vieillies.

Gordon et Taylor [101,102] ont proposé une relation empirique pour prédire l'évolution de T_g d'un polymère, liée à la plastification, en fonction de l'eau absorbée par celui-ci, de la forme :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{f_{eau}}{T_{g_{eau}}} + \frac{f_{poly}}{f_{poly,sec}} \quad (13)$$

Avec f_{eau} et f_{poly} respectivement les fractions massique de l'eau et du polymère ; $T_{g_{eau}}$ et $T_{g_{poly,sec}}$ sont respectivement la T_g de l'eau (134 K [103,104]) et la T_g du polymère à l'état initial sec.

Pour vérifier si, dans le composite, l'eau est uniquement stockée dans la résine, la relation empirique de Gordon-Taylor a été utilisée. Pour cela, la fraction massique d'eau, calculée en fonction de la prise de masse du composite, a été ramenée à la masse de résine en utilisant le taux massique de résine de notre composite, qui est de 47 %.

Les résultats de T_g calculés et les mesures expérimentales réalisées sur le composite sont présentés en fonction de la durée de vieillissement (Figure 66). Ces différentes données sont superposées, il apparaît donc que la relation de Gordon-Taylor permet de prédire l'évolution de la T_g du composite pour les durées de vieillissement testées

(jusqu'à 1 an). Par conséquent, il semble que la diminution de T_g soit principalement induite par une plastification du réseau, c'est-à-dire une rupture des forces de Van des Waals inter-chaînes et des liaisons hydrogène initialement formées entre les chaînes du polymère, ce qui augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires du polymère.

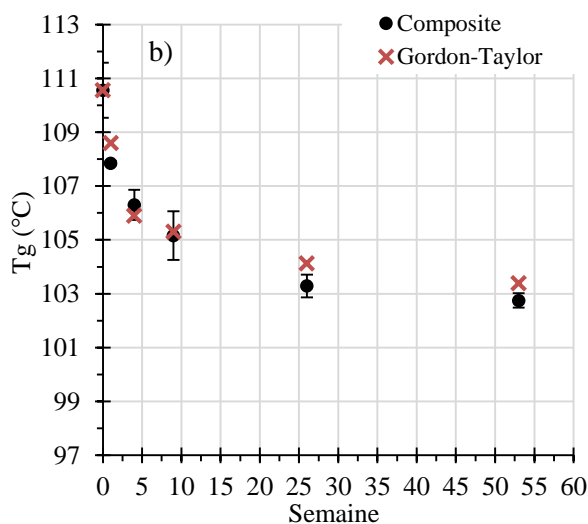


Figure 66 : Évolution de la T_g du composite et relation de Gordon-Taylor en fonction de :
a) sa teneur massique en eau et b) la durée de vieillissement.

A priori, il semblerait donc finalement que la post-réticulation de la résine dans le composite n'ait qu'une influence très négligeable sur la température de transition vitreuse, comparée à l'influence de l'eau absorbée.

2.1. Évolutions physiques de la résine au cours du vieillissement

Afin de confirmer que la diminution de la T_g observée est liée principalement à des phénomènes de plastification des matériaux, des échantillons de composite et de résine seule non-vieillis et vieillis 9 et 26 semaines ont été séchés (Figure 67). Le séchage, d'une durée de 9 semaines, a été effectué dans un dessiccateur contenant du gel de silice et réalisé à température ambiante, pour limiter l'influence de la température sur des post-réticulations éventuelles de la résine.

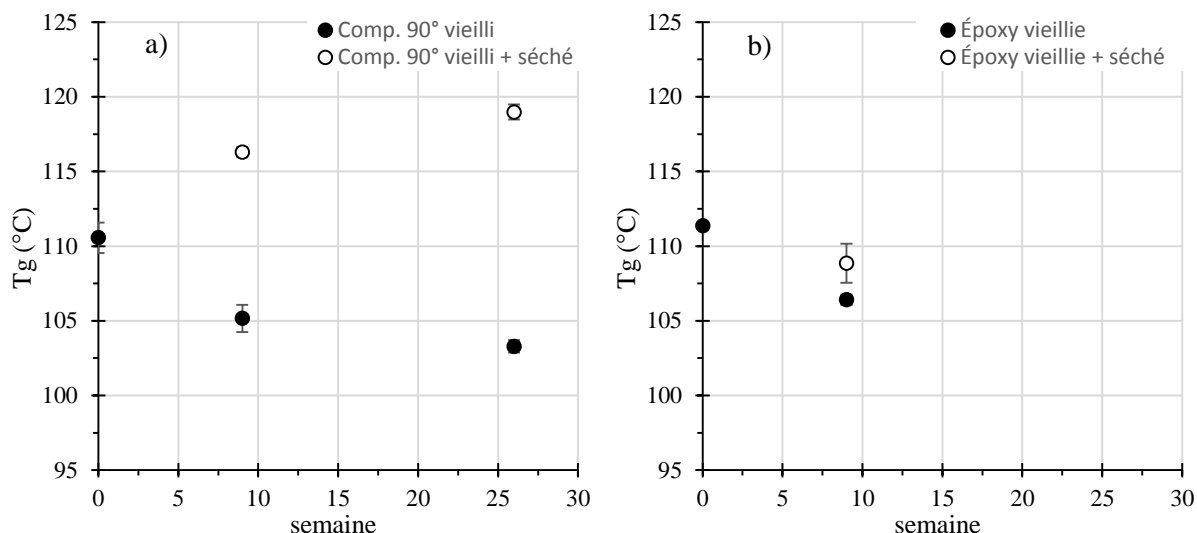


Figure 67 : Évolution de la T_g du composite, en fonction du temps de vieillissement et après séchage de 2 mois. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).

Les résultats qui concernent le composite sont présentés en Figure 67 a). Il apparaît que le séchage induit une augmentation de la T_g supérieure à la T_g initiale ($110,6 \pm 1,0$ °C). Ceci signifie que le décalage de la T_g vers les basses températures provoqué par le vieillissement est annihilé une fois l'eau extraite et que l'effet de la post-réticulation est alors observable par des augmentations de T_g .

Pour la résine seule (Figure 67 b), l'augmentation de T_g après 2 mois de séchage est plus faible que pour le composite et la T_g reste inférieure à la T_g initiale. Cela peut s'expliquer par une extraction d'eau plus lente en raison de l'absence de fibres, ces dernières favorisant la diffusion (extraction) de l'eau dans le matériau.

L'influence de la différence de diffusion liée aux fibres, entre la résine seule et le composite, est également visible sur la diminution de la T_g au cours des cycles de vieillissement (Figure 63). En effet, dans un premier temps (jusqu'à 9 semaines), il apparaît que la diminution de T_g est légèrement plus marquée pour le composite que pour la résine seule. Malgré des valeurs de T_g initiale très proches, elle est respectivement de $107,9 \pm 0,1$ °C et $109,9 \pm 1,2$ °C pour le composite et la résine seule après 1 semaine de vieillissement, et respectivement de $105,2 \pm 0,9$ °C et $106,4 \pm 0,3$ °C pour le composite et la résine seule après 9 semaines de vieillissement. Au cours de cette période, la pénétration de l'eau libre dans le composite est facilitée par les fibres de lin, qui réduisent le gradient de diffusion dans le matériau, comparé à la résine seule.

Les molécules d'eau peuvent ainsi diffuser et créer des liaisons faibles dans la matrice au cœur du composite dès les premiers cycles.

Puis dans un second temps (26 semaines), la diminution de Tg semble légèrement plus importante sur la résine seule que sur le composite. (Elle est de respectivement $103,3 \pm 0,4$ °C et $102,2 \pm 0,15$ °C pour le composite et la résine après 26 semaines de vieillissement). Cette inversion de tendance peut alors s'expliquer par le fait que la désorption d'eau, lors des étapes de séchage des cycles de vieillissements, est facilitée par les fibres dans le composite, mais que pour la résine, une quantité d'eau plus importante n'est pas extraite et est « stockée » au fil des semaines.

Ainsi, il semble que, du fait de la diffusion facilitée des molécules d'eau aussi bien lors de la sorption que de la désorption, la présence des fibres de lin dans le composite accentue tout d'abord la plastification de la matrice aux temps courts mais la limite par la suite aux temps plus longs.

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage en mode modulé ont donc permis de constater que l'évolution de Tg, de la résine du composite, au cours du vieillissement semble principalement liée à la plastification. Pour confirmer ces interprétations, des analyses par spectroscopies infrarouge à transformées de Fourier (IRTF) ont été réalisées sur les échantillons de composite et de résine afin de s'assurer que la diminution de Tg au cours du vieillissement n'est pas également liée à une évolution chimique de la résine.

2.2. Évolutions chimiques de la résine au cours du vieillissement

Les spectres infrarouges de la résine seule obtenus en mode réflectance totale atténuée (ATR), avant et après vieillissement, sont présentés en Figure 68. Il apparaît que le pic présent à 908 cm^{-1} diminue au fil des cycles de vieillissement. Ce pic est attribué aux groupes époxy du pré-polymère [139,141]. Sa diminution, au cours du vieillissement, indique donc une meilleure réticulation du réseau, ce qui est en accord avec les diminutions d'enthalpie (Figure 61 b) et l'augmentation du degré d'avancement de la réaction de réticulation (Figure 62). La diminution de ce pic peut aussi être due à l'ouverture du cycle époxy. De plus, par comparaisons des spectrogrammes IRTF, aucune autre évolution n'est observée quel que soit le vieillissement, jusqu'à 1 an

d'exposition. Ainsi, ces vieillissements n'entraînent pas de dégradation chimique notable de la résine seule en surface.

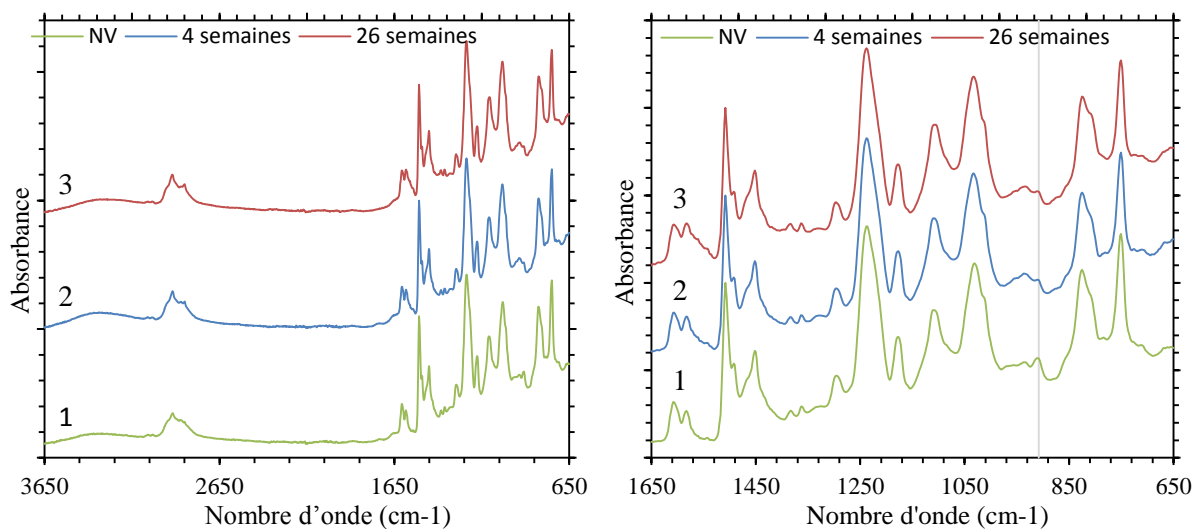


Figure 68 : Spectre infrarouge de la résine : 1) non-vieilli, 2) vieilli 4 semaines et 3) vieilli 26 semaines.

Les spectrométries IRTF ont également été menées sur les échantillons de composite (Figure 69). Il apparaît tout d'abord que les spectres obtenus pour les échantillons de composite sont très proches de ceux de la résine seule (Figure 68). Cela peut s'expliquer par le mode réflectance totale atténuée (ATR) qui permet de caractériser la surface des échantillons. Comme dans le composite les fibres sont enrobées de matrice et comme l'épaisseur caractérisée est inférieure à 10 μm , c'est donc la résine qui est analysée. Il apparaît qu'aucune dégradation chimique notable n'a été observée en surface des échantillons. Ainsi, la présence de fibres de lin n'influe pas sur l'évolution chimique du polymère en surface. Les analyses IRTF tendent à confirmer l'origine physique (plastification) de la diminution de T_g , déjà mise en évidence par mDSC.

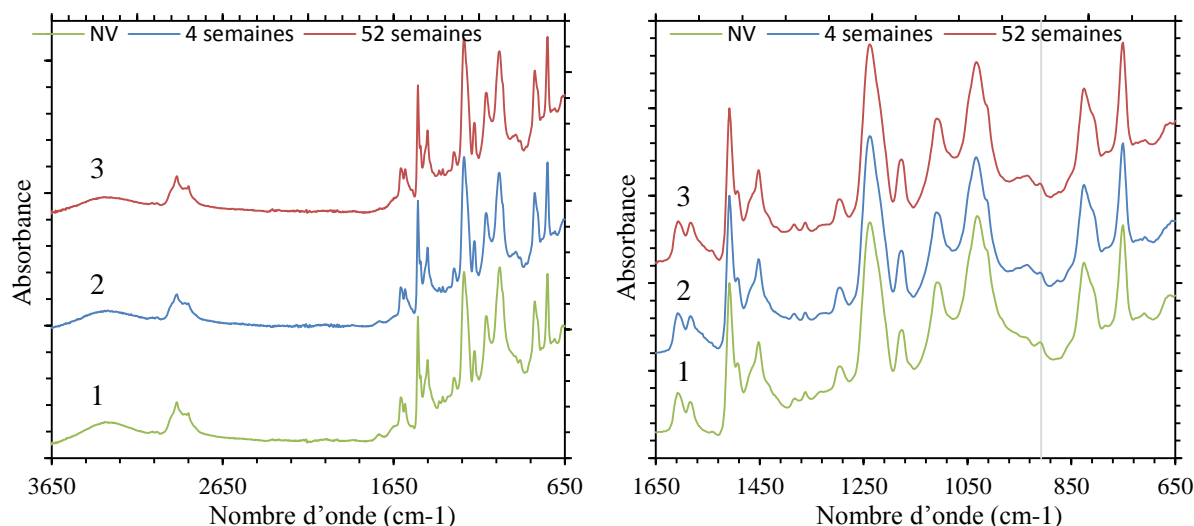


Figure 69 : Spectre infrarouge du composite : 1) non-vieilli, 2) vieilli 4 semaines et 3) vieilli 52 semaines.

3. Identification des phases responsables de la variation de la contrainte à rupture du composite.

Les analyses physico-chimiques ont permis de mettre en évidence des phénomènes de plastification et de post-réticulation de la résine au cours du vieillissement. Pour déterminer l'influence de ces phénomènes sur les propriétés mécaniques de la matrice seule, des essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes haltères de résine. La Figure 70 présente l'évolution de la contrainte à rupture de la résine seule en fonction du degré d'avancement de la réaction de réticulation.

Compte-tenu des écart-types (Figure 70), il apparaît que σ_{\max} est principalement gouvernée par la post-réticulation de réseau et est peu impactée par la prise d'eau. Ainsi, contrairement au composite, la contrainte à rupture mesurée sur les éprouvettes de résine seule ne chute pas au cours du vieillissement. Les phénomènes de plastification et de post-réticulation de la résine au sein du composite, mis en évidence par les analyses physico-chimiques ne semblent donc pas responsables de la chute de contrainte à rupture du composite.

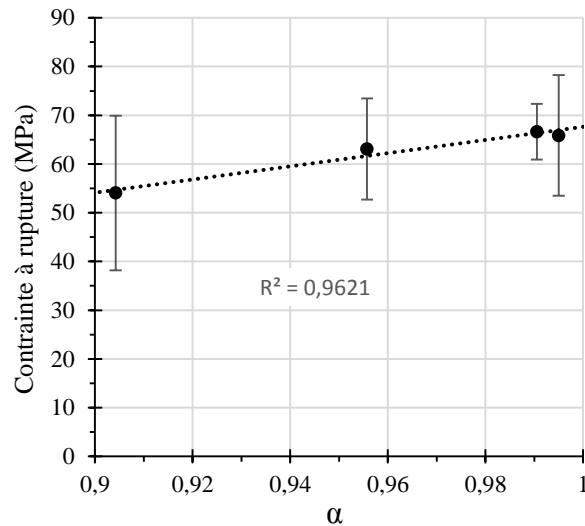


Figure 70 : Évolution de la contrainte à rupture de la résine seule en fonction de l'avancement de la réaction de réticulation. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).

De plus, les essais de traction réalisés sur les faisceaux de fibres de lin (Figure 71), déjà présentés dans le Chapitre 4, indiquent que les propriétés mécaniques des fibres non-enrobées ne sont pas dégradées avant 9 semaines d'exposition au vieillissement. Les fibres ne semblent donc pas être directement responsables de cette évolution de propriété du composite.

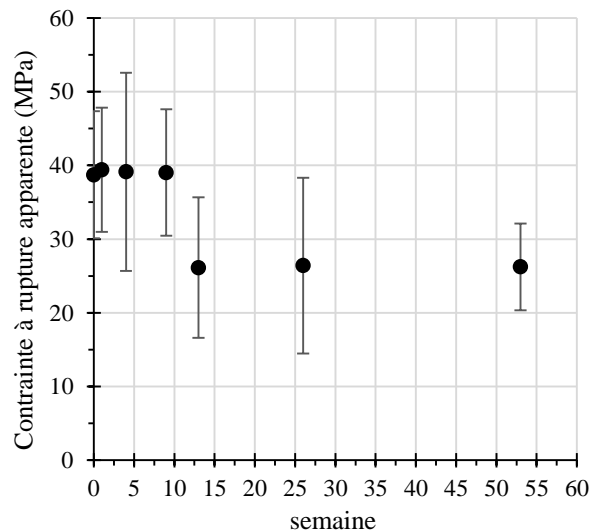


Figure 71 : Évolution de la contrainte à rupture apparente des faisceaux de fibres en fonction du temps de vieillissement. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).

Au vu des résultats des essais physico-chimiques et mécaniques, la chute de contrainte à rupture du composite observée après la première semaine de vieillissement n'est donc pas induite par des évolutions de la résine ou des fibres. Il semblerait donc que celle-ci

soit liée aux interfaces au sein du matériau. Afin de confirmer cette hypothèse, des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur des coupes transverses des éprouvettes de composite.

La Figure 72 présente les observations de coupes transverses de composite (90°) réalisées sur le matériau non vieilli, après 1 semaine et 1 an de vieillissement. Sur le matériau non-vieilli (Figure 72 a), une cohésion fibre/matrice imparfaite a été observée dans certaines zones très localisées présentant des résidus du cortex de la tige de lin. Ce phénomène a aussi été mis en évidence pour les éprouvettes 0° (Chapitre 4 Figure 53). Les éprouvettes de composite 90° non-vieillies semblent néanmoins présenter plus de défauts que celles à 0° non-vieillies. Les éprouvettes de composite à 90° présentent notamment quelques décohésions fibre/fibre au sein de certains faisceaux de fibres. Ce type de défauts n'a pas été observé sur les éprouvettes 0° non-vieillies.

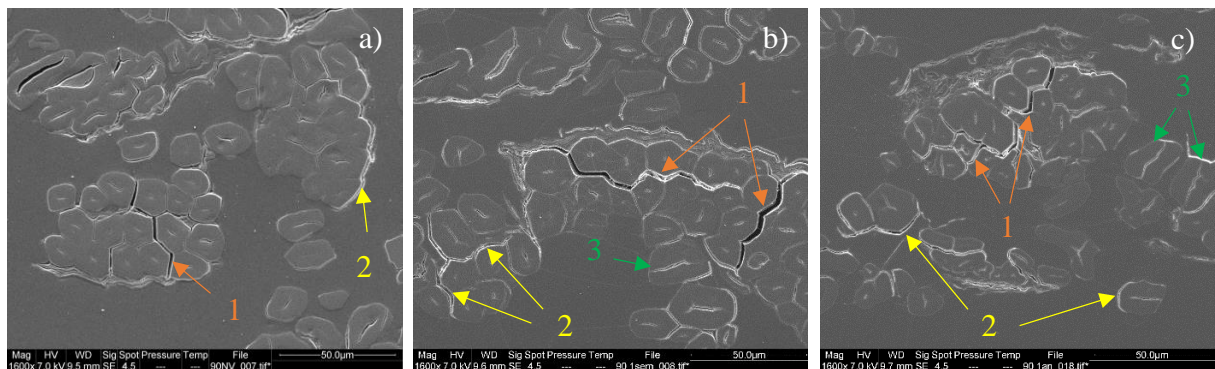


Figure 72 : Observations au MEB de sections du composite 90° a) non-vieilli, après b) 1 semaine et c) 52 semaines de vieillissement. Les flèches indiquent 1) des décohésions fibre/fibre au sein des faisceaux, 2) des décohésions fibre/matrice et 3) des fibres fissurées.

Les différences entre les deux orientations de fibres ne viennent pas de la fabrication car les éprouvettes sont issues de plaques unidirectionnelles en tous points identiques. Cela pourrait, cependant, être dû à la préparation des éprouvettes. En effet, une lubrification à l'eau a été utilisée lors de la découpe des éprouvettes pour éviter l'échauffement. La diffusion de l'eau, dans les fibres de lin, se fait majoritairement suivant l'axe longitudinal de la fibre. Or, dans le cas des éprouvettes à 90° , un nombre beaucoup plus important de fibres est sectionné lors de la découpe et est ainsi en contact direct avec de l'eau liquide. Et même si les éprouvettes sont immédiatement séchées avec du papier absorbant, les éprouvettes à 90° absorbent donc plus d'eau que celle à 0° au cours de

cette étape. Cela peut expliquer l'apparition de plus de défauts dans le matériau initial, avant vieillissement.

Par ailleurs, tout comme pour le composite 0° des évolutions sont visibles au sein des éprouvettes composites à 90° après vieillissement. Après 1 semaine de vieillissement (Figure 72 b), les décohésions fibre/fibre apparaissent plus marquées et plus nombreuses que pour le matériau non-vieilli. De plus, des fissures initiées au niveau du lumen apparaissent dans certaines fibres. Cette apparition de défauts supplémentaires favorise l'initiation de fissures lorsque le matériau est soumis à des efforts de traction. Cela peut expliquer la chute de contrainte à rupture du composite observée après la première semaine de vieillissement lors des essais mécaniques (Figure 60 a). Comme décrit dans le Chapitre 4, ces décohésions peuvent être dues au gonflement différentiel des fibres et de la matrice lors des cycles de vieillissements hygrothermiques. La diminution de contrainte à rupture du composite observée entre la 1^{re} et la 9^e semaine indique que le phénomène de décohésion doit s'accroître au cours de ces cycles de vieillissement. Enfin, après 52 semaines d'exposition (Figure 72 c), les fissures initiées au niveau du lumen dans certaines fibres se sont propagées transversalement jusqu'à leur surface.

Ainsi, la combinaison des analyses physico-chimiques sur le composite et la résine seule, des essais mécaniques sur les constituants et des observations MEB réalisées sur les coupes de composites indiquent que la chute de contrainte à rupture du composite observée lors des premiers cycles de vieillissement (Figure 60 a) est majoritairement induite par les évolutions morphologique au sein du composite et notamment la dégradation des interfaces fibre/fibre et fibre /matrice.

4. Relation entre module et propriétés physico-chimiques

Nous avons ensuite cherché à déterminer l'origine de l'évolution du module transverse du composite observée par les essais de traction (Figure 60 c). Les analyses de mDSC (Figure 63), ont permis de mettre en évidence un profil d'évolution de la température de transition vitreuse du composite au cours du vieillissement, similaire à celui du module transverse (90°). Ainsi, l'évolution du module transverse du composite est

proportionnelle à l'évolution de la température de transition vitreuse, ceci se traduit par une relation linéaire avec un coefficient de détermination, R^2 , supérieur à 0,99 (Figure 73). Comme nous l'avons vu en section 2, la T_g du composite et la prise d'eau évoluent également linéairement. De ce fait, l'évolution de module du composite en fonction de la quantité d'eau est aussi linéaire, comme présenté en Figure 73. Le coefficient de détermination, R^2 , est alors d'environ 0,92.

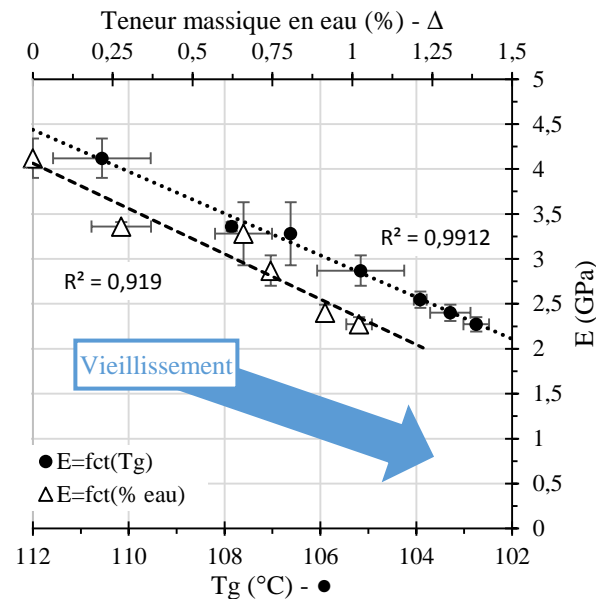


Figure 73 : Évolution du module d'Young en fonction de la T_g du composite (fibres orientée à 90°) et de sa teneur en eau. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).

Le module d'Young transverse du composite est donc très majoritairement gouverné par la matrice et son évolution au cours des cycles de vieillissements hygrothermiques est directement et linéairement proportionnelle à la T_g du matériau. Il apparaît donc que la diminution de module soit reliée à l'évolution des propriétés physico-chimiques de la résine lors de ces cycles de vieillissement et plus particulièrement par la plastification du réseau époxy par les molécules d'eau.

Par ailleurs, l'endommagement des interfaces après 1 semaine (Figure 72 b) a un effet marqué sur la résistance en traction (Figure 60 a) mais ne semble pas aggraver la plastification de la matrice au sein du composite, même si les décohésions fibre/fibre et fibre/matrice facilitent la diffusion de l'eau dans le matériau. Cela peut s'expliquer par le fait que la diffusion de l'eau est déjà plus rapide dans les fibres que dans la matrice. Ainsi, la résine est dès le départ en contact avec plus de molécules d'eau qu'elle ne peut

en absorber et l'augmentation de la diffusivité dans le composite n'influe donc pas sur la prise d'eau de la résine au sein du composite.

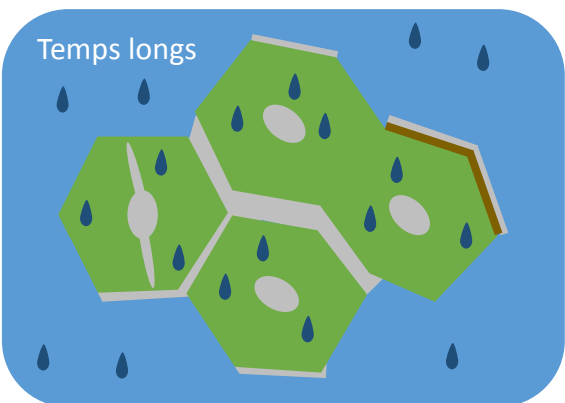
La Figure 74 propose un scénario pour les mécanismes qui interviennent dans les éprouvettes à 90° du composite unidirectionnel lin/époxy au cours du vieillissement hygrothermique cyclique (jusqu'à 1 an d'exposition). Le nombre d'icônes représente schématiquement la quantité d'éléments présents dans le matériau et son évolution est seulement donnée comme une tendance pour mettre en évidence les modifications qualitatives qui ont lieu dans le composite au cours du vieillissement.



Non-vieilli
a) Adhésion fibre/matrice imparfaite dans certaines zones et quelques décohésions fibre/fibre au sein de certains faisceaux (MEB)



Temps courts
b) Endommagements interfaces et initiation de fissures dans certaines fibres (MEB) qui provoquent une chute de σ_{\max} + « stockage » d'eau dans la matrice (DVS) qui induit une plastification de la matrice (mDSC) et une chute de module (traction).



Temps longs
c) Endommagements plus sévères des interfaces et fissuration complète de certaines fibres (MEB), « stockage » d'eau plus important dans la matrice qui accroît la plastification (mDSC) responsable de la chute de module du composite (traction).






 : Fibres de lin ;
  : Matrice ;
  : Eau ;
 : Décohésions ;
  : Cortex (écorce).

Figure 74 : Influence du vieillissement hygrothermique cyclique sur le composite unidirectionnel lin/epoxy (90°).

Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence d'un vieillissement hygrothermique cyclique sur les propriétés transverses du composite lin/époxy a été étudiée. Les essais de traction réalisés sur les éprouvettes unidirectionnelles (90°) ont mis en évidence une chute de la contrainte à rupture dès la 1^{re} semaine de vieillissement et une diminution plus faible jusqu'à la 9^e semaine d'exposition. Puis, entre 9 et 52 semaines, la résistance en traction semble se stabiliser. Le module d'Young quant à lui diminue selon un profil hyperbolique au cours des cycles, pour les durées de vieillissement testées (jusqu'à 1 an).

Les analyses multi-échelles réalisées sur les matériaux ont permis d'identifier les mécanismes responsables de ces évolutions de propriétés mécaniques. Ainsi, le suivi de masse des éprouvettes a révélé une prise d'eau au sein du composite au fil des cycles de vieillissement qui serait majoritairement stockée dans la matrice, comme mis en évidence par la relation empirique de Gordon-Taylor. Les chutes de température de transition vitreuse de la résine du composite au cours du vieillissement hygrothermique cyclique seraient donc liées à un phénomène de plastification du réseau polymère.

Les essais de traction réalisés sur les éprouvettes de résine seule ont montré que la contrainte à rupture de la matrice est *a priori* principalement gouvernée par la post-réticulation et est peu affectée par la plastification liée à l'absorption d'eau. En complément, les essais mécaniques menés sur les faisceaux de fibres n'ont pas permis d'expliquer la chute de contrainte à rupture du composite après la 1^{re} semaine de vieillissement. Cette chute de résistance en traction est donc liée à la création de défauts dans le matériau, notamment de décohésions fibre/fibre et fibre/matrice, comme observées par microscope électronique à balayage. Ces images ont également mis en évidence l'apparition puis la propagation de fissures initiées au niveau du lumen de certaines fibres.

Enfin, cette étude a permis de montrer que l'évolution du module d'Young transverse du composite au cours du vieillissement hygrothermique est principalement gouvernée par la résine et dépendrait principalement de l'état de plastification de celle-ci.

Finalement, le vieillissement hygrothermique cyclique s'est montré plus sévère pour la matrice et les interfaces que pour les fibres unitaires et son influence plus marquée sur les propriétés mécaniques transverses que longitudinales. Les propriétés mécaniques transverses sont affectées au cours des premières semaines mais se révèlent être stables

à partir de 26 semaines d'exposition. Les cycles de vieillissement hygrothermique provoquent des dégradations irréversibles (fissurations et décohésions) et des évolutions réversibles (plastification) du composite unidirectionnel lin/époxy.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ces travaux était d'étudier la durabilité d'un composite lin/époxy exposé à un vieillissement hygrothermique par l'intermédiaire d'une analyse multi-échelle. Pour obtenir un matériau maîtrisé, une étude préliminaire a été menée avec pour but de déterminer les paramètres les plus importants à prendre en compte lors de la fabrication par thermocompression d'un composite à base de fibres végétales afin de produire un composite lin/époxy de bonne qualité dans un délai optimisé.

Tout d'abord, l'étude bibliographique a fait ressortir une grande hétérogénéité dans les cycles de mise en œuvre par thermocompression utilisés pour la production de composites à base de fibre de lin. Des variations ont été observées dans les températures de cuisson et de post-cuisson ainsi que dans les durées de ces différentes étapes du cycle de mise en œuvre. Les procédés sont souvent calqués sur les recommandations des fournisseurs de résine pour la fabrication de composite contenant des fibres synthétiques, sans prendre en compte la plus faible stabilité thermique des fibres végétales [124,142,143]. Une autre approche présente dans la littérature, qui vise à ne pas dégrader thermiquement les fibres, consiste à utiliser des résines capables de réticuler à température ambiante, mais cela conduit à des cycles de mise en œuvre de longue durée (>12 h) [115,144].

Le premier objectif important de ces travaux a donc été de déterminer l'influence de différents paramètres du procédé sur les propriétés mécaniques finales des stratifiés afin d'identifier les paramètres clés sur lesquels travailler pour optimiser les propriétés mécaniques. De nombreux paramètres de mise en œuvre des plaques de composites unidirectionnels ont été étudiés, tels que : le pré-conditionnement des fibres, la température de cuisson, la pression appliquée lors de la cuisson, la vitesse de refroidissement, la température de sortie de la plaque, la température de post-cuisson et la durée de post-cuisson. Ceci a permis d'identifier 4 paramètres qui ont un impact majeur sur les propriétés mécaniques des composites (dans la gamme des paramètres étudiés).

Ces paramètres clés, identifiés au cours de cette étude sont : le conditionnement des renforts, la pression, la température à laquelle le moule est extrait de la presse et la durée de post-cuisson. La pression est le paramètre le plus influent car il gouverne directement le taux de renfort du composite et a par conséquent une forte influence sur l'ensemble des propriétés mécaniques. Augmenter la pression appliquée au cours de la cuisson permet d'augmenter le taux de fibre et conduit ainsi à l'amélioration des propriétés mécaniques. Cependant au-delà d'un certain niveau, augmenter la pression devient néfaste, du fait de la dégradation de l'imprégnation des fibres par la résine. Les propriétés mécaniques ne sont plus significativement améliorées mais en parallèle le taux de porosité au sein du matériau augmente. La température à laquelle le moule est extrait de la presse de thermocompression s'est également révélée être un paramètre influant sur le module et, dans une moindre mesure, sur la contrainte à rupture. Quant au pré-conditionnement des renforts, il influe également sur le module. Enfin, il a été observé que la durée de post-cuisson permet d'homogénéiser les propriétés au sein de la plaque et de réduire leur dispersion. Ces paramètres ont ainsi été optimisés pour mettre au point un procédé de mise en œuvre robuste qui permet l'obtention, de manière répétable, d'un composite bio-sourcé avec de bonnes propriétés mécaniques : $E_1 = 30,8 \pm 0,8$ GPa ; $E_2 = 21,3 \pm 0,5$ GPa ; $\sigma_{\max} = 328 \pm 23$ MPa. Cette partie de l'étude a également permis d'établir un organigramme qui permet de présenter rapidement l'influence des différents paramètres de mise en œuvre par thermocompression sur les propriétés mécaniques d'un composite à base de fibres végétales qui peut être un outil pour faciliter l'industrialisation de ce type de matériau.

L'étude bibliographique a également permis de mettre en évidence que les études de durabilité des composites à base de fibres de lin se focalisent principalement sur leur vieillissement hydrothermique [11–18] et que le vieillissement hygrothermique a fait l'objet de beaucoup moins de recherches [121,131]. Or, un vieillissement en immersion peut s'avérer ne pas être le plus représentatif si le matériau n'est pas ou peu exposé à de l'eau liquide dans ses conditions de service. De plus, il s'agit dans la plupart de ces cas d'étude d'expositions continues à l'eau et les effets de cycles d'humidification-séchage restent peu étudiés. Les matériaux sont également généralement testés humides et il est donc difficile d'identifier les évolutions réversibles des dégradations induites par ces

vieillissements. Au cours de cette étude, le composite a donc été exposé à des cycles d'humidification-séchage (90-40% HR) d'une semaine, afin d'améliorer les connaissances de l'influence d'un vieillissement hygrothermique cyclique sur les propriétés des composites à base de fibres de lin. La température de vieillissement (55 °C) a été choisie pour accélérer les phénomènes en modifiant le moins possible les mécanismes de vieillissement par rapport à un vieillissement *in situ* du matériau. Pour mieux comprendre les mécanismes impliqués dans les évolutions de propriétés, les constituants, i.e. faisceaux de fibre et résine, ont également été exposés aux conditions de vieillissement et les évolutions de leur comportement ont été étudiées.

Le deuxième point important a ainsi été l'étude de l'influence du vieillissement sur les faisceaux de fibres de lin et l'évolution des propriétés longitudinales du composite unidirectionnel. Les propriétés mécaniques des faisceaux de fibres ont été impactées entre 1 et 3 mois de vieillissement, ce qui peut être attribué à une perte, en surface, de constituants hydrophiles amorphes (pectine et hémicellulose) responsables de la cohésion fibre/fibre. Cependant, les évolutions observées sur les fibres non-enrobées n'ont pas pu être directement transposées au composite. Les essais conduits dans cette partie ont permis de mettre en évidence, pour le composite, une altération des modules à court terme (jusqu'à 1 mois) tandis que la contrainte et la déformation à rupture sont impactées après de longues expositions (entre 6 mois et 1 an).

La chute de module, de l'ordre de 10 %, du composite a pu être reliée à une légère quantité d'eau résiduelle au sein du matériau, associée à des décohésions fibre/fibre de certains faisceaux à l'intérieur du composite. Les résultats nous ont également conduits à faire l'hypothèse d'une modification de la structure des fibres élémentaires (augmentation de l'angle micro-fibrillaire) mais celle-ci n'a pas pu être confirmée au cours de ces travaux.

Les diminutions de contrainte et déformation à rupture du composite, de l'ordre de 15 %, ne semblent pas être induites par un effet retardé sur les fibres mais plus probablement par un plus grand nombre de fissures et des phénomènes de décohésions aux interfaces fibre/matrice provoquées par les gonflements différentiels entre les fibres et la matrice au sein de matériau.

La troisième partie de ces travaux avait pour objectif d'étudier l'impact du vieillissement hygrothermique sur les propriétés transverses du composite

unidirectionnel et de déterminer la contribution de la matrice à l'évolution des propriétés du composite. Pour le composite, la contrainte à rupture chute dès la 1^{re} semaine de vieillissement et diminue plus faiblement jusqu'à 2 mois d'exposition. Le module quant à lui diminue de façon hyperbolique au cours des cycles (jusqu'à 1 an). Les analyses multi-échelles réalisées sur les matériaux ont permis d'identifier les mécanismes responsables de ces évolutions de propriétés mécaniques.

La chute de résistance transverse en traction, de l'ordre de 20 %, a été corrélée à la création de défauts dans le composite, notamment des décohésions fibre/fibre et fibre/matrice. La fissuration de certaines fibres, initiée au niveau des lumens, a également été constatée lors des observations au microscope électronique à balayage.

Une prise d'eau au sein du composite a aussi été observée au cours des cycles de vieillissement. Cette eau est majoritairement stockée dans la résine, du fait d'une désorption lente, et provoque une plastification du réseau polymère, ainsi qu'un décalage de la température de transition vitreuse vers des températures plus basses. Lors de cette étude, il apparaît que la relation empirique de Gordon-Taylor permette une bonne prédiction de l'évolution de la température de transition vitreuse du composite lin/époxy en fonction de la quantité d'eau dans le matériau. Enfin, l'évolution du module transverse du composite a été corrélée aux modifications des propriétés de la résine, principalement à la température de transition vitreuse et à la plastification.

Le vieillissement hygrothermique provoque donc des dégradations irréversibles des fibres et des interfaces (fissuration, décohésions et perte de composés hydrophiles) ainsi que des évolutions réversibles des fibres et de la matrice (plastification) du composite unidirectionnel lin/époxy. Mais ce composite s'est cependant montré résistant à un vieillissement hygrothermique et ces résultats sont donc prometteurs pour le développement de ce type de matériaux bio-sourcés à plus grande échelle.

Plusieurs aspects du vieillissement des matériaux à base de fibres de lin n'ont cependant pas été étudiés au cours de ces travaux mais sont à garder à l'esprit pour améliorer la compréhension de leur durabilité. On peut par exemple citer la biodégradation liée au développement de micro-organismes, le vieillissement UV et, selon l'utilisation visée,

le comportement au gel/dégel. Lors de l'étude de l'influence du vieillissement hygrothermique sur les propriétés longitudinales, une variation de l'angle micro-fibrillaire a également été évoquée, cette hypothèse n'a cependant pas encore pu être vérifiée *in-situ* et pourrait faire l'objet de futurs travaux.

Par ailleurs, l'objectif de ces matériaux est de s'inscrire dans une démarche d'écoconception, d'être à terme 100 % bio-sourcés et de limiter la production de déchet par la biodégradabilité ou la revalorisation des matériaux en fin de vie. Il sera donc intéressant d'étudier le comportement à long terme d'un composite fibre de lin/matrice bio-sourcée. Il pourra dans ce cas également être intéressant d'orienter le choix des matériaux afin d'optimiser la compatibilité matrice bio-sourcée/fibre végétale pour limiter les gonflements différentiels au sein du composite. De plus, améliorer l'élimination, lors de l'extraction des fibres, du cortex de la tige dont les fragments résiduels compromettent la bonne adhésion fibre/matrice, serait également un moyen d'optimiser les propriétés des composites.

Enfin, au cours de ces travaux, des mesures de colorimétrie ont permis de mettre en évidence une évolution de la teinte du composite mais également de la matrice (ces variations se sont révélées plus faibles pour les fibres de lin). Ces modifications de couleur n'ont cependant pas pu être clairement corrélées à des évolutions chimiques des matériaux mais pourraient être une piste pour permettre une caractérisation rapide et non-destructive de l'état de vieillissement de ce type de matériaux composites.

Références

- [1] Thonier G, Tostivint C, Bono P. FranceAgriMer - ONRB : enjeux de la valorisation de la biomasse en matériaux biosourcés. 2015.
- [2] Le Duigou A, Davies P, Baley C. Environmental Impact Analysis of the Production of Flax Fibres to be Used as Composite Material Reinforcement. *J Biobased Mater Bioenergy* 2011;5:153–65. doi:10.1166/jbmb.2011.1116.
- [3] Brosius D. Natural Fiber Composites Slowly Take Root. *Compos Technol* 2006;12:32–7.
- [4] Prevost P, Bert F. Le Lin Fibre ; ARVALIS - Institut du végétal. 2014.
- [5] Mohanty A, Misra M, Drzal T, Selke S, Harte B, Hinrichsen G. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. CRC Press; 2005. doi:10.1201/9780203508206.
- [6] Koronis G, Silva A, Fontul M. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. *Compos Part B Eng* 2013;44:120–7. doi:10.1016/j.compositesb.2012.07.004.
- [7] Baley C, Bourmaud A. Average tensile properties of French elementary flax fibers. *Mater Lett* 2014;122:159–61. doi:10.1016/j.matlet.2014.02.030.
- [8] Baley C, Le Duigou A, Bourmaud A, Davies P. Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2012;43:1226–33. doi:10.1016/j.compositesa.2012.03.005.
- [9] Baley C, Morvan C, Grohens Y. Influence of the Absorbed Water on the Tensile Strength of Flax Fibers. *Macromol Symp* 2005;222:195–202. doi:10.1002/masy.200550425.
- [10] Davies G., Bruce DM. Effect of environmental relative humidity and damage on the tensile properties of flax and nettle fibers. *Text Res J* 1998;68:623–9.
- [11] Li Y, Xue B. Hydrothermal ageing mechanisms of unidirectional flax fabric reinforced epoxy composites. *Polym Degrad Stab* 2016;126:144–58. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.004.
- [12] Dhakal H, Zhang Z, Richardson M. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Compos*

- Sci Technol 2007;67:1674–83. doi:10.1016/j.compscitech.2006.06.019.
- [13] Alamri H, Low IM. Mechanical properties and water absorption behaviour of recycled cellulose fibre reinforced epoxy composites. *Polym Test* 2012;31:620–8. doi:10.1016/j.polymertesting.2012.04.002.
- [14] Muñoz E, García-Manrique JA. Water Absorption Behaviour and Its Effect on the Mechanical Properties of Flax Fibre Reinforced Bioepoxy Composites. *Int J Polym Sci* 2015;2015:1–10. doi:10.1155/2015/390275.
- [15] Assarar M, Scida D, El Mahi A, Poilâne C, Ayad R. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax–fibres and glass–fibres. *Mater Des* 2011;32:788–95. doi:10.1016/j.matdes.2010.07.024.
- [16] Le Duigou A, Bourmaud A, Baley C. In-situ evaluation of flax fibre degradation during water ageing. *Ind Crops Prod* 2015;70:204–10. doi:10.1016/j.indcrop.2015.03.049.
- [17] Azwa ZN, Yousif BF, Manalo AC, Karunasena W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Mater Des* 2013;47:424–42. doi:10.1016/j.matdes.2012.11.025.
- [18] Newman RH. Auto-accelerative water damage in an epoxy composite reinforced with plain-weave flax fabric. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2009;40:1615–20. doi:10.1016/j.compositesa.2009.07.010.
- [19] Mathijssen D. The renaissance of flax fibers. *Reinf Plast* 2017. doi:10.1016/j.repl.2017.11.020.
- [20] Bledzki A, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog Polym Sci* 1999;24:221–74. doi:10.1016/S0079-6700(98)00018-5.
- [21] The Henry Ford Museum. Popular Research Topics: Soybean Car n.d. <https://www.thehenryford.org/collections-and-research/digital-resources/popular-topics/soy-bean-car/>.
- [22] Suddel B, Evans W. Natural fiber composites in automotive applications. In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, editors. *Nat. Fibers, Biopolym. Biocomposites.*, CRC Press; 2005.
- [23] Faurecia Flaxpreg wins JEC Europe 2015 Innovation Award. *Reinf Plast* 2015;59:110. doi:10.1016/j.repl.2015.03.059.
- [24] Charlet K. Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin : relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés

- mécaniques. Université de Caen / Basse-Normandie, 2008. doi:tel-01133091.
- [25] Baley C. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2002;33:939–48. doi:10.1016/S1359-835X(02)00040-4.
- [26] Bos HL, Van Den Oever MJA, Peters OCJJ. Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites. *J Mater Sci* 2002;37:1683–92. doi:10.1023/A:1014925621252.
- [27] Müssig J, Haag K. The use of flax fibres as reinforcements in composites. *Biofiber Reinf. Compos. Mater.*, Elsevier; 2015, p. 35–85. doi:10.1533/9781782421276.1.35.
- [28] Charlet K, Jernot JP, Gomina M, Bréard J, Morvan C, Baley C. Influence of an Agatha flax fibre location in a stem on its mechanical, chemical and morphological properties. *Compos Sci Technol* 2009;69:1399–403. doi:10.1016/j.compscitech.2008.09.002.
- [29] Charlet K, Jernot JP, Eve S, Gomina M, Bréard J. Multi-scale morphological characterisation of flax: From the stem to the fibrils. *Carbohydr Polym* 2010;82:54–61. doi:10.1016/j.carbpol.2010.04.022.
- [30] Charlet K, Baley C, Morvan C, Jernot JP, Gomina M, Bréard J. Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2007;38:1912–21. doi:10.1016/j.compositesa.2007.03.006.
- [31] Hearle JWS. The fine structure of fibers and crystalline polymers. III. Interpretation of the mechanical properties of fibers. *J Appl Polym Sci* 1963;7:1207–23. doi:10.1002/app.1963.070070403.
- [32] Lefeuvre A, Bourmaud A, Morvan C, Baley C. Elementary flax fibre tensile properties: Correlation between stress–strain behaviour and fibre composition. *Ind Crops Prod* 2014;52:762–9. doi:10.1016/j.indcrop.2013.11.043.
- [33] Charlet K, Jernot J-P, Breard J, Gomina M. Scattering of morphological and mechanical properties of flax fibres. *Ind Crops Prod* 2010;32:220–4. doi:10.1016/j.indcrop.2010.04.015.
- [34] Morvan C, Andème-Onzighi C, Girault R, Himmelsbach DS, Driouich A, Akin DE. Building flax fibres: more than one brick in the walls. *Plant Physiol Biochem* 2003;41:935–44. doi:10.1016/j.plaphy.2003.07.001.
- [35] John MJ, Thomas S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydr Polym*

- 2008;71:343–64. doi:10.1016/j.carbpol.2007.05.040.
- [36] Lefeuvre A, Duigou A Le, Bourmaud A, Kervoelen A, Morvan C, Baley C. Analysis of the role of the main constitutive polysaccharides in the flax fibre mechanical behaviour. *Ind Crops Prod* 2015;76:1039–48. doi:10.1016/j.indcrop.2015.07.062.
- [37] Baley C. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Tech l'ingénieur* 2013;AM 5 130:1–17.
- [38] Thuault A, Domengès B, Hervas I, Gomina M. Investigation of the internal structure of flax fibre cell walls by transmission electron microscopy. *Cellulose* 2015;22:3521–30. doi:10.1007/s10570-015-0744-6.
- [39] Batra S. Other Long Vegetable Fibers. In: Lewin M, Pearce EM, editors. *Handb. fiber Chem.*, 2006, p. 505–75. doi:10.1201/9781420015270.ch8.
- [40] Bismarck A, Aranberri-Askargorta I, Springer J, Lampke T, Wielage B, Stamboulis A, et al. Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior. *Polym Compos* 2002;23:872–94. doi:10.1002/pc.10485.
- [41] Lapierre I, Belmont P. Bilan écologique du lin, de la graine au tissu ; Mémoire de fin d'étude de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles de Roubaix. 1994.
- [42] Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog Polym Sci* 2012;37:1552–96. doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003.
- [43] Khalil HPSA, Rozman HD, Ahmad MN, Ismail H. Acetylated plant-fiber-reinforced polyester composites: A study of mechanical, hygrothermal, and aging characteristics. *Polym Plast Technol Eng* 2000;39:757–81. doi:10.1081/PPT-100100057.
- [44] Nakamura K, Hatakeyama T, Hatakeyama H. Studies on Bound Water of Cellulose by Differential Scanning Calorimetry. *Text Res J* 1981;51:607–13. doi:10.1177/004051758105100909.
- [45] Lennholm H, Larsson T, Iversen T. Determination of cellulose I α and I β in lignocellulosic materials. *Carbohydr Res* 1994;261:119–31. doi:10.1016/0008-6215(94)80011-1.
- [46] Fink H, Walenta E, Kunze J. The structure of natural cellulosic fibres - Part 2. The supermolecular structure of bast fibres and their changes by mercerization as

- revealed by X-ray diffraction and C-13-NMR-spectroscopy. *PAPIER* 1999;53:534–42.
- [47] Sakurada I, Nukushina Y, Ito T. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. *J Polym Sci* 1962;57:651–60. doi:10.1002/pol.1962.1205716551.
- [48] Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 2007;86:1781–8. doi:10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [49] Cousins WJ. Young's modulus of hemicellulose as related to moisture content. *Wood Sci Technol* 1978;12:161–7. doi:10.1007/BF00372862.
- [50] Gorshkova TA, Salnikov V V., Pogodina NM, Chemikosova SB, Yablokova E V., Ulanov A V., et al. Composition and Distribution of Cell Wall Phenolic Compounds in Flax (*Linum usitatissimum* L.) Stem Tissues. *Ann Bot* 2000;85:477–86. doi:10.1006/anbo.1999.1091.
- [51] Hodgson K, Berg J. Dynamic Wettability Properties of Single Wood Pulp Fibers and Their Relationship to Absorbency. *Wood Fiber Sci* 1988;20:3–17.
- [52] Pouteau C, Dole P, Cathala B, Averous L, Boquillon N. Antioxidant properties of lignin in polypropylene. *Polym Degrad Stab* 2003;81:9–18. doi:10.1016/S0141-3910(03)00057-0.
- [53] Dizhbite T, Telysheva G, Jurkjane V, Viesturs U. Characterization of the radical scavenging activity of lignins - Natural antioxidants. *Bioresour Technol* 2004;95:309–17. doi:10.1016/j.biortech.2004.02.024.
- [54] Van de Velde K, Baetens E. Thermal and Mechanical Properties of Flax Fibres as Potential Composite Reinforcement. *Macromol Mater Eng* 2001;286:342–9. doi:10.1002/1439-2054(20010601)286:6<342::AID-MAME342>3.0.CO;2-P.
- [55] Bourmaud A, Baley C. Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation. *Polym Degrad Stab* 2010;95:1488–94. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.022.
- [56] Stamboulis A, Baillie CA, Peijs T. Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2001;32:1105–15. doi:10.1016/S1359-835X(01)00032-X.
- [57] Athukorala Y, Mazza G, Oomah BD. Extraction, purification and characterization of wax from flax (*Linum usitatissimum*) straw. *Eur J Lipid Sci*

- Technol 2009;111:705–14. doi:10.1002/ejlt.200800269.
- [58] Bos HL. The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials. Eindhoven University of Technology, 2004.
- [59] Bourmaud A, Morvan C, Bouali A, Placet V, Perré P, Baley C. Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers. *Ind Crops Prod* 2013;44:343–51. doi:10.1016/j.indcrop.2012.11.031.
- [60] Page DH, El-Hosseiny F, Winkler K. Behaviour of Single Wood Fibres under Axial Tensile Strain. *Nature* 1971;229:252–3. doi:10.1038/229252a0.
- [61] Nilsson T, Gustafsson PJ. Influence of dislocations and plasticity on the tensile behaviour of flax and hemp fibres. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2007;38:1722–8. doi:10.1016/j.compositesa.2007.01.018.
- [62] Roussière F, Baley C, Godard G, Burr D. Compressive and Tensile Behaviours of PLLA Matrix Composites Reinforced with Randomly Dispersed Flax Fibres. *Appl Compos Mater* 2012;19:171–88. doi:10.1007/s10443-011-9189-8.
- [63] Bourmaud A, Morvan C, Baley C. Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber. *Ind Crops Prod* 2010;32:662–7. doi:10.1016/j.indcrop.2010.08.002.
- [64] Pillin I, Kervoelen A, Bourmaud A, Goimard J, Montrelay N, Baley C. Could oleaginous flax fibers be used as reinforcement for polymers? *Ind Crops Prod* 2011;34:1556–63. doi:10.1016/j.indcrop.2011.05.016.
- [65] Bourmaud A, Ausias G, Lebrun G, Tachon M-L, Baley C. Observation of the structure of a composite polypropylene/flax and damage mechanisms under stress. *Ind Crops Prod* 2013;43:225–36. doi:10.1016/j.indcrop.2012.07.030.
- [66] Aslan M, Chinga-Carrasco G, Sørensen BF, Madsen B. Strength variability of single flax fibres. *J Mater Sci* 2011;46:6344–54. doi:10.1007/s10853-011-5581-x.
- [67] Romhány G, Karger-Kocsis J, Czigány T. Tensile fracture and failure behavior of technical flax fibers. *J Appl Polym Sci* 2003;90:3638–45. doi:10.1002/app.13110.
- [68] Stamboulis A, Baillie CA, Garkhail SK, Melick HGH van, Peijs T. Environmental Durability of Flax Fibres and their Composites based on Polypropylene Matrix. *Appl Compos Mater* 2000;7:273–94. doi:10.1023/A:1026581922221.

- [69] Moothoo J, Allaoui S, Ouagne P, Soulat D. A study of the tensile behaviour of flax tows and their potential for composite processing. *Mater Des* 2014;55:764–72. doi:10.1016/j.matdes.2013.10.048.
- [70] Charlet K, Béakou A. Mechanical properties of interfaces within a flax bundle – Part I: Experimental analysis. *Int J Adhes Adhes* 2011;31:875–81. doi:10.1016/j.ijadhadh.2011.08.008.
- [71] Alix S, Philippe E, Bessadok A, Lebrun L, Morvan C, Marais S. Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres. *Bioresour Technol* 2009;100:4742–9. doi:10.1016/j.biortech.2009.04.067.
- [72] Pucci MF, Liotier P-J, Seveno D, Fuentes C, Van Vuure A, Drapier S. Wetting and swelling property modifications of elementary flax fibres and their effects on the Liquid Composite Molding process. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2017;97:31–40. doi:10.1016/j.compositesa.2017.02.028.
- [73] Sgriccia N, Hawley MC, Misra M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2008;39:1632–7. doi:10.1016/j.compositesa.2008.07.007.
- [74] Tserki V, Zafeiropoulos NE, Simon F, Panayiotou C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2005;36:1110–8. doi:10.1016/j.compositesa.2005.01.004.
- [75] Girault R, Bert F, Rihouey C, Jauneau A, Morvan C, Jarvis M. Galactans and cellulose in flax fibres: putative contributions to the tensile strength. *Int J Biol Macromol* 1997;21:179–88. doi:10.1016/S0141-8130(97)00059-7.
- [76] Roudier A. Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2012. doi:tel-00741951.
- [77] Thuault A, Eve S, Blond D, Bréard J, Gomina M. Effects of the hygrothermal environment on the mechanical properties of flax fibres. *J Compos Mater* 2014;48:1699–707. doi:10.1177/0021998313490217.
- [78] Céline A, Gonçalves O, Jacquemin F, Fréour S. Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy. *Carbohydr Polym* 2014;101:163–70. doi:10.1016/j.carbpol.2013.09.023.
- [79] Carter HG, Kibler KG. Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *J Compos Mater* 1978;12:118–31. doi:10.1177/002199837801200201.
- [80] Bardonnnet P. Résines époxydes - Composants et propriétés. *Tech l'ingénieur*

- 1992;33.
- [81] Jin F-L, Li X, Park S-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *J Ind Eng Chem* 2015;29:1–11. doi:10.1016/j.jiec.2015.03.026.
- [82] Barrere C, Dal Maso F. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Rev l'Institut Français Du Pétrole* 1997;52:317–35. doi:10.2516/ogst:1997043.
- [83] Piasecki F. Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées. Université Bordeaux 1, 2013.
- [84] Gillham JK. Formation and properties of thermosetting and highT_g polymeric materials. *Polym Eng Sci* 1986;26:1429–33. doi:10.1002/pen.760262012.
- [85] Les Epoxy. n.d.
- [86] Holbery J, Houston D. Natural-fibre-reinforced polymer composites in automotive applications. *J Miner Met Mater Soc* 2006;58:80–6.
- [87] Coroller G, Lefeuvre A, Le Duigou A, Bourmaud A, Ausias G, Gaudry T, et al. Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;51:62–70. doi:10.1016/j.compositesa.2013.03.018.
- [88] Penn LS, Wang H. Epoxy Resins. In: Peters ST, editor. *Handb. Compos.* second edi, Springer US; 1998, p. 48–74.
- [89] Zhou J, Lucas JP. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. *Polymer (Guildf)* 1999;40:5505–12. doi:10.1016/S0032-3861(98)00790-3.
- [90] Diamant Y, Marom G, Broutman LJ. The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins. *J Appl Polym Sci* 1981;26:3015–25. doi:10.1002/app.1981.070260917.
- [91] Lin YC, Chen X. Investigation of moisture diffusion in epoxy system: Experiments and molecular dynamics simulations. *Chem Phys Lett* 2005;412:322–6. doi:10.1016/j.cplett.2005.07.022.
- [92] Zhou J, Lucas JP. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature. *Polymer (Guildf)* 1999;40:5513–22. doi:10.1016/S0032-3861(98)00791-5.
- [93] Brun E. Vieillissement hygrothermique d'un composite résine époxyde silice et impact sur sa rigidité diélectrique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009.
- [94] Crank J. *The mathematics of diffusion.* Oxford university press; 1979.

- [95] Verdu J. Action de l'eau sur les plastiques. *Tech l'ingenieur* 2000;AM 3 165:1–8.
- [96] Morel E, Belleger V, Verdu J. Relations structure-hydrophilie des réticulats époxyde-amine. *Pluralis e.* 1984.
- [97] Karad S, Jones J, Attwood D. Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices. Part II. The reverse thermal effect. *Polymer (Guildf)* 2002;43:5643–9. doi:10.1016/S0032-3861(02)00484-6.
- [98] Adamson MJ. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *J Mater Sci* 1980;15:1736–45. doi:10.1007/BF00550593.
- [99] Fayolle B, Verdu J. Vieillissement physique des matériaux polymères. *Tech l'ingenieur* 2005:1–19.
- [100] Chateauminois A, Chabert B, Soulier JP, Vincent L. Dynamic mechanical analysis of epoxy composites plasticized by water: Artifact and reality. *Polym Compos* 1995;16:288–96. doi:10.1002/pc.750160405.
- [101] Gordon M, Taylor JS. Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers. *J Appl Chem* 2007;2:493–500. doi:10.1002/jctb.5010020901.
- [102] Hodge RM, Bastow TJ, Edward GH, Simon GP, Hill AJ. Free Volume and the Mechanism of Plasticization in Water-Swollen Poly(vinyl alcohol). *Macromolecules* 1996;29:8137–43. doi:10.1021/ma951073j.
- [103] Sugisaki M, Suga H, Seki S. Calorimetric Study of the Glassy State. IV. Heat Capacities of Glassy Water and Cubic Ice. *Bull Chem Soc Jpn* 1968;41:2591–9. doi:10.1246/bcsj.41.2591.
- [104] Jenniskens P, Blake DF. Crystallization of Amorphous Water Ice in the Solar System. *Astrophys J* 1996;473:1104–13. doi:10.1086/178220.
- [105] Xiao GZ, Shanahan MER. Irreversible effects of hygrothermal aging on DGEBA/DDA epoxy resin. *J Appl Polym Sci* 1998;69:363–9. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19980711)69:2<363::AID-APP18>3.0.CO;2-X.
- [106] Verdu J. Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux. *Tech l'ingenieur* 2002;AM 3 151:1–14.
- [107] De Neve B, Shanahan MER. Physical and Chemical Effects in An Epoxy Resin Exposed to Water Vapour. *J Adhes* 1995;49:165–76. doi:10.1080/00218469508014353.
- [108] Treloar LRG. *The physics of rubber elasticity.* Oxford university press; 1975.

- [109] Gning PB, Liang S, Guillaumat L, Pui WJ. Influence of process and test parameters on the mechanical properties of flax/epoxy composites using response surface methodology. *J Mater Sci* 2011;46:6801–11. doi:10.1007/s10853-011-5639-9.
- [110] Danieleley ND, Long ER. Effects of curing on the glass transition temperature and moisture absorption of a neat epoxy resin. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1981;19:2443–9. doi:10.1002/pol.1981.170191007.
- [111] Van de Velde K, Kiekens P. Effect of material and process parameters on the mechanical properties of unidirectional and multidirectional flax/polypropylene composites. *Compos Struct* 2003;62:443–8. doi:10.1016/j.compstruct.2003.09.018.
- [112] Dittenber DB, GangaRao HVS. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2012;43:1419–29. doi:10.1016/j.compositesa.2011.11.019.
- [113] Le Duigou A, Kervoelen A, Le Grand A, Nardin M, Baley C. Interfacial properties of flax fibre–epoxy resin systems: Existence of a complex interphase. *Compos Sci Technol* 2014;100:152–7. doi:10.1016/j.compscitech.2014.06.009.
- [114] El Sawi I, Fawaz Z, Zitoune R, Bougherara H. An investigation of the damage mechanisms and fatigue life diagrams of flax fiber-reinforced polymer laminates. *J Mater Sci* 2014;49:2338–46. doi:10.1007/s10853-013-7934-0.
- [115] Le Duigou A, Davies P, Baley C. Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;48:121–8. doi:10.1016/j.compositesa.2013.01.010.
- [116] Poilâne C, Cherif ZE, Richard F, Vivet A, Ben Doudou B, Chen J. Polymer reinforced by flax fibres as a viscoelastoplastic material. *Compos Struct* 2014;112:100–12. doi:10.1016/j.compstruct.2014.01.043.
- [117] Martin N, Davies P, Baley C. Comparison of the properties of scutched flax and flax tow for composite material reinforcement. *Ind Crops Prod* 2014;61:284–92. doi:10.1016/j.indcrop.2014.07.015.
- [118] Shah DU, Schubel PJ, Licence P, Clifford MJ. Determining the minimum, critical and maximum fibre content for twisted yarn reinforced plant fibre composites. *Compos Sci Technol* 2012;72:1909–17. doi:10.1016/j.compscitech.2012.08.005.
- [119] Zarate CN, Aranguren MI, Reboredo MM. Influence of fiber volume fraction and

- aspect ratio in resol-sisal composites. *J Appl Polym Sci* 2003;89:2714–22. doi:10.1002/app.12404.
- [120] Liholt H, Madsen B. Volumetric composition in composites and historical data. *Proc 18th Risø Int Symp Mater Sci* 2013;34:279–94.
- [121] Berges M, Léger R, Placet V, Person V, Corn S, Gabrion X, et al. Influence of moisture uptake on the static, cyclic and dynamic behaviour of unidirectional flax fibre-reinforced epoxy laminates. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2016;88:165–77. doi:10.1016/j.compositesa.2016.05.029.
- [122] Van de Weyenberg I, Ivens J, De Coster A, Kino B, Baetens E, Verpoest I. Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites. *Compos Sci Technol* 2003;63:1241–6. doi:10.1016/S0266-3538(03)00093-9.
- [123] Li Y, Li Q, Ma H. The voids formation mechanisms and their effects on the mechanical properties of flax fiber reinforced epoxy composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;72:40–8. doi:10.1016/j.compositesa.2015.01.029.
- [124] Poilâne C, Vivet A, Momayez L, Doudou B Ben, Ayachi M, Chen J. Propriétés mécaniques de préimprégnés lin/époxyde. *JNC 16*, Toulouse, France: AMAC; 2009, p. 10.
- [125] Hughes M, Carpenter J, Hill C. Deformation and fracture behaviour of flax fibre reinforced thermosetting polymer matrix composites. *J Mater Sci* 2007;42:2499–511. doi:10.1007/s10853-006-1027-2.
- [126] Prabhakaran S, Krishnaraj V, Kumar MS, Zitoune R. Sound and Vibration Damping Properties of Flax Fiber Reinforced Composites. *Procedia Eng* 2014;97:573–81. doi:10.1016/j.proeng.2014.12.285.
- [127] Yan L, Chouw N, Jayaraman K. Effect of UV and water spraying on the mechanical properties of flax fabric reinforced polymer composites used for civil engineering applications. *Mater Des* 2015;71:17–25. doi:10.1016/j.matdes.2015.01.003.
- [128] Regazzi A. Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposites PLA/lin. Ecole doctorale n°364, Mines ParisTech, 2013.
- [129] Stepczyńska M, Rytlewski P. Enzymatic degradation of flax-fibers reinforced polylactide. *Int Biodeterior Biodegradation* 2018;126:160–6. doi:10.1016/j.ibiod.2017.11.001.
- [130] Kim H, Seo D. Effect of water absorption fatigue on mechanical properties of

- sisal textile-reinforced composites. *Int J Fatigue* 2006;28:1307–14. doi:10.1016/j.ijfatigue.2006.02.018.
- [131] Scida D, Assarar M, Poilâne C, Ayad R. Influence of hygrothermal ageing on the damage mechanisms of flax-fibre reinforced epoxy composite. *Compos Part B Eng* 2013;48:51–8. doi:10.1016/j.compositesb.2012.12.010.
- [132] Khalfallah M, Abbès B, Abbès F, Guo YQ, Marcel V, Duval A, et al. Innovative flax tapes reinforced Acrodur biocomposites: A new alternative for automotive applications. *Mater Des* 2014;64:116–26. doi:10.1016/j.matdes.2014.07.029.
- [133] Gradeci K, Labonnote N, Time B, Köhler J. Mould growth criteria and design avoidance approaches in wood-based materials – A systematic review. *Constr Build Mater* 2017;150:77–88. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.05.204.
- [134] Cadu T, Berges M, Sicot O, Person V, Piezel B, Van Schoors L, et al. What are the key parameters to produce a high-grade bio-based composite? Application to flax/epoxy UD laminates produced by thermocompression. *Compos Part B Eng* 2018. doi:10.1016/j.compositesb.2018.04.059.
- [135] AFNOR. Aliments des animaux - Détermination séquentielle des constituants pariétaux - Méthode par traitement aux détergents neutre et acide et à l'acide sulfurique. 2013:NF V18-122.
- [136] Van Soest PJ, Robertson JB, Lewis BA. Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition. *J Dairy Sci* 1991;74:3583–97. doi:10.3168/jds.S0022-0302(91)78551-2.
- [137] El Yagoubi J, Lubineau G, Traidia A, Verdu J. Monitoring and simulations of hydrolysis in epoxy matrix composites during hygrothermal aging. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;68:184–92. doi:10.1016/j.compositesa.2014.10.002.
- [138] Masseteau B, Michaud F, Irle M, Roy A, Alise G. An evaluation of the effects of moisture content on the modulus of elasticity of a unidirectional flax fiber composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2014;60:32–7. doi:10.1016/j.compositesa.2014.01.011.
- [139] Corsetti RR, Neumeyer T, May M, Jandrey D, Altstaedt V, Cardozo NSM. Modeling and estimation of parameters for the curing of an epoxy/amine system. *Polym Test* 2013;32:647–54. doi:10.1016/j.polymertesting.2013.03.011.
- [140] Prime RB. Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction. *Polym Eng Sci* 1973;13:365–71. doi:10.1002/pen.760130508.
- [141] González MG, Cabanelas JC, Baselga J. Applications of FTIR on Epoxy Resins –

- Identification , Monitoring the Curing Process , Phase Separation and Water Uptake. *Infrared Spectrosc - Mater Sci Eng Technol* 2012;261–84.
- [142] George J, Ivens J, Verpoest I. Mechanical properties of flax fibre reinforced epoxy composites. *Die Angew Makromol Chemie* 1999;272:41–5. doi:10.1002/(SICI)1522-9505(19991201)272:1<41::AID-APMC41>3.0.CO;2-X.
- [143] Duc F, Bourban PE, Plummer CJG, Månson J-AE. Damping of thermoset and thermoplastic flax fibre composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2014;64:115–23. doi:10.1016/j.compositesa.2014.04.016.
- [144] Saidane EH, Scida D, Assarar M, Ayad R. Assessment of 3D moisture diffusion parameters on flax/epoxy composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2016;80:53–60. doi:10.1016/j.compositesa.2015.10.008.

Liste des équations

$1Tg = f_{eau}T_{geau} + f_{poly}f_{poly,sec}$ (1).....	30
$Ec(T) = 3RT\rho Mc$ (2).....	30
$M1 = méch. - Véch. \times \rho_{air} = Véch. \times (\rho_{éch.} - \rho_{air})$ (3).....	54
$M2 = méch. - Véch. \times \rho_{dodé.} = Véch. \times (\rho_{éch.} - \rho_{dodé.})$ (4).....	54
$\rho_{éch.} = M1 \times \rho_{dodé.} - M2 \times \rho_{air} / M1 - M2$ (5).....	54
$Mf = Msurf. \times N \times L \times l$ (6).....	55
$Vf = Mf \rho_f \times Vc \times 100$ (7).....	55
$Vr = Mc - Mf \rho_r \times Vc \times 100$ (8).....	55
$Vp = 100 - Vf - Vr$ (9).....	55
$Mr = Vr \times \rho_r / Vf \times \rho_f + Vr \times \rho_r$ (10).....	59
$NDF - ADF = \text{teneur en hémicellulose}$ (11).....	62
$\alpha = \Delta HT - \Delta Hr / \Delta HT$ (12).....	110
$1Tg = f_{eau}T_{geau} + f_{poly}f_{poly,sec}$ (13).....	114

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés et masses volumiques de quelques fibres végétales et synthétiques, adapté de [24]. Avec : σ_r la contrainte à rupture, ε_r la déformation à rupture, E le module et ρ la masse volumique.....	10
Tableau 2 : Proportion des constituants de la fibre de lin issues de la littérature (fractions massiques)	15
Tableau 3 : Propriétés des fibres unitaires de lin en traction issues de la littérature (*X : variété non précisée).....	20
Tableau 4 : Propriétés des résines époxy issues de la littérature.	27
Tableau 5 : Propriétés de composites UD lin/époxy en traction issues de la littérature.	36
Tableau 6 : Paramètres de mise en œuvre étudiés (les paramètres de référence sont en gras)	70
Tableau 7 : Définition du rang d'influence en fonction de la variation de la valeur moyenne et de la significativité de cette variation (S).....	72
Tableau 8 : Influence des paramètres de mise en œuvre sur la microstructure, sur E1, sur E2 et sur σ_{max} des stratifiés fabriqués (2* = rang 2 car effet sur l'écart type).....	77
Tableau 9 : Évolutions des propriétés mécaniques du composite et des faisceaux de fibres en fonction de la durée de vieillissement, exprimées en pourcentage de la valeur initiale. Les cases grisées indiquent les variations significatives au vu du test statistique.	89
Tableau 10 : Propriétés mécaniques des fibres de lin mesurées avec une vitesse de sollicitation de 1mm/min.	90
Tableau 11 : Prises de masse mesurées par analyses DVS à 25 °C	92

Liste des figures

Figure 1 : Champs de lin	7
Figure 2 : La « Soybean car » présentée par Ford en 1941 [21].....	8
Figure 3 : Processus d'extraction des fibres de lin [27].	11
Figure 4 : Schéma descriptif de la structure du lin, de l'échelle macroscopique à l'échelle nanoscopique [24].....	12
Figure 5 : Microstructure d'une fibre végétale (lin, chanvre) [37].....	13
Figure 6 : Fibres de lin présentant des défauts dans la même zone (a) et défauts créés par flexion sur la face en compression (b) [24].	14
Figure 7 : Structures chimiques (a) de la cellulose, (b) des hémicelluloses et (c) des lignines [20].....	16
Figure 8 : Courbe typique Force-Déplacement d'une fibre élémentaire de lin.....	18
Figure 9 : Schémas de la déformation d'une fibre unitaire en traction [31,60].....	19
Figure 10 : Analyse thermogravimétrique d'une fibre de lin (sous air) [55].	22
Figure 11 : Spectre IRTF (ATR) de fibres de lin [74].....	22
Figure 12 : Diagramme de diffraction des rayons X pour des fibres de lin (adapté de [74]).	23
Figure 13 : Groupe époxyde [81].	25
Figure 14 : Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA). Relation entre structure et propriétés [82].	25
Figure 15 : Diagramme TTT proposé par Gillham [84].....	26
Figure 16 : Eau liée dans un réseau époxy (a) liaison de type I, (b) liaison de type II [89].	28
Figure 17 : Test d'adhésion époxy/lin sur micro-composite [113]	33
Figure 18 : Courbes Contrainte-Déformation typique d'un composite lin époxy à température ambiante en fonction du taux de fibre [116].	34
Figure 19 : Illustration schématique de la résistance d'un composite unidirectionnel en fonction de V_f [118].....	35
Figure 20 : Comportement en traction d'un composite lin/époxy : 1) non-vieilli, 2) immergé 17 semaines et 3) séché après une immersion de 17 semaines.	38
Figure 21 : Influence de l'eau sur les composite bio-sourcés [17].....	39

Figure 22 : Courbes Contrainte-Déformation en traction d'un composite lin/époxy unidirectionnel [131].	41
Figure 23 : Renfort purement unidirectionnel FlaxTape™.	46
Figure 24 : Fabrication des bandes de fibres de lin unidirectionnelles FlaxTape™ [132].	47
Figure 25 : Faisceau de fibre pour essai de traction.	47
Figure 26 : Dimensions des éprouvettes haltères de résine.	48
Figure 27 : Éprouvettes de composite unidirectionnel (0° et 90°).	49
Figure 28 : Cycles de vieillissement hygrothermique.	50
Figure 29 : Comportement en traction du composite unidirectionnel lin-époxy (0°) sur la plage de déformation 0 à 0,4 %. E1 est calculé sur la plage marquée par les carrés bleus et E2 est calculé sur la plage marquée par les ronds oranges (à gauche) et machine de traction MTS Criterion C45 (à droite).	52
Figure 30 : Observation d'un faisceau de fibres de lin (à gauche) et microscope électronique à balayage Philips FEI XL 30 (à droite).	53
Figure 31 : Dispositif de mesures de densité.	55
Figure 32 : Mesures DVS sur les fibres de lin et sur le composite lin/époxy (à gauche) et SMS DVS-Advantage (à droite).	57
Figure 33 : thermo-balance Netzsch STA 449 F1 Jupiter à gauche et thermo-balance Netzsch STA 409 CD à droite.	58
Figure 34 : Signal réversible du flux de chaleur mesuré sur la résine époxy (à gauche) et calorimètre différentiel à balayage TA Instrument DSC 250 (à droite).	60
Figure 35 : Séchage à température ambiante des échantillons de résine et de composites vieillis.	60
Figure 36 : Schéma du montage de diffractométrie. Les fibres de lin sont représentées en vert.	61
Figure 37 : Diffractogramme DRX typique des fibres de lin (noir), pics élémentaires de la déconvolution (bleu et orange) et leur somme (rouge) à gauche et diffractomètre Philips PW 3830 à droite.	61
Figure 38 : Spectre typique obtenu en FTIR pour des fibres de lin non-vieilles (à gauche) et spectromètre Nicolet™ impact 380 (à droite).	63
Figure 39 : Imprégnation d'un pli a), répartition de la résine sous l'effet de la pression lors de la cuisson b), résine répartie sur toute la surface de la plaque c).	68
Figure 40 : Représentation schématique du cycle de cuisson du composite.	69

Figure 41 : Taux volumique de fibre (V_f) et de porosité (V_p) en fonction de la pression utilisée.....	71
Figure 42 : Observations microscopiques des composites fabriqués sur : (a) 1 bar ; (b) 3 bars ; (c) 5 bars. Entourés par des cercles, des faisceaux de fibres ; par des carrés, des porosités.....	71
Figure 43 : Influence des paramètres de mise en œuvre sur le module E_1 (GPa) avec : une influence de rang 1 en noir, une influence de rang 2 en gris foncé, une influence de rang 3 en gris clair et une influence négligeable en blanc. Influence de : NC – C) pré-conditionnement des fibres, P) pression, TC) Température de cuisson, VR) Vitesse de refroidissement, TS) Température de sortie, TPC) température de post-cuisson et Δt PC) durée de post-cuisson.	74
Figure 44 : Influence des paramètres de mise en œuvre sur le module E_2 (GPa) avec : une influence de rang 1 en noir, une influence de rang 2 en gris foncé, une influence de rang 3 en gris clair et une influence négligeable en blanc. Influence de : NC – C) pré-conditionnement des fibres, P) pression, TC) Température de cuisson, VR) Vitesse de refroidissement, TS) Température de sortie, TPC) température de post-cuisson et Δt PC) durée de post-cuisson.	75
Figure 45 : Influence des paramètres de mise en œuvre sur la contrainte à rupture σ_{max} (MPa) avec : une influence de rang 1 en noir, une influence de rang 2 en gris foncé, une influence de rang 3 en gris clair et une influence négligeable en blanc. Influence de : NC – C) pré-conditionnement des fibres, P) pression, TC) Température de cuisson, VR) Vitesse de refroidissement, TS) Température de sortie, TPC) température de post-cuisson et Δt PC) durée de post-cuisson.....	77
Figure 46 : Organigramme du procédé de fabrication et influence des différents paramètres de mise en œuvre sur les propriétés mécaniques du composite.....	79
Figure 47 : Composite fabriqué avec le cycle optimisé : plaque (à gauche) et observation microscopique (à droite).....	81
Figure 48: Évolution des propriétés mécaniques longitudinales du composite (fibres orientées à 0°), en fonction de la durée de vieillissement. a) Contrainte à rupture en traction, b) Déformation à rupture et c) Modules E_1 et E_2 . (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).	86
Figure 49: Évolution des propriétés mécaniques en traction des faisceaux de fibres de lin en fonction de la durée de vieillissement. a) Contrainte à rupture apparente, b)	

Déformation à rupture et c) Module apparent. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).....	88
Figure 50: Variations de masse des fibres de lin et du composite (non-vieillis) mesurées par analyses DVS.	92
Figure 51: Variations de masse des échantillons de fibres : non-vieillis, vieillis 9 semaines et vieillis 52 semaines ; mesurées par analyses DVS.	93
Figure 52: Variations de masse des échantillons de composite : non-vieilli, vieilli 9 semaines et vieilli 52 semaines ; mesurées par analyses DVS.....	93
Figure 53: Observations MEB du composite lin/époxy : a) non-vieilli et b) vieilli 1 semaine. Les flèches indiquent : 1) une adhésion imparfaite entre du cortex résiduel (écorce) et la matrice et 2) une décohésion fibre/fibre.	94
Figure 54 : Observations MEB du composite lin/époxy : a) vieilli 26 semaines et b) vieilli 52 semaines. Les flèches indiquent : 1) une adhésion imparfaite entre du cortex résiduel (écorce) et la matrice, 2) une décohésion fibre/fibre et 3) une décohésion fibre/matrice.....	96
Figure 55 : Observations MEB des fibres de lin au sein des faisceaux, a) non-vieillis, b) vieillis 52 semaines, c) coupe transverse d'un faisceau de fibres non-vieilli et d) coupe transverse d'un faisceau de fibres vieilli 52 semaines.....	97
Figure 56 : Taux de cristallinité des fibres de lin en fonction de la durée de vieillissement. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).	98
Figure 57 : Spectre IRTF des fibres de lin dans les faisceaux, 1) non-vieillies, 2) vieillies 13 semaines, 3) vieillies 26 semaines et 4) vieillies 52 semaines.....	99
Figure 58 : Évolution du taux d'hémicellulose (% de la matière sèche) des fibres au cours du vieillissement, déterminé par la méthode de Van Soest.	100
Figure 59 : Influence du vieillissement hygrothermique cyclique sur le composite lin/époxy de 1 semaine à 1 an d'exposition. Les conditions de vieillissement sont les suivantes : 55 °C x [3,5 jours à 90% HR + 3,5 jours à 40% HR]. L'état du matériau est dépeint après 1 semaine de conditionnement à 23 °C et 50% HR qui a suivi un vieillissement de : a) 0 semaine, b) 1 semaine, c) 4 semaines, d) 9 semaines, e) 26 semaines et f) 52 semaines.	102
Figure 60 : Évolution des propriétés mécaniques transverses du composite (fibres orientées à 90°), en fonction du temps de vieillissement. a) contrainte à rupture, b) module d'Young et c) déformation à rupture. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).....	108

Figure 61 : Évolution de l'enthalpie mesurée sur le signal non-réversible des mesures mDSC : a) du composite (fibres orientée à 90° et b) de la résine, en fonction du temps de vieillissement. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).....	110
Figure 62 : Le degré d'avancement de la réaction de réticulation (α), du composite et de la résine seule, en fonction de la durée de vieillissement.....	111
Figure 63 : Évolution de la Tg mesurée par mDSC, en fonction du temps de vieillissement : a) du composite (fibres orientées à 90°) et b) de la résine. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).	112
Figure 64 : Évolution de la Tg du composite en fonction de la prise d'eau.....	113
Figure 65 : Mesures DVS sur les fibres de lin et la résine non-vieillies.	114
Figure 66 : Évolution de la Tg du composite et relation de Gordon-Taylor en fonction de : a) sa teneur massique en eau et b) la durée de vieillissement.....	115
Figure 67 : Évolution de la Tg du composite, en fonction du temps de vieillissement et après séchage de 2 mois. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).....	116
Figure 68 : Spectre infrarouge de la résine : 1) non-vieillie, 2) vieillie 4 semaines et 3) vieillie 26 semaines.	118
Figure 69 : Spectre infrarouge du composite : 1) non-vieilli, 2) vieilli 4 semaines et 3) vieilli 52 semaines.	119
Figure 70 : Évolution de la contrainte à rupture de la résine seule en fonction de l'avancement de la réaction de réticulation. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).	120
Figure 71 : Évolution de la contrainte à rupture apparente des faisceaux de fibres en fonction du temps de vieillissement. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).....	120
Figure 72 : Observations au MEB de sections du composite 90° a) non-vieilli, après b) 1 semaine et c) 52 semaines de vieillissement. Les flèches indiquent 1) des décohésions fibre/fibre au sein des faisceaux, 2) des décohésions fibre/matrice et 3) des fibres fissurées.	121
Figure 73 : Évolution du module d'Young en fonction de la Tg du composite (fibres orientée à 90°) et de sa teneur en eau. (Les barres d'erreur indiquent l'écart-type).....	123
Figure 74 : Influence du vieillissement hygrothermique cyclique sur le composite unidirectionnel lin/epoxy (90°).....	125

Titre : Contribution au développement de l'utilisation des fibres naturelles dans les composites structuraux. Étude du comportement d'un composite Lin/Epoxy lors d'un vieillissement hygrothermique.

Mots clés : Composite ; Fibres de lin ; Vieillissement ; Mise en œuvre

Résumé : Les composites bio-sourcés et notamment à base de fibres de lin connaissent depuis quelques années un regain d'intérêt, particulièrement dans les domaines des transports, de la mobilité et des loisirs. En effet, le faible coût énergétique et environnemental de la fibre de lin lui confère un avantage face à la fibre de verre, tout en la concurrençant en termes de propriétés mécaniques spécifiques. Cependant le comportement à long terme en environnement humide des composites à base de fibres de lin reste méconnu et constitue un frein à leur utilisation à plus grande échelle. Les objectifs de ces travaux sont de donner des clés pour produire un composite lin/époxy de haute qualité et de contribuer à l'amélioration de la connaissance de la durabilité de ces matériaux. Tout d'abord, l'influence de nombreux paramètres de mise en œuvre [(i) le pré-conditionnement des renforts, (ii) la température de cuisson, (iii) la pression appliquée lors de la cuisson, (iv) la vitesse de refroidissement, (v) la température de sortie de la plaque, (vi) la température de post-cuisson et (vii) la durée de post-cuisson] sur les propriétés mécaniques des composites a été étudiée afin d'obtenir des matériaux de haute qualité. Une méthode de vieillissement « réaliste » a ensuite été développée afin d'étudier la durabilité de ce type de composites en présence d'eau. Des cycles de vieillissements hygrothermiques ont ainsi été menés en laboratoire sur des éprouvettes de composite, de résine et des faisceaux de fibres. Puis des analyses multi-échelles basées sur des caractérisations physico-chimiques, microstructurales et morphologiques du composite lin/époxy au cours de ce vieillissement ont permis de mieux comprendre les mécanismes responsables de leurs évolutions de propriétés mécaniques longitudinales et transverses au cours du temps.

Title: Contribution to the development of natural fibers' use in structural composites. Study of a Flax / Epoxy composite's behavior when exposed to hygrothermal ageing.

Keywords: Composite; Flax fibers; Ageing; Manufacturing process

Abstract: In recent years there is renewed interest for bio-sourced composites, including those based on flax fibers, and especially in the field of transport, mobility and leisure. In fact, the lower energy cost and environmental impact of flax fiber give it an advantage over glass fiber, while competing with its specific mechanical properties. However, flax fibers based composites long-term behavior remains poorly known in damp environments and constitutes an obstacle to a wider use. This work aims to provide adapted parameters to produce a high-grade flax/epoxy composite and to contribute to improve the durability knowledge of these materials. First, the influence of many processing parameters [(i) conditioning of the reinforcements, (ii) curing temperature, (iii) curing pressure, (iv) cooling speed, (v) exit temperature, (vi) post-curing temperature and (vii) post-curing duration] on the composites' mechanical properties have been studied in order to manufacture high-grade materials. Then a "realistic" ageing method has been developed to study the durability of this kind of composites when exposed to water. Thus cyclic hygrothermal ageing has been applied to composite, resin and fiber bundles in the laboratory. Then multi-scale analyzes based on physicochemical, microstructural and morphological characterizations of the flax/epoxy composites helped to better understand the mechanisms responsible for the longitudinal and transverse mechanical properties' evolutions over time.